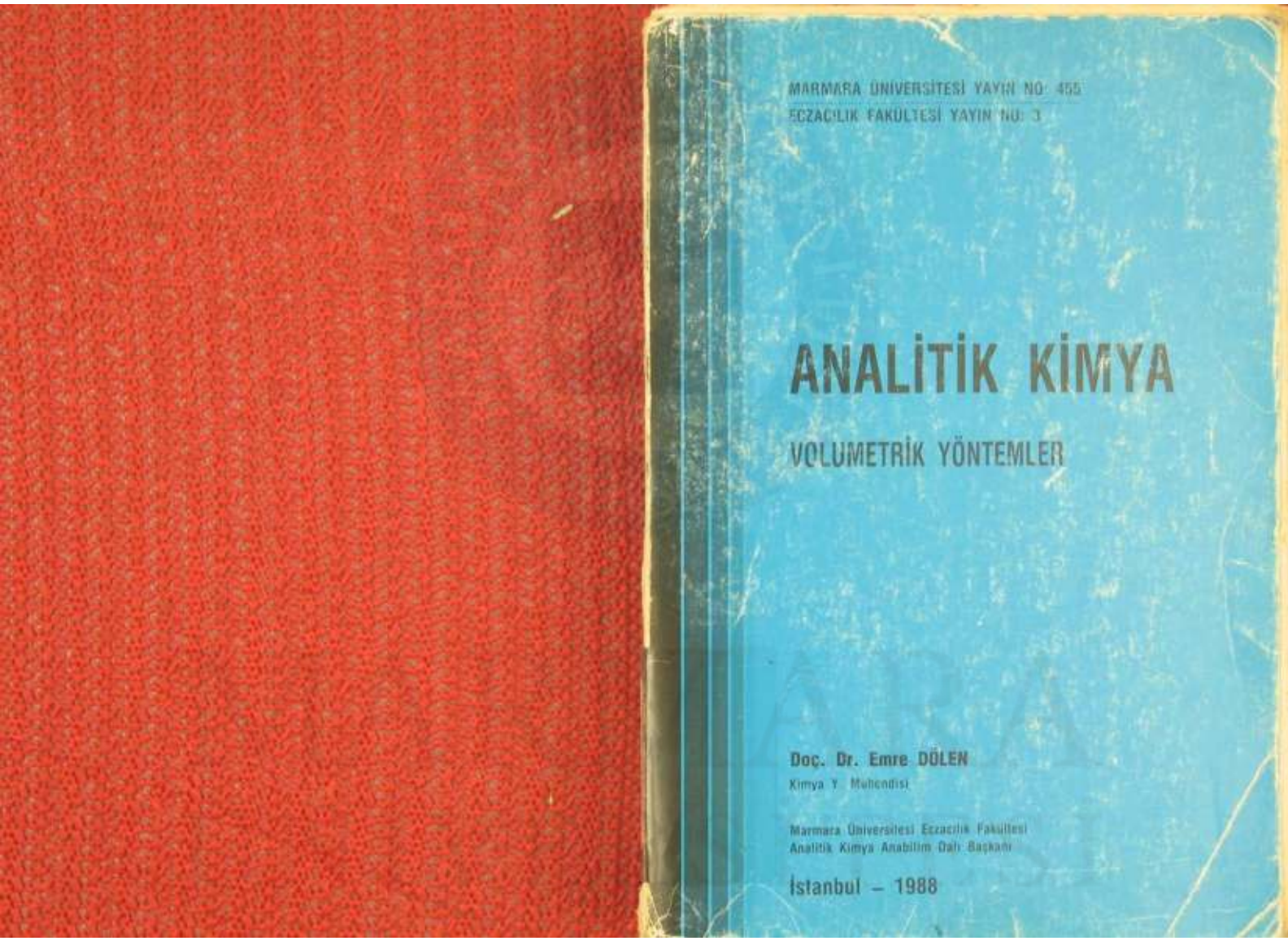
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 455
ECZACILIK FAKÜLTESİ YAYIN NO: 3

ANALİTİK KİMYA

VOLUMETRİK YÖNTEMLER

Doç. Dr. Emre DÖLEN
Kimya Y. Mühendisi

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı

İstanbul – 1988

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 455
ECZACILIK FAKÜLTESİ YAYIN NO: 3

QD
75
.D65
1988

ANALİTİK KİMYA

VOLUMETRİK YÖNTEMLER

Marmara Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı
M0036862

Doç. Dr. Emre DÖLEN
Kimya Y. Mühendisi

Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi
Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanı

İstanbul – 1988

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı
DEMİRBAŞ NO: 36862

ÖNSÖZ

Bu kitap, Eczacılık Fakültesi'nin ikinci sınıfında okutulmakta olan "Analitik Kimya – II" dersinin volumetrik yöntemlere ilişkin bölümünü kapsamakta ve bu alandaki klasik temel bilgilerin verilmesini amaçlamaktadır.

Son kırk yıldır analitik kimyada kullanılan yöntemler giderek volumetrik ve aletli (özellikle spektrofotometrik) yöntemlere kaymış ve gravimetrik yöntemlerin kullanılması eskisi önemsenmeyecek bir düzeye inmiştir. Günümüzde, gravimetrik yöntemler çok özel bazı tayin işlemlerinde kullanılır duruma gelmiştir. Volumetrik yöntemlerin yanında, gerek bu yöntemlerin aletli olarak uygulanması ve gerekse çeşitli spektrofotometrik yöntemler büyük bir gelişme göstermiştir. Analitik kimya derslerinde konuya özellikle bu açıdan yaklaşılarak gravimetrik analize çok küçük bir yer ayrılırken volumetrik analize büyük ağırlık verilmektedir. Zaman darlığı nedeniyle dersin aletli analiz yöntemlerine kısaca değinilmekle birlikte, bunların temelini oluşturan kimyasal reaksiyon ve yöntemler daha ayrıntılı bir biçimde verilmeye çalışılmaktadır.

Analitik kimyanın işlevi "maddenin bileşiminin nitel ve nicel olarak belirlenmesi" biçiminde tanımlandığına göre, analitik kimyanın ağırlık alanının sadece anorganik maddelerin tayinini kapsaması ve organik maddelerin dışlanması biçiminde eskiden beri süregelen anlayışın dışına çıkılması gerekmektedir. Analitik kimyada kullanılan yöntemlerin büyük çoğunluğu hem anorganik ve hem de organik maddelere uygulanabildiğine göre, bu yöntemlerin incelenmesi sırasında bunların ayrım güzetilmeksizin anorganik ve organik maddelere uygulanışının bir bütün olarak birlikte ele alınması öğretim açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, yeni geliştirilen çeşitli organik maddelerin tayin yöntemlerinin ana çizgileri ve bunların tayininin temelde anorganik maddelerden farklı olmadığı vurgulanmaya çalışılmıştır.

Asit – baz titrasyonları geniş olarak ele alınmış, bu bölümde titrasyon eğrisinin temel ilkeleri ile titrasyon eğrilerinin anlamı ve kullanılışı ayrıntılı biçimde anlatılmıştır. Ayrıca, poliprotik asitlerin titrasyonu, yanyana tayinler ve özellikle karbonat ve fosfat karışımlarının tayini ve asit – baz indikatörleri üzerinde oldukça ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Çöktürme titrasyonlarından argentometri dışındaki yöntemlerin (örneğin, hekzasiyanoferrat(II) ile çinko tayini gibi) günümüzde çok az kullanılmasına ve özellikle çeşitli metallerin tayini için çok daha duyarlı ve kolay uygulanabilir kompleksometrik yöntemlerin bulunmasına karşın bu konulara öğretimdeki ve kuramsal önemi nedeniyle yer verilmiştir.

Redoks reaksiyonları üzerine temellenen titrasyonlar volumetrik analizin önemli bir bölümünü kapsamaktadır. Özellikle redoks titrasyonlarının potansiyometrik olarak kolaylıkla ve çok duyarlı bir biçimde yapılabilmeleri ve günümüzde yaygınlık kazanmaları nedeniyle potansiyometrik titrasyonun temel ilkeleri verilmeye çalışılmış fakat bunun yanında geleneksel son noktası belirleme yöntemlerine de yeterince yer ayrılmıştır.

Günümüzde artan önemi göz önüne alınarak, kompleksometrik yöntemler ayrıntılı olarak anlatılmış, komplekslerin oluşumu ve kararlılıkları üzerine geniş kuramsal bilgi verilmiştir. Komplekso metrik tayinler konusunda olanak ölçüsünde çok sayıda örnek verilmiş, metal indikatörleri ayrıntılı olarak incelenerek çeşitli tayinlerin koşulları belirtilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eczacılık Fakültesi'ndeki analitik kimya derslerinde temel kavramlar ile temel tayin yöntemlerinin öğretimi amaçlandığında salınız tek madde tayinlerine yer verilmiş, genellikle deneyin anlatılmamakla birlikte çeşitli karışımlar ile bazı fiziksel analizlerine ilişkin örnekler eklenmiştir. Analitik yöntemlerin sadece kuramsal olarak öğrenilmemesinin gerekliğinden yola çıkılarak, kuramsal konular ile bunların laboratuvar uygulaması birlikte bir bütün olarak ele alınmış ve bunlar "analitik kimyayı öğrenmenin en iyi yolunun problem çözmek olduğu" düşüncesiyle çok sayıda çözülmüş ve çözülecek problem eklenerek desteklenmiştir.

Kitabın kompleksometri dışındaki bölümlerinin büyük çoğunluğu 1980 - 1983 yıllarında ders notu olarak ürkür edilmiştir. Kitap haline getirme sırasında gerekli ekleme ve düzeltmeler yapılmış, konular derste unutulmadan biraz daha geniş tutularak bir başvuru kitabı niteliği kazandırılmaya çalışılmıştır. Şekillerin çoğu çeşitli kaynaklardan alınmış olmakla birlikte uyarlanarak yeniden çizilmiş ve çeşitli çizelgeler için de benzer bir yol izlenmiştir. Şekil ve çizelgelerin alındıkları kaynaklar belirtilmiş, çeşitli yöntemlere ilişkin ana kaynaklar tarihsel sıralılıkta da olmak üzere sonda topu halinde gösterilmiştir.

Kitabın basılmasına olanak sağlayan Rektörümüz Sayın Prof. Dr. Orhan OĞUZ'a teşekkürü özellikle bir borç bilirim.

Dizgisi sırasında göz alan bu kitabın dizgi ve baskısı sırasında her türlü özeniği anlayış ve sabırla karşılayarak yerine getirmeye çalışan METEKSAN Basımevi yönetici ve çalışanlarına, basım sırasında düzeltiler içlerine katkısı olan Analitik Kimya Anabilim Dalı araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Hatalar ve eksikler için okuyucunun hoşgörüsüne sığınırken yapılacak eleştirilerin ışığında bunların ilerde giderilebileceği inancıyla öğrencilere yararlı olmasını dilerim.

Emre DÖLEN

İÇİNDEKİLER

I. VOLUMETRİ

1. VOLUMETRİ 3
- **1.1. Volumetrik yöntemler** 3
- **1.2. Volumetrik reaksiyonların özellik ve tipleri** 4
- **1.3. Volumetrik yöntemlerin sınıflandırılması** 5
- **1.4. Normal çözeltiler ve titrasyon hesapları** 6
  - Normalite 6
  - Titrasyon hesapları 8
- **1.5. Titrasyon yöntemleri** 11

II. ASİT - BAZ TİTRASYONLARI

2. ASİT - BAZ TİTRASYONLARI 15
- **2.1. Asit - baz indikatörleri** 15
  - Yapı ve renk değişiminin mekanizması 17
  - Geçiş alanı üzerine etkiyen etkenler 18
  - Karışım indikatörler 20
- **2.2. Asit - baz titrasyonları** 20
  - Titrasyonun yürüyüşü 20
  - Monoprotik asitlerin iyonlaşma dengeleri 22
- **2.3. Monoprotik asitlerin titrasyon eğrileri** 24
  - Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu 24
    - Titrasyon eğrisinin gidişi ve indikatör seçimi 25
  - Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu 27
- **2.4. Monoasidik bazların titrasyon eğrileri** 34
  - Zayıf bir bazın kuvvetli bir asit ile titrasyonu 34
    - İndikatör seçimi 36
  - Zayıf bir asidin zayıf bir baz ile titrasyonu 36
- **2.5. Titrasyon eğrisinin eğimi** 37
- **2.6. Tuzların titrasyonu (yerdeğiştirme titrasyonları)** 38
  - Siyanürlerin titrasyonu 39
- **2.7. Çok zayıf asitlerin titrasyonu** 39
  - Kompleksleşme veya kimyasal reaksiyon 40
  - Grafik yöntem 42
- **2.8. Eşdeğer noktanın belirlenmesi** 44
- **2.9. Nötralleşme reaksiyonlarında indikatör seçimi** 45
  - Kuvvetli asit ile kuvvetli baz 46
  - Zayıf asit ile kuvvetli baz 46

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Zayıf baz ile kuvvetli asit ... 47
Zayıf baz ile zayıf asit veya karışım ... 47
Poliprotik asitler ile kuvvetli bazlar ... 47
Zayıf bir asit anyonunun kuvvetli bir asit ile titrasyonu ... 48
Zayıf bir baz katyonunun kuvvetli bir baz ile titrasyonu ... 48
2.10. Asit - baz titrasyonlarında hatalar ... 48
Son noktası hatası ... 48
Kaynağı belirlenebilen hatalar ... 48
Son noktasının seçimindeki rastlantısal hatalar ... 48
Tanık çözeltide ortaya çıkan belirlenebilen hatalar ... 49
Karbonat (ve silikat) hatası ... 50
2.11. Çözülecek problemler ... 53
Asit - baz indikatörleri ... 53
Titrasyon eğrileri ... 54
Gage yöntemi ... 55

3. STANDART ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ ... 57
3.1. Standart asit çözeltileri ... 57
Sabit kaynama noktalı klorür asidinin hazırlanması ... 58
0,1 N klorür asidinin sabit kaynama noktalı asitten doğrudan hazırlanması ... 58
3.2. 0,1 N klorür asidinin hazırlanması ve ayarlanması ... 59
Klorür asidi çözeltisinin ayarlanması ... 59
Susuz sodyum karbonat ile ayarlama ... 59
Saf sodyum karbonat ... 59
İşlemin yapılışı ... 60
Metil oranj-indigo karmin karışım indikatörü ... 60
Boraksa karşı ayarlama ... 60
Saf boraks ... 61
İşlemin yapılışı ... 61
3.3. Standart baz çözeltilerinin hazırlanması ... 61
İşlemin yapılışı ... 62
3.4. Baz çözeltilerinin ayarlanması ... 63
Ayarlı klorür asidi çözeltisi ile ayarlama ... 63
Potasyum hidrojen ftalat ile ayarlama ... 63
İşlemin yapılışı ... 63
Benzoik asit ile ayarlama ... 64
Baryum hidroksit çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması ... 64
3.5. Çözülecek problemler ... 65

4. ASİDİMETRİ VE ALKALİMETRİ ... 69
4.1. Asidimetri ve alkalimetri ... 69
Asidimetri ... 69
Alkalimetri ... 69
4.2. Asidimetrik ve alkalimetrik tayinler ... 69
Asetik asit tayini ... 69
Buzlu sirkenin analizi ... 69
Sirkede asetik asit tayini ... 70
Sülfat asidi tayini ... 70
Derişik sülfat asidinin analizi ... 70
Dumanlı sülfat asidinin (oleum) analizi ... 70
Borik asit ve boraks tayini ... 71
İşlemin yapılışı ... 72
Boraksın kristal suyunun tayini ... 72
İşlemin yapılışı ... 72
Atmosferdeki karbon dioksidin tayini ... 73
İşlemin yapılışı ... 73
Potasyum hidrojen ftalat tayini ... 73
Aspirin tayini ... 73
Potasyum hidroksit tayini ... 74
Aminoasitlerin tayini ... 74
4.3. Çözülmüş örnekler ... 74
4.4. Asit sabitlerinin tayini ... 77
Asetik asidin asit sabitinin tayini ... 78
Oksalik asidin asit sabitinin tayini ... 79
4.5. Metal iyonlarının asitliği ... 79
Bakır(II) iyonunun hidrolizi ... 80
Bakır(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu ... 80
Kurşun(II) iyonunun hidrolizi ... 81
Kurşun(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu ... 81
4.6. Amonyum tuzlarında amonyak tayini ... 81
Doğrudan yöntem ... 82
Dolaylı yöntem ... 83
Substitüsyon yöntemi ... 83
İşlemin yapılışı ... 83
4.7. Kjeldahl yöntemi ile azot tayini ... 84
Çözünürleştirme ... 84
Damıtma ve titrasyon ... 85
Borik asit yöntemi ... 86
Marvali - Rieman yöntemi ... 86
Mikro Kjeldahl yöntemi ... 87
Dumas yöntemi ... 88

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İşlemin yapılışı ... 88
Çözünürleştirmesiz işlem (Winkler yöntemine göre) ... 88
Çözünürleştirmeli işlem ... 89
4.8. Çözülecek problemler ... 90
Asidimetri - alkalimetri ... 90
Azot tayini ... 92

5. POLİPROTİK ASİTLERİN TİTRASYONU ... 95
5.1. Asit karışımlarının titrasyonu ... 95
5.2. Diprotik asitlerin titrasyonu ... 96
5.3. Diprotik asitlerin titrasyon eğrileri ... 97
5.4. Poliprotik asitler ve sodyum karbonatın titrasyonu ... 101
Sülfat asidi ... 101
Ftalik asit (H_2P ve KHP) ... 101
Fosfat asidi ... 101
Karbonat asidi ... 102
Sodyum karbonat ... 106
5.5. Diprotik asitler için genel yöntem ... 108
5.6. Çözülecek problemler ... 111
Karbonat asidi ... 111
Tartarik asit ... 112
Fumarik asit ... 112
Oksalik asit ... 113
Süksinik asit ... 113
Ftalik asit ... 114
Malik asit ... 114
Maleik asit ... 114
Gliserofosfat asidi ... 114
5.7. Karbonatların titrasyonu ... 115
Sodyum karbonat tayini ... 116
5.8. Karbonat karışımlarının titrasyonu ... 117
$NaOH - Na_2CO_3 - NaHCO_3$ karışımlarının titrasyonu ... 117
Na_2CO_3 ve NaOH karışımları ... 118
Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ karışımları ... 118
Karbonat ve hidroksit karışımlarının analizi ... 122
İşlemin yapılışı (Yöntem - A) ... 122
İşlemin yapılışı (Yöntem - B) ... 123
Karbonat ve hidrojen karbonat karışımlarının analizi ... 124
5.9. Çözülecek problemler ... 124
5.10. Triprotik asitler ... 127
Sitrik asit ... 129
Fosfat asidi ... 131

Fosfat asidinin titrasyonu ... 134
İşlemin yapılışı ... 134
5.11. Fosfat karışımlarının titrasyonu ... 136
Fosfat karışımları ... 136
Fosfat karışımlarının titrasyonu ... 137
$HCl - H_3PO_4$ karışımlarının titrasyonu ... 140
İşlemin yapılışı ... 140
5.12. Çözülecek problemler ... 141
Fosfat asidi ... 141
Sitrik asit ... 142
Fosfat karışımları ... 143

III. ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

6. ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI ... 147
6.1. Titrasyon eğrileri ... 147
6.2. Titrasyon eğrisinin biçimine etkisi olan etkenler ... 151
Titre edilen maddenin konsantrasyonu ... 151
Çökeltinin çözünürlüğü ... 151
Adsorpsiyon ... 151
Çökeltinin tipi ... 152
6.3. Son noktasına kadar titrasyon ve ortaya çıkan titrasyon hataları ... 152
Eşdeğer nokta ve son noktası ... 152
Son noktasına kadar titrasyonda hatalar ... 153
6.4. Çöktürme titrasyonlarında eşdeğer noktanın belirlenmesi ... 156
Çökelti oluşumunun kesilmesi ... 156
Renkli bir çökeltinin oluşumu ... 157
Dış indikatörler ... 159
Çözünen renkli kompleks oluşumu ... 160
Adsorpsiyon indikatörleri ... 162
Diklorofluoresein ... 162
Aletli yöntemler ... 166
6.5. Çözülecek problemler ... 167

7. ARGENTİMETRİ ... 170
7.1. Argentimetrik yöntemler ... 170
7.2. Standart gümüş nitrat çözeltisi ... 170
0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin hazırlanması ... 170
0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin ayarlanması ... 171
Mohr yöntemi ... 171
Fajans yöntemi ... 171

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İşlemin yapılışı ... 172
İndikatör çözeltilerinin hazırlanması ... 172
7.3. Mohr yöntemine göre yapılan titrasyonlar ... 172
Mohr yöntemi ile klorür tayini ... 172
Son noktası hatası ve indikatör konsantrasyonu ... 172
Asitlik ... 174
Sıcaklık ve iyonik kuvvet ... 174
Karıştırma ... 174
Girişimler ... 174
Diğer uygulamalar ... 174
7.4. Fajans yöntemine göre yapılan titrasyonlar ... 175
Fajans yönteminin ayrıntıları ... 175
İndikatör konsantrasyonu ... 175
Asitlik ... 175
Karıştırma ... 175
İyonik kuvvet ve sıcaklık ... 175
Klorür konsantrasyonu ... 176
Kimyasal girişimler ... 176
Işık etkisi ... 177
Fajans yöntemi ile halogenürlerin tayini ... 177
Klorür tayini ... 177
Bromür tayini ... 177
İyodür tayini ... 177
İşlemin yapılışı ... 177
7.5. Halogenür karışımlarının dolaylı yöntemle tayini ... 178
Sodyum ve potasyum klorür karışımının analizi ... 178
Potasyum bromür ve potasyum klorür karışımının analizi ... 178
7.6. Volhard yöntemine göre yapılan titrasyonlar ... 179
0,1 N amonyum veya potasyum rodanür çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması ... 179
Hazırlanması ... 179
Ayarlanması ... 179
Gümüş tayini ... 180
İndikatör konsantrasyonu ve son noktası hatası ... 180
Asitlik ... 180
Karıştırma ... 180
Girişimler ... 180
Klorür tayini ... 181
Sınırlama ve koşullar ... 182
Girişimler ... 182
İşlemin yapılışı ... 182
Çeşitli uygulamalar ... 183

Bromür tayini ... 183
İyodür tayini ... 184
Kobalt tayini ... 184
İşlemin yapılışı ... 184
Nikel tayini ... 184
Arsenik tayini ... 184
İşlemin yapılışı ... 185
7.7. Çeşitli argentimetrik titrasyonlar ... 185
Florürün PbClF olarak tayini ... 185
İşlemin yapılışı ... 186
Yıkama çözeltisinin hazırlanması ... 186
Siyanürlerin tayini ... 186
İşlemin yapılışı ... 188
Potasyum siyanür ile nikel tayini ... 188
İşlemin yapılışı ... 189
Standart potasyum siyanür çözeltisi ... 189
Organik bileşiklerin tayini ... 189
Merkaptanlar ... 189
İşlemin yapılışı ... 189
İyodürler ... 190
Aldehitler ... 190
Barbitürik asit ve türevleri ... 190
7.8. Halogenür karışımlarının titrasyonu ... 190
7.9. Çeşitli çöktürme titrasyonları ... 193
7.10. Cıva(II) nitrat çözeltisi ile klorür tayini ... 195
Gerekli reaktiflerin hazırlanması ... 196
İşlemin yapılışı ... 196
Cıva(II) nitrat çözeltisinin rodanür ile ayarlanması ... 196
7.11. Baryum ve sülfat tayini ... 196
Baryum tayini ... 197
Sülfat tayini ... 197
7.12. Heksasiyanoferrat(II) çözeltisi ile çinko tayini ... 197
İndikatörler ... 198
0,05 M potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin hazırlanması ... 198
Potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin ayarlanması ve çinko tayini ... 198
7.13. Çözülecek problemler ... 199
Mohr ve Fajans yöntemleri ... 199
Volhard yöntemi ... 201
Karışımların titrasyonu ... 204
Çeşitli çöktürme titrasyonları ... 204

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV. REDOKS TİTRASYONLARI

8. REDOKS TİTRASYONLARI 209
8.1. Volumetrik amaçla kullanılan redoks reaksiyonları 209
8.2. Standart çözeltiler ve birincil standartlar 210
Birincil standart indirgenler 210
Arsenik(III) oksit 210
Sodyum oksalat 210
Demir tel 210
Birincil standart yükseltgenler 211
Potasyum dikromat 211
İyot 211
Potasyum iyodat 211
8.3. Redoks titrasyonlarının sınıflandırılması 211
8.4. Redoks titrasyonlarının yürüyüşü 212
8.5. Eşdeğer nokta geriliminin bulunması 221
8.6. Eşdeğer noktanın belirlenmesi 226
8.7. Potansiyometrik titrasyon 227
Otomatik titrasyonlar 228
Karışımların titrasyonu 230
8.8. İç redoks indikatörleri 233
8.9. Son noktasını belirlemede kullanılan çeşitli yöntemler 234
Spesifik indikatörler 234
Titrasyon çözeltisinin renginin indikatör olarak etkisi 235
Tersinir olmayan indikatörler 235
Dış indikatörler 236
8.10. Önoksidirgeme ve önyükseltgeme 236
8.11. Önyükseltgenler 237
Sodyum perokşit (Na_2O_2) 237
Hidrojen perokşit (H_2O_2) 237
Potasyum peroksidisülfat veya peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) 238
Sodyum bizmutat ($NaBiO_3$) 238
Ozon (O_3) 238
Kurşun(IV) oksit (PbO_2) 239
Perklorat asidi ($HClO_4$) 239
8.12. Önindirgenler 240
İndirgen metaller ve amalgamlar 240
Kükürt dioksit (SO_2) 242
Kalay(II) klorür ($SnCl_2$) 243
8.13. Seçimli indirgeme 244

8.14. Önyükseltgeme ve önindirgeme üzerine reaksiyon hızlarının ve yan reaksiyonların etkisi 245
8.15. Çözülecek problemler 245
9. PERMANGANİMETRİ (POTASYUM PERMANGANAT İLE TİTRASYON) 250
9.1. Potasyum permanganat ile titrasyon yöntemleri 250
9.2. Standart potasyum permanganat çözeltileri 250
Kararlılık 251
Hazırlama ve saklama 251
0,1 N $KMnO_4$ çözeltisinin hazırlanması 251
Ayarlama 252
Arsenik(III) oksit ile ayarlama 253
İşlemin yapılışı 253
Sodyum oksalat ile ayarlama 254
İşlemin yapılışı 254
Potasyum iyodür ile ayarlama 256
9.3. Potasyum permanganat ile yapılan tayinler 256
9.4. Asitli ortamda yapılan tayinler 257
Hidrojen perokşit tayini 260
İşlemin yapılışı 260
Sodyum perokşit tayini 261
İşlemin yapılışı 261
Baryum perokşit tayini 261
İşlemin yapılışı 261
Peroksidisülfatların tayini 261
İşlemin yapılışı 262
Oksalik asit çözeltisi 262
Demir amonyum sülfat çözeltisi 262
Demir tayini 262
İşlemin yapılışı 263
Kalay(II) klorür çözeltisinin hazırlanması 263
Civa(II) klorür çözeltisinin hazırlanması 266
Kalsiyum tayini 266
İşlemin yapılışı 266
Nitrit tayini 266
İşlemin yapılışı 267
Yüksek oksitlerin tayini 267
Mangan(IV) oksit tayini 267
İşlemin yapılışı 267
Sodyum oksalat çözeltisinin hazırlanması 268
Kurşun(II, IV) oksit tayini 268
Piridinyum varlığında yapılan titrasyonlar 268

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.5. Nötral ortamda yapılan tayinler 269
Manganın Volhard-Wolff yöntemi ile tayini 270
9.6. Bazik ortamda yapılan tayinler 271
Formiyat ve formik asit tayini 272
İşlemin yapılışı 273
9.7. Çözülecek problemler 273
Standart potasyum permanganat çözeltileri 273
İyodür tayini 273
Arsenik tayini 273
Peroksitlerin tayini 274
Nitrit tayini 275
Oksalat ve kalsiyum tayini 275
Demir tayini 276
Metal oksitlerin tayini 278
Volhard yöntemi ile mangan tayini 278
Asitli ortamda yapılan çeşitli tayinler 279
Bazik ortamda organik maddelerin tayini 280
Çeşitli problemler 280

10. REDOKS İNDİKATÖRLERİ 281
10.1. Redoks indikatörleri 281
Renk değişiminin mekanizması 281
10.2. Redoks indikatörlerinin geçiş aralığı 282
10.3. Redoks indikatörlerinde aranan özellikler 283
10.4. Önemli redoks indikatörleri 284
Difenilamin ve türevleri 284
Difenilamin sülfon asidi 285
1,10-fenantrolin ve türevleri 286
Demir(II) dipiridil 288
Erioglaucine A ve Eriogreen B 288
10.5. Redoks indikatörlerinin seçimi 289
10.6. Çözülecek problemler 291

11. KROMATOMETRİ (POTASYUM DİKROMAT İLE TİTRASYON) 293
11.1. Potasyum dikromat çözeltisi ile yapılan titrasyonlar 293
11.2. Standart potasyum dikromat çözeltileri 295
0,1 N potasyum dikromat çözeltisinin hazırlanması 295
Saflaştırma işlemi 295
0,1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin hazırlanması 295
Potasyum dikromat çözeltisinin ayarlanması 295
İşlemin yapılışı 295
11.3. Standart potasyum dikromat çözeltisi ile demir tayini 296

Demir amonyum şapı ile ayarlama 342
Potasyum dikromat ile ayarlama 342
13.5. Standart titan(III) çözeltileri ile yapılan tayinler 342
Demir filizlerinde demir tayini 343
13.6. Nitro, nitrozo ve azo gruplarının titan(III) ile indirgenmesi 343
Nitro gruplarının tayini 343
İşlemin yapılışı 343
Nitrozo gruplarının tayini 344
İşlemin yapılışı 345
Azo gruplarının tayini 345
İşlemin yapılışı 345
13.7. Standart krom(II) çözeltileri 346
Standart 0,1 N krom(II) sülfat çözeltisinin hazırlanması 346
Standart 0,1 N krom(II) sülfat çözeltisi ile yapılan titrasyonlar 347
İşlemin yapılışı [Bakır(II) tayini] 349
İşlemin yapılışı [$K_2Cr_2O_7$ ile ayarlama] 350
13.8. Çözülecek problemler 350
Titan(III) ile yapılan titrasyonlar 350
Krom(II) ile yapılan titrasyonlar 351

14. İYODOMETRİ (İYOT VE SODYUM TİYOSÜLFAT İLE YAPILAN TİTRASYONLAR) 353
14.1. İyodometrik yöntemlerin sınıflandırılması 353
14.2. İyodometrik yöntemlerde eşdeğer noktanın belirlenmesi 354
Nişasta çözeltisi 354
Nişasta çözeltilerinin hazırlanması 355
Organik çözücüler 355
Potansiyometrik yöntemler 356
14.3. Standart iyot çözeltileri 356
Hazırlanması 356
Ayarlanması 356
0,1 N iyot çözeltisinin hazırlanması 357
İyot çözeltisinin arsenik(III) oksite karşı ayarlanması 358
İyot çözeltisinin ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisine karşı ayarlanması 359
14.4. Standart iyot çözeltileri ile yapılan titrasyonlarda hata kaynakları 359
14.5. Sodyum tiyosülfat ile yapılan dolaylı titrasyonlar 361
Titrasyon koşulları 361
14.6. Standart sodyum tiyosülfat çözeltileri 362
Hazırlama ve saklama 362

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin hazırlanması ... 363
Ayarlama ... 363
Sodyum tiyosülfat çözeltisinin $K_3Fe(CN)_6$ ile ayarlanması ... 364
Sodyum tiyosülfat çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile ayarlanması ... 365
İşlemin yapılışı ... 366
Sodyum tiyosülfat çözeltisinin KIO_3 ile ayarlanması ... 366
İşlemin yapılışı ... 367
Sodyum tiyosülfat çözeltisinin bakır ile ayarlanması ... 367
İşlemin yapılışı ... 368
14.7. Çözülecek problemler ... 369
Standart iyot çözeltileri ... 369
Standart sodyum tiyosülfat çözeltileri ... 370
14.8. İyodometrik yöntemler ... 372
14.9. İyodometrik tayinler ... 377
Sülfit asidi ve sülfit tayini ... 377
İşlemin yapılışı ... 377
Antimon(III) tayini ... 378
İşlemin yapılışı ... 378
Fenazon tayini ... 379
İşlemin yapılışı ... 379
Askorbik asit tayini ... 379
İşlemin yapılışı ... 379
Formaldehit tayini ... 379
İşlemin yapılışı ... 380
Resorsinol tayini ... 380
İşlemin yapılışı ... 381
Bakır tayini ... 381
Girişim yapan elementler ... 381
İşlemin yapılışı ... 381
Park yöntemi ... 382
Demir(III) tayini ... 382
İşlemin yapılışı ... 383
Bakır(I) iyodürün hazırlanması ... 383
Heksasiyanoferrat(III) tayini ... 383
İşlemin yapılışı ... 383
Ağartıcı maddelerde etkin klor miktarı tayini ... 384
İşlemin yapılışı ... 384
Klorat tayini ... 384
İşlemin yapılışı ... 385
Bunsen yöntemi ile pirolüzitte mangan tayini ... 385
Kalay(II) tayini ... 385
İşlemin yapılışı ... 386

Hidrojen peroksit tayini ... 386
İşlemin yapılışı ... 386
Aseton tayini ... 387
İşlemin yapılışı ... 387
14.10. Çözülecek problemler ... 387
Standart iyot çözeltisi ile yapılan doğrudan tayinler ... 387
Standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yapılan dolaylı tayinler ... 390
Arsenik tayini ... 390
Bakır tayini ... 391
Mangan tayini ... 392
Ağartıcı tuz ve çözeltileri ... 393
Demir tayini ... 394
Çeşitli tayinler ... 394

15. İYODAT VE PERİYODAT TİTRASYONLARI ... 399
15.1. Potasyum iyodat ile yapılan titrasyonlar ... 399
İyodat - iyodür reaksiyonu ... 403
0,1 N (0,025 M) potasyum iyodat çözeltisinin hazırlanması ... 404
15.2. Potasyum iyodat çözeltisi ile yapılan tayinler ... 404
İyodür tayini ... 404
İşlemin yapılışı ... 405
Arsenik ve antimon tayini ... 405
İşlemin yapılışı ... 405
Cıva tayini ... 405
İşlemin yapılışı ... 405
Kalay tayini ... 405
İşlemin yapılışı ... 406
Hidrazin tayini ... 406
İşlemin yapılışı ... 406
Karbokisilli asitlerin tayini ... 406
İşlemin yapılışı ... 406
15.3. İodi solutio spirituosa (etanollü iyot çözeltisi) analizi ... 406
İyot tayini ... 407
Sodyum iyodür tayini ... 407
Amarant indikatörü ... 407
15.4. Periyodat asidi ile yapılan titrasyonlar ... 407
Etilen glikol tayini ... 410
Glükozun periyodata yükseltgenmesi ... 411
İşlemin yapılması ... 412
Glükozun yükseltgenmesi ... 412

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İndirgenmiş IO_3^- tayini ... 412
Formik asit tayini (toplam asitlik) ... 412
15.5. Karl Fischer yöntemi ile su tayini ... 413
Karl Fischer reaktifinin hazırlanması ... 413
Ayarlama yöntemi ... 413
Karl Fischer yöntemi ile yapılan tayinler ... 414
Hidrate tuzlar ve organik bileşiklerin su içerikleri ... 414
Alkoller ... 414
Organik asitler ... 414
Asit anhidritleri ... 414
Karbonil bileşikleri ... 414
Primer ve sekonder aminler ... 415
Primer aminler ... 415
Nitriller ... 415
Titrasyon yöntemleri ... 415
Doğrudan titrasyon ... 415
Geri titrasyon ... 415
Gliserinin su içeriğinin tayini ... 416
15.6. Çözülecek problemler ... 416
Potasyum iyodat ile yapılan titrasyonlar ... 416
Periyodat asidi ile yapılan titrasyonlar ... 418
Karl Fischer yöntemi ... 420
16. BROMATOMETRİ (POTASYUM BROMAT İLE TİTRASYON) ... 421
16.1. Potasyum bromat çözeltileri ... 421
0,1 N potasyum bromat çözeltisinin hazırlanması ... 421
16.2. Potasyum bromat ile yapılan doğrudan titrasyonlar ... 421
Bromat titrasyonlarında kullanılan indikatörler ... 422
Tersinir olmayan indikatörler ... 422
Tersinir indikatörler ... 423
Antimon ve arsenik tayini ... 423
Standart sodyum arsenit çözeltisinin titrasyonu ... 423
Tersinir olmayan indikatör ile ... 423
Tersinir indikatör ile ... 424
Kusturucu tartar ıla antimon tayini ... 424
Tersinir olmayan indikatör ile ... 424
Tersinir indikatör ile ... 424
16.3. Potasyum bromat ile yapılan dolaylı titrasyonlar ... 425
Hidroksilamin tayini ... 427
İşlemin yapılışı ... 427
Fenollerin tayini ... 427
İşlemin yapılışı ... 428
Aminlerin tayini ... 428

İşlemin yapılışı ... 428
16.4. 8-Hidroksikinolin ile metallerin tayini ... 428
Alüminyum tayini ... 428
Magnezyum tayini ... 430
Kadmiyum tayini ... 431
Kobalt tayini ... 432
Nikel tayini ... 432
Titan tayini ... 432
Çinko tayini ... 432
16.5. Çözülecek problemler ... 433

V. KOMPLEKSOMETRİ

17. KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR ... 439
17.1. Koordinasyon bileşikleri ... 439
Koordinasyon bileşikleri ... 439
Koordinatif bağ kuramları ... 439
Koordinasyon sayıları ... 440
Ligandların sınıflandırılması ... 443
17.2. Koordinasyon bileşiklerinin kararlılığı ... 444
Kararlılık sabitleri ... 446
Komplekslerin kararlılık düzeyi ... 446
Kompleksler ve çift tuzlar ... 451
17.3. Koordinasyon bileşiklerinin yapısı ... 452
17.4. Metal kelatları ... 452
Metal kelatları ... 454
Karışım kompleksler ... 454
17.5. Kompleks oluşumunun analitik uygulamaları ... 458
Kimyasal özelliklerin denetlenmesi ve ayırmalar ... 459
Renkli komplekslerin oluşması ... 459
Kalitatif analiz ... 461
Spektrofotometrik tayinler ... 461
17.6. Kompleksometrik titrasyonlar ... 461
Monodentat kompleks yapıcılar ile titrasyon ... 462
Klorürün standart civa(II) nitrat çözeltisi ile titrasyonu ... 462
Liebig titrasyonu ... 463
Multidentat kompleks yapıcılar ile titrasyon ... 465
17.7. EDTA ile titrasyonlar ... 467
EDTA'nın yapısı ve özellikleri ... 470
EDTA titrasyon eğrileri ... 470
Titrasyon hatası ... 474
... 479

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.8. Eşdeğer noktanın belirlenmesi ... 480
Potansiyometrik titrasyon ($Hg - HgY^{2-}$ elektrodu) ... 481
Metal indikatörleri ... 484
Fotometrik titrasyonlar ... 489
17.9. Titrasyon yöntemleri ... 490
Doğrudan titrasyon ... 491
Geri titrasyon ... 491
Yerdeğiştirme titrasyonları ... 492
Alkalimetrik titrasyon ... 492
Dolaylı yöntemler ... 493
Karışımların titrasyonu ... 493
17.10. Çeşitli kelat yapıcı titrasyon araçları ... 495
Nitrilotriasetik asit ... 495
1,2-diaminosiklohekzan-N,N,N',N'-tetraasetik asit ... 496
17.11. Çözülecek problemler ... 497
Kompleks oluşumunun analitik uygulamaları ... 497
Monodentat ligandlar ile titrasyon ... 498
EDTA çözeltileri ve titrasyonları ... 500
$Hg - HgY^{2-}$ elektrodu ... 501
Fotometrik titrasyonlar ... 502
Çeşitli problemler ... 503

18. KOMPLEKSOMETRİK TAYİNLER ... 505
18.1. Standart çözeltilerin hazırlanması ... 505
0,1 M EDTA çözeltisi ... 505
Standart metal çözeltileri ... 506
0,1 M $ZnSO_4$ çözeltisi ... 506
0,1 M $MgSO_4$ çözeltisi ... 506
0,1 M $Bi(NO_3)_3$ çözeltisi ... 506
0,1 M $Th(NO_3)_4$ çözeltisi ... 506
Tampon çözeltiler ... 506
Tampon çözelti pH = 10 ... 506
Tampon çözeltisi pH = 8,9 ... 507
Tampon çözelti pH = 4,62 ... 507
18.2. Başlıca metal indikatörleri ... 507
Bromopirogallol kırmızısı ... 507
3,8'-dimetilnaftidin ... 507
Ditizon ... 508
Eriokrom mavi-siyah B ... 508
Eriokrom siyah T ... 508
Eriokrom kırmızı B ... 510
Fast sulfon siyah F ... 510

Kalkon ... 510
Kalmagit ... 511
Kromazurol S ... 511
Ksilenol oranj ... 512
Metil timol mavisi ... 513
Müreksid ... 514
PAN ... 515
PAR ... 515
Patton-Reeder indikatörü ... 516
Pirokateşol viyole ... 516
Pirogallol kırmızısı ... 517
Sülfosalisilik asit ... 517
Timolftalekson ... 517
Variamin mavisi B ... 518
18.3. Metallerin tayini ... 518
Alüminyum tayini ... 518
İşlemin yapılışı ... 518
Bakır tayini ... 518
İşlemin yapılışı ... 519
Bizmut tayini ... 519
İşlemin yapılışı ... 519
Cıva tayini ... 520
İşlemin yapılışı ... 520
Çinko tayini ... 520
İşlemin yapılışı ... 520
Demir tayini ... 521
İşlemin yapılışı ... 521
Gümüş tayini ... 521
İşlemin yapılışı ... 522
Kadmiyum tayini ... 522
İşlemin yapılışı ... 522
Kalay tayini ... 523
İşlemin yapılışı ... 523
Kalsiyum tayini ... 523
İşlemin yapılışı ... 524
Kobalt tayini ... 524
İşlemin yapılışı ... 524
Kurşun tayini ... 525
İşlemin yapılışı ... 525
Magnezyum tayini ... 525
İşlemin yapılışı ... 525
Mangan tayini ... 525

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İşlemin yapılışı ... 525
Nikel tayini ... 526
İşlemin yapılışı ... 526
Sodyum tayini ... 527
İşlemin yapılışı ... 527
Toryum tayini ... 527
İşlemin yapılışı ... 527
18.4. Metallerin yanyana tayini ... 528
Bizmut - kurşun yanyana tayini ... 528
İşlemin yapılışı ... 528
Demir - alüminyum yanyana tayini ... 528
İşlemin yapılışı ... 528
Demir - çinko yanyana tayini ... 528
İşlemin yapılışı ... 528
Mangan - magnezyum - çinko yanyana tayini ... 529
İşlemin yapılışı ... 529
18.5. Su sertliğinin tayini ... 530
Toplam sertlik tayini ... 530
Kalıcı sertlik tayini ... 530
18.6. Anyonların tayini ... 530
Arsenat (arsenik) tayini ... 530
İşlemin yapılışı ... 531
Bromür tayini ... 531
İşlemin yapılışı ... 531
Fluorür tayini ... 531
İşlemin yapılışı ... 531
Fosfat tayini ... 531
İşlemin yapılışı ... 532
Sülfat tayini ... 532
İşlemin yapılışı ... 532
18.7. Metal indikatörü kullanılmadan yapılan tayinler ... 533
Alkalimetrik tayinler ... 533
İşlemin yapılışı ... 533
İyodometrik tayinler ... 533
İşlemin yapılışı ... 533
18.8. Çözülecek problemler ... 534

VI. EK ÇİZELGELER

EK ÇİZELGELER

Çizelge – E1 : Asit - baz indikatörlerinin iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve iyonik kuvvete bağlı olarak değişimi ... 541

Çizelge – E2 : Başlıca asit - baz indikatörleri ... 542
Çizelge – E3 : Karışım indikatörler ... 546
Çizelge – E4 : Adsorpsiyon indikatörleri ile yapılan titrasyonlar ... 547
Çizelge – E5 : Çok kullanılan redoks indikatörleri ... 551
Çizelge – E6 : Asit sabitleri ... 554
Çizelge – E7 : Çeşitli gümüş tuzlarının çözünürlük çarpımları ... 556
Çizelge – E8 : Standart redoks gerilimleri ... 557
Çizelge – E9 : Bazı anorganik ligandların komplekslerinin kararlılık sabitleri ... 560
Çizelge – E10 : Bazı organik ligandların komplekslerinin kararlılık sabitleri ... 561

DİZİN ... 563

KAYNAKLAR ... 579

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I

VOLUMETRİ

BÖLÜM – 1 : VOLUMETRİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 1

VOLUMETRİ

1.1. VOLUMETRİK YÖNTEMLER

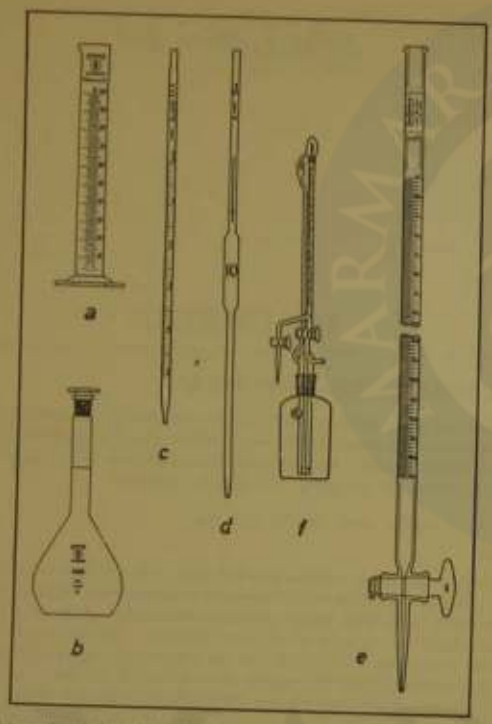
Volumetrik analiz yöntemleri, birbirleriyle reaksiyona giren maddelerin miktarlarının bunların eşdeğer ağırlıkları ile orantılı olması ilkesi (eşdeğerlik ilkesi) üzerine temellenir. Örneğin, eşdeğer ağırlığı E_A olan A maddesinin m_A gramı eşdeğer ağırlığı E_B olan B maddesinin m_B gramı ile reaksiyona giriyorsa,

$$m_A/E_A = m_B/E_B \quad \text{veya} \quad m_A/m_B = E_A/E_B \tag{1.1}$$

yazılabilir.

Miktarının bulunması istenilen maddeyi (tayin edilen, aranan veya *titre edilen madde)* içeren çözeltiye bu madde ile belirli bir reaksiyon veren başka bir maddenin konsantrasyonu kesin olarak bilinen çözeltisi *(titrasyon çözeltisi)* bir *büret* yardımıyla akıtılır. Çözeltide bulunan ve miktarı belirlenmek istenilen madde titrasyon çözeltisi ile belirli ve ani bir reaksiyon verir. Bu reaksiyona *titrasyon reaksiyonu* ve bu yolla yapılan tayin işlemine de *titrasyon* veya *titre etmek* adı verilir. Tayin edilen maddeyi titrasyon reaksiyonu uyarınca bütünüyle harcamak için gerekli titrasyon çözeltisinin hacmı ölçülür. Tayin edilecek maddenin tümünün harcandığı yani titrasyon reaksiyonunun bittiği noktaya *eşdeğer nokta* adı verilir. Titrasyon reaksiyonunda bu noktaya kadar harcanmış olan titrasyon çözeltisindeki maddenin miktarı, miktarı bulunmak istenilen yani titre edilen maddenin miktarına eşdeğerdir. Titrasyon çözeltisinin konsantrasyonu kesin olarak bilinirse, harcanan titrasyon çözeltisinin hacmından tayin edilecek maddenin miktarına geçilebilir. Titrasyon işlemlerinde en önemli sorun titrasyonun bittiği noktanın yani eşdeğer noktanın saptanmasıdır. Tayin edilen maddenin miktarı titrasyon çözeltisinin ölçülen hacmından yola çıkılarak hesaplandığından titrasyon işlemine dayanan tayin yöntemlerine *volumetrik yöntemler* adı verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 1 : Volumetrik analizde çözeltilerin hacimlerinin ölçülmesinde kullanılan çeşitli cam kaplar: a) ölçü kabı (mezür); b) ölçü balonu (balonjoje); c) pipet (ibrikşiti); d) pipet (bulbu); e) büret.

1.2. VOLUMETRİK REAKSİYONLARIN ÖZELLİK VE TİPLERİ

Volumetrik analiz amacıyla kullanılacak titrasyon reaksiyonlarının belirli özellikleri taşıması gereklidir: a) Reaksiyon ani olmalıdır; b) Reaksiyon kesin olmalı yani belirli bir yolda yürümeli ve yan reaksiyonlar ortaya çıkmamalıdır; c) Titrasyon

reaksiyonunun bittiği yani titrasyonun sonu uygun yöntemlerle (potansiyometrik olarak, indikatörler yardımıyla veya titrasyon çözeltisinin renginin değişimi ile) kesin olarak gözlenebilmeli veya saptanabilmelidir. Buna göre, her kimyasal reaksiyon bir titrasyon reaksiyonu olarak kullanılamaz.

Volumetrik yöntemler genel olarak yerdeğiştirme ve redoks olmak üzere iki tür kimyasal reaksiyon üzerine temellenirler. Bir yerdeğiştirme veya iyon değişimi reaksiyonunda herhangi bir elementin değerliğinde bir değişim ortaya çıkmaz. Yerdeğiştirme reaksiyonları çözünmeyen veya dissosiye olmayan ürünlerin oluşumu nedeniyle tam olarak yürür. Yerdeğiştirme reaksiyonlarına dayanan iyi volumetrik yöntemler aşağıdaki tiplerdeki reaksiyonlar üzerine temellenir.

Bir çökelti oluşumu	$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons \underline{AgCl}$
Nötralleşme	$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$
Zayıf bir asit oluşumu	$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2H_2O$
Dissosiye olmayan tuz oluşumu	$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$
Bir kompleks iyon oluşumu	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$

Redoks reaksiyonlarında reaksiyona giren maddelerin yükseltgenme basamaklarında değişime uğrar. Bir redoks reaksiyonu reaksiyon bileşenlerinin birinin kuvvetli bir yükseltgen ve ötekinin de kuvvetli bir indirgen olması durumunda tam olarak yürür ve bu tür redoks reaksiyonları titrasyon reaksiyonu olarak kullanılabilir. Bir örnek olarak, demir(II) iyonunun potasyum permanganat çözeltisi ile titrasyonuna ilişkin,

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H_3O^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$$

reaksiyonu verilebilir.

1.3. VOLUMETRİK YÖNTEMLERİN SINIFLANDIRILMASI

Volumetrik yöntemler dayandıkları titrasyon reaksiyonlarının türlerine göre sınıflandırılırlar.

I) **Nötralleşme reaksiyonlarına dayanan yöntemler.** Bu yöntemlere *nötralimetri* veya *asit-baz titrasyonları* adı da verilir. Bir asidin bir baz çözeltisi ile titre edilerek tayinine *alkalimetri* ve bu işlemin karşıtına da *asidimetri* adı verilir.

II) **Çökme reaksiyonlarına dayanan yöntemler.** Bu yöntemler *presipitometri* olarak da adlandırılır. Çöktürme titrasyonlarında titrasyon çözeltisi olarak en yaygın kullanılan madde gümüş nitrattır. Gümüş nitrat kullanılarak yapılan çöktürme titrasyonlarına *argentimetri* adı verilir.

III) **Kompleks oluşumuna dayanan yöntemler.** Bu yöntemlere *kompleksometri* adı verilir. En yaygın olarak kullanılan titrasyon çözeltisi etilendiamintetraasetik asit (EDTA) çözeltisidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV) **Redoks reaksiyonlarına dayanan yöntemler.** Bu tür titrasyon yöntemleri iki bölüme ayrılırlar.

A) Yükseltgemeye dayanan yöntemler. Bu tür yöntemlere *oksidimetri* adı da verilir. Bu gruba giren başlıca titrasyon yöntemleri potasyum permanganat ile titrasyon (permanganimetri), potasyum dikromat ile titrasyon (kromatometri), potasyum bromat ile titrasyon (bromatometri), seryum (IV) sülfat ile titrasyon, potasyum iyodat ile titrasyon ve iyot ile titrasyon yöntemleridir.

B) İndirgemeye dayanan yöntemler. Bu tür yöntemlere *redüktometri* adı da verilir. Bu tür titrasyon yöntemlerinin başlıcaları sodyum tiyosülfat, titan(III) klorür ve krom(II) çözeltileriyle yapılan titrasyonlardır. İndirgeme yöntemleri yükseltgeme yöntemlerine oranla daha az kullanılır.

1.4. NORMAL ÇÖZELTİLER VE TİTRASYON HESAPLARI

Normalite

Nötralleşme reaksiyonlarına göre tanımlanan *eşdeğer ağırlığı* bir maddenin bir mol H_3O^+ veya OH^- ile reaksiyona girmek, yerdeğiştirmek veya bunları sağlamak için gerekli gram sayısıdır. Bir maddenin eşdeğer ağırlığına karşılık olan sayının gram cinsinden değerine *eşdeğer gram* adı verilir. Genel olarak, maddenin bir formül birimi ile yerdeğiştiren, reaksiyona giren veya bir formül birimi tarafından sağlanan H_3O^+ veya OH^- sayısına *etkime değeri* adı verilir. Etkime değeri (n) ile gösterilir ve daima küçük bir tamsayıdır. Buna göre, bir molde n tane eşdeğer vardır ve eşdeğer ağırlık mol ağırlığının etkime değerine bölümüne eşittir veya mol ağırlığı eşdeğer ağırlığının tam sayılı bir katıdır.

$$\text{Eşdeğer ağırlık} = \text{Mol ağırlığı/Etkime değeri} \tag{1.2}$$

Belirli bir madde miktarında bulunan eşdeğer gram sayısı da,

$$\text{Eşdeğer gram sayısı} = \text{Madde miktarı (g)/Eşdeğer ağırlığı} \tag{1.3}$$

dır.

Normalite veya *normal konsantrasyon*, çözeltinin bir litresinde çözünmüş olarak bulunan eşdeğer gram sayısı olarak tanımlanır ve (N) ile gösterilir.

$$\text{Normalite (N)} = \frac{\text{Çözünen eşdeğer gram sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmı (l)}} \tag{1.4}$$

$$= \frac{\text{Çözünen milieşdeğer gram sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmı (ml)}} \tag{1.5}$$

Bazı maddeler H_3O^+ veya OH^- ile birden fazla yoldan reaksiyona girerler veya bunları birden fazla basamak üzerinden verirler ve bunun sonucu olarak da farklı etkime değerleri gösterirler. Bu nedenle, eşdeğer ağırlık ve normalite terimleri açık terimler değildir. Bu terimlere kesin bir anlam verebilmek için maddenin verdiği reaksiyonun gidişini göz önüne almak gereklidir. (Çizelge - 1) de eşdeğer ağırlık, etkime değeri ve normalite kavramlarının reaksiyonun gidişine göre değişimi bazı maddeler için verilmiştir.

ÇİZELGE - 1

Bazı maddeler için mol ağırlığı, eşdeğer ağırlık, etkime değeri, molarite ve normalite arasındaki ilişkiler

Madde	Reaksiyon	Etkime değeri	1 M çözelti
HCl	$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$	1	1 N
H_2SO_4	$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$	2	2 N
Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$	1	1 N
Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2CO_3 + 2NaCl$	2	2 N
H_3PO_4	$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$	1	1 N
H_3PO_4	$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$	2	2 N

Çizelgeden görüldüğü gibi, örneğin "1 N Na_2CO_3" terimi sodyum karbonatın girdiği reaksiyona göre 0,5 M veya 1 M çözeltiyi gösterebilir. Normalite maddenin girdiği reaksiyon ile birlikte göz önüne alındığında belirli bir anlam taşır.

Volumetrik analizde eşdeğer ağırlığı ve normalite kavramları mol ve molariteye tercih edilerek daha sık ve yaygın olarak kullanılır. Bunun nedeni, titre edilen maddenin bir eşdeğerinin titrasyon çözeltisindeki maddenin bir eşdeğeri ile reaksiyona girmesidir. Bu durum, tayin işlemini kapsayan titrasyon reaksiyonunun denklemini yazmaya gerek olmaksızın tayin edilen maddenin miktarını hesaplama olanağını sağlar. Titrasyonun eşdeğer noktasına ulaşıldığında,

$$\begin{pmatrix}\text{Tayin edilen maddenin}\\ \text{eşdeğer gram sayısı}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Titrasyon çözeltisindeki maddenin}\\ \text{eşdeğer gram sayısı}\end{pmatrix} \tag{1.6}$$

eşitliği vardır.

Eşdeğer ağırlığı ve normalite kavramları bazı durumlarda H_3O^+ veya OH^- kapsamayan tuzların reaksiyonlarına da uygulanır. Bu tür maddeler için, etkime değeri bir formül birimi içindeki pozitif yüklü iyonların yüklerinin toplamına eşittir ve gerçeğinde bu pozitif yükler H_3O^+ ile yerdeğiştirebilirler. Buna göre, 1 M $AgNO_3$ çözeltisi 1 N ve 1 M $AlCl_3$ çözeltisi de 3 N dir. Bununla birlikte aşağıdaki gibi bazı reaksiyonlarda karışıklıklara neden olur ve tuz titrasyon sırasında hesaplanan etkime değerini göstermez.

$$Ag^+ + NO_3^- + 2Na^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + 2Na^+ + NO_3^-$$

$$Al^{3+} + 3Cl^- + 4Na^+ + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 4Na^+ + 3Cl^-$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ag^+, CN^- ve Al^{3+} tayini için titrasyon yöntemleri bu reaksiyonlar üzerine temellenir. Bu reaksiyonlara göre gümüşün bir olması gerekirken etkime değeri iki ve alüminyumun üç olması gerekirken etkime değeri de dörttür. Buradaki gibi karışıklıklar, eşdeğer ağırlığı ve normaliteler yerine mol ve molariteler kullanıldığında bu terimler herhangi bir kimyasal reaksiyondan bağımsız olarak tanımlandıklarından ortaya çıkmaz.

Titrasyon hesapları

Bir (A) maddesinin bir (B) maddesinin çözeltisi ile titre edilmesini göz önüne alalım. Titrasyon reaksiyonunun sonunda yani eşdeğer noktaya ulaşıldığında her iki maddeden de eşdeğer miktarda harcanmıştır. (A) maddesinin reaksiyona giren eşdeğer gram sayısı E_A ve (B) maddesinin reaksiyona giren eşdeğer gram sayısı da E_B ise eşdeğer noktaya ulaşıldığında,

$$E_A = E_B \tag{1.7}$$

olur.

$$\text{Normalite} = \text{Eşdeğer gram sayısı/Hacim (l)} \tag{1.8}$$

olduğundan bu iki maddenin normaliteleri için,

$$N_A = E_A/V_A\,(l) \tag{1.9}$$

ve

$$N_B = E_B/V_B\,(l) \tag{1.10}$$

yazılabilir. Bu bağıntılardan E_A ve E_B değerleri çekilip (1.7) eşitliğinde yerine konulursa,

$$N_A \cdot V_A\,(l) = N_B \cdot V_B\,(l) \tag{1.11}$$

bulunur. Bu eşitliğin her iki yanı 1000 ile bölünürse,

$$\boxed{N_A \cdot V_A\,(ml) = N_B \cdot V_B\,(ml)} \tag{1.12}$$

bağıntısı elde edilir.

Tayin edilen (A) maddesinin gram cinsinden miktarı (T) ve eşdeğer ağırlığı da (E) ise,

$$E_A = (\text{A nın gram miktarı})/(\text{A nın eşdeğer ağırlığı}) = T/E \tag{1.13}$$

yazılabilir. Titrasyon çözeltisi (B) nin normalitesi (N) ve eşdeğer noktaya ulaşmak için bu çözeltiden harcanan hacim litre cinsinden (S') ise,

$$E_B = (\text{B nin normalitesi}) \cdot (\text{B den harcanan hacim}) = N.S' \tag{1.14}$$

olur.E_A ve E_B nin bu değerleri (1.7) de yerine konulursa,

$$T/E = N.S' \tag{1.15}$$

bağıntısı elde edilir.

$$S'\,(ml) = S'\,(l)/1000 \tag{1.16}$$

olarak alınıp (1.15) bağıntısı (T) ye göre düzenlenirse,

$$T = E.N.S'/1000 \tag{1.17}$$

bağıntısı elde edilir.

Titrasyon çözeltileri çeşitli nedenlerden dolayı tam istenilen konsantrasyonda hazırlanamaz. Bu nedenle, hazırlanan titrasyon çözeltilerinin kesin konsantrasyonlarının (normalitelerinin) saptanması gerekir. Hazırlanmış bir titrasyon çözeltisinin kesin normalitesinin saptanması işlemine *çözeltinin ayarlanması* ve *standardizasyonu* adı verilir. Normalitesi kesin olarak bilinen titrasyon çözeltilerine de *ayarlı çözeltiler* veya *standart çözeltiler* adı verilir. Titrasyon çözeltilerinin ayarlanması, kesinlikle saf ve bileşimi belirli bir biçimde tartılabilen bir madde (temel veya birincil karşılaştırma maddesi, birincil standart) kullanılarak çözelti ile titre edilerek yapılır. Örneğin, asit çözeltilerinin ayarlanması için saf susuz Na_2CO_3, permanganat çözeltilerinin ayarlanması için saf metalik demir veya sodyum oksalat, tiyosülfat çözeltilerinin ayarlanması için saf iyot veya potasyum dikromat kullanılır. Potasyum dikromat çözeltilerinin ayarlanmasına gerek yoktur, çünkü $K_2Cr_2O_7$ kesin olarak tartılabilir. Bazı titrasyon çözeltileri de ayarlı başka çözeltilere (ikincil standart) karşı ayarlanabilir. Örneğin baz çözeltileri standart asit çözeltilerine karşı ayarlanabilir. Bu durumda normalitenin hesaplanması için (1.11) veya (1.12) bağıntılarından yararlanılır.

Titrasyon çözeltileri özel durumlar dışında 0,1 N olarak hazırlanır. 0,1 N çözeltilere *desinormal* çözeltiler adı da verilir. Bazı durumlarda titrasyon çözeltisinin belirli bir hacmının (örneğin 1 ml sinin) tayin edilen maddenin belirli bir miktarına karşılık olması istenilir. Bu tür çözeltilere *konvansiyonel çözeltiler* adı verilir. Bu çözeltiler aynı titrasyonun sürekli olarak yapıldığı durumlarda hesaplama kolaylığı sağladıklarından tercih edilirler.

Hazırlanan bir titrasyon çözeltisinden harcanması olan hacmın, gerçekten tam normal veya desinormal çözeltiden harcanması gereken hacmı elde etmek için çarpılması gereken sayıya *çözeltinin faktörü* veya kısaca *faktör* adı verilir. Bir titrasyon çözeltisinin ayarlanması altında çözeltinin faktörünün bulunması işlemidir.

Çözeltinin faktörü (F), bu çözeltiden harcanan ml cinsinden hacim (S) ve konsantrasyonu tam olan çözeltiden harcanması gereken ml cinsinden hacim da (S') ise,

$$F = S'/S \quad \text{veya} \quad S' = F.S \tag{1.18}$$

yazılabilir. Bu değer (1.17) de yerine konulursa,

$$\boxed{T = \frac{E.N.S.F}{1000} = \frac{M.N.S.F}{n.1000}} \tag{1.19}$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı titrasyon hesaplarında kullanılan temel bağıntıdır. Burada,

T = titre edilen maddenin miktarı (g),

E = titre edilen maddenin eşdeğer ağırlığı,

Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

M = titre edilen maddenin mol ağırlığı,
n = titre edilen maddenin etkime değeri,
N = titrasyon çözeltisinin normalitesi,
S = titrasyon çözeltisinde harcanan hacim (ml)
ve F = titrasyon çözeltisinin faktörüdür.

Titrasyon işlemlerinde kullanılan başlıca maddelerin mol ağırlıkları, etkime değerleri ve eşdeğer ağırlıkları (Çizelge - 2) de ve titrasyon çözeltilerinin ayarlanmasına ilişkin sistem (Çizelge - 3) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 2

Titrasyon çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan başlıca maddeler

Madde	Mol ağırlığı	Etkime değeri	Eşdeğer ağırlığı
HCl	36,461	1	36,461
H_2SO_4	98,076	2	49,039
NaOH	39,997	1	39,997
KOH	56,109	1	56,109
NH_3	17,031	1	17,031
$AgNO_3$	169,873	1	169,873
NH_4SCN	76,120	1	76,120
H_4Y (EDTA)	292,248	1	292,248
$Na_2H_2Y.2H_2O$	372,24	1	372,24
$KMnO_4$	158,038	5	31,607
$KBrO_3$	167,004	6	27,834
$K_2Cr_2O_7$	294,192	6	49,032
$Na_2S_2O_3$	158,11	1	158,11
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248,18	1	248,18
I_2	253,809	2	126,904

ÇİZELGE - 3

Çözeltilerin ayarlanması

Birincil standartlar	İkincil standartlar	Çözeltiler
Susuz Na_2CO_3	HCl	NaOH
Saf NaCl	$AgNO_3$	NH_4SCN veya KSCN
Saf $Na_2C_2O_4$	$KMnO_4$	Demir(II) amonyum sülfat (Mohr tuzu)
Saf Fe		$KMnO_4$ veya $K_2Cr_2O_7$
Saf $K_2Cr_2O_7$	Mohr tuzu	$Ce(SO_4)_2$
Saf As_2O_3	I_2	$Na_2S_2O_3$

1.5. TİTRASYON YÖNTEMLERİ

Titrasyon yoluyla yapılan tayinlerde doğrudan ve dolaylı titrasyon yöntemleri olarak başlıca iki yol izlenir. Doğrudan titrasyon yöntemlerinde tayin edilen madde titrasyon çözeltisi ile doğrudan reaksiyon verir. Bu tür maddeler standart titrasyon çözeltileri ile doğrudan titre edilerek tayin edilebilirler. Denklemi yukarıda verilmiş olan demir(II) iyonunun permanganat çözeltisi ile titrasyonu doğrudan titrasyon yöntemine bir örnektir. Bununla birlikte, bazı maddeler için uygun doğrudan titrasyon yöntemleri yoktur ve böyle maddeleri dolaylı yoldan tayin etmek gerekir. Dolaylı titrasyon yöntemlerine örnek olarak kalsiyumun standart permanganat çözeltisi yardımıyla tayini gösterilebilir. Bunun için kalsiyum(II) içeren örneğe amonyum oksalat, $(NH_4)_2C_2O_4$, aşırısı katılarak kalsiyum, kalsiyum oksalat biçiminde çöktürülür, çökmenin tamamlanması için beklenir. Oluşan kalsiyum oksalat çökeltisi süzülür, amonyum oksalat aşırısının gitmesi için yıkanır, sülfat asidinde çözülür ve oluşan oksalik asit ($H_2C_2O_4$) standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows \underline{CaC_2O_4}$$

$$CaC_2O_4 + 2H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows \underline{CaSO_4} + H_2C_2O_4 + 2H_2O$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 \uparrow + 14H_2O$$

Denkleşmiş denklemlerin incelenmesinden, $1Ca^{2+} = 1CaC_2O_4 = 1H_2C_2O_4 = 1/5MnO_4^-$ olduğu görülür. Titrasyonda harcanan her mol standart $KMnO_4$ için ilk örnekte 5/2 mol Ca^{2+} bulunmalıdır. Bu dolaylı yöntemde, titrasyon çözeltisi olan $KMnO_4$ hiç bir zaman tayin edilen madde olan Ca^{2+} ile reaksiyona girmez, buna karşılık örnekteki kalsiyuma eşdeğer miktarda oluşmuş olan bir başka ürün ($H_2C_2O_4$) permanganat çözeltisi ile reaksiyona girer. Kalsiyumun standart oksalat çözeltisi ile doğrudan titrasyonu uygun bir indikatörün olmaması ve CaC_2O_4 çökeltisinin çok yavaş oluşması nedeniyle yapılamaz. Dolaylı yöntemlerin kullanılmasıyla özel bir standart çözelti ile çok sayıda maddenin tayini olanaklıdır. Dolaylı titrasyon yöntemlerinin dolaylı gravimetrik yöntemler ile herhangi bir ilişkisi yoktur.

Doğrudan ve dolaylı titrasyon yöntemleri arasında yeralan bir başka titrasyon yöntemi de geri titrasyon yöntemidir. Genellikle tayin edilen maddenin bir standart çözelti ile yeterli hızda reaksiyon vermediği durumlarda geri titrasyon yöntemine başvurulur. Örneğin, amonyak doğrudan titre edilemeyecek kadar zayıf bir baz olduğundan, amonyak içeren örnek üzerine bir standart asit çözeltisinin bilinen aşırısı konulur ve ardından bunun nötralleşmeden kalan bölümü bir standart baz çözeltisi ile titre edilir. İki hacim arasındaki farktan amonyak tarafından nötralleştirilen standart asit hacmi ve buradan giderek de amonyak miktarı hesaplanabilir. Bu tür titrasyon yönteminin en güzel örneklerinden biri Kjeldahl yöntemine göre azot tayinidir.

Kjeldahl yöntemine göre azot tayininde, örnek derişik sülfat asidi ile ısıtılarak organik maddeler yükseltgenir ve örnekteki azot amonyum biçimine dönüştürülür.

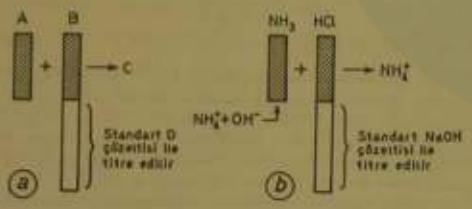
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Daha sonra örnek üzerine derişik NaOH çözeltisi katılarak amonyak çözeltiden damıtılır ve hacmu bilinen bir standart asit çözeltisi içinde tutulur. Amonyak tarafından nötralleştirilmeden kalan asidin miktarı bir standart baz çözeltisiyle titre edilerek tayin edilir. Bu bilgiler yardımıyla önce amonyak miktarı tayin edilir ve ardından örnekteki azot miktarına geçilir. İşlem sırasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\underset{\text{Örnekteki azot}}{NH_4^+} + \underset{\text{Derişik NaOH}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\text{Damıtılan amonyak}}{NH_3} + H_2O \qquad (1.20)$$

$$NH_3 + \underset{\substack{\text{Ölçülmüş}\\ \text{standart}\\ \text{asit çözeltisi}}}{H_3O^+} \longrightarrow NH_4^+ + H_2O \qquad (1.21)$$

$$\underset{\text{Reaksiyona girmeden kalan}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{Standart}\\ \text{baz}\\ \text{çözeltisi}}}{OH^-} \longrightarrow 2H_2O \qquad (1.22)$$



Şekil 2 : Geri titrasyon yöntemi

ÖRNEK: Azot içeren 1,0000 g örnek NaOH ile işleme sokuluyor ve damıtma sonucu açığa çıkan amonyak 25,00 ml 0,2520 N HCl çözeltisine gönderiliyor. HCl çözeltisinin aşırısının titrasyonu için 2,75 ml 0,2340 N NaOH çözeltisi harcandığına göre örnekteki azot yüzdesini bulunuz.

Çözüm: 25,00 · 0,2520 = 6,300 meq HCl
2,75 · 0,2340 = 0,644 meq NaOH
6,300 - 0,644 = 5,656 meq HCl (Amonyak için harcanan)

Bir azot atomundan türeyen bir NH_3 molekülü bir H_3O^+ iyonu ile reaksiyona girerek bir NH_4^+ iyonu oluşturduğundan örnekteki azot yüzdesi,

$$\frac{5,656 \cdot 14,000}{1000} \cdot \frac{100}{1,0000} = \%\ 7,923\ N$$

bulunur.

II

ASİT – BAZ TİTRASYONLARI

BÖLÜM – 2 : ASİT – BAZ TİTRASYONLARI
BÖLÜM – 3 : STANDART ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ
BÖLÜM – 4 : ASİDİMETRİ VE ALKALİMETRİ
BÖLÜM – 5 : POLİPROTİK ASİTLERİN TİTRASYONU

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 2

ASİT - BAZ TİTRASYONLARI

2.1. ASİT - BAZ İNDİKATÖRLERİ

Asit-baz indikatörleri ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna göre belirli bir renk alan zayıf organik asitlerdir. Bunlar genellikle organik boyar maddelerdir. Bir maddenin indikatör olarak kullanılabilmesi için renk değişiminin oldukça dar bir pH alanında ortaya çıkması gereklidir. İndikatörün etki biçimi, gözümüzün algılayabileceği bir renk farkının ortaya çıkmasına olanak sağlayan bir pH alanına bağlıdır. Bu nedenle, her indikatörün renk bakımından görünüşü tarafından farkedilebilen biri bazik ve ötekı asidik alanda olan iki sınır pH değeri vardır. Bu iki sınır değeri arasındaki pH alanı indikatörün *dönüm alanı* olarak adlandırılır. Her indikatörün kendine özgü bir dönüm alanı vardır. İndikatörler belirli bir pH alanınında disosiye olurlar ve renk değişimi sadece disosiyasyona bağlı olmayıp bununla birlikte ortaya çıkan yapı değişiminden kaynaklanır.

İndikatörler oldukça karmaşık yapılı organik maddelerdir ve kromoforik gruplar ($>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$) ile birlikte oksokromik gruplar ($-OH$, $-NH_2$) içerirler. Kromoforik grupların elektronları görünür dalga boyundaki ışığı absorplayarak enerji kazanırlar ve bunların konfigürasyonu absorpsiyonun dalga boyunu ve şiddetini belirler. Oksokromik gruplar absorpsiyonu büyük ölçüde değiştirir. Eğer molekülde yüksek oranda konjugasyon varsa, molekül görünür ışık kuantı (380 - 770 nm) tarafından daha kolay bir biçimde daha yüksek enerjili elektronik durumlara uyarılır ve bileşikler yüksek derecede renklenirler. Çoğu durumda, absorplanan ışık enerjisi ısı biçiminde harcanır, fakat bazı durumlarda bu yeniden yayınlanır (fluoresans) veya absorbe eden molekülleri kapsayan fotokimyasal reaksiyonları başlatabilir.

Bir maddenin indikatör özelliğine sahip olması için, molekülündeki kimyasal bağlarda yaygın veya tersinir olmayan değişimler olmaksızın elektronik çevrilmeye uğrayabilmesi gerekldir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir asit-baz indikatörünü (HIn) göz önüne alalım:

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^- \qquad (2.1)$$

(HIn: Asidik renk; In^-: Bazik renk)

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} \qquad (2.2)$$

İndikatörün iyonlaşmış ve iyonlaşmamış biçimleri farklı renklere sahipdir. Bir indikatör asidik bir çözeltiye konulduğunda denge önemli oranda sola kayar. Bu durumda indikatörün HIn biçimi belirleyicidir ve çözelti bu biçimin rengini gösterir. Bu renge indikatörün asidik rengi adı verilir. Kuvvetli bazik çözeltide denge önemli oranda sağa kayar ve In^- biçimi belirleyicidir. İndikatörün bu biçiminin rengi indikatörün bazik rengi olarak adlandırılır. Eğer indikatörün bir biçimi renkli ise *tek renkli indikatör* veya *monokromatik indikatör* ve her iki biçimi de renkli ise *çift renkli indikatör* veya *dikromatik indikatör* olarak adlandırılır.

Denge sabiti ifadesi (2.2) yeniden düzenlenirse,

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_i} \qquad (2.3)$$

elde edilir. Çözeltinin rengi $[HIn] / [In^-]$ oranına bağlıdır ve bu oran (2.3) denkleminden görüldüğü gibi $[H_3O^+]$'ya bağımlı olarak değişir. Böylece, indikatör çözeltisinin rengi ortamın $[H_3O^+]$ veya pH'ın bir ölçümü olarak alınabilir.

Gözümüz renk değişimlerine karşı kesin olarak duyarlı olmayıp ancak belirli sınırlar içinde duyarlıdır. Böylece, gözümüz bütün çözeltiler için $[HIn] / [In^-]$ oranının 1/10 dan küçük olması durumunda indikatörün In^- biçiminin saf bazik rengini öteki renkler yanında tek başına kolaylıkla farkedilebilir ve

$$[H_3O^+]_{\text{bazik renk}} \leq 0{,}1\,K_i \qquad (2.4)$$

veya logaritmik olarak,

$$(pH)_{\text{bazik renk}} \geq pK_i + 1 \qquad (2.5)$$

yazılabilir. Benzer biçimde, $[HIn] / [In^-]$ oranının 10 dan büyük olduğu bütün çözeltilerde indikatörün HIn biçiminin saf asidik rengi öteki renkler yanında kolaylıkla farkedilebilir ve

$$[H_3O^+]_{\text{asidik renk}} \geq 10\,K_i \qquad (2.6)$$

veya logaritmik olarak,

$$(pH)_{\text{asidik renk}} \leq pK_i - 1 \qquad (2.7)$$

yazılabilir. Burada (2.5) ve (2.7) de belirtilen iki sınır arasında kalan pH alanı için indikatörün rengi saf asidik ve saf bazik renklerin bir karışımıdır ve bunlar birbirlerinden ayırdedilemez. Bu pH aralığı,

$$pH = pK_i \pm 1 \qquad (2.8)$$

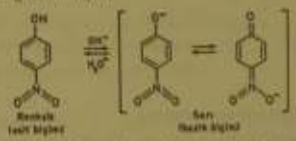
olarak gösterilir ve indikatörün geçiş aralığı olarak adlandırılır. Geçiş aralığının dışındaki pH bölgelerinde indikatörün saf asidik ve saf bazik renkleri gözlenebilir. Geçiş aralığı (2.8) denkleminden görülebileceği gibi bütün indikatörler için yaklaşık 2 pH birimlik bir alanı kapsar ve geçiş aralığının pH ölçeği üzerindeki gerçek yeri K_i nin değerine bağımlı olup her indikatör için kendine özgüdür.

Yukarıda açıklanan kuram (2.1) dengesi uyarınca davranan çift renk indikatörlerine uygulanabilir. Bununla birlikte, yukarıda verilenlerden oldukça büyük ölçüde sapan indikatörler de vardır ve kuram asit-baz indikatörlerinin sadece kaba bir genel tanımı olarak alınmalıdır.

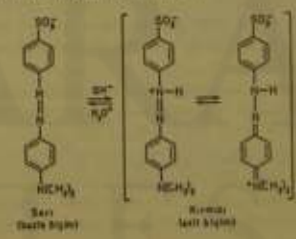
Yapı ve renk değişiminin mekanizması

İndikatörler oldukça karmaşık yapılı organik boyar maddelerdir. Bir asit-baz indikatörünün bir proton kaybetmesi veya kazanması durumunda elektronik yapısında bir çevrilme olur ve bunun sonucu olarak absorpsiyonda ve dolayısı ile renkte bir değişim ortaya çıkar. Yapıdaki değişim bağlanmada ve konjugasyonda (benzoid ve kinoid sistemleri) ortaya çıkar. Bütün bu reaksiyonlar iyoniktir ve yalnız proton ile elektron kaymalarını kapsarlar. Bunun sonucu olarak, renk değişimleri moleküldeki atomların çevrilme, ayrılma ve bağlanmasını kapsayan organik reaksiyonlara oranla çok daha hızlı bir biçimde ortaya çıkar.

En basit yapılı indikatörlerden biri olan p-nitrofenol'ün ($pK_i = 6$) iyonlaşmadaki davranışı aşağıda gösterilmiştir.

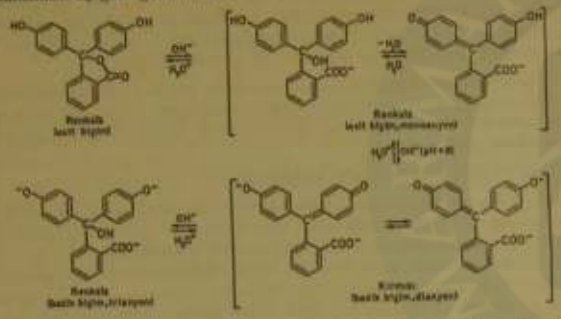


Metil oranj'ın hem asidik ve hem de bazik biçimleri renklidir. Moleküldeki sulfon grubu ($-SO_3^-$) bazik biçimin sudaki çözünürlüğünü arttırır. Metil oranj'ın iyonlaşmadaki davranışı aşağıda gösterilmiştir.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fenolftalein belirli bir pH aralığında kırmızı renk alır. Asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde ise renksiz olur. Fenolftaleinin iyonlaşmadaki davranışı ve renk değişimi mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



İndikatörlerin iyonlaşmamış ve iyonlaşmış biçimleri birer asit-baz çifti oluşturduğundan bir indikatörün renk değişimi özetle aşağıdaki biçimde gösterilebilir:

$$\underset{\text{(asit rengi)}}{HIn} + OH^- \rightleftarrows \underset{\text{(baz rengi)}}{In^-} + H_2O \qquad (2.9)$$

$$\underset{\text{(baz rengi)}}{In^-} + H_3O^+ \rightleftarrows \underset{\text{(asit rengi)}}{HIn} + H_2O \qquad (2.10)$$

Geçiş alanı üzerine etkiyen etkenler

1. Bir asit-baz indikatörünün geçiş alanı yaklaşık olarak iki pH birimidir. Asidik ve bazik renkleri birbirinden büyük oranda farklı olan indikatörlerin geçiş aralıkları, asidik ve bazik renkleri birbirinden çok farklı olmayan indikatörlerin geçiş aralıklarından daha geniştir. Ayrıca, bütün indikatör dengeleri (2.7) dengesi gibi basit değildir. Bazı indikatörler asidik renkten bazik renge bir ara biçim üzerinden geçerler. Bazı indikatörler ise iki eşdeğerli asit veya bazlardır ve bunun sonucu olarak iki geçiş alanı gösterebilirler.

2. Gözün duyarlığı farklı renkler için değişiktir. Bazik rengin varlığında asidik rengin daha küçük oranlarının belirlenebilmesi karşıt duruma oranla daha fazla olanaklıdır ve bu durumda geçiş aralığı pK_i'ye göre simetrik değildir.

3. Geçiş aralığı (2.8) denklemine göre indikatör konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durum çift renkli indikatörler için yaklaşık olarak doğru olmakla birlikte tek renkli indikatörler için doğru değildir. Tek renkli indikatörler bir renkten öteki'ne geçmezler. Bunlar için renk şiddetinin geçiş aralığı içinde değişimi söz konusudur ve

aralığın bir ucu renkli biçimin göz tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyonu tarafından belirlenir. Sonuç renk toplam indikatör konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda daha kolaylıkla gözlenir. Bunun sonucu olarak, geçiş aralığı sadece çözeltinin pH'sına bağlı olmayıp aynı zamanda toplam indikatör konsantrasyonuna da bağlıdır. Fenolftalein bu tür bir indikatördür.

4. Geçiş aralığı ortamın iyonik kuvvetine bağlı olarak değişebilir. Bunu p-nitrofenol gibi basit bir indikatör üzerinde görelim.

$$HIn + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + In^- \quad ; \quad K_i = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{In^-}}{a_{HIn}} \qquad (2.11)$$

$$a_{H_3O^+} = K_i \cdot \frac{[HIn]}{[In^-]} \cdot \frac{f_{HIn}}{f_{In^-}} \qquad (2.12)$$

Burada her iki yanın logaritması alınıp her iki yan -1 ile çarpılırsa,

$$-\log a_{H_3O^+} = -\log K_i - \log \frac{[HIn]}{[In^-]} - \log f_{HIn} + \log f_{In^-} \qquad (2.13)$$

elde edilir. Burada, $-\log a_{H_3O^+} = pa_H$, $-\log K_i = pK_i$, HIn yüksüz tür olduğundan $f_{HIn} = 1$ ve dolayısıyla $\log f_{In^-} = -0{,}5\sqrt{I}$ alınarak,

$$pa_H = pK_i - \log \frac{[HIn]}{[In^-]} - 0{,}5\sqrt{I} \qquad (2.14)$$

bağıntısı elde edilir*. İndikatörün asidik rengini belirleyen pa_H değeri, $[HIn] / [In^-]$ oranının 10 olmasına karşılıktır. Buna göre,

$$(pa_H)_{\text{asidik renk}} = pK_i - 1 - 0{,}5\sqrt{I} \qquad (2.15)$$

olur. Bazik renge karşılık olan pa_H değeri de benzer biçimde bulunabilir. Görünürlüğü gibi, bir indikatörün geçiş aralığı ortamın iyonik kuvvetine bağımlıdır. İyonik kuvvetin orta derecedeki değişimleri için indikatörlerin çoğunun geçiş aralığı bir pH biriminin binde birkaçı veya daha az miktarda değişir.

5. Denge sabiti K_i üzerine etkiyen her faktör indikatörün geçiş aralığını da etkiler. Bunun sonucu olarak, bazı indikatörlerin geçiş aralıkları sıcaklığa ve ortamın iyonik kuvvetine önemli oranda bağımlıdır. Bu durum (Çizelge - E1) de gösterilmiştir. Ayrıca, çözücüdeki değişimler indikatörün iyonlaşmasını büyük ölçüde etkiler. Örneğin, bir indikatörün alkollü çözeltideki geçiş aralığı sudaki geçiş aralığından bir çok pH birimi farklı olabilir.

6. Bazı indikatörler kolloidlerin yüzeylerinde adsorblanırlar ve çözeltiye oranla farklı bir renk gösterirler. Bu tür davranan bazı asit-baz indikatörleri çökelme

* Bir pH-metre ile ölçülen pH gerçekte $pa_{H_3O^+}$ (veya kısaca pa_H) dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

titrasyonlarında adsorpsiyon indikatörü olarak kullanılır. Yüzeydeki renk değişimi birçok farklı mekanizmalardan kaynaklanmaktadır*.

Karışım indikatörler

Tek bir indikatör yerine indikatör karışımları kullanılarak geçiş aralıkları daraltılabilir ve renklerin daha iyi gözlenmesi sağlanabilir.

1. Nötral kırmızısı ile metilen mavisinin % 0,1 lik alkollü çözeltilerinin eşit hacimdeki karışımı asit çözeltiden bazik çözeltiye geçerken pH = 7 civarında keskin bir renk dönüşümü göstererek menekşe-mavi'den yeşil'e döner. Bu indikatör karışımı asetik asit ile amonyağın (veya karışımı) titrasyonunda kullanılabilir. Yaklaşık aynı kuvvetteki asit ve bazların birbirleriyle titrasyonunda oluşan tuzun hidrolizi nedeniyle eşdeğer nokta pH = 7 dolayındadır ve titrasyon eğrisinin bu bölgede dik olması nedeniyle dönüm alanı çok dar olanlar dışındaki indikatörler kullanılamaz.

2. Fenolftaleinin % 0,1 lik alkollü çözeltisinden 3 kısım ile α-naftolftaleinin % 0,1 lik alkollü çözeltisinden 1 kısım karıştırılarak elde edilen karışım indikatör pH = 8,9 da açık gül kurusundan menekşeye geçer. Bu karışım indikatör fosfat asidinin ikinci basamağa kadar titrasyonu (eşdeğer nokta pH = 8,7) için uygundur.

3. Timol mavisi sodyum tuzunun % 0,1 lik sulu çözeltisinden 3 kısım ile krezol kırmızısının sodyum tuzunun % 0,1 lik sulu çözeltisinden 1 kısım karıştırılarak hazırlanan indikatör pH = 8,3 de sarıdan menekşeye geçer. Bu karışım indikatör karbonatın hidrojen karbonat basamağına kadar titrasyonu için uygundur.

Tek bir indikatörün renk değişimi pH'a duyarlı ve indikatörün renklerinden birinin tamamlayıcısı olan rengi veren bir boyarmadde katılarak düzeltilebilir. Buna tipik bir örnek metil oranja katılan siyanol FF katılmasıdır (1,0 g metil oranj ve 1,4 g katılen siyanol FF 500 ml % 50 lik alkolde çözülür) ve bu durumda bazik ortamdan asidik ortama geçişte renk değişimi yeşil → gri → magenta olur. Orta (gri) basamak p = 3,8 dedir. Başka bir örnek fenolftaleine (etanoldeki % 0,1 lik çözeltisinden 1 kısım) metil yeşili (etanoldeki % 0,1 lik çözeltisinden 2 kısım)katılmasıdır. Metil yeşili fenolftaleinin bazik renginin tamamlayıcısıdır ve pH = 8,4 – 8,8 de renk griden açık maviye döner. Bu tür indikatörlere *perdelenmiş (screened) indikatör* adı verilir.

2.2. ASİT - BAZ TİTRASYONLARI

Titrasyonun yürüyüşü

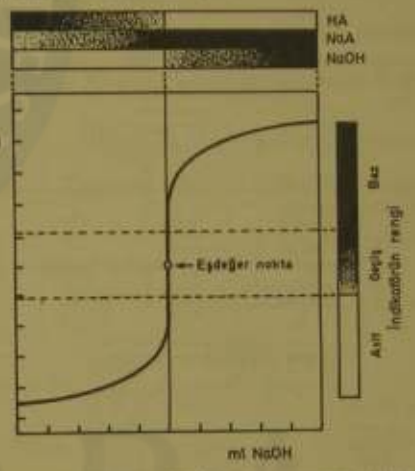
Asit ve baz çözeltilerinin sulu ortamda birbirleriyle titrasyonu ilke olarak nötralleşme olayı üzerine temellenir.

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad (2.16)$$

Eşdeğerlik ilkesi uyarınca, birbirleriyle reaksiyona giren asit ve bazlar ister kuvvetli, ister zayıf olsunlar daima bir eşdeğer gram baz ile bir eşdeğer gram asit birbiriyle nötralleşir.

* Laitinen, H.A. ve Harris W.E., Chemical Analysis, 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

Bir örnekte bulunan asidin (HA) miktarını (eşdeğer gram sayısını) bulmak için bu çözelti uygun bir indikatör katılarak standart baz çözeltisi (örneğin NaOH) ile titre edilir. Eşdeğer noktaya ulaşılıncaya kadar ortamda asit (HA) fazlası olduğundan katılan indikatör kendine özgü asit rengi gösterir. Ortama NaOH çözeltisinin katılmasıyla HA reaksiyona girerek nötralleşir ve NaA oluşur. Ortamdaki asidin tümü reaksiyona girdiğinde eşdeğer noktaya ulaşılır. Eşdeğer noktadan sonra katılan ilk NaOH aşırısında çözelti bazik olur ve ortamdaki indikatör kendine özgü bazik rengi gösterir. Titrasyonun eşdeğer noktası kullanılan indikatörün geçiş aralığı içinde kalmalıdır. Eşdeğer noktaya kadar harcanan standart NaOH çözeltisinin hacminden reaksiyona giren NaOH eşdeğer gram sayısı hesaplanır ve bu da titre edilen çözeltideki asidin eşdeğer gram sayısına eşittir.



Şekil 3 : Kuvvetli bir asidin (HA) standart NaOH çözeltisi ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrisi (Blaedel ve Meloche, s. 344).

Bir asit-baz titrasyonu sırasında katılan standart asit veya baz hacmine karşı pH değişimini gösteren grafiklere *titrasyon eğrisi* adı verilir. Titrasyon eğrileri S biçimli eğrilerdir. Titrasyon eğrilerinin incelenmesi, titrasyonun yapılacağı koşullar ve seçilecek indikatör konusunda bilgi verir. Titrasyon eğrileri, titrasyon sırasında ortamın pH nı ölçerek deneysel yoldan çizilebileceği gibi yaklaşık olarak hesaplanarak da çizilebilirler. Titrasyon eğrilerinin hesaplanması eğrinin biçimi, eğimi ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

keskinlik gibi özelliklerinin anlaşılması açısından önemlidir. Monoprotik asitlerin titrasyon eğrileri eşdeğer noktaya göre simetriktir.

Öncelikle, eşdeğer nokta ile son noktası arasındaki farkın belirtilmesi gereklidir. *Eşdeğer nokta* gözlemcinin gözlemek ve kullanmak istediği noktadır ve bu noktaya karşılık olan ölçülmüş standart madde miktarından aranan maddenin miktarı hesaplanabilir. Bununla birlikte, gözlemcinin gerçekte gördüğü nokta indikatör olayındaki değişimin ortaya çıktığı *son noktası* veya *dönüm noktası*'dır. Eşdeğer nokta ile son noktasının özdeş olması gerekli değildir. İyi bir yöntemde son noktası eşdeğer noktaya çok yakındır ve deney hatalarının sınırları içinde ikisi özdeş olarak alınabilir. İki nokta arasında önemli bir fark bulunması durumunda bu fark tekrarlanabilir olmalı ve düzeltme yapılmasına olanak sağlamalıdır.

Monoprotik asitlerin iyonlaşma dengeleri

Bir monoprotik asitten türeyen türlerin bağıl bollukları ortamın pH ına bağlı olarak değişir. Türlerin bağıl bolluklarını hesaplamak için HA gibi bir asidi göz önüne alalım:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-; \quad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} \tag{2.17}$$

Bu asitten türemiş olup çözeltide bulunabilen türler iyonlaşmamış HA molekülleri ile A^- anyonlarıdır. Buna göre:

$$\text{Toplam A} = [HA] + [A^-] \tag{2.18}$$

olur. HA konsantrasyonu denge sabiti ifadesinden bulunup yerine konulursa,

$$\text{Toplam A} = \frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{K_a} + [A^-]$$

$$= [A^-]\left\{\frac{[H_3O^+]}{K_a} + 1\right\} \tag{2.19}$$

elde edilir. Burada,

$$Q_i = \frac{[H_3O^+]}{K_a} + 1 \tag{2.20}$$

alınarak,

$$\text{Toplam A} = [A^-] \cdot Q_i \tag{2.21}$$

bulunur.

Ortamda çeşitli biçimlerde bulunan A türlerinin bağıl bollukları (kesirleri) kolaylıkla hesaplanabilir:

$$\text{HA nın kesri} = \frac{[HA]}{\text{Toplam A}} = \frac{[HA]}{[A^-] \cdot Q_i}$$

$$= \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{K_a} \cdot \frac{1}{[A^-] \cdot Q_i} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \cdot \frac{1}{Q_i} \tag{2.22}$$

$$A^- \text{ nın kesri} = \frac{[A^-]}{\text{Toplam A}} = \frac{[A^-]}{[A^-] \cdot Q_i} = \frac{1}{Q_i} \tag{2.23}$$

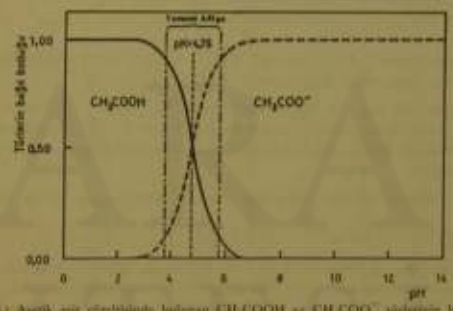
Ortamdaki türlerin bağıl bollukları (kesirleri) asit sabitinin bilinmesiyle her bir pH için kolaylıkla hesaplanabilir. Bu kesirler asidin toplam konsantrasyonu ile çarpılırsa belirli bir pH değeri için ortamda bulunan türlerin konsantrasyonları elde edilir. Böylece, bir titrasyon sırasında hangi pH aralıklarında ortamda hangi molekül veya iyonların ne oranda bulunduğu önceden bilinebilir.

Asetik asit için CH_3COOH ve CH_3COO^- türlerinin bağıl bollukların pH'a bağlı olarak değişimi (Çizelge - 4) de verilmiş ve (Şekil - 4) de grafik olarak gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 4

Asetik asit ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,76$) için çeşitli türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH'ına göre dağılımı

pH	CH_3COOH kesri	CH_3COO^- kesri	Ortamdaki başlıca tür
0	1,0000	$1,74 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH
2	0,9982	$1,737 \cdot 10^{-5}$	
3	0,9829	0,0171	
4	0,8518	0,1482	CH_3COOH ve CH_3COO^-
4,76	0,5000	0,5000	
5	0,1849	0,8330	
6	0,0545	0,9456	CH_3COO^-
8	$5,744 \cdot 10^{-5}$	0,9994	
10	$5,747 \cdot 10^{-6}$	0,9999	
12	$5,747 \cdot 10^{-7}$	0,9999	
14	$5,747 \cdot 10^{-8}$	1,0000	



Şekil 4 : Asetik asit çözeltisinde bulunan CH_3COOH ve CH_3COO^- türlerinin bağıl bolluklarının ortamın pH ına bağlı olarak değişimi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.3. MONOPROTİK ASİTLERİN TİTRASYON EĞRİLERİ

Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu

Kuvvetli bir asidin (örneğin HCl, HNO_3 veya $HClO_4$) kuvvetli bir bazla titrasyonunda göz önüne alınması gereken tek denge,

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad ; \quad K_{su} = [H_3O^+]\,[OH^-] \tag{2.24}$$

dir. Titrasyonun bütün noktaları için ortamdaki $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ konsantrasyonları bu denge tarafından belirlenir. Aktifliklerin konsantrasyonlara eşit olduğu varsayılarak, C_a ve C_b sırasıyla kullanılan asit ve bazın konsantrasyonları ve V_a ile V_b de bunların hacimleri olmak üzere titrasyon sırasındaki herhangi bir nokta için,

$$[H_3O^+] = \frac{V_aC_a - V_bC_b}{V_a + V_b} \tag{2.25}$$

denklemi kullanılarak $[H_3O^+]$ konsantrasyonu hesaplanır. Burada kesirin payı başlangıçta ortamda bulunan mmol asit ile katılan baz tarafından nötralleştirilen mmol asidin farkı ve paydası da çözeltinin ml cinsinden toplam hacmidir. Bu denklem pH = 6 dolayına yükseliniceye kadarki pH'ların hesaplanması için yeterlidir. Asidin çok seyreltik olmadığı durumlarda eşdeğer noktaya kadar titrasyon eğrisinin hesaplanması için kullanılabilir. Bununla birlikte, eşdeğer noktanın çok yakınında suyun dissosiyasyonundan gelen hidrojen iyonlarını da göz önüne almak gerekir. Eşdeğer noktadan önce ortamda başka OH^- iyonu kaynağı bulunmadığından sudan gelen hidrojen iyonlarının sayısı hidroksil iyonlarının sayısına eşittir. Bu durumda (2.25) denklemi genişletilmiş biçimde,

$$[H_3O^+] = (V_aC_a - V_bC_b)/(V_a + V_b) + [OH^-] \tag{2.26}$$

olarak yazılabilir. Bütün sulu ortamlar için $[OH^-] = K_{su}/[H_3O^+]$ olduğundan bunu yerine koymakla elde edilen ikinci derece denklemi çözülebilir.

Eşdeğer noktada $V_aC_a = V_bC_b$ olduğundan $[H_3O^+] = \sqrt{K_{su}}$ olur. Deney koşulları göz önüne alınmadığında eşdeğer nokta için pH = 7,00 olması gerekirse de ortamda bulunabilen asidik veya bazik safsızlıklar (örneğin CO_2) nedeniyle bu tam olarak sağlanamaz.

Eşdeğer noktadan sonraki bölge için yukarda anlatılanlara benzer nedenle,

$$[OH^-] = (V_bC_b - V_aC_a)/(V_a + V_b) + [H_3O^+] \tag{2.27}$$

yazılabilir. Titrasyon eğrisinin dpH/dV_b ile gösterilen eğimi (2.26) veya (2.27) denklemin türevi alınarak elde edilir. Bu eğim titrasyonun başlangıcından eşdeğer noktaya kadar sürekli olarak artar ve bazın aşırısının katılmasıyla da sürekli olarak azalır.

ÖRNEK: 50,00 ml 0,1000 M HCl çözeltisi üzerine 49,00 ml 0,1000 M NaOH çözeltisi karıldığında ortamın pH'ını hesaplayınız.

Çözüm: Burada, (49,00) . (0,1000) = 4,900 mmol NaOH ve (50,00) . (0,1000) = 5,000 mmol HCl vardır. Bunlar mole mol reaksiyona girdiğine göre 50,00 + 49,00 = 99,00 ml hacimde 5,000 — 4,900 = 0,100 mmol HCl fazlası kalır. Bu durumda HCl konsantrasyonu 0,100/99,00 = 0,00101 M olur. Klorür asidinin tam olarak iyonlaştığı varsayıldığından $[H_3O^+]$ = 0,00101 M ve

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}00101 = 3{,}0$$

bulunur.

Eğri üzerindeki öteki noktalar benzer yolla hesaplanır. Eşdeğer noktadan sonra katılan bazın aşırısı $[OH^-]$ konsantrasyonunu belirler ve bundan $[H_3O^+]$ hesaplanabilir. Eşdeğer nokta bölgesinde (pH = 6 — 8) suyun iyonlaşmasının da göz önüne almak gereklidir. Bununla birlikte pH = 6 — 8 bölgesindeki noktaların hesaplanmasına gerek olmaksızın titrasyon eğrisi çizilebilir. Çünkü, kuvvetli asit - kuvvetli baz titrasyonları için eğrinin bu bölgesi çok diktir.

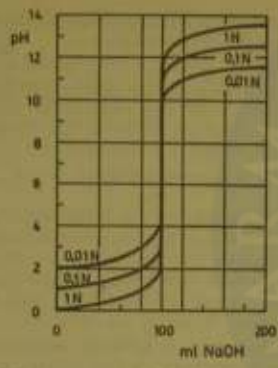
Titrasyon eğrilerinin gidişi ve indikatör seçimi: Çeşitli normalitelerdeki HCl çözeltilerinin eşit normalitedeki NaOH çözeltisi ile titrasyonundaki pH değişimleri (Çizelge - 5) de gösterilmiştir. Bu titrasyonların titrasyon eğrileri de (Şekil - 5) de verilmiştir. Kantitatif analizde eşdeğer nokta dolayındaki pH değişmeleri özel bir önem taşır ve kullanılacak indikatörü belirler. Bu nedenle yukardaki titrasyonların eşdeğer nokta dolayındaki pH değişimleri (Şekil - 6) da ayrıca gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 5

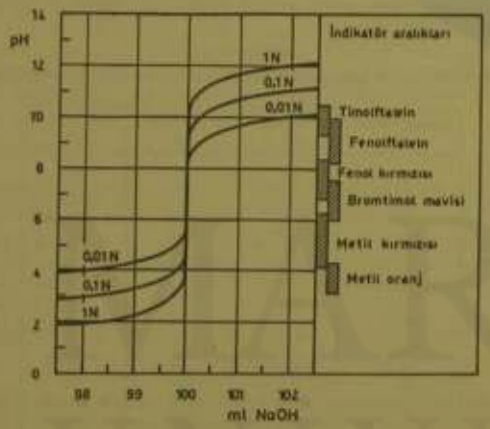
100 ml HCl çözeltisinin eşit normalitede NaOH çözeltisi ile titrasyonu sırasında pH değişimleri
(Vogel, s. 66)

Katılan NaOH ml	1 N HCl pH	0,1 N HCl pH	0,01 N HCl pH
0	0,0	1,0	2,0
50	0,5	1,5	2,5
75	0,8	1,8	2,8
90	1,3	2,3	3,3
98	2,0	3,0	4,0
99	2,3	3,3	4,3
99,5	2,6	3,6	4,6
99,8	3,0	4,0	5,0
99,9	3,3	4,3	5,3
100,0	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
100,2	11,0	10,0	9,0
100,5	11,4	10,4	9,4
101	11,7	10,7	9,7
102	12,0	11,0	10,0
110	12,7	11,0	10,7
125	13,0	12,0	11,0
150	13,3	12,3	11,3
200	13,5	12,5	11,5

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 5: 100 ml HCl çözeltisinin aynı normalitedeki NaOH çözeltisi ile nötralleşmesine ilişkin nötralleşme eğrileri (Vogel, s. 81).



Şekil 6: 100 ml HCl çözeltisinin aynı normalitedeki NaOH çözeltisi ile nötralleşmesine ilişkin nötralleşme eğrilerinin eşdeğer nokta dolayındaki görünümü (Vogel, s. 82).

Normal çözeltiler durumunda geçiş aralığı pH = 3,0 — 10,5 arasında olan herhangi bir indikatör kullanılabilir. Renk değişimi keskindir ve titrasyon hatası ihmal edilebilir.

0,1 N çözeltiler durumunda kullanılacak indikatörün geçiş aralığı pH = 4,5 — 9,5 arasında olmalıdır. Metil oranj kullanıldığında 99,8 ml baz katıldığı zaman indikatörün hemen tümü bazik biçimdedir ve titrasyon hatası % 0,2 dolayındadır. Bu hata pratikte çoğu işlemlerde ihmal edilebilir. Titrasyon hatası fenolftalein için de ihmal edilebilir düzeydedir.

0,01 N çözeltiler durumunda kullanılacak indikatörün pH aralığı pH = 5,5 — 8,5 olmalıdır. Metil kırmızısı, bromtimol mavisi ve fenol kırmızısı uygun indikatörlerdir. Metil oranj için titrasyon hatası % 1 - 2 dolayındadır.

Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonu

Zayıf bir monobazik asit (HA) çözeltisinin kuvvetli bir bazla titrasyonunu göz önüne alalım. Asit için denge sabiti,

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \quad ; \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{2.28}$$

dir. Titrasyonun başlangıcında ortamda bulunan H_3O^+ iyonları asidin ve suyun dissosiyasyonundan oluşur. Buna göre, çözeltideki H_3O^+ iyonlarının toplam sayısı OH^- ve A^- iyonlarının toplam sayısına eşittir.

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] \tag{2.29}$$

$$[A^-] = [H_3O^+] - K_{su}/[H_3O^+] \tag{2.30}$$

Asidin başlangıçtaki konsantrasyonu C_a mol/l ise, dissosiyasyon dengesi kurulduğunda ortamdaki gerçek konsantrasyonu $C_a - [A^-]$ olur. Uygun yerine koyma işlemleri sonucunda (2.28) denklemi,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,([H_3O^+] - K_{su}/[H_3O^+])}{C_a - ([H_3O^+] - K_{su}/[H_3O^+])} = \tag{2.31}$$

$$= \frac{[H_3O^+]^3 - K_{su}[H_3O^+]}{C_a[H_3O^+] - [H_3O^+]^2 + K_{su}}$$

biçimini alır.

Genellikle bu denklemi belirli yaklaşımlar için basitleştirme olanağı vardır. Eğer $[H_3O^+] \geq 10^{-6}$ M ise $[H_3O^+]^2 >> K_{su}$ olur ve K_{su} içeren terimler ihmal edilebilir. Bu durumda,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a\,[H_3O^+] - [H_3O^+]^2} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} \tag{2.32}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olur. Asit, $C_a >> [H_3O^+]$ olacak biçimde yeterli derecede derişik ise paydadaki ikinci terim ihmal edilerek,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a} \tag{2.33}$$

elde edilir. Az karşılaşılan $K_a < 10^{-10}$ koşulu dışında bu basit denklem $C_a > 100\,K_a$ olması koşuluyla yeterince duyarlıdır. Bu denklem logaritmik biçime dönüştürülürse,

$$pH = \tfrac{1}{2}\,pK_a + \tfrac{1}{2}\,pC_a \tag{2.34}$$

elde edilir. Buna göre, titrasyonun başlangıcında çözelti sadece C_a konsantrasyonunda HA asidi içerdiği durumda ortamın pH'ı kolaylıkla hesaplanabilir.

Eşdeğer noktaya ulaşmaya yetmeyecek miktarda olmak koşuluyla V_b ml baz katıldığında titrasyon reaksiyonu,

$$HA + OH^- \rightarrow H_2O + A^- \tag{2.35}$$

sonucunda oluşan A^- nın mmol sayısı V_bC_b'ye eşittir. Buna henüz nötralleşmemiş bulunan HA dan oluşan A^- de eklenmelidir:

$$[A^-] = V_bC_b/(V_a + V_b) + [H_3O^+] \tag{2.36}$$

Katılan bazın eşdeğerinin asidin eşdeğerine oranını gösteren bir faktör ($f = V_bC_b/V_aC_a$) kullanılarak (2.36) denklemi,

$$[A^-] = fC_a[V_b/(V_a + V_b)] + [H_3O^+] \tag{2.37}$$

biçimini alır ve [HA] için de,

$$[HA] = (1 - f)\,C_a\,[V_b/(V_a + V_b)] - [H_3O^+] \tag{2.38}$$

elde edilir. Bu (2.37) ve (2.38) denklemlerinin (2.28) denklemi ile birleştirilmesiyle de,

$$K_a = [H_3O^+]\left[\frac{fC_a\dfrac{V_b}{V_a + V_b} + [H_3O^+]}{(1 - f)C_a\dfrac{V_b}{V_a + V_b} - [H_3O^+]}\right] \tag{2.39}$$

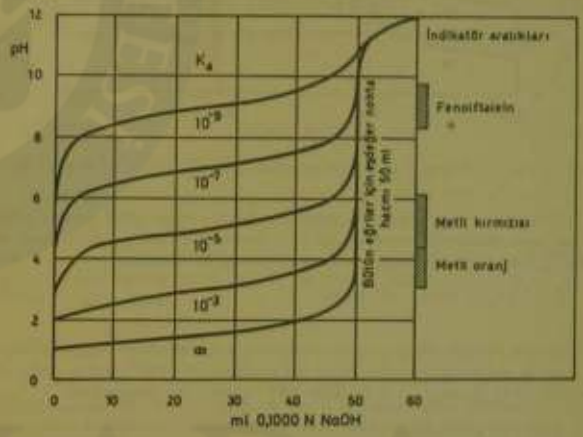
elde edilir. f faktörünün sıfır veya bire çok yakın olmaması ve $C_a \geq 100\,K_a$ olması durumunda (2.39) denkleminin pay ve paydasındaki birinci terimler $[H_3O^+]$ yanında çok büyük olduklarından $[H_3O^+]$ ihmal edilebilir.

$$K_a = [H_3O^+]\left(\frac{f}{1 - f}\right) \tag{2.40}$$

$$pH = pK_a + \log\frac{f}{1 - f} \tag{2.41}$$

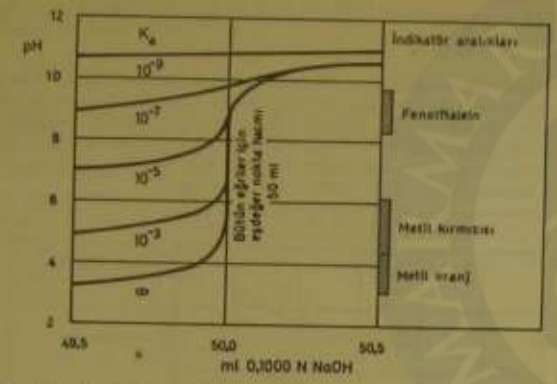
$$\frac{dpH}{df} = \frac{0{,}4343}{f(1 - f)} \tag{2.42}$$

Titrasyon eğrisinin eğimi f'nin sıfıra veya bire yaklaştığı durumlarda (titrasyonun başlangıç ve sonu) maksimumdur. Titrasyonun başlangıcında keskin bir pH yükselişi zayıf asidler için karakteristiktir ve K_a'nın azalışı ile çok daha belirgindeşir. Titrasyon eğrilerinin eğimi $f = 0{,}5$ için, yani titrasyonun orta noktası veya asidin yarısının nötralleştiği durum için en azdır. Titrasyon eğrilerinin K_a'nın değerine göre aldıkları biçimler (Şekil - 7) ve (Şekil - 8) de gösterilmiştir.



Şekil 7 : Zayıf bir asit olan HA nın NaOH ile titrasyonu. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M HA çözeltisi 0,1000 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. $K_{in} = 1{,}00 \cdot 10^{-9}$, aktiflik etkileri göz önüne alınmıyor ve hacimlerin toplamsal olduğu varsayılıyor (Bassett ve Mehaffey, s. 143).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 8 : (Şekil 7) deki eğrilerin eşdeğer nokta bölgesindeki görünümü (Blaedel ve Meloche, s. 383).

Titrasyonun orta noktasında (yarıyol noktası) başlangıçtaki asidin yarısı nötralleşmiş olduğundan ortamdaki HA ve A^- konsantrasyonları birbirine eşittir ve $[H_3O^+]$ bunların konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu durumda,

$$[H_3O^+] = K_a \quad \text{veya} \quad pH = pK_a \tag{2.43}$$

olur.

Eşdeğer noktada, titrasyon reaksiyonunun bir denge reaksiyonu olması nedeniyle ortamda reaksiyona girmeden kalmış HA molekülleri ve OH^- iyonları vardır ve bunlara suyun dissosiyasyonundan gelen OH^- iyonları da eklenmelidir.

$$[OH^-] = [HA] + [H_3O^+] \tag{2.44}$$

$$[A^-] = C_a[V_a/(V_a + V_b)] - [HA] = C_b - [HA] \tag{2.45}$$

yazılabilir. Burada C_b oluşan tuzun konsantrasyonudur. Bu değerleri (2.28) de yerine koyarsak,

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^3 + C_b[H_3O^+]^2 + K_{su}[H_3O^+]}{K_{su} - [H_3O^+]^2} \tag{2.46}$$

elde edilir. Eşdeğer nokta dolayındaki çözeltiler bazik ve paydadaki ikinci terim K_{su} yanında ihmal edilebilir. Buna ek olarak eğer C_b $[H_3O^+]$ ya göre büyükse paydaki bulunan birinci terim ikinci yanında ve eğer C_b $[H_3O^+]$ çarpımı K_{su} ya oranla büyükse üçüncü terim ikinci terim yanında ihmal edilerek,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{su}K_a}{C_b}} \tag{2.47}$$

elde edilir. Bu formülün logaritmik hale getirilmesiyle de,

$$pH = 7 + 1/2\,pK_a - 1/2\,pC_b \tag{2.48}$$

bulunur. Bu formül yardımıyla eşdeğer noktadaki pH hesaplanabilir.

Eşdeğer noktanın ötesinde sudan gelen hidroksil iyonları ihmal edilebilir ve

$$[OH^-] = [V_b C_b/(V_a + V_b)] + [HA] = K_{su}/[H_3O^+] \tag{2.49}$$

yazılır. Burada V_b^* katılan bazın aşırısıdır ve

$$V_b^* = V_b - V_a C_a/C_b \tag{2.50}$$

ile tanımlanır.

$$[A^-] = C_b - [HA] \tag{2.51}$$

olduğundan bu (2.28) ile birleştirilerek,

$$C_b[H_3O^+]^2 (V_a + V_b) - K_{su}(V_a + V_b)(K_a + [H_3O^+]) + V_b^* C_b[H_3O^+](K_a + [H_3O^+]) = 0 \tag{2.52}$$

denklemi elde edilir. Çözeltinin bazik olması nedeniyle genellikle K_a yanında $[H_3O^+]$ ihmal edilebilir. Buna ek olarak, eğer C_b $[H_3O^+]^2$ çarpımı K_{su} K_a çarpımına göre küçükse (2.52) denklemi,

$$[H_3O^+] = \frac{K_{su}(V_a + V_b)}{V_b^* C_b} \tag{2.53}$$

biçiminde yazılabilir. Bu son bağıntı, A^- nin hidrolizinden gelen hidroksil iyonları ihmal edilerek doğrudan türetilebilir. Genelde, titre edilen asidin orta kuvvette olduğu durumlarda ($K_a > 10^{-7}$) bu yaklaşım kullanılır ve sıkça eşdeğer noktanın hemen ardındakilerin dışındaki noktaların bilinmesine de gerek yokrur.

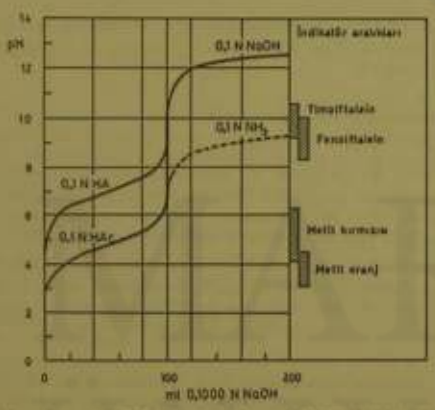
Zayıf bir asit olan asetik asidin NaOH ile titrasyonu ile ilgili değerler (Çizelge - 6) da verilmiş ve bunlar (Şekil - 9) da grafik olarak gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla daha zayıf bir asidin titrasyonu da birlikte verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 6

100 ml 0,1 N asetik asit ($K_a = 1,82.10^{-5}$) ve 100 ml 0,1 N HA asidinin ($K_a = 1,0.10^{-5}$) 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyonunda pH değişimleri
(Vogel, s. 84)

Katılan NaOH ml	0,1N CH_3COOH pH	0,1 N HA pH
0	2,9	3,0
10	3,8	4,0
25	4,5	4,5
50	4,7	5,0
90	5,7	6,0
99,0	6,7	7,0
99,5	7,0	7,3
99,8	7,4	7,7
99,9	7,7	8,0
100,0	8,7	9,0
100,2	10,0	10,0
100,5	10,4	10,4
101	10,7	10,7
110	11,7	11,7
125	12,0	12,0
150	12,3	12,3
200	12,5	12,5



Şekil 9 : 0,1 N asetik asit ve 0,1 N HA ($K_a = 1,0.10^{-5}$) nın 0,1 N NaOH çözeltisi ile nötrallegme eğrileri (Hesaplanmış) (Vogel, s. 83).

0,1 N asetik asidin 0,1 N NaOH çözeltisi ile titrasyonunda, titrasyon eğrisinden görülüdüğü gibi metil oranj ve metil kırmızısı indikatör olarak kullanılamaz. Eşdeğer noktası pH = 8,7 dedir ve fenolftalein, timolftalein veya timol mavisi gibi dönüm alanları hafifçe bazik bölgeye kayan indikatörlerin kullanılması gereklidir. Öteki zayıf asit için ($pK_a = 7$) eşdeğer nokta pH = 10 dadır, fakat önemli derecede hidroliz nedeniyle eşdeğer noktaya yakın bölgedeki pH değişimesi çok daha azdır. Fenolftalein kullanılması durumunda yaklaşık 92 ml baz katılmasından sonra renk değişimi ortaya çıkar ve son noktası keskin olmadığından titrasyon hatası önemli boyutlara ulaşabilir. Buna karşılık timolftalein kullanılması durumunda (dönüm alanı pH = 9,3 — 10,5) son noktası fenolftaleine oranla daha keskindir fakat titrasyon hatası % 0,2 dolayındadır. Asit sabitleri 10^{-7} den küçük olan asitler basit bir indikatör kullanılarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilemezler.

Genel olarak, zayıf asitler ($K_a > 5,0 \cdot 10^{-6}$) fenolftalein, timolftalein veya timol mavisi indikatörlüğünde titre edilebilirler.

Asetik asidin (HAc) standart NaOH çözeltisi ile titrasyonu sırasındaki konsantrasyon ve pH ilişkileri (Çizelge - 7) de özet olarak gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 7

Asetik asidin NaOH ile titrasyonu sırasındaki pH ve konsantrasyon ilişkileri (Olson, s. 186)

Titrasyon basamağı	Belirleyici denge	Özel konsantrasyon ilişkileri
Başlangıç koşulları	Disosiyasyon $HAc + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Ac^-$	$[H_3O^+] = [Ac^-]$
Tampon alanı	Disosiyasyon $HAc + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Ac^-$	$[Ac^-] >> [H_3O^+]$ $[HAc] >> [H_3O^+]$
Eşdeğer nokta yakınında	Hidroliz $Ac^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HAc$ $[H_3O^+] = K_{su}/[OH^-]$	$[HAc] = [OH^-]$ + Nötrallegmemiş nmol HAc/Çözelti hacmi (ml)
Eşdeğer nokta	Hidroliz $Ac^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HAc$ $[H_3O^+] = K_{su}/[OH^-]$	$[HAc] = [OH^-]$
Eşdeğer noktadan sonra	$[H_3O^+] = K_{su}/[OH^-]$	$[OH^-]$ = nmol OH^- aşırısı/Çözelti hacmi (ml)

Titrasyon eğrilerinin gidişi konusunda çabuk bir öndeyişte bulunmak için bazı özel noktaların pH'ları hesaplanır. Bu özel noktalar ve pH'ları (Çizelge - 8) de verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 8

Zayıf asitlerin kuvvetli bazlar ile titrasyonunda titrasyon eğrisinin özel noktalarını veren bağıntılar

(a) Titrasyonun başlangıcında çözelti sadece C_a konsantrasyonunda HA içerir.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \text{veya} \quad pH = 1/2\ pK_a + 1/2\ pC_a$$

(b) Asidin yarısının nötrallendiği durumda yani eşdeğer noktasında HA ve NaA konsantrasyonları birbirine eşittir ve $[H_3O^+]$ konsantrasyonu K_a'ya bağımlıdır.

$$[H_3O^+] = K_a \quad \text{veya} \quad pH = pK_a$$

(c) *Eşdeğer* noktada, C_a konsantrasyonundaki HA asidinin tümü nötralleşerek C_b konsantrasyonunda NaA tuzuna dönüşmüştür. Burada, oluşan tuzun hidrolizi söz konusudur. A^- için $K_b = K_{su}/K_a$ olduğundan

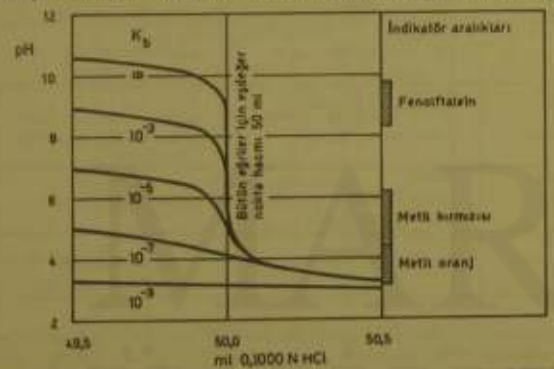
$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_{su}}{C_b}} \quad \text{veya} \quad pH = 7 + 1/2\ pK_a - 1/2\ pC_b$$

2.4. MONOASİDİK BAZLARIN TİTRASYON EĞRİLERİ

Zayıf bir bazın kuvvetli bir asit ile titrasyonu

Farklı kuvvetteki bir dizi bazın (B) kuvvetli bir asit ile titrasyonu gösteren eğriler (Şekil - 10) da verilmiştir. Bu eğriler (Şekil - 7 ve Şekil - 8) deki eğriler ile çok yakın ilişki içindedir. Şekillerin karşılaştırılmasından da görüldüğü gibi, bir B bazının HCl ile titrasyonundaki pOH eğrisi bir HA asidinin NaOH ile titrasyonundaki pH eğrisi ile özdeştir (B ve HA nın iyonlaşma sabitlerinin sayısal olarak eşit olması koşuluyla).



Şekil 10 : Bir B bazının HCl ile titrasyonu. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M B, 0,1000 M HCl ile titre ediliyor; $K_{su} = 1,00.10^{-14}$. Aktiflik etkileri göz önüne alınmıyor ve hacimlerin toplanmaz olduğu varsayılıyor.; Bütün eğriler için eşdeğer nokta hacmi 50 ml dir (Blaedel ve Meloche, s. 349).

Zayıf bir bazın kuvvetli bir asit ile titrasyonunda eşdeğer noktanın pH'sı,

$$pH = 1/2\ pK_{su} - 1/2\ pK_b + 1/2\ pC \qquad (2.54)$$

formülü ile hesaplanır. Titrasyon eğrisi üzerindeki öteki noktaların hesaplanması için aşağıdaki formüllerden yararlanılır:

$$[NH_4^+][OH^-] / [NH_3] = K_b \qquad (2.55)$$

$$[OH^-] = [NH_3] K_b / [NH_4^+] \qquad (2.56)$$

$$pOH = \log [Tuz] / [Baz] + pK_b \qquad (2.57)$$

$$pH = pK_{su} - pK_b - \log [Tuz] / [Baz] \qquad (2.58)$$

Eşdeğer noktaya ulaşıldıktan sonra çözelti aşırı miktarda H_3O^+ iyonu içerir ve tuzun bu bölgedeki hidrolizi ihmal edilerek ortamdaki asit fazlasına göre hesaplanan pH değişimleri amaç için yeterlidir.

Yukarıda verilen yönteme göre hesaplanmış değerler (Çizelge - 9) da verilmiş ve grafik olarak da (Şekil - 11) de gösterilmiştir.

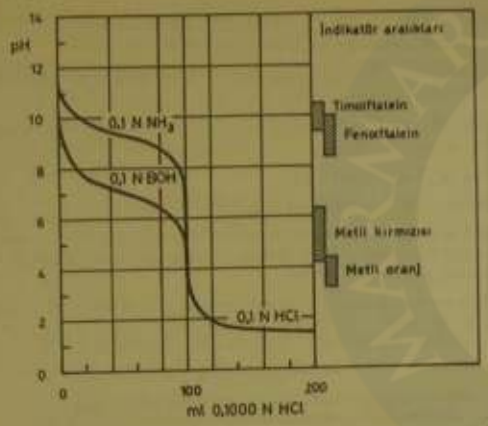
ÇİZELGE - 9

100 ml 0,1 N sulu amonyak çözeltisinin ($K_b = 1,8.10^{-5}$) ve 100 ml 0,1 N BOH çözeltisinin ($K_b = 1,0.10^{-2}$) 0,1 N HCl çözeltisi ile titrasyonunda pH değişimleri

(Vogel, s. 66)

Katılan HCl ml	0,1 N sulu NH_3 pH	0,1 N BOH pH
0	11,1	13,0
10	10,2	8,0
25	9,8	7,5
30	9,3	7,0
36	8,3	6,1
99,0	7,3	5,0
99,5	7,0	4,7
99,8	6,6	4,3
99,9	6,3	4,0
100,0	5,5	4,0
100,2	4,0	4,0
100,5	3,6	3,6
101	3,3	3,3
110	2,3	2,3
125	2,0	2,0
150	1,7	1,7
200	1,5	1,5

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 11 : 0,1 N sulu amonyak çözeltisi ($K_b = 1,8.10^{-5}$) ile 0,1 N baz (BOH, $K_b = 1,0.10^{-7}$) çözeltisinin 0,1 N HCl ile nötralleşme eğrileri (Vogel, s. 65).

İndikatör seçimi: (Şekil - 11) den açıkça görüldüğü gibi, 0,1 N amonyak çözeltisinin titrasyonunda timolftalein ile fenolftalein kullanılamaz. Eşdeğer nokta pH = 5,3 dedir ve metil oranj, metil kırmızısı, bromfenol mavisi veya bromkrezol yeşili gibi dönüm alanı hafifçe asidik bölgeye kayan (pH = 5 — 6,5) indikatörlerin kullanılması gereklidir. Bu indikatörler bütün zayıf bazların ($K_b > 5.0.10^{-6}$) kuvvetli asitlerle titrasyonunda kullanılabilir. Yukarıdaki örnekte verilen zayıf baz ($K_b = 1,0.10^{-7}$) için bromfenol mavisi veya metil oranj kullanılabilir, fakat bromkrezol yeşili veya metil kırmızısı ile keskin bir renk dönümü elde edilemez ve titrasyon hatası önemli boyutlara ulaşır.

Zayıf bir asidin zayıf bir baz ile titrasyonu

Bu duruma örnek olarak 100 ml 0,1 N asetik asidin ($K_a = 1,8.10^{-5}$) 0,1 N sulu amonyak çözeltisi ile ($K_b = 1,8.10^{-5}$) titrasyonunu göz önüne alalım. Eşdeğer noktasındaki pH,

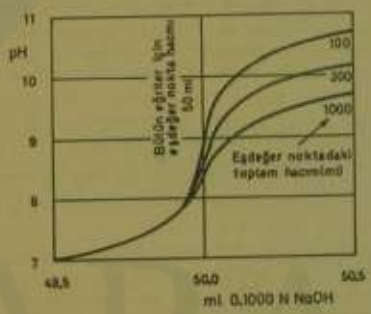
$$pH = 1/2\,pK_{su} + 1/2\,pK_a - 1/2\,pK_b = 7,0 + 2,37 - 2,37 = 7,0 \qquad (2.59)$$

dir. Nötralleşme eğrisinin eşdeğer noktaya kadar olan bölümü baz olarak 0,1 N NaOH kullanıldığı durumdakinin aynıdır. Eşdeğer noktadan sonra ise 0,1 N sulu amonyak çözeltisinin 0,1 N amonyum asetat çözeltisine katılması söz konusudur ve çözeltinin pH'ı (2.58) denklemi ile hesaplanabilir. 100 ml 0,1 N asetik asidin oda

sıcaklığında 0,1 N sulu amonyak çözeltisi ile nötralleşme eğrisi (Şekil - 9) da noktalı çizgilerle gösterilmiştir. Gerek zayıf bir asidin zayıf bir bazla ve gerekse zayıf bir bazın zayıf bir asitle titrasyonunda eşdeğer nokta dolayındaki pH değişimi belirgin değildir. Böylece, ani bir pH değişmesi olmadığından basit bir indikatör kullanılarak keskin bir son noktası elde edilemez. Çok dar bir pH alanında keskin bir renk değişimi gösteren bir karışım indikatör kullanılabilir. Örneğin, asetik asit-amonyak titrasyonu için nötral kırmızı-metilen mavisi karışım indikatörü kullanılabilir. Bütün bunlara karşın, zayıf asitler ile zayıf bazların karşılıklı titrasyonlarından kaçınılmalıdır.

2.5. TİTRASYON EĞRİSİNİN EĞİMİ

Nötralleşme eğrisinin eşdeğer nokta bölgesindeki dikliği titrasyonun duyarlığı açısından önemlidir. Nötralleşme eğrilerinin eğiminin asidin kuvveti ile birlikte arttığı daha önce incelenmişti. (Şekil - 7 ve Şekil - 8). Asidin çok zayıf olması durumunda eğrinin dönümü çok hafiftir ve son noktası duyarlı olarak belirlenemez. Doğal olarak, K_a üzerine etkiyen her etken titrasyon eğrisinin eğimi üzerine de etkir. Böylece, K_a da ortaya çıkan bağıl olarak büyük değişmeler titrasyon eğrisinin dikliği üzerine önemli derecede etkili olur.



Şekil 12 : Konsantrasyonun titrasyon eğrisinin biçimi üzerine etkisi. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M HA ve ile seyreltilip 0,1000 M NaOH ile titre ediliyor. $K_a = 1,00.10^{-5}$, $K_{su} = 1,00.10^{-14}$. Aktiflik etkileri göz önüne alınmıyor ve hacimların toplanmalı olduğu varsayılıyor (Blaedel ve Malmstadt, s. 260).

Titrasyonun yapıldığı hacım da titrasyon eğrisinin dikliği üzerine etkilidir. Titrasyon eğrisinin eğimi (Şekil - 12) de görüldüğü gibi, eşdeğer nokta bölgesinde çözeltinin seyreltmesiyle birlikte azalır. Bununla birlikte, titrasyon eğrilerinin en dik bölümleri seyreltmeye bağlı olmaksızın daima eşdeğer nokta ile çakışır. Benzer düşüncelerle, standart bazın konsantrasyonu azaldıkça eğrinin dikliğinin de azalaca-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ğı açıkça görülür. Belirtmek gerekir ki, çok zayıf asitlerin ($pK_a < 9$), örneğin: H_3O_3, HPO_4^{2-}, NH_4^+, 8-oksikinolin, v.b.) titrasyon eğrileri bir bükülme vermediklerinden bunların doğrudan titre edilmeleri olanaklı değildir. Bu tür zayıf asitlerin konjuge bazları kuvvetli bazlar olduğundan bu asitlerin bazlarının standart kuvvetli asitleyle titre edilmesi yoluna gidilir.

2.6. TUZLARIN TİTRASYONU (YERDEĞİŞTİRME TİTRASYONLARI)

Yukarıda da belirtildiği gibi, zayıf asitlerin anyonları kuvvetleri asidin zayıflığı oranında artan Brönsted bazlarıdır ve bunlar kuvvetli asitler ile titre edilebilirler. Çok zayıf asitlerin tuzları orta derecede kuvvetli bazlardır. Örneğin, borik asidin (HBO_3, $pK_a = 9,19$) NaOH çözeltisi ile sağlıklı olarak titre edilemeyecek kadar zayıf bir asit olmasına karşılık boratlar ($pK_b = 4,81$) oldukça kuvvetli bazlardır ve standart HCl çözeltisi ile sağlıklı olarak titre edilebilirler. Benzer biçimde, çok zayıf bazların tuzları oldukça kuvvetli asitlerdir ve standart NaOH çözeltisi ile sağlıklı bir biçimde titre edilebilirler. Tuzların titrasyon eğrilerinin noktaları önceki asit ve bazlarda olduğu gibi hesaplanır. Bununla ilgili bir örnek aşağıda verilmiştir. Tuzların titrasyonlarına önemli örnekler boratların, siyanürlerin ve karbonatların standart HCl çözeltisi ile titrasyonu ve amonyağın NH_4BO_2 olarak titrasyonudur.

ÖRNEK: Bir NaA tuzunun ($K_b = 1,00.10^{-5}$) standart HCl çözeltisi ile titre edilmesi durumunda eşdeğer noktanın pH'ını hesaplayınız. (50,00 ml 0,1000 M NaA çözeltisi 0,1000 M HCl çözeltisi ile titre ediliyor; Aktiflik etkileri göz önüne alınmıyor. $K_w = 1,00.10^{-14}$).

Çözüm: 50,00 ml 0,1000 M HCl (5,000 meq) çözeltisi 50,00 ml 0,1000 M NaA (5,00 meq) çözeltisine katıldığında toplam hacim 100,00 ml olur ve 5,00 meq konjuge asid HA oluşur. Böylece, HA konsantrasyonu 5,000/100,00 = 0,0500 M olur. Eğer, $[H_3O^+] = x$ olarak alınırsa $[A^-] = x$ ve $[HA] = 0,0500 - x$ olur. Buna göre,

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$\frac{[H_3O^+]\,[A^-]}{[HA]} = K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

$$\frac{x^2}{0,0500 - x} = \frac{1,00.10^{-14}}{1,00.10^{-5}}$$

$$x = [H_3O^+] = 7,1.10^{-6}\ M$$

ve pH = 5,85 bulunur.

Zayıf asit anyonlarının (borat, siyanür, karbonat, asetat, v.b.) titrasyonları hidrolizlenmiş tuz çözeltilerinin titrasyonu gibi düşünülebilir ve titrasyonun net sonucu zayıf asidin kuvvetli asitle yerdeğiştirmesidir. Örneğin, potasyum siyanür çözeltisinin klorür asidi çözeltisi ile titrasyonundaki reaksiyonları göz önüne alalım:

$$KCN \rightarrow K^+ + CN^- \quad \text{(büyük oranda tamlaşan tuz)} \qquad (2.60)$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \quad \text{(hidroliz)} \qquad (2.61)$$

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \quad \text{(hidrolizden gelen } OH^- \text{ iyonunun kuvvetli asit ile reaksiyonu)} \qquad (2.62)$$

$$KCN + HCl \rightarrow HCN + KCl \quad \text{(toplam reaksiyon)} \qquad (2.63)$$

veya $CN^- + H_3O^+ \rightarrow HCN + H_2O$ (toplam reaksiyon) (2.64)

Titrasyonun toplam sonucu zayıf bir asit olan siyanür asidinin kuvvetli bir asit olan klorür asidi ile yerdeğiştirmesi biçiminde olduğundan bu tür titrasyonlara yerdeğiştirme titrasyonları adı verilir. Brönsted'in kuramına göre, hidrolizlenmiş tuzların titrasyonundaki tek olay zayıf Brönsted bazının kuvvetli (büyük oranda iyonlaşan) asit ile titrasyonudur. Zayıf bir asidin anyonunun kuvvetli bir asitle titrasyonunu gösteren titrasyon eğrisi zayıf asidin kendisinin kuvvetli bir bazla titrasyonunu gösteren eğri ile özdeştir.

Siyanürlerin titrasyonu: 100 ml 0,2 N KCN çözeltisinin 0,2 N HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında titre edildiğini varsayalım. Son noktasının pH'ı zayıf asidin asit sabiti ve eşdeğer noktadaki konsantrasyonu yardımıyla hesaplanabilir. Örneğimize göre eşdeğer noktada hacim iki katına çıktığından HCN konsantrasyonu 0,1 N olur. Siyanür asidi için $K_a = 7,2.10^{-10}$ ve $[H_3O^+] = [CN^-]$ olduğu göz önüne alınarak,

$$[H_3O^+]\,[CN^-]/[HCN] = 7,2.10^{-10}$$

ve $[H_3O^+] = \sqrt{7,2.10^{-10} \cdot 0,1} = 8,48.10^{-6}$ M

yazılabilir ve buradan pH = 5,07 bulunur. Aynı yolla, 100,1 ml HCl katıldığında pH = 4, 100,2 ml HCl katıldığında pH = 3,7 ve 101 ml HCl katıldığında pH = 3 olarak bulunur. Eşdeğer nokta dolayında pH değişmesi oldukça yavaş olduğundan titrasyon hatasının % 0,2 den fazla olmamasının istendiği durumlarda dönüm alanı pH = 3,7 — 5,1 arasında olan indikatörlerin kullanılması gereklidir. Uygun indikatörler olarak bromkresol yeşili, metil oranj, bromfenol mavisi ve metil kırmızısı kullanılabilir.

Borat ve karbonatların titrasyonundan ilerde ayrıntılı olarak söz edilecektir.

Zayıf bazların katyonları (anilinyum, $C_6H_5NH_3^+$, iyonu gibi, Brönsted asitleri) benzer biçimde kuvvetli bazlarla titre edilebilirler. Bunlar zayıf bazların (örneğin, anilin, $K_b = 4,0.10^{-10}$) kuvvetli asitler (örneğin HCl) ile verdikleri tuzlar (örneğin anilin hidroklorür) olarak düşünülürler.

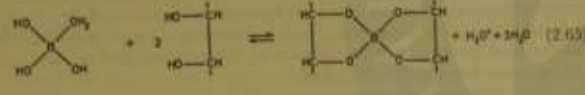
2.7. ÇOK ZAYIF ASİTLERİN TİTRASYONU

Çok zayıf asitlerin kuvvetli bazlar ile titrasyonunda titrasyon eğrisi belirgin bir bükülme göstermez ve titrasyonun son noktası sağlıklı bir biçimde saptanamaz. Böyle durumlarda ya kompleksleşme veya kimyasal reaksiyonlar yoluyla zayıf asit kendisine eşdeğer daha kuvvetli bir aside dönüştürülür ya da grafik yöntemlere başvurulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Komplekleşme veya kimyasal reaksiyon

Zayıf bir asidin kuvveti kimyasal reaksiyonlar yoluyla arttırılarak doğru olarak titre edilebilecek bir duruma getirilebilir. Buna bir örnek olarak borik asidin (HBO_2; pK_a =9,19) bir polialkol olan mannitol ($HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$) ile pK_a = 5 olan bir kompleks oluşturması verilebilir. Oluşan kompleks aşırı mannitol varlığında bir mol bor başına iki mol mannitol içerir. Borik asit çözeltisine aşırı mannitol çözeltisi katılması durumunda kompleks hızla oluşur ve kompleksin asitliği doğru ve sağlıklı bir biçimde titre edilebilecek düzeydedir. Mannitol yerine öteki polialkoller veya heksozlar da kullanılabilir.



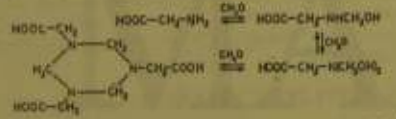
(2.65)

Hidrate borik asit (pK_a = 9,19) | Mannitol | Mannitol-borat kompleksi (pK_a = 5)

Başka bir örnek aminoasitlerin titrasyonudur. Amino asitler amfoter özellik gösterirler, fakat standart asit veya baz çözeltileri ile sağlıklı bir biçimde titre edilemeyecek kadar zayıflarlar. Örneğin, bir aminoasit olan glisin'in karboksil grubundaki proton (pK_a ~ 10) bu protonun bazik amino grubu ile birleşmiş durumda olması nedeniyle normal karboksilli asitlerin protonuna (pK_a ~ 5) yakın kuvvette değildir.

$$HOOC.CH_2.NH_2 \rightleftharpoons {}^-OOC.CH_2.NH_3^+ \qquad (2.66)$$

Aynı nedenle, yani amino grubunun proton ile birleşmiş durumda bulunması nedeniyle, amino grubunun baziklik kuvveti ötekı amin türü bileşiklerinki kadar büyük değildir. Bununla birlikte, formaldehit varlığında bazik amino grupları daha az bazik olan N-hidroksimetil gruplarına dönüşür ve oluşan bileşiklerin asit kuvveti (pK_a ~ 6) karboksilli asitlerinkine daha yakındır. Reaksiyon denklemleri*.



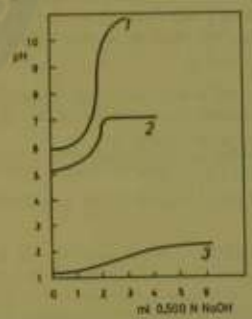
(2.67)

Bu reaksiyonlar sonucunda zayıf aminoasit formaldehit tarafından standart baz ile daha sağlıklı olarak titre edilebilen ve daha kuvvetli asidik özellik gösteren ürünlere dönüştürülür. Çeşitli araştırıcılar tarafından formaldehit konsantrasyonu % 6 - 16 arasında tavsiye edilmektedir. İndikatör olarak fenolftalein kullanıldığında titrasyon hatası % 1 den oldukça küçüktür.

Daha yaygın olarak karşılaşılan bir sorun hidrolizlenebilen bir metal iyonu (metal iyonları oldukça kuvvetli asittir) içeren bir çözeltideki serbest asidin tayinidir. Örneğin bir HNO_3 — $Al(NO_3)_3$ çözeltisi içindeki nitrat asidinin standart bir bazla titrasyonuna kalkışıldığında Al^{3+} hidrolizlenmeye başlar ve katılan baz hidroliz sonucu oluşan protonların nötralleştirilmesine harcanır*. Bu nedenle, HNO_3 için elde edilen son noktası son derece sağlıksızdır ve gerçekmiş olarak ortaya çıkar. Bununla birlikte, eğer ortama bir fluorür veya oksalatın aşırısı katılırsa Al^{3+} bunlarla sağlam kompleksler oluşturur ve hidroksi kompleksleri oluşamaz yani katyonun hidrolizi önlenmiş olur.

$$Al(H_2O)_6^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-} + 6H_2O \qquad (2.68)$$

Bu durumda (fluorür veya oksalat varlığında) HNO_3 için keskin bir son noktası elde edilir. (Şekil - 13). Aynı ilkeden Al^{3+} katyonunun standart bazla titrasyon yoluyla tayininde de yararlanılır.**



Şekil 13 : $Al(NO_3)_3$ çözeltisinde bulunan HNO_3 için titrasyonu***
1. 75 ml 0,04 M HNO_3 – 2 M $Al(NO_3)_3$ örneğinin 100 ml hacimde 20 g KF.$2H_2O$ katılmasından sonra 10 - 15 °C de yapılan titrasyonun eğrisi.
2. (1) deki koşullarda fakat KF yerine 60 g $K_2C_2O_4.H_2O$ katılarak yapılan titrasyonun eğrisi.
3. (1) deki koşullarda fakat 30 ml örnek kullanılarak ve KF katılmadan yapılan titrasyonun eğrisi.

*) $Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O^+$ (a)

$Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O^+$ (b)

$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O^+$ (c)

$Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_2OH_4^- + H_2O^+$ (d)

) Watts, H.L. ve Utley, D.W., *Analytical Chemistry*, **28, 1731(1956).

***) Blaedel, W.J. ve Panos, J.J., *Analytical Chemistry*, **22**, 910(1950); Şekil-1

* French, D. ve Edsall, J.T., *Advances in Protein Chemistry*, **2**, 278 (1945).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Grafik yöntem

Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonunda titrasyon eğrisinin eğimi dönüm bölgesinde azalır ve zayıf asidin konsantrasyonunun veya kuvvetinin azalmasıyla birlikte nm noktasının belirginliği de kaybolmaya başlar. Bununla birlikte, çok zayıf asit ve bazların çok seyreltik çözeltilerinde yapılan asit-baz titrasyonları için duyarlı hesaplar yapabilmek amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan *Gage yöntemi** aşağıda tanımlanmıştır.

Bu yöntemde, harcanan standart çözeltinin hacmına karşı pH grafiğini çizmek yerine bu büyüklüklerin fonksiyonlarının grafikleri çizilerek doğrusal bir titrasyon eğrisi elde edilir. Zayıf asit veya bazın konsantrasyonu ile iyonlaşma sabiti doğrunun eğiminden ve eksenleri kestiği noktalardan bulunabilir.

Zayıf bir asidin titrasyonu göz önüne alalım. C_a = titre edilen zayıf asidin stokiyometrik konsantrasyonu ve C_b = katılan bazın stokiyometrik konsantrasyonu olsun. Titrasyonun her noktası için, katılan standart baz çözeltisinin hacmı ve konsantrasyonu ile titrasyon sisteminin hacmı yardımıyla C_b hesaplanabilir. Katılan standart baz çözeltisinin hacmına bağlı olarak C_a nın değeri de değişir. Titrasyonun her bir noktası için pH değerleri ölçülerek buradan $[H_3O^+]$ hesaplanır.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \tag{2.69}$$

Çok zayıf veya çok seyreltik asitlerin titrasyonu durumunda suyun iyonlaşmasından gelen iyonlar önem kazanır ve bu durumda $[H_3O^+]$ ile C_a arasındaki ilişki,

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{C_a - C_b - [H_3O^+] + [OH^-]}{C_b + [H_3O^+] - [OH^-]} \tag{2.70}$$

bağıntısı ile belirlidir. Buradaki C_b, $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ ölçülebilir veya hesaplanabilir ve (2.70) denkleminde,

$$X = C_b + [H_3O^+] - [OH^-] \tag{2.71}$$

alınarak,

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad \frac{C_a - X}{X} \tag{2.72}$$

elde edilir. Bu denklem de,

$$\frac{[H_3O^+]\,X}{K_a} + X = C_a \tag{2.73}$$

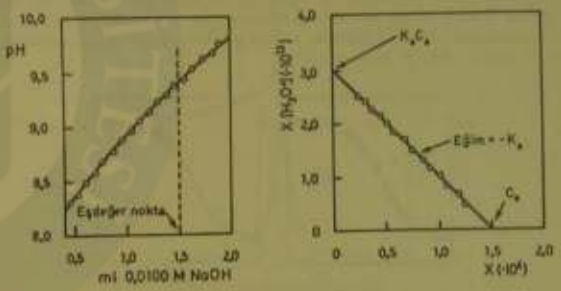
veya

$$[H_3O^+]\,X = -K_aX + K_aC_a \tag{2.74}$$

biçiminde yazılabilir. Burada, $[H_3O^+]\,X = Y$, $-K_a = m$ ve $K_aC_a = n$ olarak alınırsa (2.74) denkleminin $Y = mX + n$ biçiminde bir doğru denklemi olduğu görülür.

* Gage, J.C., *Analyst*, **82**, 219 (1957).

Buna göre, ordinata $X[H_3O^+]$ ve apsise X konularak çizilen grafik eğimi $-K_a$ olan bir doğru verir. Bu doğru eksenleri kesmek üzere uzatıldığında düşey ekseni kestiği yer K_aC_a ve yatay ekseni kestiği yer de C_a değerini verir. Doğrunun eğimi ve eksenleri kestiği noktalar yardımıyla C_a (ve eğer istenilirse K_a) hesaplanabilir. Bir dönüm vermeyecek kadar zayıf bir asidin titrasyonu ile ilgili standart baz hacmine karşı pH ve X'e karşı $X[H_3O^+]$ değişimini gösteren grafikler (Şekil - 14) de verilmiştir.



Şekil 14 : Zayıf asitlerin Gage yöntemine göre titrasyonu. Koşullar: 100.0 ml $1.5 \cdot 10^{-3}$ M HA (pK_a = 8,70) çözeltisi 0,01 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor.

Konsantrasyonu, titre edilen zayıf asidin konsantrasyonuna oranla büyük olan standart baz çözeltisi kullanılarak yapılan titrasyonlarda (standart baz çözeltisi bir mikrobüret yardımıyla katılır) harcanan standart baz hacmı küçük olur ve titre edilen çözeltinin hacmındaki değişim çok büyük değildir. Böylece, titrasyon süresince C_a nın pratikçe sabit kaldığı varsayılabilir ve bu da hesaplamaları basitleştirir. Yukarıda verilen denklemler basit bir genelleştirme ile zayıf asit karışımlarına veya poliprotik asitlere de uygulanabilir. Gage yöntemi yardımıyla, adi yöntemlerle titre edilemeyen pK_a ları birbirine çok yakın asitlerin titrasyonu olanaklıdır. Yöntemin tek kötü yanı hesaplama ve grafik çiziminin zaman ve emek gerektirmesidir.

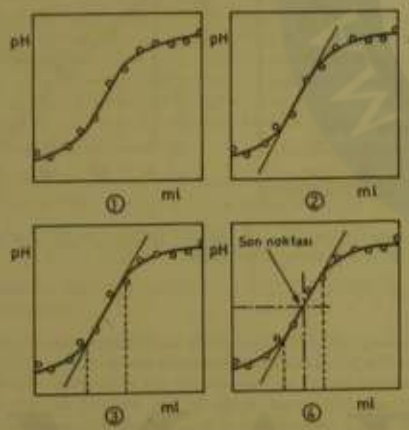
Bu yöntem zayıf asit ve bazların ($pK \sim 9$) yaklaşık 10^{-5} M çözeltilerde sadece yüzde bir kaç düzeyinde bağıl hata ile tayinine olanak sağlar. Bununla birlikte, adi titrasyonlarda karşılaşılmayan bazı deneysel önlemlerin alınması gereklidir. Örneğin seyreltik çözeltiler durumunda karbonat hatasının önemli boyutlara ulaşmasından dolayı titrasyon çözeltisindeki havanın önceden çıkartılması gereklidir. Ayrıca, pH değerleri başka titrasyonlara oranla daha duyarlı olarak okunmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.8. EŞDEĞER NOKTANIN BELİRLENMESİ

Asit-baz titrasyonları sırasında çözeltideki pH değişimleri bir pH metre yardımıyla saptanır ve elde edilen değerler yardımıyla pH'ın katılan standart çözelti hacmına karşı değişimini gösteren titrasyon eğrisi çizilir.

Titrasyon sırasında pH ın hızla değiştiği bölgede yapılan çeşitli ölçümlerden elde edilen noktalar yardımıyla katılan standart çözelti hacmına göre pH değişimini gösteren eğri çizilir. Daha sonra bu eğrinin en dik teğeti çizilir ve bu teğet eğri ile belirli bir bölgede çakışır. Bu çakışma bölgesinin orta noktasına (ki bu orta nokta titrasyon eğrisinin dönüm noktasıdır) karşılık gelen hacim son noktası hacmidir. Bu yöntem (Şekil - 15) de özetlenmiştir.



Şekil 15 : Titrasyon eğrisinden son noktasının bulunması.
1. Deneysel noktalara göre en yakın eğri çizilir.
2. Eğrinin en dik teğeti çizilir.
3. Teğetin başlangıç ve son noktalarının ordinatları çizilir.
4. Iki ordinatın orta noktasından son noktasının ordinatı çizilir.

Daha önce de belirtildiği gibi, simetrik bir titrasyon eğrisinde titrasyon koşullarına bağlı olmaksızın (asit veya bazın kuvveti, iyonik kuvvet veya eşdeğer noktasındaki gerçek pH) dönüm noktası eşdeğer nokta ile örtüşür. Yukarıda belirtilen yolla son noktasının saptanması indikatörler yardımıyla yapılan saptamalara oranla çok daha duyarlıdır. Buna karşılık, ölçümlerin yapılması ve titrasyon eğrisinin çizilmesi zaman ve emek gerektirir. Bu engel çözeltinin pH değişmesini

zamana göre kaydeden yazıcılı pH-metrelerin kullanılması ile giderilir. Eğer standart çözelti sabit bir hızla akıtılırsa ele geçen grafik pH'ın zamana veya başka bir deyimle standart çözelti hacmına karşı değişimini gösterir.

Titrasyon eğrisinin çiziminde pH yerine pH'ın titrasyon çözeltisi hacmına karşı (dpH/dV) veya zamana karşı değişimi (dpH/dt) alınırsa eşdeğer noktaya karşılık keskin bir tepe elde edilir. (Şekil - 16). Bu tür grafiklere diferansiyel (türev) titrasyon eğrisi adı verilir.



Şekil 16 : Diferansiyel (türev) titrasyon eğrisi

2.9. NÖTRALLEŞME REAKSİYONLARINDA İNDİKATÖR SEÇİMİ

Bir titrasyonda eşdeğer noktanın belirlenmesinde eşdeğer nokta bölgesinde hızlı bir pH değişimi olduğu durumlarda indikatörler doyurucu sonuçlar verir. Genel bir kural olarak, bir titrasyonun uygulanabilir olması için eşdeğer nokta yakınında küçük hacımda standart çözelti katılmasıyla yaklaşık iki pH birimi değişiklik olmalıdır. Başka bir deyimle, eşdeğer noktanın % 0,1 öncesinden % 0,1 sonrasına geçişte pH yaklaşık 2 pH birimi değişmelidir. Böyle durumlarda sadece indikatörün renk değişimi gözlenerek son noktası saptanabilir. Eşdeğer nokta bölgesinde hızlı bir pH değişmesi olmadığı durumlarda dikkatli davranarak indikatörün belirli bir renk tonuna göre titrasyon yapılabilir. Uygun renk tonu eşdeğer noktasındaki pH'a sahip bir karşılaştırma çözeltisine indikatör konularak belirlenebilir.

Bir titrasyonun eşdeğer nokta pH'ının önceden bulunması için aşağıdaki yollar izlenebilir.

1. Çeşitli formüller kullanılarak hesaplanır, fakat bu yol her zaman doğru sonuçlar vermez.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Titre edilen asit ile bazın tuzunun çözeltisinin pH'ı bir pH-metre veya indikatörler kullanılarak saptanır. Tuzun her zaman yeterli saflıkta elde edilememesi nedeniyle kullanışlı bir yol değildir.

3. Örneğin potansiyometrik titrasyonu ve titrasyon eğrisinin çizilmesi yoluyla eşdeğer nokta pH'ı bulunabilir. Bu yol en doğru sonuç veren yoldur.

Eğer eşdeğer nokta yakınındaki pH değişimi yeterli ise, eşdeğer nokta yakınında dönüm yapan bir indikatör seçilir. Karşılaştırma çözeltisi titre edilen asit ile bazın tuzunun çözülmesi ile hazırlanır. Tuzun elde edilemediği durumlarda istenilen pH da kararlı olan bir tampon çözeltisi hazırlanabilir.

Çeşitli asit-baz titrasyonları için indikatör seçiminde karşılaşılan durumlar aşağıda özetlenmiştir.

Kuvvetli asit ile kuvvetli baz: Kuvvetli asitler ile kuvvetli bazların birbirleri ile titrasyonlarında eşdeğer nokta bölgesindeki pH değişimi iki pH biriminden çok daha fazladır ve son noktasının saptanmasında çok sayıda indikatör % 0,1 hata sınırı içerisinde doyurucu bir biçimde kullanılabilir. Bu tür titrasyonlarda pH eşdeğer noktanın % 0,2 önce sinden % 0,2 sonrasına geçişte 4 den 10'a kadar değişir. 0,1 N veya daha derişik çözeltiler için pH = 4,5 — 9,5 arasında dönüm alanına sahip herhangi bir indikatör kullanılabilir. Fenolftalein, metil kırmızısı veya metil oranj gibi indikatörler kullanılabilir. Bu indikatörler için uygun ve gözlenebilir son noktaları fenolftalein durumunda farkedilebilen ilk pembe renk ve metil oranj ile metil kırmızısı durumunda son kırmızı renk eserlerinin saf sarı renk verirrek kaybolmasıdır. 0,01 N çözeltiler durumunda pH aralığı biraz daha dardır (3,5 — 8,5). Ortamda karbon dioksit bulunması durumunda çözelti önceden kaynatılarak soğukta titre edilir veya dönüm alanı pH = 5 in altında olan bir indikatör kullanılır.

Zayıf asit ile kuvvetli baz: Zayıf asit çözeltilerinin kuvvetli bir baz ile titrasyonunda oluşan tuz hidrolizlenerek bazik reaksiyon verir. Bu nedenle dönüm alanı bazik bölgede olan bir indikatörün (örneğin fenolftalein gibi) kullanılması gereklidir. Bu tür titrasyonlarda eşdeğer noktasının pH'ı

$$pH = 1/2\,(pK_{su} + pK_a + \log C) \qquad (2.75)$$

formülü ile hesaplanır. Zayıf asitlerden $K_a > 10^{-5}$ olanlar için pH aralığı 7,0 — 10,5 ve daha zayıf asitler durumunda ($K_a > 10^{-6}$) aralık daralır(pH = 8,0 — 10,0). Genellikle pH = 8,0 — 10,5 aralığı örneklerin büyük çoğunluğunu kapsar ve indikatör olarak timol mavisi, timolftalein veya fenolftalein kullanılabilir. Fenolftalein kullanılması durumunda ilk kalıcı pembe renk eserinin ortaya çıkışına kadar (pH ~ 8,3) titre edilir ve kuvvetli pembe rengin ortaya çıkışına kadar (pH = 9 — 10) gidilmez. Bununla birlikte bu yöntem çok zayıf asitlerin titrasyonunda vaktinden önce son noktaları verir. Böyle durumlarda fenolftaleinin belirli bir renk tonuna kadar titre edilmesi veya daha bazik bir geçiş aralığına sahip başka bir indikatör kullanılması gereklidir. Titre edilen zayıf asidin özelliklerinin bilinmediği durumlarda geliştirilmiş bir indikatör seçimi yerine bir pH-metre kullanarak dönüm noktasına kadar titre etmek daha uygundur.

ÖRNEK: Zayıf bir asidin ($K_a = 1{,}0.10^{-5}$) titrasyonunda indikatör olarak fenolftalein kullanılması durumunda titrasyon hatası ne olur? (50 ml 0,1 M HA çözeltisi 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor).

Çözüm: Fenolftalein pH = 8,3 de pembeye dönmeye başlar. Yaklaşık 47 ml standart NaOH çözeltisinin katılması sonucu bu pH değerine ulaşılır. Buna göre, son noktası yaklaşık 3 ml önce ortaya çıkar ve bu da % 6 hataya karşılıktır. Bu titrasyon için geçiş alanı daha bazik bölgede olan bir indikatör kullanmak veya fenolftaleinin belirli bir renk tonuna kadar titre etmek daha uygundur. Daha iyisi, yukarıda da belirtildiği gibi titrasyonun bir pH-metre ile izlenerek yapılmasıdır.

Zayıf baz ile kuvvetli asit: Zayıf bir bazın kuvvetli bir asitle titrasyonunda oluşan tuz hidrolizlenerek asidik reaksiyon verir ve metil kırmızısı gibi dönüm alanı asidik bölgede olan indikatörler kullanılır. Eşdeğer noktasındaki pH,

$$pH = 1/2\,(pK_{su} + pK_b - \log C) \qquad (2.76)$$

formülü kullanılarak hesaplanır. $K_b > 10^{-5}$ olan bazlar için pH aralığı 3 — 7 ve daha zayıf bazlar için de 3 — 5 arasındadır. Uygun indikatörler metil kırmızısı, metil oranj, metil sarısı, bromkrezol yeşili ve bromfenol mavisidir.

Zayıf baz ile zayıf asit veya karşıtı: Standart asit (veya baz) çözeltilerinin hazırlanmasında bunların kuvvetli olanlarını seçme olanağı her zaman için bulunduğundan bu durumla uygulamada çok seyrek karşılaşılır. Böyle bir titrasyon, titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta bölgesinde dik olmaması nedeniyle sağlıklı değildir. Zayıf bir asidin tuzu ile zayıf bir baz gerçek bir tampon sistem oluşturur ve asit veya baz katılmasıyla pH da önemli bir değişme olmaz.

Zayıf asitler ile zayıf bazların titrasyonu durumunda eşdeğer nokta bölgesinde keskin bir dönüm olmadığından basit bir indikatör kullanılamaz. Eşdeğer noktadaki yaklaşık pH,

$$pH = 1/2\,(pK_{su} + pK_a - pK_b) \qquad (2.77)$$

formülü ile hesaplanır. Bazı durumlarda, çok dar bir pH aralığında renk değişimi gösteren bir karışım indikatör kullanılabilir. Örneğin, amonyak çözeltisinin asetik asit ile titrasyonu nötral kırmızısı - metilen mavisi karışım indikatörü kullanılarak yapılabilir. Bütün bunlara karşın zorunluluk olmadıkça bu tür titrasyonlar yapılmamalıdır.

Poliprotik asitler (veya asit sabitleri K_1, K_2 ve K_3 olan asitlerin karışımı) ile kuvvetli bazlar: Bu durumda ilk eşdeğer nokta için,

$$pH = 1/2\,(pK_1 + pK_2) \qquad (2.78)$$

ve ikinci eşdeğer nokta için de,

$$pH = 1/2\,(pK_2 + pK_3) \qquad (2.79)$$

formülleri yardımıyla yaklaşık pH değerleri hesaplanarak gerekli indikatörler seçilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Zayıf bir asit anyonunun kuvvetli bir asit ile titrasyonu: Eşdeğer noktadaki pH,

$$pH = 1/2\ (pK_w - pK_a + \log C) \qquad (2.80)$$

formülü ile hesaplanır.

Zayıf bir baz katyonunun kuvvetli bir baz ile titrasyonu: Eşdeğer noktadaki pH,

$$pH = 1/2\ (pK_w - pK_b + \log C) \qquad (2.81)$$

formülü ile hesaplanır.

Bütün durumlar için genel bir kural olarak, indikatörün keskin bir son noktasının saptanmasına olanak vermediği durumlarda bir karşılaştırma çözeltisi hazırlanarak içine aynı miktarda indikatör katılmalıdır.

2.10. ASİT - BAZ TİTRASYONLARINDA HATALAR

Asit-baz titrasyonlarında analizden, olanak ve koşullardan, titrasyon yönteminin kendisinden kaynaklanan çok sayıda hata söz konusudur. Bu hata kaynaklarını topluca anlatmak yerine bunları uygulanan yöntem içinde açıklamak daha uygundur. Bununla birlikte, hemen hemen bütün asit - baz titrasyonları için söz konusu olan başlıca üç hata kaynağı vardır. (1) son noktası hatası,(2) tanık denemedeki belirlenebilen hata ve (3.) karbonat hatası. Gerekli önlemler alınarak çalışıldığında bu hataları en alt düzeye indirebilme olanağı vardır. Karşıt durumda bu hatalar önemli boyutlara ulaşabilirler. Bu hata kaynaklarını sırasıyla inceleyelim.

Son noktası hatası

Kaynağı belirlenebilen hatalar: İndikatörler yardımıyla son noktasının saptanmasında, çok sayıda indikatör bilindiğinden, eşdeğer noktanın pH'ına çok yakın geçiş aralığına sahip olanların seçilmesi durumunda eşdeğer nota ile son noktasının çakışmamasından kaynaklanan bu tür hatalar ihmal edilebilir düzeye indirgenebilir.

Son noktasının seçimindeki rastlantısal hatalar: Son noktasının belirlenmesindeki standat hata, deneysel titrasyon eğrisinin düz çizgi biçimindeki bölümüne rastlayan hacim aralığının yaklaşık % 10'u olarak ortaya çıkar. Bu % 10 değeri deneylerden çıkarılmış ortalama bir değerdir ve hiçbir kuramsal temeli yoktur. Eğer titrasyon eğrisinin doğrusal bölümü (Şekil - 15) 0,5 ml lik bir hacıma karşılık ise eşdeğer noktanın belirlenmesindeki standart hata 0,03 ml dir ve 0,06 ml nin üzerindeki hatalar sık olarak ortaya çıkmaz. Bu tür hata eşdeğer noktaya göre simetrik olan titrasyon eğrilerinin doğasından gelen bütünüyle rastlantısal bir hatadır. Eşdeğer noktaya göre simetrik olmayan eğrilerde eşdeğer nokta ile son noktası arasında belirlenebilen türde bir hata ortaya çıkabilirse de bu hata genellikle titrasyon eğrisinin düz çizgi biçimindeki bölümünün kapsayan hacim aralığının sadece küçük bir kesridir.

Belirli bir titrasyon için rastlantısal hatalar iki yolla önceden bilinebilir. (1) Son noktanın standart hatası, hesaplanarak çizilen titrasyon eğrisinden tahmin edilebilir. Bu tür hesaplamaları yapmak yorucudur. Belirli bir titrasyon için ortaya çıkan hatanın verilen eğrilerle karşılaştırılması yoluyla oldukça iyi bir tahmin yapılabilmesi için yeterli sayıda titrasyon eğrisi (Şekil - 7, 8, 10 ve 12) de verilmiştir. Böyle bir karşılaştırma sonucunda tamamen kesin bir tahmin yapılamaz ise de rastlantısal son noktası hatası konusunda kaba bir tahmin yapılabilir. (2) Önce eşdeğer nokta koşullarındaki pH bir saptanır ve daha sonra yaklaşık 0,5 pH birimi değişiklik yapmak için gerekli olan standart çözeltinin hacmi hesaplanır.

Daha önce verilmiş olan titrasyon eğrilerinin incelenmesi sonucunda aşağıdaki genellemeler yapılabilir:

1. Asitler durumunda, K_a nın 10^{-9} dolayında veya daha büyük olması koşuluyla 0,1 N HA nın 0,1 N NaOH ile titrasyonunda standart son nokta hatası % 1 veya daha azdır. K_a nın değerinin 10^{-9}'e düşmesiyle hata oranı da % 1 dolayına yükselir. Bazların HCl çözeltisi ile titrasyonu durumunda da benzer hatalar söz konusudur.

2. Rastlantısal son noktası hatası seyreltme ile birlikte artar. Bu durum (Şekil - 12) de görülmektedir.

Tanık çözeltide ortaya çıkan belirlenebilen hatalar

Titrasyonu yapılacak örneği hazırlamakta kullanılan su veya diğer reaktiflerdeki safsızlıkları nötralleştirmek için gerekli olan standart asit (veya baz) hacmını belirlemek amacıyla tanık çözeltiler hazırlanarak titre edilir. İndikatörler için de benzer yola başvurulur. Tanık denesine için harcanan miktarı saptamak ilk anda düşünüldüğü kadar basit değildir. Aşağıdaki örnek bunu açıkça göstermektedir.

ÖRNEK: Bir Na_2CO_3 NaCl karışımı suda çözülüp buradan alınan tam 50 ml örneğin standart 0,10 N HCl çözeltisi ile pH = 4 de ortaya çıkan metil oranj son noktasına kadar titre ettiğimizi varsayalım. Gerekli standart HCl hacmi 49,65 ml dir. Tanık denesine 100 ml suda örnek için kullanılan miktarda indikatör kullanılarak yapıldığında harcanan asit miktarı 0,12 ml dir. Buna göre,tanık denemeden elde edilen değer yardımıyla gerekli düzeltmeyi yaparak örnekteki Na_2CO_3 için harcanması gereken standart HCl hacmını hesaplayınız.

Çözüm: Deneysel olarak bulunan 0,12 ml 0,10 HCl,suyu (içindeki safsızlıklar göz önüne alınmakasızın) nötral nokta olan pH = 7 den son nokta olan pH = 4'e getirmek için gerekli miktarı kapsar. Bu,

$$(1,0.10^{-4} - 1,0.10^{-7})\ (100/0,1000) = 0,10 \text{ ml}$$

dir. Bununla birlikte, Na_2CO_3 — NaCl örneğinin titrasyonunda son noktada çözeltinin pH'sının 4 olması tanık denemede olduğu gibi standart HCl çözeltisinin aşırısından kaynaklanmayıp daha çok oluşan H_2CO_3'nin iyonlaşması nedeniyledir. Deneysel olarak bulunan miktar 0,10 ml den çok büyüktür ve düzeltilmiş değeri 0,12 — 0,10 = 0,02 ml dir. Böylece, örneğin titrasyonu için gerekli standart HCl hacmı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

49,63 — 0,02 = 49,63 ml dir. Düzeltilmemiş değer olan 0,12 ml nin kullanılması 0,10 ml veya % 0,2 hataya neden olur. Tanık çözeltiden elde edilen değerin bu yolla düzeltilmesi son noktalarının pH = 7 den büyük ölçüde uzak olmaları durumunda önem kazanır. Son noktasının pH = 5 — 9 aralığında bulunması durumunda düzeltme miktarı titre edilen çözeltinin 100 ml si başına 0,01 ml veya daha az 0,1 N standart çözeltidir ve adi titrasyonlarda ihmal edilebilir.

Durum ne olursa olsun, uygun bir düzeltme değerinin elde edilebilmesi için son nokta pH'ının bilinmesi gereklidir. Çoğu kez, titrasyonlar olanak oranında çözeltilerin ayarlanmasındaki koşullar sağlanarak yapılır ve bu durumda hataların her ikisi için de aynı olması söz konusu olduğundan tanık deneme ve düzeltme ihmal edilebilir. Tanık çözelti düzeltmesini belirlemede kullanılan en güvenilir yollardan biri de tayin edilmek istenen maddenin bilinen bir miktarını standart çözelti ile titre edip düzeltme miktarını kuramsal miktar ile deneysel miktar arasındaki fark olarak hesaplamaktır.

Karbonat (ve silikat) hatası

Daha önceki bölümlerde HCl çözeltilerinin metil oranj veya fenolftalein indikatörlüğünde NaOH çözeltisi ile yapılan titrasyonlarında son noktasının pH = 4 — 10 arasında herhangi bir noktada seçilmesinin önemsiz derecede küçük bir hataya neden olacağı belirtilmişti. Bu sadece çözeltilerin karbonat içermediği durumlarda geçerlidir. Standart baz çözeltilerini tamamen karbonatsız hazırlamak ve saklamak çok güçtür. Yalnız katı NaOH değil, NaOH çözeltileri de havadan CO_2 absorplarlar.*

Safazlık olarak Na_2CO_3 içeren bir baz çözeltisinin normalitesi bu çözeltinin kullanıldığı titrasyonun son noktasının pH'ına bağlıdır. Bu nedenle, NaOH yanında Na_2CO_3 içeren bir çözeltinin baz olarak normalitesi fenolftalein son noktasına kadar kullanıldığında (bu durumda CO_3^{2-}, HCO_3^-'a dönüşür ve bir mol CO_3^{2-} başına sadece bir mol H_3O^+ ile nötralleşir) metil oranj son noktasına kadar kullanılması durumundakine oranla daha azdır (bu durumda CO_3^{2-}, H_2CO_3'ne dönüşür ve bir mol CO_3^{2-} başına iki mol H_3O^+ ile nötralleşir). Örneğin, çözelti 0,0990 M NaOH ve 0,0010 M Na_2CO_3 içeriyorsa baz olarak normalitesi fenolftalein son noktası için 0,1000 N ve fakat metil oranj son noktası için 0,1010 N dir.

Bu nedenle, pratik açıdan bir baz çözeltisinin ayarlanmasında kullanılan indikatörü (veya son noktası pH'ını) bu çözelti ile yapılacak titrasyonlarda da kullanmak gereklidir. Eğer ayarlanmış bazı başka bir indikatör (veya son noktası pH'ında) kullanmak zorunluluğu ortaya çıkarsa çözeltiyi yeniden ayarlamak gereklidir. Bu hata kaynağı baz çözeltisinin uygun biçimde ayarlanması ve kullanılmasıyla giderilebilir.

Ayrıca, karbonat içeren bir bazın zayıf bir asitle titrasyonunda ortamdaki karbonat belirlenemeyen bir hata kaynağı olarak çok daha fazla güçlük çıkarır.

* Öğrenci çalışmalarında hazırlanan standart NaOH çözeltisinin genellikle her 100 mol NaOH başına yaklaşık 1 mol Na_2CO_3 içerirler.

Na_2CO_3 içeren bir NaOH çözeltisinin H_3PO_4 çözeltisi ile titre edildiğini düşünelim. Gerek HCO_3^- son noktasının (pH = 8,3) ve gerekse HPO_4^{2-} son noktası (pH = 9,8) çok belirgin olmadığından ve aralarında da 1,5 pH birimi fark olduğundan fenolftalein son noktası zayıftır. Bunun sonucu olarak bu bölgedeki dönme noktası belirgin ve simetrik olmadığından bulunan son noktası da hatalıdır. Metil oranj son noktası da $(CO_3^{2-}$, H_2CO_3'ne ve H_3PO_4 de NaH_2PO_4'a dönüşür) benzer biçimde hatalıdır fakat hata fenolftalein son noktasına oranla daha azdır. Bunun nedenleri: (1) Son noktalar daha belirgindir ve (2) eşdeğer nokta pH ları birbirine daha yakındır (aralarında sadece 0,5 pH birimi fark vardır). Bu nedenle, safazlık olarak karbonat içeren baz çözeltileri ile H_3PO_4 en iyi olarak monoprotik asit olarak titre edilebilir.

Karbonat hatasından kurtulmak için karbonat içermeyen baz çözeltileri ile çalışılır. Bu tür çözeltiler çeşitli yollarla hazırlanabilir.*

1. Na_2CO_3'ın derişik NaOH içinde çözünmemesinden yararlanılır ve bu durumda 1000 mol NaOH başına sadece 1—2 mol Na_2CO_3 içeren çözeltiler elde edilebilir.

2. $BaCO_3$'ın çözünmemesinden yararlanılarak $Ba(OH)_2$ kullanılabilir ve bu durumda karbonat bütünüyle çöker. Bununla birlikte, $Ba(OH)_2$ çözeltileri çalışmak için uygun değildir. Hava ile temas durumunda çöken $BaCO_3$ çözeltiyi içeren kabın duvarlarında film oluşturur. Çözeltiyi yeniden sık sık ayarlanmak gereklidir. Ayrıca, baryum tuzlarının büyük çoğunluğu çözünür tuzlar olmadıklarından girişim yaparak titrasyonları bozabilirler.

3. Parlak metalik sodyum, karbonat içermeyen NaOH çözeltisi vererek suda çözülebilir.

4. NaOH çözeltisi bir NaCl çözeltisinin elektrolizi yoluyla hazırlanabilir.

5. NaCl çözeltisi kuvvetli bir anyon değiştirici reçine içeren bir sütundan geçirilerek kantitatif olarak (% 99,8) NaOH'e dönüştürülebilir.

Böylece basit önlemler alınarak NaOH çözeltisi hemen hemen bütünüyle karbonatsız duruma getirilebilir.**

Bütün bunlara karşın, NaOH çözeltilerinden karbonatın bütünüyle uzaklaştırılması büyük bir sorun olmamakla birlikte, çözeltinin saklanması ve kullanılması sırasında özel önlemler alınmazsa sürekli olarak havadan CO_2 absorplanır. Çözeltileri CO_2 den korumak için çeşitli yöntemler vardır ve bunlardan biri (Şekil - 17) de gösterilmiştir. Öteki yöntemler için çeşitli kaynaklara başvurulabilir.***

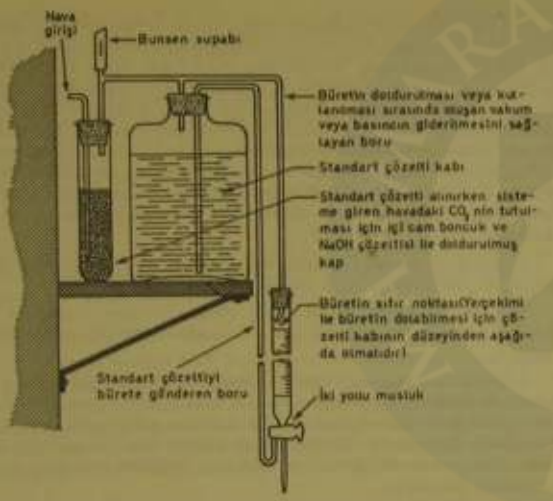
* Kolthoff, I.M. ve Stenger V.A., *Volumetric Analysis*, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 1957. 3 cilt

** Steinbach, J. ve Foster, H., *Analytical Chemistry*, **24**, 1027 (1952).

*** McEwen, D.J. ve DeVries,T., *Analytical Chemistry*, **30**, 1809 (1958); Martin, E.L. ve Bentley, K.E., *Journal of Chemical Education*, **38**, 288 (1961).

Öğrenciler için (Şekil - 17) de verilen düzeneğin kullanılması pratik değildir. Bunun yerine, NaOH çözeltilerinin sıkıca kapatılmış bir şişede saklanması ve havayla en az temas edecek biçimde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 17 : NaOH çözeltilerinin havanın CO_2'inden korunarak saklanmasını ve kullanılmasını sağlayan düzenek. Bunsen supabı hastik bir künyenin içinde kısa ve uzunlamasına bir yarıktır. Tek yönlü bir supap olarak çalışır. Sistemde basınç, atmosferdeki gazın dışarı çıkmasını sağlar fakat sistem içinde bir vakum oluşsa bile dışarıdan sisteme hava girmesini önler. Burada kullanılan Bunsen supabı ile cam boncuk ve NaOH çözeltisiyle doldurulmuş kap sistemi, katı NaOH ile doldurulmuş U borusu sistemimden daha iyidir. Çünkü, U borusundaki katı NaOH standart çözeltiden su absorpsiyonuyla konsantrasyonun değişmesine neden olur. Oysa burada, çözeltiden geçen hava su ile doyar ve standart çözeltinin konsantrasyon değişmesi önlenir (Riordel ve Meloche, s. 360).

Cam kaplarda saklanan NaOH çözeltileri cama etki ederler ve SiO_2'i Na_2SiO_3 yerine çözerler. Bu yolla standart baz çözeltilerine karışan silikat, silikat asidi çok zayıf olduğu için karbonattakine benzer hatalara neden olurlar. Baz çözeltileri asit camdan daha dayanıklı olan borosilikat camından yapılmış şişelerde saklanmalıdır. Polietilen şişeler CO_2 için geçirgen olduklarından kullanılmaları uygun değildir.*

Karbonat ve silikat hataları özellikle standart bazın konsantrasyonu düşük olduğu durumlarda bağıl olarak önem kazanmakta ve giderilmeleri de daha zor olmaktadır. Örneğin, 0,01 N baz kullanıldığı durumlarda bu hataları % 0,1 düzeyine indirmek için büyük ölçüde dikkat ve emek harcamak gereklidir. Bürün bunların yanında, sadece saklama sırasında çözeltilerin CO_2 den korunması yeterli değildir, titrasyon sırasında da titrasyon kabının havadan (hava içindeki CO_2 den) uzak tutulması gereklidir.*

kullanılması daha uygundur. Bu tür ölçümlerde CO_2'i tam olarak uzaklaştırma olanağı olmadığı için karbonat hatasını en aza indirgeyebilmek amacıyla çözeltilerin yoksunda rezonlandığı biçimde ayarlanması ve saklanması gereklidir.

* Theobald, L.S., *Analyst*, **84**, 358 (1959).

2.11. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Asit - baz indikatörleri**

2.1. Timol mavisinin iyonlaşmasını yazınız.

(Cevap: Diprotik asit, H_2In = kırmızı; HIn^- = sarı ; In^{2-} = mavi; pK_1 = 2,0 ; pK_2 = 8,9)

2.2. Kendisi zayıf bir asit olan bir indikatörün geçiş aralığı pH = 6,1 — 8,3 olduğuna göre yaklaşık pK_i değerini bulunuz.

2.3. Bir indikatörün geçiş aralığının orta noktası pH = 9,32 dir. Bu indikatör asit ve baz renklerini hangi pH larda gösterir?

2.4. Bir asit indikatörün saf asit rengi $[In^-] / [HIn]$ oranı 0,05 veya daha büyük olduğunda ve saf baz rengi de $[HIn] / [In^-]$ oranı 0,02 veya daha büyük olduğunda gözlendiğine göre indikatörün geçiş aralığının büyüklüğünü bulunuz.

2.5. Bir monokromatik indikatörün $[HIn] / [In^-] = [H_3O^+] / K_I$ denklemine göre davrandığı ve bazik biçimin (In^-) renkli olduğu varsayılıyor. Göze belirlenebilen en düşük In^- konsantrasyonu $1,0.10^{-5}$ M olduğuna göre, asit yöne geçiş aralığının başlangıç noktası olan $[H_3O^+]_{son\ renk}$ değerini indikatörün molar konsantrasyonu (C) ve K_I cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: $[H_3O^+]_{son\ renk} = (10^5 C - 1)\ K_I$)

2.6. Bir bazik diprotik asit indikatör için H_2In, HIn^- ve In^{2-} türlerinin renklerinin sırasıyla turuncu, mavi ve menekşe olduğu ve ayrıca K_1 in K_2 den sadece bir kaç kez (örneğin beş kat) büyük olduğu varsayılırsa. Geçiş aralığının yerini ve büyüklüğünü belirtiniz.

2.7. Klorfenol kırmızısı için pK_i = 6,0 dır.

(a) Aşağıdaki pH değerleri için indikatörün bazik biçiminin asit biçimine oranını hesaplayınız: 4,0 ; 5,0 ; 5,5 ; 6,0 ; 6,5 ; 7,0 ; 7,5 ; 8,0.

(b) Bulunan oranların pH değerlerine karşı grafiğini çiziniz.

(c) Bulunan oranların logaritmalarının pH değerlerine karşı grafiğini çiziniz.

* Greenfield, A.M., *Analytical Chemistry*, **28**, 117 (1956).

** Gerekli değerler için (Ürünge - 82) den yararlanınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.8. Bromtimol mavisi için $pK_I = 7,0$ dir. İndikatörün bazik biçiminin aşağıdaki yüzdelerde bulunması durumunda çözeltinin pH değerlerini hesaplayınız: 1, 10, 25, 40, 60, 75, 90, 99.

2.9. Bir indikatör (HIn) için geçiş aralığının ortasında pa_H ın iyonik kuvvete (I) bağlı olarak değişimini gösteren ifadeyi türetiniz. Aktiflik katsayılarının Debye-Hückel limit yasasına uyduğu varsayılacaktır.

(Cevap: $pa_H = pK_I - 0,5\sqrt{I}$)

2.10. Bromfenol mavisi ile pH = 4 dolayında gri renk veren bir karışım indikatör tasarlayınız.

2.11. Bromtimol mavisi ile fenol kırmızısından oluşan bir karışım indikatör hangi pH dolayında gri renk verir?

2.12. 0,1 N çözeltiler kullanılması durumunda aşağıdaki titrasyonlar için hangi indikatörler seçilmelidir? (a) NaOH ile HCl; (b) NaOH ile HAc; (c) HCl ile NH_3; (d) HCl ile hidrazin.

2.13. Aşağıdaki maddelerin 0,10 M çözeltilerinin 0,10 N asit veya baz çözeltileri ile titrasyonunda hangi indikatörler kullanılmalıdır? (a) HAc; (b) metil amin; (c) hidroksilamin; (d) pikrik asit (sarı renk); (e) tris(hidroksimetil)aminometan.

Titrasyon eğrileri

2.14. Aşağıdaki çözeltilerin her birine 0,1200 N NaOH çözeltisinden 25,0; 50,0 ve 55,0 ml katıldığında bu çözeltilerin bileşimlerini bulunuz.

(a) 50,0 ml 0,1100 M HAc
(b) 39,0 ml 0,1400 M HAc
(c) 45,0 ml 0,1300 M HAc 100,0 ml ye seyreltiliyor.
(d) 18,0 ml de 6,5 mg HAc

2.15. 40,93 ml 0,193 M HCl çözeltisine 28,93 ml 0,285 M NaOH çözeltisi katıldığında çözeltinin pH'ı ne olur?

(Cevap: pH = 1,81)

2.16. Aynı problemi HCl yerine HA ($K_a = 1,00.10^{-6}$) durumunda tekrarlayınız.

(Cevap: pH = 6,84).

2.17. 32,00 ml 0,1345 M HAc çözeltisinin 39,00 ml 0,0900 M NaOH çözeltisi ile karıştırılması durumunda $[H_3O^+]$ ve pH'ı hesaplayınız.

(Cevap: $[H_3O^+] = 3,98.10^{-6}$ M; pH = 5,40)

2.18. Aşağıdaki tuzların 0,080 M çözeltilerinin 0,100 M NaOH çözeltisi ile titre edilmeleri durumunda eşdeğer noktaların pH larını hesaplayınız. (a) Anilin hidroklorür, (b) Glisin hidroklorür, (c) İmidazol hidroklorür, (d) Hidrokinonun hidroklorür. Bu titrasyonların her biri için uygun bir indikatör seçiniz.

(Cevap: Anilin hidroklorür için fenolftalein)

2.19. Bir monoprotik asit olan HA nın standart NaOH ile titrasyonunu gösteren titrasyon eğrisinin eşdeğer noktadan sonraki eğimini (dpH/dC_b) veren bir bağıntı bulunuz. Bir baz olan A^- nın bazik iyonlaşmasının belirleyici denge olduğu, NaA konsantrasyonunun (C_a) eşdeğer nokta bölgesinde sabit kaldığı varsayılıyor. C_b = NaOH ağırının konsantrasyonu ve K_b = A^- bazının iyonlaşma sabitidir. Eşdeğer noktadaki (C_b = 0)eğimi de bulunuz.

(Cevap: $0,4343/\sqrt{C_b^2 + 4K_bC_a}$; $0,4343/\sqrt{4K_bC_a}$)

2.20. (Şekil - 7) de verilen titrasyon eğrilerinde aktiflik etkileri ihmal edilmiştir. $K_a = 10^{-5}$ durumu için titrasyonun başlangıç, yarıyol noktası ve eşdeğer nokta pH larını aktiflik etkilerini göz önüne alarak düzeltiniz. Elde ettiğiniz bu üç düzeltilmiş değeri şekilde verilme koyarak düzeltilmemiş değerlerle çizilmiş eğri ile karşılaştırınız. (A^- nın aktiflik katsayısının sabitmiş ile aynı olduğu varsayılacaktır).

2.21. Zayıf bir asidin (25°C de $K_a = 1,0.10^{-5}$) 25°C deki titrasyon eğrisi (Şekil - 7) de verilmiştir. Aynı eğinin 100°C de alacağı konumu 25°C dekine göre kabaca gösteriniz. (K_w nın 100°C de 25°C deki değerinden 10 kat büyük olduğu varsayılacaktır. 100°C de $K_{a_{100}} = 51,3.10^{-11}$ ve $pK_{a_{100}} = 12,29$ dur).

2.22. Aşağıda verilen iki titrasyonun eğrilerinin aynı grafik üzerinde çizilmesi durumunda birbirlerine göre nasıl bir konumda olacaklarını gösteriniz ve bunları birbirleri ile karşılaştırınız.

(a) 500,0 ml 0,0100 M HAc çözeltisi 0,1000 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor.
(b) 50,00 ml 0,1000 M HAc çözeltisi 0,1000 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor.

Gage yöntemi

2.23. Zayıf bir monoprotik asidin 100 ml çözeltisi 0,0100 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki sayı çiftleri titrasyonun çeşitli noktaları için katılan standart çözelti hacmini ve buna karşılık olan pH değerlerini göstermektedir: 0,053 - 7,71; 0,100 - 8,00; 0,124 - 8,10; 0,160 - 8,22; 0,225 - 8,46; 0,283 - 8,52; 0,383 - 8,70; 0,600 - 9,00; 0,681 - 9,11; 0,792 - 9,22; 0,964 - 9,39; 1,102 - 9,52; 1,333 - 9,70; 1,910 - 9,99.

(a) Titrasyon eğrisini çiziniz ve farkedilebilir bir dönüm vermediğini gösteriniz. (b) Gage yöntemine göre x'e karşı $x[H_3O^+]$ grafiğini çiziniz ve K_a ile zayıf asidin konsantrasyonunu hesaplayınız. (Titre edilen çözeltinin hacmi yanında katılan standart baz hacminin çok küçük olması nedeniyle titrasyon boyunca C_a nın değişmediği varsayılacaktır).

(Cevap: $K_a = 1,00.10^{-5}$; $C_a = 1,00.10^{-1}$ M)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.24. Bu sonuçların aktiflik etkileri göz önüne alınmadığı için hatalı olduklarını varsayarak tüm titrasyonun sabit iyonik kuvvette yapıldığını düşünerek gerekli düzeltmelerin nasıl yapılacağını belirtiniz.

2.25. Bir çözelti 0,100 M HA (pK_a = 4,00) ve 0,100 M HX (pK_a = 6,00) içermektedir. Sodyum hidroksit çözeltisinin (a) HA nın yarısının, (b) HA nın tümünün nötralleşmesine eşdeğer miktarlarda katılması durumunda nötralleşen HX yüzdesini hesaplayınız. Gage yönteminin bir zayıf asit karışımı için adi yöntemlerden daha iyi çözümler getirdiğini göz önüne alarak cevapları buna göre açıklayınız.

(Cevap: (a) % 1,0 ; (b) % 9)

2.26. Zayıf bir bazın (B) standart kuvvetli bir asit çözeltisi ile titrasyonunda çok az miktarda zayıf bir baz indikatör (In^-) katılıyor. İndikatör B bazından daha zayıf bir bazdır. Eşdeğer noktasından sonra, B bazının bütünü nötralleşmiştir ve katılan standart asit çözeltisinin aşırısı ile orantılı olarak $[H_3O^+]$ artar. İndikatör oranı olan $[HIn] / [In^-]$ nin $[H_3O^+]$ ile ve buna bağlı olarak katılan standart asit hacmi ile orantılı olduğunu gösteriniz. Spektrofotometrik yöntemlerle belirlenebilen $[HIn] / [In^-]$ oranının standart asit hacmine karşı değişiminin grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun uzatılmasıyla eşdeğer noktaya karşılık olan standart asit hacmi bulunur. Gage yöntemine benzeyen bu yöntem adi titrasyon yöntemlerinde iyi dönüm noktaları vermeyecek kadar zayıf (pK – 9) asit ve bazların titrasyonu için uygundur.* Piridin, anilin ve asetatlar standart asit çözeltisi ile doğru olarak titre edilebilirler.

* Rehm, C. ve Higuchi, T., *Analytical Chemistry*, **29**, 307 (1957).

BÖLÜM – 3

STANDART ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİ

3.1. STANDART ASİT ÇÖZELTİLERİ

Standart asit çözeltilerinin hazırlanmasında klorür asidi ve sülfat asidi yaygın olarak kullanılır. Derişik klorür asidi 10,5 - 12 N ve derişik sülfat asidi de 36 N dir. Bu derişik asitlerden uygun bir seyreltme yapılarak yaklaşık olarak istenen konsantrasyonda bir çözelti elde edilebilir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında, klorürlerin çoğunun suda çözünmesi nedeniyle klorür asidi sülfat asidine tercih edilir. Bununla birlikte, sıcak çözeltilerde yapılan veya asit aşırısı ile bir süre kaynatmayı gerektiren tayinlerde ayarlı sülfat asidi daha uygundur. Nitrat asidi, bir çok indikatör üzerine tahrip edici etkisi olan nitrit asidini az miktarda içermesi nedeniyle çok ender olarak kullanılır.

Standart klorür asidi çözeltilerinin hazırlanmasında iki yöntemden yararlanılır. Birinci yöntemde, sulu klorür asidi çözeltisi kaynatılır ve kaynama da, çözeltinin sabit kaynama noktası karışımına karşılık olan bileşiminden derişik veya seyreltik oluşuna göre, hidrojen klorür veya su kaybı sonucu basınca bağlı olarak pratikçe sabit bir bileşime ulaşır. Bu bileşime *sabit kaynama noktası karışımı* veya *azeotropik karışım* adı verilir. Bu karışımların bileşimleri basınca bağlı olarak duyarlı bir biçimde Foulk ve Hollingsworth (1923) tarafından tayin edilmiştir.

Sabit kaynama noktası asidi nem çekici (higroskopik) ve farkedilir derecede uçucu değildir. İyi kapanmış ve doğrudan güneş ışığı almayan kaplarda konsantrasyonu değişmeden uzun süre saklanabilir. Bu asit, istenen konsantrasyonda klorür asidi çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılabilir.

İkinci yöntemde, konsantrasyonu istenilen konsantrasyona yaklaşık olarak eşit olan bir çözelti hazırlanır ve boraks veya susuz sodyum karbonat gibi bazı bazik standart maddelere karşı ayarlanır.

Eğer tam belirli bir normalitede olan çözelti hazırlanmak isteniyorsa ilk önce biraz daha derişik bir çözelti hazırlanıp ayarlanır ve daha sonra su ile seyreltilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK: 100 ml tam 0,1 N çözelti hazırlamak için kaç ml 0,127 N klorür asidi çözeltisine gerek vardır?

Çözüm: $V_s N_s = V_a N_a$

$V_a \cdot 0{,}127 = 1000 \cdot 0{,}1$

$V_a = 1000 \cdot 0{,}1 / 0{,}127 = 787{,}4$ ml

Bulunan sonuca göre, 787,4 ml 0,127 N klorür asidi çözeltisinin 1000 ml ye seyreltilmesi gereklidir. Karıştırma sırasında genellikle hacim değişmesi olduğundan 1000 — 787,4 = 212,6 ml suyun katılması tam doğru değildir. Bununla birlikte, hacim değişmesinin çok küçük olması nedeniyle bu seyreltme işlemi çoğu kez hesaplanan miktarda suyun ayarlı çözeltinin ölçülmüş miktarına katılmasıyla yapılır.

ÇİZELGE - 10

Klorür asidinin sabit kaynama noktası bileşimi (Vogel, s. 233)

Hava basıncı (mm Hg)	Azeotrik HCl yüzdesi (Vakum ağırlığı)	Havada tartıldığında 36,47 g HCl içeren asidin ağırlığı (g)
780	20,175	180,828
770	20,197	180,407
760	20,221	180,195
750	20,245	179,979
740	20,269	179,766
730	20,293	179,555

Sabit kaynama noktalı klorür asidinin hazırlanması

400 ml saf derişik klorür asidi ile 250 - 400 ml damıtık su bir hidrometre ile kontrol edilerek özgül ağırlığı 1,10 olacak biçimde karıştırılır. Karışım bir litrelik Pyrex bir damıtma balonunda Liebig soğutucusu takılarak damıtılır. Damıtma cihazı kurulurken yeni lastik tıpalar kullanılmalı ve termometrenin cıva haznesi yan borunun tam hizasında bulunmalıdır. Balona 500 ml çözelti konulur. Damıtma hızı dakikada 3-4 ml olmalı ve 8-10 ml yi geçmemelidir. Destilat küçük bir Pyrex balonda toplanır ve 500 ml lik bir ölçü silindirine aktarılarak ölçülür. 375 ml geçtikten sonra termometre sabit kalınca 50 ml destilat Pyrex balona alınır. Bu ürün saf sabit kaynayan asittir. Damıtma sırasındaki ve sonundaki açık hava basınçları okunur ve bunların ortalaması alınarak (Çizelge - 10) yardımıyla asidin konsantrasyonu bulunur.

0,1 N klorür asidinin sabit kaynama noktalı asitten doğrudan hazırlanması

Cam kapaklı kuru ve temiz küçük bir erlende 1 litre 0,1 N asit çözeltisi için gerekli miktar tartılır. İşlemler sırasında erlen elle tutulmayıp, bir kâğıt yerit yardımıyla tutulmalıdır. Tartılacak asit bir pipet yardımıyla ve son ayarlama için de bir ucuna bir lastik boru parçası takılmış küçük bir cam kapiler yardımıyla erlene konularak tartım yapılır. Bu yolla ancak santigram mertebesinde tartım yapılabilir. Tartılan asit bir ölçü balonuna aktarılır, erlen bir çok kez yıkanarak yıkama suları ölçü balonuna katılır ve su ile bir litreye tamamlanarak iyice çalkalanır.

Genellikle tam 0,1 N çözelti yapmak yerine, hazırlanan çözeltinin kesin normalitesi kullanılan asidin ağırlığından hesaplanır. Böylece, eğer 360 mm de hazırlanmış 18,305 g asit tartılıp 1 litreye seyreltilirse, çözeltinin normalitesi 18,305/180,195 = 0,10158 N olur.

3.2. 0,1 N KLORÜR ASİDİNİN HAZIRLANMASI VE AYARLANMASI

Saf derişik klorür asidinden 9 ml bir büret yardımıyla ölçülerek 500 ml su içeren 1 litrelik bir ölçü balonuna veya ölçü silindirine aktarılır, litreye tamamlanır ve çalkayarak karıştırılır. Bu yaklaşık 0,1 N bir çözelti verir. Eğer 1 N asit çözeltisi hazırlamak istenilirse 90 ml derişik asit alınır. 0,01 N asit çözeltileri istenildiğinde 0,1 N asitten 100 ml alınarak litreye seyreltilir.*

Yaklaşık 0,1 N sülfat asidi çözeltisi benzer yoldan, 3 ml saf derişik sülfat asidi çözeltisi alınarak hazırlanır.

Klorür asidi çözeltisinin ayarlanması

Ayarlama için iki tane iyi yöntem vardır. Birincisi yaygın olarak kullanılır, fakat daha kısa zamana gerek gösteren ve eşit derecede duyarlı olan ikincisi daha uygundur.

Susuz sodyum karbonat ile ayarlama

Saf sodyum karbonat: Analitik saflıkta Na_2CO_3 yaklaşık %99,9 saflıktadır. Biraz nem içerdiğinden 260-270°C de 1/2 saat süreyle bir krozede ısıtılarak kurutulur.** Soğutma sırasında krüze ağzı hafif kapalı bir biçimde desikatör içinde tutulmalıdır. Soğutulduktan sonra temel karşılaştırma maddesi olarak çözeltilerin ayarlanmasında kullanılır. Başka bir yol olarak, analitik saflıkta sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$) 260 - 270°C de 60-90 dakika süreyle ısıtılarak sodyum karbonata dönüştürülür. Sıcaklık 270°C nin üzerine çıkmamalıdır. Bu durumda CO_2 kaybı başlar. Bu işlem için 5-10 g dolayında $NaHCO_3$ bir porselen,nikel veya daha iyisi platin krüzede ısıtılır. Isıtma işlemi, (1) bir kum banyosunda 260-270°C de tutarak bir saat süreyle ısıtılarak (termometre kuma sokulur); (2) bir hava banyosu

* Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan su tamdan 5-10 dakika süreyle kaynatılmalıdır. Havadaki normal CO_2 miktarı ile dengede olan miktar sadece $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ M CO_2 dir ve bu 0,1 N çözeltiler durumunda önemli değildir. Kaynatma işlemi normalden fazla olarak bulunması olasılığı olan CO_2 nin çıkartılması için yapılır. Gerçekte alınmış derişik HCl çözeltisi 12,8 M dır. Buna göre 1000.(0,1)/12,4) = 8,1 ml alınması gerekir. Fakat genellikle etiketi asidin konsantrasyonu biraz düşük olabilir ve bu nedenle 9 ml alınması uygundur.

** Alkolde susuzluk sağlanarak Na_2CO_3'un 150-160°C de 2 saat süreyle kurutulması yanlış ise de içinde $NaHCO_3$ bulunabilmesi olasılığına karşı 260-270°C de kurutulması daha uygundur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kullanarak veya (3) bir elektrik fırınında 265°C de sıtarak yapılabilir. Bütün durumlarda sıtma sırasında kütlenin aralıklı olarak karıştırılması gereklidir. Daha sonra bir desikatörde soğutulur ve soğuyunca cam kapaklı bir kaba aktarılır.

Susuz sodyum karbonatın nem çekici olması ve monohidrat oluşturma eğilimi nedeniyle bütün tartımlar olanak oranında hızlı olarak yapılmalıdır.

İşlemin yapılışı: 0,2 g dolayında saf Na_2CO_3 tartılarak 250 ml lik bir süzgeçte 30-35 ml suda çözülür ve 2 damla metil oranj indikatörlüğünde (veya metil oranj-indigo karması) ayarlanarak asit çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sırasında çok açık sarı veya kırmızı indikatörün renkleri oluşunca dek sürdürülür. Bu anda ısıtmın iç duvarları bir pisetle yardımıyla damlak su ile yıkanıp titrasyon damla damla ve dikkatle sürdürülür. Metil oranj durumunda renk açık pembe veya turuncu ve karışım indikatör durumunda gri olunca (karışık indikatörün asitte durumunda renk mağenta olur) son noktasına varılır.* Aynı işlem 2-3 kez tekrarlanır.** Titrasyonlar arasındaki fark 0,1 ml den çok olmamalıdır. Bulunan değerler yardımıyla HCl çözeltisinin ortalama normalitesi hesaplanır. Sodyum karbonatın eşdeğer ağırlığı olarak 52,997 veya 53,00 alınır.***

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O \qquad (3.1)$$

Metil oranj-indigo karmın karışım indikatörü: İndikatör karışımı 1 g metil oranj ile 2,5 g sulfolenmiş indigo karmın'ın 1 litre damıtık suda çözeltilmesi ve çözeltinin süzülmesiyle hazırlanır. Bazik alandan asidik alana geçişte renk değişimi yeşilden pH = 4 dolayında gri üzerinden mağentaya dır.

Boraks'a karşı ayarlama

Klorür asidi çözeltilerinin ayarlanmasında sodyum tetraborat dekahidrat'ın (boraks, $Na_2B_4O_7.10\,H_2O$) çeşitli üstünlükleri vardır: (1) eşdeğer ağırlığı büyüktür (sodyum karbonatınkinin 53,00 olmasına karşılık 190,72); (2) yeniden kristallendirme yoluyla kolaylıkla saflaştırılabilir; (3) sabit tartıma kadar ısıtılması gerekmez; (4) pratik olarak nem çekici değildir ve (5) çok zayıf bir asit olan borik asitten indikatörün etkilenmemesi nedeniyle metil kırmızısı ile oda sıcaklığında keskin bir dönüm noktası elde edilebilir.

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 \qquad (3.2)$$

Saf boraks: Analitik saflıktaki boraks sudan yeniden kristallendirilir. Kristallendirmede 15 g boraks için 50 ml su gereklidir. Kristallenmenin 55°C nin üzerinde olmamasına dikkat edilmelidir, çünkü bu sıcaklığın üzerinde pentahidrat oluşumu olasılığı vardır. (Dekahidrat ⟷ Pentahidrat geçiş sıcaklığı 61°C dir). Kristaller emilerek süzülür, iki kez su ile, ardından iki kez % 95 lik alkol ile ve iki kez eter ile yıkanır. 10 g boraks kristali için 5 ml lik su, alkol ve eter porsiyonları yeterlidir. Her yıkama işleminden sonra yıkama sıvısı emilerek alınmalıdır. Yıkama işleminden sonra boraks bir saat camı üzerine ince bir biçimde yayılarak oda sıcaklığında 12 - 18 saat bırakılır ve ardından iyi kapanan bir kapta 3 - 4 hafta değişmeden saklanabilir.

İşlemin yapılışı: Darasılı olarak tartılmış 0,8 - 0,5 g dolayında saf boraks 250 ml lik bir erlende 50 ml suda çözülür ve bir kaç damla metil kırmızısı katılıp renk pembe olmaya kadar klorür asidi çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon iki kez daha tekrarlanır. Hesaplanan normaliteler arasında % 0,3 - 0,2 den fazla fark olmamalıdır.*

3.3. STANDART BAZ ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Kuvvetli bazlar olan ve suda kolaylıkla çözünen sodyum, potasyum ve baryum hidroksitler standart baz çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılır. Amonyak, zayıf bir baz olması ve bu nedenle zayıf asitlerin titrasyonunda güçlükler çıkarması ve ayrıca konsantrasyonunun 0,5 N dolayına ulaşması durumunda amonyak kaybetme eğilimında olması nedeniyle uygun değildir. Sodyum hidroksit yaygın olarak kullanılır. Yukarıda belirtilen metal hidroksitler saf olarak elde edilemediklerinden doğrudan tartma yoluyla çözelti hazırlanamaz. Özellikle sodyum ve potasyum hidroksitler aşırı derecede nem çekicidirler, belirli miktarda alkali karbonat ve su içerirler. Bazı indikatörlerle karbonat varlığında kesin sonuçlar elde edilemez. Böyle durumlarda karbonatsız baz çözeltilerinin hazırlanması gereklidir. Bir çok amaçlar için analitik saflıkta NaOH (% 1 - 2 sodyum karbonat içerir) veya metalik sodyumdan hazırlanmış olarak satılan sodyum hidroksit (karbonat içeriği % 1 den azdır) yeterli derecede saftır.

Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltilerinin hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılır:**

1. Analitikçe saf sodyum hidroksit çubukları hızla su ile çalkalanır. Bu yolla yüzeydeki karbonatı alınmış yani yıkanmış çubuklar ile çözelti hazırlanır.

---

* Metil oranj kullanıldığında daha duyarlı sonuçlar elde edebilmek için aynı konsantrasyonda NaCl içeren ve CO_2'de doyurulmuş (CO_2 tamponu) çözeltilerde metil oranjın rengi NaCl konsantrasyonuna duyarlıdır) ve titre edilen çözelti ile aynı miktarda indikatör içeren bir karşılaştırma çözeltisinin kullanılması uygundur.

Bromkrezol yeşili - dimetil sarısı karışım indikatörünün çeşitli üstünlükleri vardır. Bu indikatör, 4 kısım bromkrezol yeşilinin alkoldeki % 0,2 lik çözeltisi ile 1 kısım dimetil sarısının alkoldeki % 0,2 lik çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlanır. 100 ml çözelti için 0 damla katılması yeterlidir. Renk pH = 4,0 — 4,1 de mavimsi yeşilimsi sarıya dönüşür ve pH = 3,9 da sarı olur.

** Her bir işlem için ayrı bir sodyum karbonat tartımı alınması yerine 0,9 - 1,2 g arasında kuru Na_2CO_3 tartımı 250 ml ye çözülüp buradan alınan 50 şer ml lik üç örnek yukarıda anlatıldığı biçimde titre edilebilir. Bununla birlikte, tartım hatalarını en aza indirebilmek için her titrasyonda ayrı bir tartım alınması daha uygundur. Her iki durumda da örneklerin titrasyonu için 25-45 ml 0,1 N HCl çözeltisi yeterlidir.

*** Karbon dioksidin son noktasında kaynatılarak çıkartılması koşuluyla indikatör olarak metil kırmızısı da kullanılabilir. Bu indikatör, karbonatlar kapsayan titrasyonlarda sıfığa gibi yakın CO_2 konsantrasyonlarında kırmızı renk verir. Çünkü, 3 damla % 0,1 lik metil kırmızısı katılarak indikatörün rengi dönüncüye kadar HCl çözeltisi ile titre edilir. Çözelti CO_2 in çıkması için 2 dakika süreyle dikkatle kaynatılır. Kaynatma sırasında ağzına küçük bir huni konulması uygundur. Kaynatma sonucu indikatörün rengi geriye döner. Sıcak çözelti musluk altında 30°C son altına soğutulur ve titrasyon sürdürülür. İşlem kaynatma ile renk değişimi olmayıncaya kadar sürdürülür. Genellikle iki kez yapılması yeterlidir. Kaynatma sırasında çözeltinin uçucuma yoluyla kaybolmamasına dikkat edilmelidir. Renk değişimi metil oranj'a göre daha iyi saptanabilir.

---

* Aynı işlem, 4,7 - 4,8 g boraksın 250 ml ye çözülmesi ve buradan alınan 25 ml lik örneklerin titre edilmesi yoluyla da yapılabilir.

** Karbonat hatası ile ilgili kısım (s. 30 - 32) bakınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. % 50 lik sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanarak beklenir. Çözünmeyen durumu geçen karbonat dibe otarır. Üstteki sıvıdan çözelti bir sifon yardımıyla alınır ve uygun oranda seyreltilir. Potasyum karbonat derişik alkalilerde fazla çözündüğünden bu yöntem potasyum hidroksit için uygulanamaz.

3. Karbonatın giderilmesi için derişik baryum klorür veya baryum hidroksitin hafif aşırısı katılır, iyice çalkalanır ve çökelitinin dibe otarması beklenir. 100 g sodyum hidroksit için 10 g $Ba(OH)_2.8H_2O$ veya 8 g $BaCl_2.2H_2O$ gereklidir.

4. Deyimiş saf sodyum klorür çözeltisinin cıva katot ve grafit anot ile elektrolizi en iyi yöntemdir ve bütünüyle karbonatsız ürün verir.

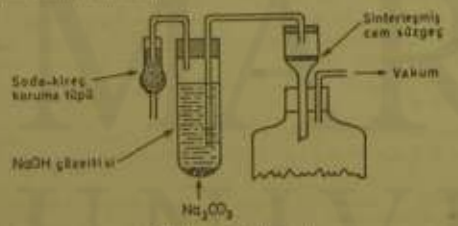
5. İyon değiştirme yöntemi ile anyon değiştiriciler kullanılarak sodyum ve potasyum hidroksitlerden karbonat alınabilir.

Hazırlanan baz çözeltileri standart klorür asidi çözeltisine, potasyum hidrojen iyodat veya sulfamik aside karşı ayarlanır. Eğer baz çözeltisi zayıf asitlerin titrasyonunda kullanılacaksa organik asitlere veya dibazik organik asitlerin tuzlarına karşı (benzoik asit veya potasyum hidrojen ftalat) ayarlanmalıdır. Bunlar % 99,9 saflıkta piyasada bulunabilir. Potasyum hidrojen ftalat suda daha çok çözünmesi ve eşdeğer ağırlığının daha yüksek olması nedeniyle tercih edilir.

Yöntem - A: 4,2 g sezilik saflıkta sodyum hidroksit hafif bir sıcaklıkta bir behere tartılarak kaynamış damıtık su ile hacmi yaklaşık 100 ml ye çözülür, çalkalayarak karıştırılır ve iyice kapatılan (lastik tıpalı) kimyasal cam şişeye konularak saklanır.

Yöntem - B: (Karbonatsız sodyum hidroksit). Yaklaşık 5 g kireç, çubuk veya pul biçiminde sodyum hidroksit bir saat süre üzerinde tartılarak 300 ml lik bir Pyrex behere aktarılır ve yaklaşık 300 ml suda çözülür. Çözelti üstüne ve 2 - 2,5 g kristalize baryum hidroksit veya baryum klorürün 20-25 ml sudaki çözeltisi katılır. Baryum karbonatın dibe inmesini için beklenir, üstteki sıvıdan çözelti bir filtrelik bir şişe veya balona aktarılır, karbon dioksitin damıtık su ile bir hortum seyreltilir ve iyice çalkalanır. Çözelti gene beklenilir ve daha sonra bir süre yardımıyla temiz bir şişeye alınarak lastik bir tıpa ile kapatılır.

Yöntem - C: (Karbonatsız sodyum hidroksit). 50 g sodyum hidroksit bir Pyrex veya Jena camından yapılmış bahonda 30 ml damıtık suda çözülür, aynı camdan yapılmış 75 ml lik bir deneme tüpüne aktarılır. Tüp kılçı yaprak ile sardırılış bir tıpa ile kapatılır ve üstteki çözelti sıvılaşmasına kadar beklenir. 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi hazırlamak için bu derişik çözeltiden 6,5 ml bir dereceli şişeyle alınır ve üzerine kaynatılmış damıtık su ile bir litre hacmında hazır yapılabilir.



Şekil 18 : Susuz düşeneği

Ayrıca, çözelti tüpten (Şekil - 18) de gösterilen düşenek yardımıyla hazır bir biçimde süzülerek alınabilir.

3.4. BAZ ÇÖZELTİLERİNİN AYARLANMASI

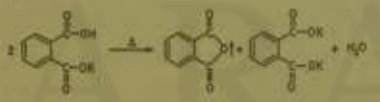
Karbonat içeren baz çözeltileri (Yöntem - A uyarınca hazırlanmış) metil oranj, metil oranj-indigo karmın veya bromfenol mavisi indikatörleri kullanılarak ayarlı klorür asidi çözeltilerine karşı ayarlanabilir. Fenolftalein ve benzer geçiş aralığına sahip indikatörler adı sıcaklıkta karbon dioksidin etkisi nedeniyle kullanılamazlar. Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltilerinin (Yöntem - B ve C uyarınca hazırlanmış) ayarlanmasında fenolftalein veya timol mavisi kullanılabilir ve ayarlama işlemi ayarlı klorür asidi, potasyum hidrojen iyodat, potasyum hidrojen ftalat, benzoik asit veya üzeki organik asitlere karşı yapılabilir.

Ayarlı klorür asidi çözeltisi ile ayarlama. 25 ml sodyum hidroksit çözeltisi bir pipet yardımıyla 250 ml lik bir erlene alınır ve su ile hacmi seyreltilip 1 - 2 damla metil oranj veya 3 - 4 damla metil oranj - indigo karmın indikatörü katılarak ayarlı klorür asidi çözeltisi ile titre edilir.

Ayarlama işlemi bunun karşıt yoldan da yapılabilir. Bu durumda, ayarlı klorür asidi çözeltisinin ölçülmüş miktarı (25 - 40 ml) 250 ml lik bir erlene alınır, 2 damla fenolftalein katılarak pembe renk 15 saniye kalıcı olıncaya kadar sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

Her iki durumda da titrasyon üç kez tekrarlanır. Tekrarlanan titrasyonlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır. Baz çözeltisinin normalitesi $V_a N_a = V_s N_s$ formülünden hesaplanır.

Potasyum hidrojen ftalat ile ayarlama. Analitik saflıkta potasyum hidrojen ftalat (KHP) en az %99,9 saflıktadır. Nem çekici olmamakla birlikte 2 saat süreyle 100 - 110°C de kurutulur ve kapalı bir kaba konularak desikatör içinde soğutulur. Kurutma sırasında 125°C nin üzerine çıkıldığında ftalik asitte dönüşmesi ve süblimleşmesi sonucu geriye safsızlık olarak dipotasyum ftalatın kalması hatalara neden olur.



(3.3)

Eşdeğer ağırlığının yüksek olması (204,22) üstünlük sağlar. KHP, sodyum hidroksit çözeltilerinin ayarlanması için en iyi birincil standart maddedir. Son noktası keskindir ve fenolftalein ile doyurucu sonuçlar elde edilir.

İşlemin yapılışı: Kurutulmuş KHP den üç tane 0,6- 0,7 g ölçüsünde tartım alınarak 250 ml lik cam kapaklı Pyrex erlenlerde 75 ml kaynamış su ile kapaklar kapatılıp çözünme dek çalkalanır. Çözeltiler 2 damla fenolftalein (veya timol mavisi) indikatörlüğünde açık pembe

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

renk 15 saniye kalıcı olmasına kadar sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Sonuçlar arasında 0,1 ml den fazla fark olmamalıdır.*

$$HK(C_8H_4O_4) + NaOH \rightarrow NaK(C_8H_4O_4) + H_2O \qquad (3.4)$$

KHP için eşdeğer ağırlığı = 204,22

Benzoik asit ile ayarlama. Analitik saflıkta benzoik asit en az % 99,9 saflıktadır. Yüksek duyarlık için kullanılmadan önce bir platin kroze de dikkatle eritilip ardından bir agat havanda toz edilerek kurutulabilir. Benzoik asidin suda az çözünmesi güçlüklere neden olur. Bunun için % 95 lik alkolde çözülmelidir. Benzoik asitten alınan 0,4 g dolayında tartım 250 ml lik bir erlende 10 - 20 ml alkolde çalkalayarak çözülür ve fenolftalein indikatörlüğünde sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Aynı hacimde alkol ve indikatör ile tanık deneme yapılmalıdır.

Benzoik asit: C_6H_5COOH ; Eşdeğer ağırlığı = 122,12

Baryum hidroksit çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Baryum hidroksit çözeltileri özellikle organik asitlerin titrasyonu için yaygın olarak kullanılır. Baryum karbonatın çözünmez olması nedeniyle baryum hidroksit çözeltileri saydam ve karbonatsız kuvvetli baz çözeltileridir. $Ba(OH)_2.8H_2O$ nun eşdeğer ağırlığı 157,75 dir fakat hidrat suyunun belirsizliği ve karbonat bulunması olasılığı nedeniyle doğrudan tartım yoluyla standart çözelti hazırlanamaz. Yaklaşık 0,1 N çözelti hazırlamak için 18 g analitikçe saf kristalize baryum hidroksit (veya 20 g ticari madde) büyük bir balonda yaklaşık bir litre suda çözülür. Balonun ağzı kapatılır ve bütün kristaller çözününceye kadar çalkalanır. Çözelti 2 gün veya baryum karbonatın bütünü dibe oturuncaya kadar bekletilir. Üstteki saydam çözelti aktarma yoluyla veya bir sifon yardımıyla saklama şişesine aktarılır. Çözelti fenolftalein veya timol mavisi indikatörlüğünde ayarlı 0,1 N klorür asidi çözeltisi veya potasyum hidrojen ftalata karşı ayarlanır.

ÇİZELGE - 11

Bazların ayarlanmasında kullanılan birincil standart maddeler

Birincil standart madde	Formül	Eşdeğer ağırlığı
Süksinik asit	$(CH_2COOH)_2$	59,045
Oksalik asit dihidrat	$(COOH)_2.2H_2O$	63,034
Potasyum hidrojen tartarat	$KHC_4H_4O_6$	188,18
Potasyum tetraoksalat	$KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$	84,732
Fumik asit	$(C_4H_2O_4COOH$	112,08
Adipik asit	$(CH_2CH_2COOH)_2$	73,07
Potasyum hidrojen iyodat	$KH(IO_3)_2$	389,93
Sulfamik asit	NH_2SO_2OH	97,09

* Ayarlama işlemi 5,1 g KHP nın bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülmesi (yaklaşık 0,1 N çözelti) ve buradan alınan 25 ml lik örneklerin sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmesi yoluyla da yapılabilir.

ÖRNEK: 40,40 ml HCl çözeltisi 1,222 g saf KOH tarafından nötralleştirildiğine göre HCl çözeltisinin normalitesini bulunuz.

Çözüm: S = 40,40 ml, T = 1,222, E = 56,11 olduğuna göre, T = E.S.N/1000 formülünden,

$$N = 1000.T/E.S = 1000.1,222/56,11.40,40 = 0,493 \text{ eg/l}$$

bulunur.

ÖRNEK: 18,00 ml 0,15 N HCl çözeltisi 25,00 ml NaOH çözeltisi tarafından nötralleştirildiğine göre NaOH çözeltisinin normalitesini bulunuz.

Çözüm: Verilen değerleri $V_a.N_a = V_b.N_b$ formülünde yerine koyarsak,

$$N_b = V_a.N_a/V_b = 18,00.0,15/25,00 = 0,1080 \text{ eg/l}$$

olarak bulunur.

3.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

3.1. 25 ml 16 M HNO_3 çözeltisinden 0,8 M HNO_3 çözeltisi hazırlamak için kaç ml ye seyreltilmelidir?

(Cevap: 500 ml)

3.2. 75 ml 0,12 N KOH çözeltisini nötralleştirmek için kaç ml 0,20 N H_2SO_4 çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 45 ml)

3.3. 85,1 ml 0,15 N asit çözeltisi 17,0 ml baz çözeltisi tarafından nötralleştirildiğine göre baz çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,751 N)

3.4. 50 ml 0,2 M H_2SO_4 çözeltisini nötralleştirmek için kaç ml 0,1 N NaOH çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 200 ml)

3.5. 2,0 litre 0,10 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak için kaç ml derişik H_2SO_4 gereklidir?

3.6. 50 ml 0,2 N H_2SO_4 çözeltisini nötralleşirmek için kaç ml 0,1 N NaOH çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 100 ml)

3.7. Yoğunluğu 1,84 olan % 95,0 lik H_2SO_4 çözeltisinin normalitesi nedir? Bu çözeltinin her bir ml sinde kaç miliçeşdeğer gram H_2SO_4 vardır?

(Cevap: 35,6 N; 17,82 meg/ml)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3.8. Yoğunluğu 1,120 olan % 23,81 lik HCl çözeltisinin mililitresinde kaç gram ve kaç milieşdeğer gram HCl vardır?

(Cevap: 0,2667 g HCl/ml; 7,312 meq/ml)

3.9. 25 ml H_2SO_4 çözeltisi 20 ml 0,20 N NaOH çözeltisi tarafından nötralleştiriliyor. a) H_2SO_4 çözeltisinin normalitesini; b) H_2SO_4 çözeltisinin molaritesini; c) 25 ml çözeltinin kaç gram H_2SO_4 içerdiğini bulunuz.

(Cevap: a) 0,16 eg/l ; b) 0,08 mol/l ; c) 0,39 g)

3.10. 3,15 g $Ba(OH)_2.8H_2O$, 50,00 ml H_2SO_4 çözeltisi tarafından nötralleştirildiğine göre asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,40 N)

3.11. 25,00 ml NaOH çözeltisi üzerine bir beherde (beherin boş ağırlığı = 25,7342 g) saf derişik HCl çözeltisinin aşırısı katılıyor. Daha sonra beherin içindeki çözelti buharlaştırılıyor ve kurutuluyor. Beher ve NaCl kalıntısı 25,9876 g geldiğine göre NaOH çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1734 N)

3.12. 1,06 g Na_2CO_3 ın aşağıdaki denklem uyarınca reaksiyon verebilmesi için kaç ml 0,50 N HCl çözeltisi gereklidir?

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

(Cevap: 40,00 ml)

3.13. Bir HCl çözeltisinin ayarlanmasında 47,26 ml asit 1,216 g saf sodyum karbonata eşdeğer bulunmuştur. (Metil oranj indikatörlüğünde). Asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,4855 N)

3.14. 2,0000 g sodyum karbonat çözülerek 250,3 ml ye seyreltiliyor. Buradan alınan 50,00 ml lik örnek bir HCl çözeltisinin ayarlanmasında kullanılıyor. Titrasyon için 26,20 ml harcandığına göre HCl çözeltisinin normalitesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,2880 N)

3.15. 0,4325 g benzoik asidin titrasyonu için 45,83 ml NaOH çözeltisi harcandığına göre NaOH çözeltisinin normalitesini bulunuz.

3.16. 46,32 g saf KOH ve 27,64 g saf NaOH suda çözülüp litreye tamamlanıyor. Bu çözeltinin 50,00 ml sini nötralleştirmek için kaç ml 1,022 N HCl ve kaç ml 1,022 N H_2SO_4 çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 74,19 ml HCl; 74,19 ml H_2SO_4)

3.17. 44,97 ml HCl çözeltisi 43,76 ml NaOH çözeltisine eşdeğer olduğuna ve NaOH çözeltisinin 49,14 ml sinin 0,2162 g KHC_8O_4 ($H_4C_8O_4.2H_2O$ tarafından nötralleştirildiğine göre bir litre HCl çözeltisine bunun 0,0500 N olması için ne kadar su katılmalıdır?

(Cevap: 10 ml)

3.18. 25,3 ml 0,1065 N HCl çözeltisi 92,2 ml 0,2715 M H_2SO_4 çözeltisi ile karıştırılıp 50,0 ml 1,0000 N KOH çözeltisi katılıyor. Çözeltinin asitlik mi yoksa bazlık mı olduğunu saptayınız ve bu çözeltiyi nötralleştirmek için gerekli 0,1000 N asit veya baz hacmini bulunuz.

(Cevap: Çözelti asitlik; 27,5 ml baz çözeltisi gerekli)

3.19. Bir ml si 0,4876 N HCl çözeltisinin 1,117 ml sine eşdeğer olan 100 ml NaOH çözeltisine 0,5000 N olması için ne kadar su katılmalıdır?

(Cevap: 8,8 ml)

3.20. Bir NaOH çözeltisinin 1,431 g potasyum hidrojen ftalata karşı ayarlanmasında 15,50 ml baz kullanılmış ve geri titrasyonda 5,12 ml asit (1,000 ml = 0,1031 g Na_2O) çözeltisi harcanmıştır. Sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,2310 N)

3.21. Bir organik asidin 0,5192 gramını nötralleştirmek için 44,60 ml NaOH çözeltisi (1,000 ml = 1,180 ml HCl = 0,01001 g $CaCO_3$) harcandığına göre organik asidin eşdeğer ağırlığını bulunuz.

(Cevap: 59,00)

3.22. Bir HCl çözeltisinin ayarlanmasında 0,6290 g birincil standart HgO'in titrasyonu için 36,92 ml asid harcandığına göre HCl çözeltisinin normalitesini bulunuz.

3.23. Bir HCl çözeltisinin ayarlanmasında 0,4080 g birincil standart KIO_3'ün titrasyonu için 49,23 ml asid harcandığına göre HCl çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,2278 N)

3.24. Bir H_2SO_4 çözeltisi 0,5172 N ve bunun 39,65 ml si 21,74 ml standart baza eşdeğerdir. Bazın normalitesini ve 1,000 ml bazı nötralleştirmek için kaç gram sulfamik asit gerektiğini bulunuz. (Sulfamik asit: HSO_3NH_2)

(Cevap: 0,9433 N ; 0,09159 g)

3.25. Bir KOH çözeltisinin ayarlanmasında 2,52 g oksalik asidin ($H_2C_2O_4.2H_2O$) nötralleştirilmesi için 50,00 ml baz çözeltisi harcandığına göre KOH çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,80 N)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3.26. 30,00 g $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$ suda çözülüp 1000 ml ye tamamlanıyor ve buradan alınan 40,00 ml örnek 20,00 ml KOH çözeltisi ile nötrleştiğine göre baz çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,7081 N)

3.27. 750 mm basınçta damıtma ile hazırlanan azeotropik HCl çözeltisi ağırlık olarak % 20,245 HCl içerir. 2,000 litre 0,1000 N HCl çözeltisi hazırlamak için bu azeotropik asitten ne kadar alınmalıdır?

(Cevap: 36,02 g)

3.28. 0,100 M tris(hidroksimetil)aminometan'ın 0,100 HCl çözeltisi ile titrasyonunun eşdeğer nokta pH'ını hesaplayınız ve neden dolayı Na_2CO_3'a oranla daha keskin bir son noktası elde edildiğini açıklayınız.

(Cevap: pH = 4,70 ; tris monoasiteğer bir bazdır)

3.29. 5 litre 0,1 N çözelti hazırlamak için yoğunluğu 1,4 g/ml olan HNO_3 den ne kadar alınmalıdır?

(Cevap: 34 ml)

3.30. 0,5080 g Na_2CO_3 ın 200 ml ye çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin 50,00 ml sini metil oranj indikatörlüğünde titre etmek için 24,00 ml H_2SO_4 çözeltisi harcandığına göre asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,09826 N)

3.31. Bir KOH çözeltisinin ayarlanmasında 0,1495 g $H_2C_4H_4O_4$ ün titrasyonu için 25,20 ml harcandığına göre baz çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1005 N)

3.32. 9,7770 g derişik HNO_3 bir litreye çözülüyor ve buradan alınan 25,45 ml örneğin titrasyonu için 25,00 ml 0,1040 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Derişik asidin içinde yüzde kaç oranında HNO_3 vardır?

(Cevap: % 65,85)

3.33. Etiketi kaybolmuş bir birincil standart madde şişesinde aşağıdaki saf maddelerden herhangi birinin bulunduğu bilinmiyor: benzoik asid, sulfamik asid, KHP veya $H_2C_2O_4.2H_2O$. Şişe içeriğinin saptanması için buradan alınan 1,00 g örneğin titrasyonunda 48,90 ml 0,1000 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Şişe içeriğinin ne olduğunu bulunuz. Kalitatif olarak sonuç veren kısa ve çabuk bir yol öneriniz.

(Cevap: KHP)

BÖLÜM – 4

ASİDİMETRİ VE ALKALİMETRİ

4.1. ASİDİMETRİ VE ALKALİMETRİ

Asidimetri: Bir çözeltinin baz içeriğinin standart asit çözeltisi ile titre edilerek saptanması işlemine *asidimetri* adı verilir. Asidimetride aşağıdaki durumlarla karşılaşılır:

1) Tek bir serbest baz içeren bir çözelti (örneğin, KOH veya $Ba(OH)_2$ gibi),

2) Farklı bazların bir karışımı (örneğin, NaOH ile KOH karışımı),

3) Bir baz ile bir nötral maddenin karışımı (örneğin, $Ba(OH)_2$ ile $BaCl_2$),

4) Bir zayıf asit ile bir kuvvetli bazın oluşturduğu tuzun çözeltisi (örneğin, Na_2CO_3 çözeltisi hidroliz nedeniyle baziktir).

Alkalimetri: Bir çözeltinin asit içeriğinin ölçülmesi ve saptanması işlemine *alkalimetri* adı verilir. Bunun için çözelti bir standart baz çözeltisi ile titre edilir. Alkalimetride aşağıdaki durumlarla karşılaşılır:

1) Tek bir serbest asit içeren bir çözelti (örneğin, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, veya $(COOH)_2$ gibi),

2) Farklı asitlerin bir karışımı,

3) Bir asit ile bir nötral maddenin karışımı (örneğin, HCl ile NaCl karışımı),

4) Zayıf bir baz ile kuvvetli bir asidin oluşturduğu tuzun çözeltisi (örneğin, amonyum klorür çözeltisi hidroliz nedeniyle asidiktir).

4.2. ASİDİMETRİK VE ALKALİMETRİK TAYİNLER

Asetik asit tayini

Bazlı sirkenin analizi: Kuru ve kapaklı 50 ml lik bir kap tartılır, içine yaklaşık 2 g bazlı sirke konulur ve yeniden tartılır. Tartılan örnek üzerine 20 ml su katılır ve çözelti 250 ml lik bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ölçü balonuna aktarılır. Tartım kabı bir çok kez su ile yıkanarak yıkama suları ölçü balonuna katılır. Daha sonra ölçü balonu çizgiye kadar damıtık su veya daha iyisi önceden kaynatılmış su ile tamamlanır. İyice karıştırarak soğumak için çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik örnekler 250 ml lik bir erlene aktarılıp üzerine 1-2 damla fenolftalein (veya timol sülfon) katılarak çözeltinin rengi pembeye dönünceye kadar 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır. Üç titrasyonda harcanan baz miktarlarının ortalaması alınarak bu ortalama değer yardımıyla örnekteki asetik asit miktarı veya yüzdesi hesaplanır.

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad (4.1)$$

1 ml 0,1 N NaOH = 0,006005 g CH_3COOH

Sirkede asetik asit tayini: Sirke genellikle % 4-5 oranında asetik asit içerir. Yaklaşık 25 g sirke yukarıda belirtildiği gibi tartılır ve bir ölçü balonunda 100 ml ye tamamlanır. Bir pipetle buradan alınan 25 ml lik örnek eşit hacimde su ile seyreltilir, bir kaç damla fenolftalein katılıp standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Sirkenin seyreltilme oranı önemsiz değil tespit miktarlarının çok düşmesi ile görüşme yapılmaması kadar ayrıca. Sirkenin asetik asit içeriği hesaplanır ve "g asetik asit/100 g sirke" cinsinden gösterilir.

Sülfat asidi tayini

Derişik sülfat asidinin analizi: Cam kapaklı küçük bir tartım kabı dış yüzü silindir şeklinde ve 2 ml lik pipet ve büro bir pipetten veya bir ölçü silindirinden 0,7 - 0,8 ml derişik asit katılıp kapak derhal kapatılır ve dışarılı olarak yeniden tartılır. 250 ml lik bir ölçü balonuna yaklaşık 200 ml su konulur ve balonun ağzına kısa boyunlu bir huni yerleştirilir. Tartılmış olan asit hunisi alınarak ve tartım kabının içi ve dışı bir pisetten püskürtülen su ile iyice yıkanır. Huni de iyice yıkanarak alınır. Ölçü balonu içerisinin biraz altına kadar doldurulur, çözelenin oda sıcaklığına alınması için 1-2 saat bekletilir, sonra çizgiye kadar tamamlanır ve çalkalanarak iyice karıştırılır. Buradan alınan 25 ml lik örnekler metil oranj veya metil oranj-indigo karmışı indikatörlüğünde standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Sonuçlar yardımıyla ilk örnekteki H_2SO_4 yüzdesi hesaplanır.

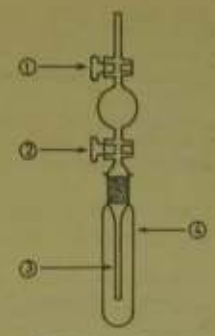
1 ml 0,1 N NaOH = 0,004904 g H_2SO_4

Dumanlı sülfat asidinin (oleum) analizi: Dumanlı sülfat asidi veya özcü adıyla oleum, kükürt trioksit ile sülfat asidinin bir karışımı olarak düşünülebilir. Karışım pirosülfat asidi ($H_2S_2O_7$) içerebilir ve SO_3 oranı yüksek olduğunda katı durumdadır. Dumanlı sülfat asidi aşırı derecede nem çekici olduğundan tartım sırasında atmosfere maruz kalmasından kesinlikle kaçınmalıdır.

Özellikle bu tayin için *Lunge – Rey pipeti* uygundur. (Şekil - 19). Pipetin alt bölümü yere konulmuş bir deneme tüpü ile korunmalıdır. Kuru pipet tartılır. (Tartım sırasında ince bir gümüş tel ile sıvanıye asılabilir). Musluk (2) kapanır, musluk (1) açılır, bir emme uygulanarak (su trompu v. b.) hafif bir vakum oluşturulur ve musluk (1) kapatılır. Pipetin kuru ucu dumanlı sülfat asidi içine batırılır (katı durumdaki oleum önceden dikkatle ısıtılarak eritilmelidir) ve alt musluk dikkatle açılır. Asid pipetin alındaki geniş bölümü doldurur doldurmaz musluk (2) kapatılır. Deneme tüpü (4) alınır ve yeniden tartılır. Ağırlıktaki artış alınan asitten gelir ve bu 1 g dolayında olmalıdır. Bir behere yaklaşık 100 ml damıtık su konulur ve pipetin alt ucu dikkatle suya batırılır, önce musluk (1) ve sonra musluk (2) açılarak asidin behere akması sağlanır. Pipet damıtık su ile iyice yıkanır. Beherin içeriği 250 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır, 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Daha önce sülfat asidi tayininde anlatıldığı gibi tayin edilir ve oleum örneğindeki SO_3 yüzdesi hesaplanır.

Borik asit ve boraks tayini

Borik asit zayıf bir monobazik asit ($K_a = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$; $pK_a = 9{,}24$) olarak davranır ve bu nedenle standart 0,1 N baz çözeltisi ile doğrudan ve duyarlı olarak titre edilemez. Bununla birlikte, mannitol, glukoz, invert şeker veya gliserin gibi belirli organik polihidroksi bileşiklerinin katılması borik asidin daha kuvvetli bir asit gibi davranmasını sağlar ve fenolftalein son noktasına kadar titre edilebilir. (Bak: sayfa - 40).



Şekil 19: Lunge - Rey pipeti

Polihidroksi bileşiklerinin etkisi, hidrazir borat iyonu ile 1,2 veya 1,3 - dioller arasında 1:1 veya 1:2 mol oranında komplekslerin oluşumu temeline göre açıklanabilir. Mannitol'ün (M) borik asidin (HA) dissosiyasyonu üzerine etkisi,

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad (4.2)$$

$$M + A^- \rightleftarrows MA^- \qquad (4.3)$$

$$M + MA^- \rightleftarrows M_2A^- \qquad (4.4)$$

biçiminde gösterilebilir. Toplam denge ise,

$$HA + 2M + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + M_2A^- \qquad (4.5)$$

dır. Denge sabiti $1.10^{-4} - 2.10^{-4}$ dolayındadır. Gliserin yaygın olarak kullanılır, fakat ticari gliserin çoğu kez asidik olduğundan seyreltilmiş gliserini fenolftalein indikatörlüğünde standart sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirmek gerekldir. Mannitol daha etkindir, katı olmasının üstünlüğü vardır, titre edilen çözeltinin hacmını arttırmaz ve 10 ml çözelti için 0,5 — 0,7 g mannitol yeterlidir.

H [Borik asit kompleksi] + NaOH → Na[Borik asit kompleksi] + H_2O (4.6)

1 ml 0,1 N NaOH = 0,006184 g H_3BO_3

Yöntem borik asit ve boratlara uygulanabilir. Teknik borik asit amonyum tuzları içerebilir. En uygun yol olarak 1 g borik asit sıcak suda çözülür, sodyum karbonatın hafif aşırısı katılır, amonyağın çıkması için çözelti kaynatılarak yarı hacmına kadar buharlaştırılır, oluşabilecek herhangi bir çökelti süzülür ve süzüntü fenolftalein indikatörlüğünde standart 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.

Ticari boraks metil oranj veya metil oranj-indigo karmışı karışım indikatörü kullanılarak standart asit çözeltisi ile titre edilir. Piroborat anyonunun klorür asidi ile titrasyonu bir yerdeğiştirme titrasyonudur.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightleftarrows 2NaCl + 4H_3BO_3 \qquad (4.7)$$

veya $B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3$ (4.8)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Borik asit zayıf bir monobazik asit olarak davranır. Örneğin, 0,2 N boraks çözeltisinin 0,2 N HCl çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer noktasında oluşan 0,1 N borik asitte bağlı olarak pH = 5,1 dir. Klorür asidi fazlasının katılması pH da keskin bir artışa neden olur. Kullanılan indikatörler KCN titrasyonundakilere benzer. (Bak: sayfa - 39).

Boraksın klorür asidi ile titrasyonunda oluşan borik asit daha sonra mannit varlığında ve fenolftalein indikatörlüğünde standart baz çözeltisi ile titre edilebilir. Ortamda karbonat asidi bulunmamalıdır, karşıt durumda yüksek sonuçlara neden olur.

1 ml 0,1 N HCl = 0,010065 g $Na_2B_4O_7$

1 ml 0,1 N NaOH = 0,006184 g H_3BO_3 = 0,009033 g $Na_2B_4O_7$

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 8 g dolayında boraks bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden alınan 25 ml lik örnek metil oranj veya metil kırmızı indikatörlüğünde standart 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilir.

Başka bir 25 ml lik örnek üzerine daha önceki titrasyonda kullanılan miktarda standart HCl çözeltisi katılır, erlen veya behzetin ağzı bir saat camı ile kapatılıp 10 dakika süreyle karbon dioksit çıkışı için oda sıcaklığına bırakılır. Uzun süre kaynatma buharda fazlaca borik asit kaybına neden olur. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur, indikatörün değişim noktasına gelmiyorsa yeterli kadar standart sodyum hidroksit çözeltisi katılır. Arkasından 2 g dolayında mannit katılıp çözünmeye kadar çalkalanır. Bir kaç damla fenolftalein katılıp standart 0,1 N ve karbonatsız NaOH çözeltisi ile ilk kalıcı açık pembe renge kadar titre edilir. Daha sonra 0,5 g mannit katılır, çözelti renksizleşince pembe renk yeniden ortaya çıkmaya kadar standart NaOH çözeltisi ile titrasyon sürdürülür. Aynı işlem son noktasına etki etmeyinceye dek mannit katılarak sürdürülür.

Her iki titrasyonun sonucunda örnekteki $Na_2B_4O_7$ yüzdesi hesaplanır.

Doğrudan doğruya borik asit tayini söz konusu olduğunda, duyarlı olarak tartılmış 0,3 g dolayında borik asit örneği 250 ml lik bir erlende 100 ml suda ısıtılarak çözülür. Çözeltiye 2 g dolayında mannit konulur ve çalkalayarak çözülür. Daha sonra yukarıda anlatıldığı biçimde fenolftalein indikatörlüğünde kalıcı bir pembe renk elde edilinceye kadar standart NaOH çözeltisi ile titre edilir.

Boraksın kristal suyunun tayini

Boraksın farklı miktarda kristal suyu içeren iki hidratı vardır: $Na_2B_4O_7.5H_2O$ ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$. Boraksın kristal suyunun mol sayısını saptamak için boraks örneği standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilir.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 4,7 - 4,9 g dolayında toz edilmiş boraks 250 ml lik bir ölçü balonunda önce 100 ml dolayında su ile çözününceye kadar çalkalanır ve ardından 250 ml ye tamamlanıp iyice karıştırılır. Buradan alınan 25 ml lik örnekler metil oranj veya metil kırmızısı indikatörlüğünde standart 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilir. İşlem üç kez tekrarlanır.

Alınan boraks tartımı = W g
250 ml deki $Na_2B_4O_7$ = B g

Hidrataki $Na_2B_4O_7$ yüzdesi = P = B.100/W
Kristal suyu yüzdesi = 100 — P

Böylece, ağırlıkça P kısmı $Na_2B_4O_7$, (100 — P) kısmı su ile birleşmiştir. Sonuçlar aşağıdaki gibi bir tüzleyde toplanır.

Molekül	Yüzde bileşim	Mol ağırlığı	Molekül sayıları oranı	Tam sayı olarak oran
$Na_2B_4O_7$	P	201,28	P/201,28	
H_2O	100 — P	18,016	$\frac{(100 - P)}{18,016}$	

Hidrat formülü: $Na_2B_4O_7.xH_2O$

Atmosferdeki karbon dioksidin tayini

Aşağıda tanımlanan yöntem Pettenkofer yönteminin Hesse tarafından düzeltilerek değiştirilmiş biçimidir. Belirli hacimdeki havada bulunan karbon dioksit standart $Ba(OH)_2$ çözeltisinin aşırısından absorplanır ve $Ba(OH)_2$ çözeltisinin aşırısı fenolftalein indikatörlüğünde standart oksalik asit veya daha iyisi standart HCl çözeltisi ile titre edilir.

İşlemin yapılışı: Hava örneği 500 veya 1000 ml lik kalın cidarlı bir erlene (veya balona) alınır. Erlen, delikleri birer cam bagetle tıkanmış iki delikli bir lastik tıpa ile kapatılır. Erlen üzerine tıpanın alt düzeyi işaretlenir ve lastik tıpa çıkarılıp çizgiye kadar bilinen sıcaklıkta ve dolduracak erlenin hacmi saptanır. Daha sonra erlene bir yıl büretçik ile, veya ağ damacık ve doldurulup yavaşça boşaltılarak veya başka bir yöntemle hava doldurulur. Kapalı havanın hacmi ve sıcaklığı saptanır.

Lastik tıpadaki her iki cam baget dış ucuna ve hüreme bir ucu delikliyerden birine sokularak standart $Ba(OH)_2$ çözeltisinin beş bin fazlası katılır ve hüreci kabiterdarak her iki delik yeniden cam bagetlerle kapatılır. Kaşı 20 dakika kadar yavaşça çalkalanır ve bir saat kadar bekletilir. Her iki cam baget alınır, bir kaç damla fenolftalein katılır ve hüreme bir uçu delikliyerden birinden içeri sokulup standart HCl çözeltisi (0,02 - 0,10 N) ile $Ba(OH)_2$ çözeltisinin aşırısı titre edilir. Tayini iki kez tekrarlanır. Karbon dioksit ile reaksiyona giren baz hacmi hesaplanır. Bu hacim ve erlenin bilinen hacmi yardımıyla havanın hacmi ve CO_2 yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Ba(OH)_2$ = 1,119 ml CO_2 (Normal koşullarda)

Potasyum hidrojen ftalat tayini

Potasyum hidrojen ftalat (KHP) 2 saat süreyle 100 °C de kurutulur ve buradan alınan 0,8 - 0,8 g dolayında örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır. 50 ml kaynatılmış ve ve 2 damla fenolftalein katılıp standart 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Bu ağırlıkta ve % 80 - 100 oranında KHP içeren bir örneğin titrasyonu için 30 - 45 ml 0,1 N baz çözeltisine gerek vardır.

Aspirin tayini ($C_9H_8O_4$ = 180,15)

Düşünce basıncağa kadar duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,15 - 0,20 g dolayında örnek 250 ml lik bir erlene alınır ve üzerine 40 ml 0,1 N NaOH çözeltisi konularak 10 dakika süreyle kaynatılır. Soğutulan çözeltideki baz fazlası bir kaç damla fenolftalein kullanarak standart 0,1 N H_2SO_4 veya HCl çözeltisi ile renk gidinceye kadar titre edilir. Kullanılan baz miktarı = S_1 ml (faktörü F_1) ve harcanan asit miktarı = S_2 ml (faktörü F_2) ise aspirinin miktarlığının ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sabunlaşması için harcanan baz miktarı $S = S_1.F_1 - S_2.F_2$ ml olur. Hesaplama sonunda, sarfiyat olarak S ml ve etkime değeri olarak 2 alınır.

$$CH_3CO.O.C_6H_4.COOH + NaOH \rightarrow CH_3CO.O.C_6H_4.COONa + H_2O \quad (4.9)$$

$$CH_3CO.O.C_6H_4.COONa + NaOH \rightarrow HO.C_6H_4.COONa + CH_3COONa \quad (4.10)$$

1 ml 0,1 N NaOH = 0,0090 g Aspirin

Potasyum hidroksit tayini

Potasyum hidroksit örneği bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır ve buradan alınan 25 ml lik örnekler bir kaç damla fenolftalein katılarak renk gidinceye kadar standart 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilir. Sodyum hidroksit tayini de aynı biçimde yapılır.

1 ml 0,1 N HCl = 0,0080 g NaOH = 0,0056 g KOH

Karbonat içeren hidroksitlerin tayini ötede anlatılacaktır.

Aminoasitlerin tayini

İşlemin yapılışı. 2,0 g dolayında glisin (50 mg aminoasit) duyarlı olarak tartılarak bir ölçü balonunda önceden kaynatılmış su ile 250 ml ye çözülür. Bir erlene 50 ml dolayında formalin (% 35-40 lık formaldehit çözeltisi) konulur ve üzerine % 70 lik alkoldeki % 0,04 lük çözeltisinden 1 ml katılıp renk yeşilimsi olmaya kadar 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. 250 ml lik bir erlene 25,0 ml aminoasit çözeltisi konulur, üzerine 10 ml nötralleştirilmiş formaldehit çözeltisi katılır ve 0,1 N standart baryum hidroksit çözeltisi ile ilk morsi renk ortaya çıkıncaya kadar titre edilir. İşlem alınan 25,0 ml lik örnekler ile iki kez daha tekrarlanır.

4.3. ÇÖZÜLMÜŞ ÖRNEKLER

ÖRNEK: 50 ml 0,05 N NaOH çözeltisini nötralleştirmek için kaç ml 0,10 N H_2SO_4 çözeltisi gereklidir?

Çözüm: $V_1.N_1 = V_2.N_2$ formülünde verilen değerleri yerine koyarsak,

$$V_{H_2SO_4}(0,10\ eg/l) = (50\ ml).(0,05\ eg/l)$$

olur ve buradan,

$$V_{H_2SO_4} = (50\ ml).(0,05\ eg/l)/(0,10\ eg/l) = 25\ ml$$

bulunur.

ÖRNEK: 15 ml asit çözeltisini nötralleştirmek için 35 ml 0,25 N baz çözeltisi harcanıyor. Asit çözeltisinin konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: Yukardaki örnekte olduğu gibi,

$$(N_{asit}).(15\ ml) = (0,25\ eg/l).(35\ ml)$$

yazılır ve buradan,

$$N_{asit} = (0,25\ eg/l).(35\ ml)/(15\ ml) = 0,58\ eg/l$$

olarak bulunur.

ÖRNEK: Bir sirke örneğinin analizinde 3,000 g sirkenin fenolftalein indikatörlüğünde titrasyonu için 20,50 ml 0,1150 N KOH çözeltisi harcandığına göre, örnekteki toplam asit yüzdesini asetik asit (CH_3COOH) cinsinden bulunuz.

Çözüm: Verilen değerleri titrasyon formülünde yerine koyarsak,

$$T_{CH_3COOH} = \frac{60,05.0,1150.20,50}{1000} = 0,1416\ g \text{ bulunur.}$$

Örnekteki asetik asit yüzdesi de,

$$0,1416.100/3,000 = \%\ 4,720$$

olarak bulunur.

ÖRNEK: Saf olmayan oksalik asidin 0,5000 N NaOH çözeltisi ile titrasyonunda örnekteki $H_2C_2O_4.2H_2O$ yüzdesinin bürette okunan sarfiyatın iki katı olması için ne kadar örnek alınmalıdır?

Çözüm:

$$\frac{H_2C_2O_4.2H_2O.0,5000.S}{2000} = \frac{100}{\text{Örneğin ağırlığı}} = \%\ X$$

Titrasyonda 1 ml NaOH kullanıldığını varsayarsak S = 1 ml ve % X = 2 alarak, (126,06.0,5000.1/2000) (100/Örneğin ağırlığı) = 2 yazılır ve buradan örneğin ağırlığı = 1,576 g bulunur.

ÖRNEK: Bir dumanlı sülfat asidi (oleum) örneğinden alınan 1,000 g tartım suda çözülüyor ve 21,41 ml 1,000 N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki H_2SO_4 ve SO_3 yüzdelerini bulunuz.

Çözüm: Yöntem - A. Dumanlı sülfat asidinin iki saf bileşenin karışımı olduğu göz önüne alınarak problem aşağıdaki gibi çözülür. Karışımdaki serbest SO_3 miktarı = x g ve karışımdaki H_2SO_4 miktarı = y g ise,

$$x + y = 1,000 \quad (a)$$

ve eşdeğer gram sayılarından gidilerek,

$$\frac{x}{SO_3/2} = \frac{y}{H_2SO_4/2} = \frac{21,41.1,000}{1000} \quad (b)$$

yazılabilir. (a) ve (b) denklemlerinin çözümünden, x = 0,222 g SO_3 veya % 22,2 SO_3 ve y = 0,778 g H_2SO_4 veya % 77,8 H_2SO_4 bulunur.

Yöntem - B. Dumanlı sülfat asidi (oleum) suda çözüldüğünde içindeki SO_3 su ile reaksiyona girerek,

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

denklemi uyarınca sülfat asidi oluşturur. Bunun sonucu olarak, böyle bir örneğin bir baz çözeltisi ile titrasyonunda toplam asit yüzdesi H_2SO_4 cinsinden hesaplanırsa yüzde yüzden büyük bulunur.

$$\%\ H_2SO_4 = \frac{H_2SO_4.21,41.1,000}{2.1000} \quad \frac{100}{1,000} = \%\ 105,0$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Örnek karışımda % SO_3 + % H_2SO_4 = % 100,0 dür ve SO_3 ün su ile birleşmesinden kaynaklanan fark % 5,0 dir. SO_3 ile H_2O mole mol birleştiğinden,

$$\% SO_3 = 5{,}0 \frac{SO_3}{H_2O} = \% 22{,}2$$

ve % H_2SO_4 = 100,0 − 22,2 = % 77,8

olarak bulunur.

Bir H_2SO_4 + SO_3 karışımında H_2SO_4 yüzdesi = % x ve SO_3 yüzdesi = % y ise,

$$\% x + \% y = \% 100 \qquad (c)$$

dür SO_3 ün, $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ reaksiyonu uyarınca suyla birleşmesi nedeniyle titrasyon sonucunda H_2SO_4 cinsinden bulunan toplam asit yüzdesi = % m ise,

$$\% x + \% y \frac{H_2SO_4}{SO_3} = \% m \qquad (d)$$

yazılır. (d) den (c) çıkartılırsa,

$$\% y\left(\frac{H_2SO_4}{SO_3}\right) - \% y = \% m - \% 100$$

$$\% y\left(\frac{H_2SO_4}{SO_3} - 1\right) = \% m - \% 100$$

$$\% y\left(\frac{H_2O + SO_3 - SO_3}{SO_3}\right) = \% m - \% 100$$

$$\% y\left(\frac{H_2O}{SO_3}\right) = \% m - \% 100$$

olur ve buradan,

$$\% y = (\% m - \% 100)\left(\frac{SO_3}{H_2O}\right) \qquad (e)$$

bulunur.

ÖRNEK: Aşağıdaki bilgiler yardımıyla bir potasyum karbonat örneğindeki K_2O yüzdesini hesaplayınız: Örnek = 0,3500 g; katılan HCl = 48,03 ml; geri titrasyon için harcanan NaOH = 2,02 ml; 1,000 ml HCl = 0,005300 g Na_2CO_3; 1,000 ml NaOH = 0,02192 g $KHC_2O_4.H_2O$.

Çözüm:

HCl çözeltisinin normalitesi = $\dfrac{0{,}005300}{1{,}000\ \dfrac{Na_2CO_3}{5000}} = 0{,}1000$

NaOH çözeltisinin normalitesi = $\dfrac{0{,}02192}{1{,}000\ \dfrac{KHC_2O_4.H_2O}{1000}} = 0{,}1500$

Reaksiyona giren meq sayısı = (48,03.0,1000) − (2,02.0,1500) = 4,500

K_2O miktarı = 4,500 . K_2O/2000 = 0,2119 g

K_2O yüzdesi = (0,2119/0,3500) . 100 = % 60,54

4.4. ASİT SABİTLERİNİN TAYİNİ

Potansiyometrik titrasyon yoluyla asit sabitlerinin tayinini bir örnek üzerinde açıklayalım.

ÖRNEK: Zayıf bir monoprotik asidin 0,3500 gramı tam 100 ml suda çözülerek 0,0530 N (0,0265 M) $Ba(OH)_2$ çözeltisi ile titre ediliyor. Sonuçlar (Çizelge - 12) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 12

Zayıf bir monoprotik asidin 0,0530 N $Ba(OH)_2$ çözeltisi ile titrasyonu. (Meites, s. 93)

ml $Ba(OH)_2$	pH	ml $Ba(OH)_2$	pH
0,00	2,46	39,50	6,35
5,00	2,50	40,00	6,65
10,00	2,60	40,50	7,15
15,00	2,70	41,00	8,10
20,00	2,85	41,50	9,00
25,00	3,03	42,50	9,89
30,00	3,30	45,00	10,30
35,00	3,66	50,00	10,70

Çizelgedeki değerler yardımıyla titrasyon grafiği çizildiğinde eşdeğer noktaya 40,77 ml (2,16 meq) $Ba(OH)_2$ çözeltisi katıldığı zaman ulaşıldığı görülür. Buradan asidin eşdeğer ağırlığı (veya molekül ağırlığı) 162 olarak bulunur. Buna göre, başlangıç çözeltisi 0,0216 dır. Titrasyonun başlangıcında pH = 2,46 ve buna karşılık olan $[H_3O^+]$ = $3{,}98.10^{-3}$ M dır. Bu değer yardımıyla,

$$K_a = [H_3O^+]^2/C_a = 7{,}35.10^{-4}$$

bulunur. Bununla birlikte, Ca nın yaklaşık beşte biri dolaysındaki $[H_3O^+]$ nın bunun yanında ihmali söz konusu olamayacağından (2.32) denklemi uygulanarak,

$$K_a = [H_3O^+]^2/C_a - [H_3O^+]) = 8{,}99.10^{-4}$$

bulunur. 10 ml barryum hidroksit çözeltisi katılmasından sonra f = 10/40,77 = 0,246 olur ve ölçülen pH yardımıyla (2.40) denkleminden,

$$K_a = (2{,}51.10^{-5})\ (0{,}246/0{,}754) = 8{,}19.10^{-4}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bulunur. Bununla birlikte, C_a nın değeri K_a dan yaklaşık 25 kez küçük olduğundan (2.39) denklemi uygulanabilir. Bu durumda,

$$K_a = (2,51.10^{-3})\ (0,596) = 1,50.10^{-3}$$

bulunur. 30 ml baryum hidroksit çözeltisi katılmasından sonra f = 30/40,77 = 0,736 olur ve (2.40) denkleminden,

$$K_a = (5,01.10^{-4})\ (0,736/0,264) = 1,40.10^{-3}$$

bulunur. Buna karşılık (2.39) denklemi uygulanırsa,

$$K_a = (5,01.10^{-4})\ (3,27) = 1,64.10^{-3}$$

bulunur. Son iki nokta için (2.39) denklemi ile hesaplanan K_a değerleri iyi bir uyum içindedir (± % 5) fakat (2.40) denklemi ile hesaplanantlar iyi bir uyum içinde değildirler (± % 20). Bununla birlikte, başlangıç noktası için her iki denklem de iyi sonuç vermemektedir. Bu durum genellikle asitlerin az miktarda bazik safsızlık (örneğin NaA tuzu) içermesinden kaynaklanır. Bu safsızlık başlangıç çözeltisinin pH değeri üzerine etkili olur fakat titrasyon ilerledikçe ortamı tamponlandığından etkisi önemsiz düzeye iner.

Asetik asidin asit sabitinin tayini

Yaklaşık 1 g (7 mmol) dolayında sodyum asetat trihidrat duyarlı olarak tartılır ve su ile 100 ml ye çözülür. Perklorat asidinin 0,1 M çözeltisi hazırlanır. Bunun için analitik saflıkta % 72 lik asidin (12,2 M) 8,2 ml si veya % 60 lık asidin (9,2 M) 10,8 ml si 1 litreye tamamlanır.

Sodyum asetat çözeltisinin 50 ml si 250 ml lik bir behere aktarılır, bir magnetik karıştırıcı ile yavaş fakat sürekli olarak karıştırılır ve bir pH-metre yardımıyla pH'ı ölçülür. Daha sonra 50 ml lik bir büret yardımıyla 0,5 ml 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi katılır ve pH yeniden ölçülür. Titrasyon işlemi asidin % 10 fazlası katılıncaya kadar sürdürülür. Elde edilen değerler yardımıyla titrasyon eğrisi çizilerek son noktası olanak oranında duyarlı bir biçimde saptanır. Eşdeğer nokta hacmi V* olarak alınır. Son noktasına kadarki her bir nokta için nötralleşen asetat iyonu kesri f = V/V* hesaplanır. Burada, V = göz önüne alınan nokta için asit hacmidir. Her bir nokta için pH dan $[H_3O^+]$ değerleri hesaplanır ve $K_a = [H_3O^+]\ (1 - f)/f$ formülünden K_a değerleri bulunarak bunların ortalaması alınır. Sonuçları aşağıdaki gibi bir çizelgede toplayınız ve bulduğunuz ortalama K_a değerini literatürde verilen değer ile karşılaştırınız.

pH	$[H_3O^+]$	V	f	K_a

Oksalik asidin asit sabitinin tayini

Yaklaşık 0,25 g dolayında (2 mmol) oksalik asit dihidrat duyarlı olarak tartılarak 250 ml lik bir beherde tam 100 ml suda çözülür. Çözeltinin pH'ı bir pH-metre yardımıyla ölçülür. Ardından 50 ml lik bir büret yardımıyla 0,5 ml 0,1 M NaOH çözeltisi katılır, iyice karıştırılır ve pH ölçülür. Titrasyon 50 ml baz çözeltisi harcanıncaya kadar sürdürülür. İkinci eşdeğer nokta belirlenir ve çözeltideki oksal asidi miktarı hesaplanarak alınan tartım ile karşılaştırılır.

İkinci eşdeğer noktaya ulaşmak için gerekli NaOH hacmi V* ise birinci eşdeğer noktaya karşılık olan NaOH hacmi V*/2 dir. $0<V_b<V^*/2$ arasında kalan V_b baz hacimlarının her biri için V_b ve pH yardımıyla,

$$K_1 = [H_3O^+]\left(\frac{V_b}{V^*/2 - V_b}\right) \qquad (4.11)$$

formülü kullanılarak K_1 değerleri hesaplanır. K_1 oldukça büyük olduğundan (2.36) formülü yardımıyla düzeltme yapılmalıdır. Bu noktalar için hesaplanan K_1 değerini (2.32) denkleminden başlangıç konsantrasyon ve pH değeri için hesaplanan K_1 ile karşılaştırınız. $V^*/2<V_b<V^*$ arasındaki V_b değerleri için V_b ve pH yardımıyla K_2 değerlerini hesaplayınız. $V_b = V^*$ deki pH değerini interpolasyonla bularak bunu kullanıp K_2 yi hesaplayınız. Bulunan K_1 ve K_2 değerlerini literatürde verilenler ile karşılaştırınız. K_2 değerleri K_1 değerlerine oranla literatüre daha yakındır.

4.5. METAL İYONLARININ ASİTLİĞİ

Metal iyonlarının çözeltileri asit özelliği gösterirler. Bunun nedeni sulu çözeltide metal iyonu ile suyun bir asit-baz çifti oluşturmasıdır. Örneğin bakır(II) iyonu için,

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)(H_2O)_3^+ + H_3O^+ \qquad (4.12)$$

dengesi söz konusudur. Metal iyonlarının asit sabitlerinin tayininde çözeltinin potansiyometrik olarak bir baz çözeltisi ile titrasyonu uygun değildir. Böyle bir durumda metal çözeltisine katılan baz damlası yerel olarak bir aşırılık oluşturur ve bunun sonucu oksihidratlar oluşur,

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2(H_2O)_2 + 2H_2O \qquad (4.13)$$

ve bu oksihidratlar ince dağılıklarından ve aynı zamanda adsorplama güçleri de çok yüksek olduğundan pH ölçümünün duyarlığı kaybolur. Bunun yanında, bu koşullar altında çeşitli bazik tuzlar oluşur ve bir çok metal iyonları durumunda polimerleşme olayları ortaya çıkar. Bütün bunlar durumu çok daha karmaşıklaştırır. Bütün bu durumlar karşısında önceki bölümde belirtilen bütün kötü yanlarına karşın toplangıç çözeltilerinin pH değerlerinin ölçülmesi yöntemini kullanmak gereklidir.

Bir örnek olarak çeşitli konsantrasyonlardaki vanadil sülfat ($VOSO_4$) çözeltilerinin pH değerlerinin ölçülmesi yoluyla,

$$VO^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows VO(OH)^+ + H_3O^+ \qquad (4.14)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonunun denge sabitinin hesaplanmasını göz önüne alalım.* Çok saf ve sülfat asidi artıklarından kurtarmak için yeniden kristallendirilmiş $VOSO_4$ ile elde edilen değerler (Çizelge - 13) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 13

Vanadil iyonunun asit dissosiyasyon sabiti (Meites, s. 98)

$VOSO_4$ Konsantrasyonu (M)	pH	$[H_3O^+]$ (M)	$K = \frac{[H_3O^+]^2}{C - [H_3O^+]}$
0,050	3,30	$5,0_1.10^{-4}$	$5,0.10^{-9}$
0,020	3,33	$4,7.10^{-4}$	$4,8.10^{-9}$
0,010	3,683	$2,0_8.10^{-4}$	$4,4.10^{-9}$
0,005	3,849	$1,4_2.10^{-4}$	$4,2.10^{-9}$
0,002	4,05	$8,9.10^{-5}$	$4,2.10^{-9}$
0,001	4,21	$6,2.10^{-5}$	$4,3.10^{-9}$
0,0005	4,35	$4,5_3.10^{-5}$	$(2,7.10^{-9})$
0,0002	4,60	$2,5.10^{-5}$	$3,6.10^{-9}$
0,0001	4,70	$2,0.10^{-5}$	$5,0.10^{-9}$
Ortalama			$(4,4 \pm 0,4).10^{-9}$

Bakır(II) iyonunun hidrolizi: Konsantrasyonu ± % 1 duyarlıkla bilinen 100 ml 0,10 M $CuSO_4$ çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden 25 ml alınıp 100 ml ye seyreltilerek 0,025 M ve buradan da 25 ml alınıp 100 ml ye seyreltilerek 0,00625 M çözelti hazırlanır ve bu işlem $0,1 - 2,4.10^{-5}$ M çözeltiler elde edilinceye kadar sürdürülür. Daha sonra her bir bakır sülfat çözeltisinin pH'ı ölçülür.

Her bir bakır sülfat çözeltisi için,

$$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Cu(OH)^+ + H_3O^+ \qquad (4.15)$$

reaksiyonunun K_a denge sabitleri hesaplanır. Bulunan ortalama değer ile literatür değerini karşılaştırınız. (Bu deneyde söz konusu olan çeşitli aktiflik katsayıları üzerine iyonik kuvvetin etkisini ve bunun nasıl giderilebileceğini araştırınız).

Bakır(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu: 0,25 g dolayında analitik saflıkta ve efluer olmamış $CuSO_4.5H_2O$ duyarlı bir biçimde tartılarak 250 ml lik bir beherde tam 100 ml suda çözülür. (1 mmol). Daha sonra bir büret yardımıyla 0,1 M standart NaOH çözeltisinden 0,50 ml katılır, iyice karıştırılır ve pH ölçülür. Titrasyon 50 ml NaOH çözeltisi katılıncaya kadar sürdürülür. İlk kalıcı çökelinin oluştuğu hacim kaydedilir. Titrasyon eğrisi çizilir ve $Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Cu(OH)_2$ reaksiyonunun son noktası bulunur. Burada, $Cu^{2+} + OH^- \rightleftarrows Cu(OH)^+$ reaksiyonuna karşılık bir son noktası bulunmaması titrasyon sırasında $Cu(OH)^+$ nın

* G. Jones ve W.A. Ray, *Journal of the American Chemical Society*, **68**, 1371 (1946).

oluşmadığını göstermez. (Bir diprotik asit için K_1/K_2 oranının anlamını göz önüne alınız).

Son noktasından önceki her bir nokta için katılan mmol NaOH miktarı hesaplanır. Bunlar son noktasına ulaşmak için gerekli mmol baz miktarı ile bulunur ve sonuçlar çöken bakırın kesri olarak alınır. Çözeltide kalan bakır konsantrasyonu $[Cu^{2+}] + [Cu(OH)^+]$ dır. Bu değerler ve bakır (II) iyonunun hidrolizinden bulunan değerler yardımıyla $[Cu^{2+}]$ değerleri hesaplanır. $[Cu^{2+}]$ ve pH değerleri yardımıyla $Cu(OH)_2$ nin çözünürlük çarpımı hesaplanır. (Bulunan sonucu literatür değeri ile karşılaştırınız.)

Kurşun(II) iyonunun hidrolizi: Konsantrasyonu ± % 1 duyarlıkla bilinen 100 ml 0,10 M kurşun nitrat çözeltisi hazırlanır. Bir çözeltinin 25 ml si 100 ml ye seyreltilerek 0,025 M ve bunun da 25 ml si 100 ml ye seyreltilerek 0,00625 M çözelti hazırlanır ve işlem $0,1 - 2,4.10^{-5}$ M düzeyinde çözeltiler elde edilinceye kadar sürdürülür. Hazırlanan her bir kurşun nitrat çözeltisinin pH değerleri bir pH-metre yardımıyla ölçülerek $Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows Pb(OH)^+ + H_3O^+$ reaksiyonunun denge sabiti hesaplanır. Kurşun nitrat çözeltisinin pH'ının kurşun(II) iyonu konsantrasyonuna karşı değişiminin grafiği çizilir.

Kurşun(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu: 0,2 – 0,3 g dolayında (0,7 – 0,9 mmol) analitik saflıkta kurşun nitrat duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir beherde tam 100 ml suda çözülür. Çözeltinin pH'ı bir pH-metre yardımıyla ölçülür ve ardından bir büret yardımıyla 0,50 ml 0,1 M standart NaOH çözeltisi katılır, iyice karıştırılır ve pH ölçülür. Titrasyon 50 ml NaOH çözeltisi katılıncaya kadar sürdürülür. İlk kalıcı çökelinin oluştuğu anlaki hacim kaydedilir. Titrasyon eğrisi çizilir ve titrasyonun son noktası saptanır.

Son noktasından önceki her bir nokta için çözeltiye katılan mmol NaOH miktarı hesaplanır, bunlar son noktasına ulaşmak için gerekli mmol baz miktarı ile bulunur ve sonuçlar çöken kurşunun kesri olarak alınır. Çözeltide kalan kurşunun konsantrasyonu $[Pb^{2+}] + [Pb(OH)^+]$ dır. Çözeltideki kurşun konsantrasyonundan ve kurşun(II) iyonunun hidrolizinde bulunan sonuçlardan $[Pb^{2+}]$ hesaplanarak bunun ve pH değerinin yardımıyla $Pb(OH)_2$ nin çözünürlük çarpımı hesaplanır. (Literatür değeri ile karşılaştırınız).

Çökme titrasyonunun son noktasından sonraki noktalar yardımıyla ve pH'ın çok yüksek olmadığı durumlarda $Pb(OH)_3^-$ kompleksinin oluşumunun önemli boyutlara ulaşmadığını göz önüne alarak,

$$Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows Pb(OH)_3^- \qquad (4.16)$$

reaksiyonunun denge sabitinin hesaplanması için bir yöntem geliştiriniz ve $Pb(OH)_3^-$ kompleksinin dissosiyasyon sabitini hesaplayınız. (Literatür değeri $1,0.10^{-14}$ dür).

4.6. AMONYUM TUZLARINDA AMONYAK TAYİNİ

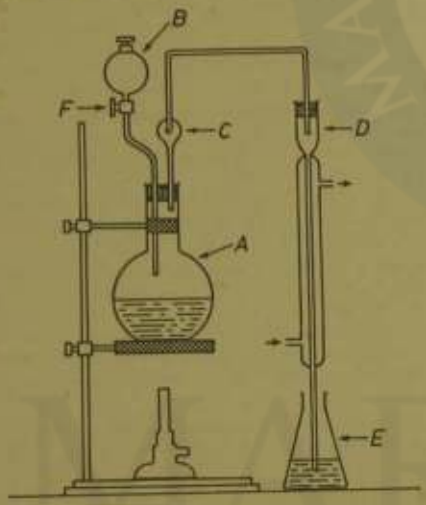
Amonyum tuzlarında amonyak tayini için doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem kullanılır. *Doğrudan yöntem*'de amonyum tuzu çözeltisi kuvvetli bir baz

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözeltisi (örneğin sodyum hidroksit) ile işleme sokulur ve karışım damıtılır. Ortamdaki amonyak kantitatif olarak çıkar ve standart asit çözeltisinin aşırısında absorplanır. Asidin reaksiyona girmeden kalan fazlası metil kırmızısı (veya metil oranj, metil oranj-indigo karışımı, brom fenol mavisi veya bromkrezol yeşili) indikatörlüğünde geri titre edilir. Reaksiyonda kullanılan 1 ml 0,1 N asit çözeltisi (0,0017032 g NH_3)'e eşdeğerdir.

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O \qquad (4.17)$$

Dolaylı yöntem'de karbonat ve hidrojen karbonat dışındaki amonyum tuzları standart sodyum hidroksit çözeltisinin bilinen aşırısı ile kaynatılır. Kaynatma buharla daha fazla amonyak çıkmayıncaya kadar sürdürülür. Sodyum hidroksit çözeltisinin aşırısı metil kırmızısı (veya metil oranj-indigo karışımı) indikatörlüğünde standart asit çözeltisi ile titre edilir.



Şekil 20 : Amonyağın damıtılmasında kullanılan düzenek.

İşlemin yapılışı: (Doğrudan yöntem) Önce (Şekil - 20) de görülen düzenek kurulur. Burada, (A) bir litrelik Pyrex balondur ve üzerine yerleştirilen iki delikli mantarın bir deliğine (B) damlalıma bunu ve öteki deliğine de camdan yapılmış (C) soğutma tümcesini takılır. Tümcenin amacı, damıtma sırasında herhangi bir sodyum hidroksit damlasının sıçramasını önlemektir. (D) lastik tıpa ile takılmış Liebig soğutucusu ve (E) de toplayıcı görevini görür. 250 ml'lik Pyrex erlenidir.

Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1,5 g dolayında amonyum klorür (veya amonyum nitrat, amonyum sülfat gibi başka bir amonyum tuzu) alınır ve bir ölçü balonunda 250 ml'ye çözülüp işaret çizilmiştir. Buradan alınan 50,0 ml'lik bir örnek damıtma balonuna aktarılır ve 200 ml'ye bir seyreltilir. Kaynamayı düzenli kılmak için bir kaç süzme (gözenekli) porselen parçası ve yaklaşık 1 g çinko tozu atılır. Toplayıcıya 100,0 ml standart 0,1 N klorür asidi çözeltisi konulur ve soğutucunun ucu asit çözeltisine batırılır. Bütün sıpaların iyice olarak kapandığı denetlenir. Damlatma hunisine 100 ml % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisi konulur ve (F) musluğuyla yavaşça bu çözelti balona aktarılır. Balon düzenli olarak kaynayacak biçimde ısıtılır. Damıtma işlemi 30 - 40 dakika sürdürülür ve bu süre içinde amonyağın tümü toplayıcıya geçer. Alev balonun altından çekilmeden önce (F) musluğu açılır. Soğutucu bir uçundan çıkarılır ve giderek uçlarından çekilerek birkaç su ile yıkanır. Bu kaç damla metil kırmızısı* katılıp asit fazlası standart 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Tayin işlemi tekrarlanır.

1 mL 0,1 N HCl = 1,703 mg NH_3

İşlemin yapılışı: (Dolaylı yöntem): Yaklaşık 0,1 ~ 0,2 g dolayında amonyum tuzu duyarlı olarak tartılır ve 500 ml'lik bir Pyrex veya Jena silonu aktarılarak 100 ml standart 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi katılır. Sıçrama yoluyla kayıpları önlemek için erlenin ağzına bir huni yerleştirilip karışım, erlenin ağzına tutulan ıslak turnusol kağıdı mavileşmeyinceye dek kaynatılır. Soğutulan çözelti bir kaç damla metil kırmızısı katılıp standart 0,1 N klorür asidi çözeltisi ile titre edilir. İşlem tekrarlanır ve maddelerdeki NH_3 yüzdesi hesaplanır.

Substitüsyon yöntemi

Substitüsyon yönteminde, doğrudan doğruya belirli bir standart çözelti (NaOH) ile titre edilemeyen bir maddenin (NH_4Cl gibi) yerini doğrudan titre edilebilen başka bir madde (HCl) alır. Amonyum tuzlarında substitüsyon yöntemi ile amonyak tayininde amonyum klorür çözeltisine formaldehit (CH_2O, formalin) çözeltisi katılır ve,

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \rightleftarrows (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O \qquad (4.18)$$

reaksiyonu uyarınca urotropin [hekzametilentetramin, $(CH_2)_6N_4$] oluşur. Reaksiyon sırasında oluşan HCl miktarı alınan NH_4Cl miktarına eşdeğerdir. Bu nedenle, oluşan HCl standart NaOH çözeltisi ile titre edilerek örnekteki NH_4Cl ve NH_3 miktarları kolaylıkla hesaplanabilir. Bu yöntem oldukça duyarlı ve çok kullanışlıdır.

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 0,15 g dolayında NH_4Cl duyarlı olarak tartılır, 25 ml'sılık çözücüden tam olarak nötralleştirilmiş** 5 ml % 40 lık formalin çözeltisi ile 2 - 3 damla % 1 lik fenolftalein çözeltisi katılır***. Karışım birkaç dakika beklenir ve ardından standart NaOH çözeltisi ile pembe renk 20 saniye kalıcı oluncaya kadar titre edilir. Reaksiyonda kullanılan

---

* Daha keskin bir renk dönümü metil kırmızısı-bromkrezol yeşili karışım indikatörü ile elde edilir. İndikatör, 1 kısım % 0,2 lik alkollü asidi kırmızısı ile 2 kısım % 0,1 lik alkollü bromkrezol yeşili çözeltisi karıştırılarak hazırlanır.

** Formaldehit genellikle safsızlık olarak formik asit (HCOOH) içerir. Eğer önceden nötralleştirilmezse yanlış sonuç alınır. Nötralleştirme işlemi fenolftalein indikatörlüğünde açık pembe renk ortaya çıkmaya kadar baz çözeltisi katılarak yapılır.

*** Formaldehit ile amonyum tuzları arasındaki reaksiyon iki yönlüdür. Reaksiyonun tam olarak yürümesini sağlamak için, reaksiyon sırasında oluşan asidin sürekli olarak nötralleştirilmesi gerekliliği. Bunu sağlamak için örneklerin yanlığında titrasyon yapılır ve titrasyon kalıl bazik ortamda (pH = 8) sona erer. Metil oranj ve metil kırmızısı gibi indikatörler kullanılarak yapılan titrasyonlarda son noktanın asit bölgede olduğundan reaksiyon tamamlanmaz.

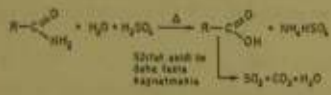
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

NaOH eşdeğer gram sayısı (harcanan NaOH çözeltisinin normalite ve hacminden hesaplanır) ortamdaki HCl'in eşdeğer gram sayısına ve dolayısıyla da NH_4Cl ile NH_3'ün eşdeğer gram sayısına eşittir. Bulunan bu değer amonyağın eşdeğer ağırlığı (17,03) ile çarpılarak amonyağın gram miktarına ve buradan da yüzde oranına geçilir.

4.7. KJELDAHL YÖNTEMİ İLE AZOT TAYİNİ

Azot, protein, peptitler, bazı vitaminler gibi biyolojik maddelerde bulunan önemli bir elementtir. Ayrıca, aminler, amitler ve nitro bileşikleri gibi bazı basit yapılı organik bileşikler de azot içerirler. Adını yöntemi ilk uygulayandan alan *Kjeldahl yöntemi* organik maddeler, besinler ve gübrelerde bulunan azotun tayini için gerek endüstride ve gerekse araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılır. Yöntemin temeli, (1) azotlu maddelerdeki azotun derişik sülfat asidi ile kaynatılarak amonyum tuzuna dönüştürülmesi (çözünürleştirme işlemi), (2) çözeltiye aşırı miktarda baz katılarak amonyum tuzundaki amonyağın damıtılması (damıtma işlemi) ve (3) damıtılan amonyağın çeşitli yöntemlerle tutularak tayin edilmesi üzerine dayanır.

Çözünürleştirme: Amin ve amit azotu derişik sülfat asidi ile ısıtılarak amonyum tuzuna dönüştürülebilir. Protein azotu da bu türdendir ve bu yolla amonyum tuzuna dönüştürülebilir.



(4.19)

Çözünürleştirme, organik maddenin yavaş bir hidrolizi ve bunu izleyen yükseltgenmesidir. Reaksiyon yavaş yürüdüğünden hızlandırmak için çeşitli yöntemler kullanılır.

1) Sülfat asidinin kaynama noktasını yükseltmek için ortama K_2SO_4 katılır ve bunun sonucu olarak reaksiyon hızı artar. (Kjeldahl-Gunning yöntemi).

2) Hidrolizi hızlandırmak için katalizör olarak civa, civa oksit, susuz bakır sülfat, selenyum veya eşit miktarlarda selenyum ve demir(II) sülfat karışımı katılır. En yaygın olarak kullanılan madde bakır sülfattır.

3) Bozunması güç olan organik maddelerin bozunmasını kolaylaştırmak için yükseltgenler kullanılabilir. Bu yöntem, yükseltgenme yoluyla azot kaybı tehlikesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaz.

Kirk, Kjeldahl yöntemindeki hata kaynaklarını, özellikle mikro düzeydeki çalışmalar için, tartışmalı olarak tanımlar*. Swift, çözünürleştirme ve damıtma

* Kirk, P.L., *Analytical Chemistry*, **22**, 354 (1950).

işlemlerinin yapılması ile ilgili pratik bilgileri ayrıntılı olarak verir*. Kjeldahl yöntemindeki yeni gelişme ve düzeltmeler zaman zaman yeniden gözden geçirilmektedir**.

Doğrudan amonyum sülfata hidroliz olmayan azot bileşikleri önce indirgenip ardından hidroliz edilebilirler. Özellikle, nitro, azo, hidrazo ve siyano bileşikleri durumunda bu yola başvurmak gerekir***. Özellikle nitratların varlığında nitrat asidi kaybı tehlikesi vardır. Bu durumda, çözünürleştirmeden önce sülfat asidine salisilik asit katılır (30 ml sülfat asidine 1 g) ve bu nitrat asidini nitro salisilik asit vererek bağlar. Daha sonra çinko tozu (1 g) veya susuz sodyum tiyosülfat (5 g) katılarak nitro salisilik asit amino bileşiğine indirgenir ve ardından Kjeldahl yöntemi ile tayin edilir****. Anorganik nitratlar durumunda Devarda yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, nitratlar kuvvetli bazik çözeltide Devarda alaşımı (% 45 Al, % 5 Zn, % 50 Cu) ile doğrudan doğruya amonyağa indirgenir ve oluşan amonyak bazik çözeltiden doğrudan damıtılır.

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} 8AlO_2^- + 3NH_3 \uparrow \qquad (4.20)$$

Devarda yöntemi üzerine yapılan bir çalışma sonucunda ara ürün olarak oluşan HNO_2'nin bozunmasıyla ortaya çıkan azot oksitlerinin kaybı nedeniyle iyi bir verim alınamadığı ileri sürülmüştür*****. Ortama demir(II) tuzlarının katılması ara ürün olarak oluşan NO nun bunlarla indirgenmeye kadar kompleks biçiminde tutulmasını sağlar ve bu tür kayıpları azaltır.

Damıtma ve titrasyon: Örneğin azotun tümü NH_4HSO_4 biçimine dönüştürüldükten sonra çeşitli yöntemlerle tayin edilebilir. Yöntemlerin çoğunda, reaksiyon karışımı NaOH aşırısı katılarak bazik yapılır ve amonyak damıtılarak girişim yapabilecek bütün maddelerden uzaklaştırılır.

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + NH_3 \uparrow \qquad (4.21)$$

(aşırı) (yoğunlaştırılarak tutulur)

Damıtılan amonyağın basit olarak yoğunlaştırılması durumunda, sulu çözeltide amonyağın önemli bir buharlaşma basıncı olması nedeniyle amonyak kaybı söz konusudur. Bunu önlemek için, amonyak asit çözeltisi içine damıtılır. Özgün Kjeldahl yönteminde, amonyak ölçülmüş hacimde standart sülfat asidi çözeltisinin aşırısı içine damıtılır ve asidin reaksiyona girmeden kalan fazlası standart baz çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilir. Çözelti, eşdeğer noktada $(NH_4)_2SO_4$ içerdiğinden (NH_4^+ için $pK_a = 9,26$) indikatör olarak metil oranj kullanılır. Örneğin

* Swift, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1950.

** Bradstreet, R.B., *Analytical Chemistry*, **25**, 185 (1954).

*** Dickinson, W.E., *Analytical Chemistry*, **30**, 992 (1958).

**** Foulk, C.W., Meyer, H.V. ve MacNevin, W.M., *Quantitative Chemical Analysis*. McGraw-Hill, New York, 1932.

***** Erdey, L. ve Svehla, G., *Zeitschrift für analytische Chemie*, **154**, 401 (1957).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

amonyak miktarı, katılan toplam asit miktarından geri titrasyonda harcanan bazın miktarı çıkarıldıktan sonra kalan asit miktarına eşdeğerdir. Bu yöntemin iki kötü yanı vardır: amonyak miktarı bir fark olarak bulunur ve iki tane standart çözeltiye gerek gösterir.

Borik asit yöntemi: Winkler tarafından geliştirilmiş olan borik asit yönteminde amonyak, miktarı ölçülmemiş borik asit çözeltisinin içine damıtılır.

$$NH_3 + HBO_2 \rightleftarrows NH_4^+ + BO_2^- \qquad (4.22)$$

Oluşan borat orta kuvvette bir bazdır ($pK_b = 4,81$) ve standart HCl çözeltisi ile doğrudan titre edilerek tayin edilebilir. Bir molekül amonyak için bir molekül HCl harcanır.

$$BO_2^- + H_3O^+ \rightleftarrows HBO_2 + H_2O \qquad (4.23)$$

Titrasyon çözeltisi eşdeğer noktada HBO_2 ($pK_a = 9,19$) ve NH_4Cl (NH_4^+ için $pK_a = 9,26$) içerdiğinden dönüm alanı asit bölgede olan (pH = 5 – 6) bir indikatör kullanmak gereklidir. Bromkrezol yeşili (geçiş aralığı pH = 3,8 – 5,4), bromfenol mavisi, veya bromkrezol yeşili-metil kırmızısı karışımı indikatörü kullanılabilir. Örnek çözeltisi yerine aynı hacimde su alınarak tanık titrasyon yapılması gereklidir. Borik asit yönteminin üstünlüğü yalnız bir tane standart çözeltiye (0,1 N HCl çözeltisi) gerek göstermesi ve geri titrasyondan kaçınılmış olmasıdır. Borik asit çözeltisinin konsantrasyonunun bilinmesine gerek yoktur. Genellikle 100 ml doymuş sulu borik asit çözeltisi (100 ml de yaklaşık 4 g borik asit) yeterlidir.

Örnekteki azot yüzdesi, V_2 = titrasyonda kullanılan standart asidin hacmi(ml); V_1 = tanık çözeltinin titrasyonunda kullanılan standart asidin hacmi (ml); N_a = asidin normalitesi ve W = örneğin ağırlığı (g) olmak üzere,

$$\%\ azot = \frac{(V_2 - V_1).\ N_a.0,01401.100}{W} \qquad (4.24)$$

formülü ile hesaplanır.

Marcali - Rieman yöntemi: Marcali-Rieman yöntemi zaman kaybını ortadan kaldırır ve damıtmanın en iyi biçimde yapılmasını sağlar*. Yöntemin basamakları ana çizgileriyle aşağıda özetlenmiştir.

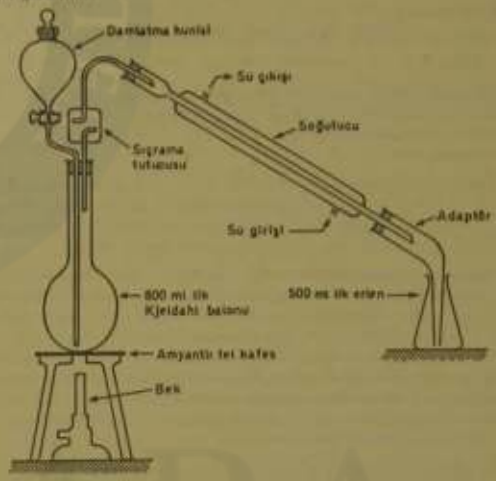
1) Çözünürleştirme işleminden sonra sülfat asidi aşırısı metil kırmızısı indikatörlüğünde 10 N NaOH çözeltisi ile nötralleştirilir. Büyük hacımda NaOH çözeltisi kullanılması durumunda önemli miktarda karbonat ortama girebilir. Bu durumda 0,1 N HCl çözeltisinin biraz aşırısı katılıp kaynatılarak karbonat uzaklaştırılır. Soğutulan çözeltideki HCl aşırısı karbonat içermeyen 0,1 N baz çözeltisi ile metil kırmızısı indikatörlüğünde (pH = 5 – 6) nötralleştirilir. Buraya kadar katılan asit ve baz miktarlarının ölçülmesine gerek yoktur.

* Rieman, W., Neuss, J.D. ve Naiman, B., *Quantitative Analysis: A Theoretical Approach*, 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1954.

2) Ortama formaldehit aşırısı katılır:

$$4NH_4^+ + 6CH_2O + 4OH^- \rightleftarrows (CH_2)_6N_4 + 10H_2O \qquad (4.25)$$

Bu reaksiyon pH = 5 – 6 da tamamlanmamakla birlikte karışımın fenolftalein indikatörlüğünde standart baz çözeltisi ile titrasyonu sırasında tamamlanır. Metil kırmızısı son noktasından fenolftalein son noktasına geçişte çözünürleştirme karışımındaki her bir NH_4 molekülü için bir molekül baza gereksinim vardır. Formaldehidin içinde bulunan formik asitten, fenolftaleinin oldukça geniş olan geçiş aralığından ve çözünürleştirme katalizörlerinden kaynaklanan hataları gidermek için önlem alınması gereklidir.



Şekil 21 : Kjeldahl damıtma aygıtı.

Mikro Kjeldahl yöntemi

Kjeldahl yöntemi değiştirilerek uygun biçime getirilmiş aygıt ve tekniklerle yarı-mikro ve mikro düzeyde uygulanabilir. 0,005 µg düzeyindeki azot miktarları belirlenebilir ve 0,1 µg dan daha az azot içeren örneklerde oldukça duyarlı sonuçlar elde edilebilir. Eğer 0,001 µg büyüklüğünde örneklerle çalışılabilseydi, tek hücrelilerdeki azot miktarını tayin etmek olanağı olacaktı*.

* Kirk, P.L., *Analytical Chemistry*, **22**, 354 (1950).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dumas yöntemi

Bazı bileşiklerin çözünürleştirilmesinde örnekteki azot, bilinen Kjeldahl yöntemi ile buharlaşma, elementel azot veya azot oksitleri biçiminde kayıplar nedeniyle kantitatif olarak amonyağa dönüştürülemez ve bulunan sonuçlar gerçek azot miktarından düşük olur. Dumas yöntemi her tür bileşikteki azot miktarının tayini için uygundur. Bu yöntemde örnek toz halindeki CuO ile karıştırılarak CO_2 akımında ısıtılır. Örnekteki azot, elementel azota, karbon ile bileşen de CO_2 ve suya dönüşür. Oluşan elementel azot, CO_2 ve suyu tutan % 50 KOH içeren bir gaz büretinde toplanır ve hacmi ölçülerek azot miktarı hesaplanır.

İşlemin yapılışı

Aşağıda çözünürleştirme içermeyen ve çözünürleştirme içeren iki farklı işlem anlatılacaktır.

Çözünürleştirmesiz işlem: (Winkler yöntemine göre). Yalnız $(NH_4)_2SO_4$ ile K_2SO_4 içeren basit çözeltiden damıtılan NH_3, % 4 lük borik asit çözeltisinde toplanır ve bromkrezol yeşili indikatörlüğünde standart HCl çözeltisi ile Winkler yöntemine göre titre edilir.

1) Örneğin hazırlanması: 2 saat süreyle 100 – 110 °C de kurutulmuş örnekten alınan 1,2 – 1,5 g dolayında duyarlı olarak tartılmış bir tartım bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Tanık deneme yapılacağından kullanılan suyun önceden kaynatılarak CO_2 den arındırılmış olması gerekli değildir.

2) Damıtma aygıtının hazırlanması: (Şekil - 21) de gösterilen damıtma aygıtı kurulur ve kullanmadan önce her bir parçası dikkatle denetlenir. Amonyak kaybını önlemek için bütün bağlantılar ve tıpalar sıkı olmalı, cam kaplar kolaylıkla yerlerinden alınabilmeli, bek iyi bir alevle yanmalı ve ayarlanabilmeli, soğutucu ve bağlantılarından hiç bir sızıntı olmamalı, soğutma suyu soğutmayı sağlayacak yeterli hızda akmalı, analizler olanak oranında amonyağın kirlilik olarak bulunmadığı ortamlarda yapılmalı, amonyak şişeleri yakında bulundurulmamalı ve amonyak yakındaki lavabolara dökülmemelidir. Ayrıca, damıtma işlemini bitirmek için yeterli zaman olmadıkça analize başlanmamalıdır.

3) Aygıtın temizlenmesi: Aygıtın temizlenmesi için Kjeldahl balonuna 250 ml su, 5 ml 6 M NaOH ve 2 - 3 tane kaynama taşı konulur. Soğutucudan su geçirilir, adaptör susup buhar çıkıncaya kadar damıtma sürdürülür. Bu işlem 10 dakika sürdürülmelidir.

4) Örneğin tayini: Kjeldahl balonu yerinden alınır, 50 ml örnek çözeltisi, örneği hazırlarken kullanılan sudan 150 ml, iki damla derişik sülfat asidi ve 2 - 3 parça kaynama taşı konulup balon yeniden yerine takılır. Soğutucunun suyu açılır, adaptörün ucu içinde damıtık su bulunan küçük bir erlene 1 - 2 cm daldırılır ve adaptörün ucundan hava kabarcığı gelmeyinceye kadar kaynatma sürdürülür. Kaynatmaya kesmeden damıtık su kabı alınır ve adaptörün ucu içinde 50 ml % 4 lük borik asit çözeltisi bulunan bir toplama kabına 1 - 2 cm daldırılır. Damlatma hunisinden 40 ml 6 M NaOH çözeltisi katılır. Katma işlemi dışında huninin musluğu daima kapalı olmalıdır. Yaklaşık 75 ml sıvı toplanıncaya kadar damıtma sürdürülür. Bundan sonra yavaşça 20 ml 6 M NaOH çözeltisi katılır ve damıtma işlemi 50 ml sıvı toplanıncaya kadar sürdürülür. Daha sonra adaptör çözeltinin dışına çıkacak biçimde toplama kabı aşağıya çekilir, bu durumda 5 - 10 ml daha sıvı damıtılır, adaptörün dışı çok az su ile yıkanır, yıkama suları çözeltiye katılır ve ısıtma durdurulur. Borik asit çözeltisine 6 damla bromkrezol yeşili indikatör çözeltisi konulup standart 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilir. İşlem 50 ml lik ikinci bir örnekle tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,08 ml den fazla fark olmamalıdır.

5) Tanık çözelti: Örnek çözeltisi yerine örneği hazırlamada kullanılan sudan 50 ml alınarak 4. basamakta anlatılan işlemler tekrarlanır.

6) Aygıtın yeniden çalışır duruma getirilmesi: Kjeldahl balonu alınır, çalkalanır ve 100 ml damıtık su konulup yerine takılır. Daha sonra 5. basamakta anlatıldığı biçimde çalışılarak 30 ml su damıtılır. Adaptör, toplama kabı ve Kjeldahl balonu damıtık su ile çalkalanıp yerlerine takılır.

Çözünürleştirmeli işlem: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,1 g dolayında azot analiti kuru bir Pyrex Kjeldahl balonuna (yuvarlak dipli ve ince uzun boyunlu özel balon) konulur. Örnek üzerine 10 g analitik saflıkta potasyum sülfat, 0,2 g selenyum veya 0,5 g susuz bakır sülfat veya 0,5 g demir(II) sülfat ile selenyumun eşit oranda karışımından konulup balonun boynunu herhangi bir katı kalmayacak biçimde yıkayarak 25 ml derişik sülfat asidi katılır. İyice karışıncaya kadar çalkalanır. Balon, üzerinde 4,5 cm çapında bir delik bulunan bir amyant levha üzerine boynu 60° eğimli olacak biçimde yerleştirilerek tutturulur. Balonun ağzına hafif kapanan bir cam kapak veya küçük bir huni yerleştirilerek küçük bir alevde ve çeker ocakta ısıtılır. Köpürme kesilince karışım hafifçe kaynayana kadar alev artırılır. Çözelti renksiz veya sarıdan oldukça sonra (genellikle 90 - 120 dakika sonra) ısıtma 30 dakika daha sürdürülür ve soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra sık sık çalkalayarak ve yavaş yavaş 100 ml su katılır ve balon musluk altında soğutulur. Balon (Şekil - 21) deki gibi bir damıtma aygıtına takılır, bir kaç parça gözenekli porselen veya 2 - 3 g çinko tanesi konulup soğuk % 50 lik sodyum hidroksit çözeltisinin (50 g NaOH dikkatle bir Pyrex beherde bulunan 100 ml suda çözülerek hazırlanır) ayırıcı katılır. Amonyak ayırıcı standart asit içeren bir çözelti içine damıtılır. Azot içeren madde olmakızın aynı biçimde bir tanık deneme yapılır.

Eğer çözünürleştirme kataliziörü olarak civa (0,7 g) veya civa oksit (1 g) kullanılmışsa oluşan merkürü amonyum bileşiklerini bozmak için damıtma işleminden önce 100 ml sinde 8 g sodyum tiyosülfat veya 4 g potasyum sülfür içeren çözeltiden 25 ml katılması gereklidir.

ÖRNEK: Bir organik madde karışımından alınan 1,40 g örnekteki azotun Kjeldahl yöntemine göre tayininde çıkan amonyak 70 ml 0,10 N HNO_3 çözeltisinde tutuluyor. Asidin fazlasını nötralleştirmek için 20 ml 0,15 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Örnekteki azot yüzdesini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: 20 ml 0,15 N NaOH çözeltisi 20.0,15 = 3,0 meq NaOH içerir. Toplama kabındaki 70 ml 0,10 N HNO_3 çözeltisinde 70.0,10 = 7,0 meq HNO_3 bulunduğuna göre, örnekten oluşan amonyağın meq sayısı = 7,0 − 3,0 = 4,0 meq dir. Amonyak miktarı da 4,0 meq. 17,0 = 68 mg dır. Bu miktar amonyağa karşılık olan azot miktarı 68.14/17 = 56 mg dır. Buradan, örnekteki azot yüzdesi = 56.100/1400 = % 4,0 olarak bulunur.

4.8. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Asidimetri - Alkalimetri

4.1. 0,3690 g süksin asidi 25 ml 0,25 N baz çözeltisi tarafından nötralleştiriliyor. Süksin asidinin eşdeğer ağırlığını bulunuz.

(Cevap: 59,0)

4.2. 0,6100 g benzoik asit 50,0 ml 0,10 N NaOH çözeltisi ile nötralleştiğine göre, benzoik asidin eşdeğer ağırlığını bulunuz.

(Cevap: 122)

4.3. Saf bir organik diasitten alınan 0,4526 g örneğin titrasyonu için 39,80 ml 0,1315 N baz çözeltisi harcandığına göre asidin molekül ağırlığını bulunuz.

4.4. Bir organik asitten alınan 1,000 g örneğin titrasyonu için 27,23 ml 0,1000 N NaOH çözeltisi harcandığına göre asidin eşdeğer ağırlığını bulunuz.

4.5. 0,9757 g saf potasyum hidrojen ftalatın ($KHC_8H_4O_4$) titrasyonu için 46,26 ml NaOH çözeltisi harcandığına göre sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,10333 N)

4.6. 43,00 ml 0,1150 N baz çözeltisi ile titre edilen sulfamik asit (NH_2SO_3H) miktarı ne kadardır?

4.7. 44,00 ml 0,1125 N NaOH çözeltisi ile titre edilen hidrazin sülfat ($N_2H_4.H_2SO_4$) miktarı ne kadardır?

(Cevap: 0,6442 g)

4.8. 1,3300 g saf $KH(IO_3)_2$ tuzunun titrasyonu için kaç ml 0,0885 N baz çözeltisi gereklidir?

4.9. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla bir sirke örneğindeki CH_3COOH yüzdesini hesaplayınız: Örnek = 15,00 g; katılan NaOH = 43,00 ml; geri titrasyon için harcanan 0,600 N H_2SO_4 = 2,30 ml; 1,00 ml NaOH = 0,0315 g $H_2C_2O_4.2H_2O$.

(Cevap: % 8,00)

4.10. Buzlu sirke yalnız asetik asit (CH_3COOH) ile biraz asetik anhidrit ($[CH_3CO)_2O$] içerir. Anhidrit suda çözüldüğünde asetik asit oluşturur. Buzlu sirkeden alınan A g örnek suda çözülüp B ml C N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki asetik anhidrit yüzdesini A, B ve C terimleri cinsinden veren bir bağıntı bulunuz.

4.11. Yoğunluğu 1,006 olan sirkeden alınan 10 ml örneğin titrasyonu için 45,87 ml 0,1080 N NaOH çözeltisi harcandığına göre sirkedeki asetik asit yüzdesini hesaplayınız.

4.12. 0,5000 g lik dumanlı sülfat asidi örneği 26,70 ml 0,4000 N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Asitliği % H_2SO_4 cinsinden hesaplayınız. (b) Örnekteki SO_3 ve H_2SO_4 yüzdelerini hesaplayınız.

(Cevap: % 21,0 SO_3)

4.13. Bir dumanlı sülfat asidi örneği suda çözülüyor ve standart baz çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltinin asitliği H_2SO_4 cinsinden % 103,4 dür. Örneğin bileşimini hesaplayınız.

(Cevap: % 24 SO_3; % 76 H_2SO_4)

4.14. Sadece SO_3 ile H_2SO_4 içeren dumanlı sülfat asidinden alınan 1,400 g örnek 36,10 ml 0,8050 N NaOH çözeltisi ile nötralleştiriliyor. Çözeltideki bileşenlerin yüzdelerini hesaplayınız.

(Cevap: % 91,78 H_2SO_4; % 8,17 SO_3)

4.15. Sadece BaO_2 $Ba(OH)_2$ ve $BaCl_2$ içerdiği bilinen bir örnekteki BaO miktarı nasıl tayin edilir ve amaçlar nasıl hesaplanır?

4.16. Aşağıdaki maddelerin standart asit veya baz çözeltisi ile titrasyon yoluyla doğrudan veya dolaylı tayini için birer yöntem geliştiriniz: $ZnSO_4$; $Al_2(SO_4)_3$; CaO. Her bir yöntemin duyarlılığını tartışınız.

4.17. Bir $MgSO_4$ - K_2SO_4 karışımından alınan 1,00 g örnek 100 ml lik bir ölçü balonuna alınıp yaklaşık 40 ml damıtık suda çözülüyor. Ardından 50,00 ml 0,2000 N NaOH çözeltisi katılıp $Mg(OH)_2$ çöktürülüyor ve 100,0 ml ye tamamlanıp iyice karıştırıldıktan sonra çökeltinin dibe oturması için bekletiliyor. Üstteki sıvıdan çözeltiden alınan 50,00 ml lik bir örneğin titrasyonu için 10,25 ml 0,2000 N HCl çözeltisi harcanıyor. Örnekteki $MgSO_4$ yüzdesini hesaplayınız. (Bütün maddeler karbonatsızdır).

(Cevap: % 33,6)

4.18. 1,500 g çelik örneğindeki kükürt oksijen akımında yakılarak SO_2'e dönüştürülüp 100,0 ml 0,0100 N NaOH çözeltisinde tutuluyor. Bazın aşırısının geri titrasyonu için 35,25 ml 0,0100 N HCl çözeltisi harcandığına göre çelikteki kükürt yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 0,69 S)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.19. Çelikteki karbon miktarının tayini için 1,50 g çelik örneği yakılıyor ve oluşan CO_2 gazı 100,0 ml 0,0100 M $Ba(OH)_2$ çözeltisinde absorbe ediliyor. $Ba(OH)_2$ aşırısının geri titrasyonunda (fenolftalein indikatörlüğünde) 6,27 ml 0,1000 N HCl çözeltisi harcanıyor. Çelikteki karbon yüzdesini hesaplayınız. Bu yöntemdeki son noktanın $Ba(OH)_2$ yerine NaOH kullanıldığı duruma oranla daha keskin olmasının nedenini açıklayınız*.

(Cevap: % 0,549 C)

4.20. Bir metalik magnezyum örneği 30,00 ml 0,5200 N HCl çözeltisinde çözülüyor ve asid fazlasının titrasyonu için 15,00 ml 0,2000 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Örnekteki magnezyum miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,2793 g)

4.21. Magnezyum tayiminde Mg^{2+} iyonları $MgNH_4PO_4$ biçiminde çöktürülüp süzüldükten ve yıkandıktan sonra 50,00 ml HCl çözeltisinde çözülüyor:

$$MgNH_4PO_4 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + NH_4H_2PO_4$$

Asid aşırısının metil oranj indikatörlüğünde titrasyonu için 15,5 ml 0,1010 N NaOH çözeltisi harcanıyor. 25,00 ml HCl çözeltisi 22,50 ml NaOH çözeltisine eşdeğer olduğuna göre, örnekteki Mg^{2+} miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,0362 g)

4.22. Çeliğin tungsten içeriğini tayin etmek için 1,0000 g çelik örneği HCl ile eritiliyor ve ardından HNO_3 ile kaynatılarak çeliktek tungsten tungstik asitde (H_2WO_4) yükseltgeniyor. Çözelti su ile seyreltiliş çöken H_2WO_4 süzülerek yıkanıyor ve 40,00 ml standart NaOH çözeltisinde çözülüyor. Kullanılan NaOH çözeltisinin 1 ml si 0,001020 g W'a eşdeğerdir. NaOH aşırısının fenolftalein indikatörlüğünde titrasyonu için 18,00 ml HNO_3 çözeltisi (1 ml HNO_3 = 1,02 ml NaOH) harcandığına göre, örnekteki tungsten yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 2,21)

Azot tayini

4.23. Bir amonyum tuzundan alınan 1,000 g örnek sıcak KOH çözeltisi ile işleme sokulup açığa çıkan amonyak 50,00 ml 0,5000 N asit içinde tutuluyor ve asit aşırısı 3,12 ml 0,2500 N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki NH_3 yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 41,25)

* Lamers, H.A. ve Harris, W.E., Chemical Analysis. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1955.

4.24. 0,6607 g saf $(NH_4)_2SO_4$ örneği suda çözülerek aşırı NaOH ile işleme sokuluyor. Açığa çıkan NH_3, 50,00 ml HCl çözeltisinden geçiriliyor. Asidin fazlasının titrasyonu için 15,00 ml KOH çözeltisi harcanıyor. HCl çözeltisinin normalitesi KOH çözeltisinin normalitesinden tam % 10 büyük olduğuna göre, HCl çözeltisinin normalitesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,2750 N)

4.25. Adi amonyak çözeltisinden alınan 5,10 g lık bir örnek 150,00 ml 0,275 N H_2SO_4 çözeltisi ile nötralleştiriliyor. Amonyak çözeltisinin yoğunluğu d = 0,960 g/ml olduğuna göre, çözeltinin normalitesini ve yüzde kaç oranında amonyak içerdiğini bulunuz.

(Cevap: 8,08 N; % 14,2 NH_3)

4.26. Teknik $(NH_4)_2SO_4$ içindeki NH_3 miktarının tayini için 1,6160 g örnek bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülüyor. Buradan alınan 25,00 ml çözelti derişik NaOH çözeltisi ile kaynatılıyor ve çıkan amonyak standart H_2SO_4 çözeltisinde tutuluyor. Sülfat asidinin aşırısı NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Amonyağın tutulması için 40,00 ml 0,1020 N H_2SO_4 çözeltisi alındığına ve geri titrasyon için 17,00 ml 0,0960 N NaOH çözeltisi harcandığına göre, $(NH_4)_2SO_4$ örneğindeki NH_3 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 25,80)

4.27 Kjeldahl yöntemi ile azot tayini için aşağıdaki bilgiler verilmektedir. Bu bilgiler yardımıyla her bir örnekteki azot yüzdesini hesaplayınız.

Örnek	Örnek miktarı	Kullanılan HNO_3 (0,1 N)	Geri titrasyon için harcanan NaOH (0,1 N)
a	3,50 g	100,0 ml	30,0 ml
b	0,33 g	50,0 ml	40,0 ml
c	0,936 g	67,0 ml	22,0 ml

(Cevap: a) % 2,00; b) % 4,00; c) % 6,74)

4.28. Bir KCl - KNO_3 karışımındaki KNO_3 bazik çözelside NH_3'e indirgeniyor ve damıtılan NH_3 borik asit çözeltisinde tutuluyor. (Winkler yöntemi). Damıtılan NH_3 doğrudan standart HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Kullanılan HCl çözeltisinin 1 ml sinin örnekteki 10 mg KNO_3'e eşdeğer olması için normalitesi ne olmalıdır?

(Cevap: 0,0989 N)

4.29. Bir üre $[CO(NH_2)_2]$ örneğinden alınan 0,6006 g tartımdaki azotun tümü derişik H_2SO_4 ile amonyum tuzuna dönüştürülüyor, aşırı NaOH katılıyor ve çıkan NH_3, 50,00 ml H_2SO_4 çözeltisi (1,000 ml = 0,01550 g Na_2O) içinde tutuluyor. Titrasyon için gerekli NaOH çözeltisinin (1,000 ml = 0,01220 g benzoik asit, C_6H_5COOH) hacmini bulunuz.

(Cevap: 50,0 ml)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4.30. Bir KCl - $Al(NO_3)_3$ örneğindeki nitrat bazik çözeltide kantitatif olarak amonyağa indirgeniyor. (Devarda yöntemi). Damıtılan amonyağın titrasyonu için 45,77 ml 0,2200 N H_2SO_4 çözeltisi harcandığına göre, örnekteki $Al(NO_3)_3$ miktarını gram olarak bulunuz. Tanık denemesile 0,22 ml H_2SO_4 çözeltisi harcanmıştır.

(Cevap: 0,71148 g)

4.31. 1,50 g protein örneğinin çözünürleştirilmesinden oluşan NH_3, 50,00 ml 0,3000 N H_2SO_4 çözeltisinde tutuluyor. Sülfat asidi aşırısının titrasyonu için 11,35 ml 0,2500 N NaOH çözeltisi harcandığına göre, örnekteki azot yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 11,3)

4.32. 2,50 g protein örneğinin çözünürleştirilmesinden oluşan NH_3, % 5 lik HBO_3 çözeltisinde tutuluyor. $NH_4BO_2 - HBO_2$ çözeltisinin titrasyonu için 42,10 ml 0,2396 N HCl çözeltisi harcandığına göre, örnekteki azot yüzdesini % N ve % $(NH_4)_2SO_4$ cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 6,73 N ve % 31,73 $(NH_4)_2SO_4$)

4.33. Tam 1 g süzün kurutulmasıyla elde edilen örnek Kjeldahl yöntemiyle analizleniyor. Çıkan amonyak 50,00 ml 0,1000 N HCl çözeltisi içine gönderiliyor ve asit aşırısı 12,50 ml 0,1600 N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Azotun proteine dönüşme faktörü 6,38 olduğuna göre, örnekteki protein yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 26,81)

4.34. Buğday unundaki ham protein miktarı azot içeriğini 5,70 ile çarparak bulunur. Borik asit kullanılarak Kjeldahl yöntemine göre azot tayininde titrasyon için 40,00 ml 0,0200 N asit çözeltisi harcanması için % 8,00 protein içeren undan kaç gram örnek alınmalıdır?

4.35. Bir kimyasal gübreden alınan 0,8000 g örnek Kjeldahl yöntemine göre analizleniyor. Damıtılan amonyak 100,0 ml % 4 lük borik asit çözeltisine gönderiliyor ve ardından titrasyon için 44,00 ml 0,0780 N HCl çözeltisi harcanıyor. Gübredeki azot yüzdesini bulunuz.

4.36. Bir organik maddeden alınan 0,8880 g örnekteki azot derişik sülfat asidi eklenerek $(NH_4)_2SO_4$'a dönüştürülüp derişik baz çözeltisi ile kaynatılıyor ve çıkan amonyak 50,00 ml 0,1200 N H_2SO_4 çözeltisinde tutuluyor. Asidin fazlasını titre etmek için 12,00 ml 0,0980 N NaOH çözeltisi harcandığına göre organik maddedeki azot yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 7,61)

BÖLÜM – 5

POLİPROTİK ASİTLERİN TİTRASYONU

5.1. ASİT KARIŞIMLARININ TİTRASYONU

İki asidin (HX ve HY)karışımının standart NaOH çözeltisi ile titre edildiğini varsayalım. Burada üç durumla karşılaşılır.

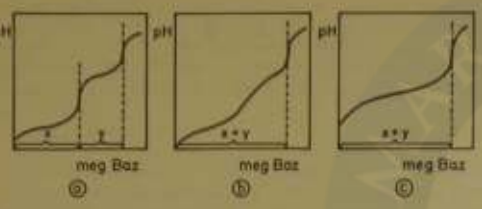
1) HX in HY den çok daha kuvvetli olması durumunda, katılan baz ile önce HX nötralleşir ve Y değişmeden kalır. Bu olay bütün HX in NaA ya dönüşmesine kadar sürer ve ancak HX in eşdeğer noktası aşıldıktan sonra katılan baz HY ile reaksiyona girmeye başlar. Eğer asit sabitleri arasında büyük bir fark varsa (iyonlaşma sabitlerinin oranı $K_{HX}/K_{HY} \geq 10^4$ ise) titrasyon eğrisi HX in eşdeğer noktasında keskin bir dönüm gösterir ve HX i HY varlığında titre etme olanağı vardır. Bunun yanında, eğer HY çok zayıf bir asit değilse titrasyon HY için farkedilebilir bir son noktasına kadar sürdürülebilir. (Şekil - 22a).

2) K_{HX} in K_{HY} den orta derecede büyük olması durumunda HX in eşdeğer noktasında önemli oranda HY,NaY ye dönüşür ve HX in önemli bir bölümü de nötralleşmeden kalır. Bu durumda, HX in eşdeğer noktasında titrasyon eğrisinin eğimi azalır ve HX,HY varlığında doğru olarak titre edilemez. (Şekil - 22b).

3) HA ve HY nin kuvvetlerinin birbirine çok yakın olması durumunda HX in dönüm noktası görülemez. (Şekil - 22c). İyonlaşma sabitlerinin oranının 16 veya daha az olması durumunda HX in eşdeğer noktası için farkedilebilir bir dönümün olmadığı gösterilebilir*.

* Auerbach, F. ve Smolczyk, E., *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **110 A**, 65 (1924).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 22 : Bir asit karışımının titrasyonu. Karışım x meq HX ve y meq HY içermektedir. (a) $K_{HX} = K_{HY}$; asit sabitlerinin oranı 10^4 veya daha büyük ise HY varlığında HX'in titre olunduğu vardır. (b) K_{HX}, K_{HY} den orta derecede büyük; (c) $K_{HX} = K_{HY}$ (Blaedel ve Meloche, s. 364).

Kuvvetli bir asit ekimolar konsantrasyonda zayıf bir asidin varlığında, asit sabiti zayıfınkinden 10^4 kez daha büyük olması durumunda sağlıklı bir biçimde titre edilebilir. Kuvvetli asidin zayıf asit varlığındaki titrasyonunun duyarlığı aynı asidin tek olarak titrasyonundaki duyarlığa ulaşamaz ise de 0,1 N çözeltiler kullanıldığında son noktası hatası % 1'in altındadır. Bu hata iyonlaşma sabitlerinin oranının azalmasıyla birlikte artar ve sabitlerin oranı 1000 den az olduğunda kuvvetli asit zayıf asidin yanında doğrudan titrasyonla doğru olarak tayin edilemez.

5.2. DİPROTİK ASİTLERİN TİTRASYONU*

Poliprotik asitler moleküllerinde birden fazla iyonlaşabilen proton içeren maddelerdir. Bu asitler basamaklar üzerinden iyonlaşırlar ve her bir basamak kendi iyonlaşma sabiti tarafından belirlenir. Geriye kalan iyonun negatif yükünün artması nedeniyle ardışık adımlarda protonun ayrılması gittikçe güçleşir. Bir poliprotik asit için herhangi bir basamağın iyonlaşma sabiti bir önceki basamağınkinden daha küçüktür. Başlıca anorganik poliprotik asitler (H_2CO_3, H_3PO_4 v.b.) için ardışık K sabitlerinin oranı 10^5 düzeyindedir. Pauling bir çok anorganik asidin kuvvetlerine göre iyi bir sıralanmasını ve sınıflandırılmasını vermiştir**. Öte yandan, bir çok organik poliprotik asit için, özellikle protonlu gruplar molekülde birbirlerinden fazla uzak değilseler ardışık K sabitleri çok farklı değildir. Poliprotik bazlar da benzer özellikler gösterirler.

Poliprotik asitler, titrasyonda monoprotik asitlerin ekimolar bir karışımı gibi davranırlar. Asit karışımlarının titrasyonu durumunda görüldüğü gibi, titrasyon eğrisinin biçimi art ışık dissosiyasyon sabitlerinin bağıl büyüklüklerine bağlıdır. Ardışık asit sabitlerinin yeterli derecede farklı ve çok küçük olmamaları durumunda alınabilen her bir proton için titrasyon eğrisinde bir dönüm noktası vardır. Kuramsal

* Asitler için sayılabilirleri proton sayısına göre monoprotik, diprotik... veya monoprotik, diprotik... isimleri kullanılabilir. Buna karşın, "protik" yerinden kullanılması daha uygundur.

** Pauling, L., *General Chemistry*, 2nd ed. Freeman, San Francisco, 1953.

olarak, bir poliprotik asidin bir çözeltide tek başına bulunması durumunda bu dönüm noktalarından herhangi birine kadar titrasyon sonuçta asidin miktarı tayin edilebilir. Bununla birlikte, uygulamada her asit için bu son noktalarının hepsi aynı duyarlıkta değildir ve bunlardan bazıları farkedilemez. Poliçeşitler bazlar da benzer biçimde davranırlar.

Yukarıda da belirtildiği gibi, bir diprotik asit için birinci ve ikinci iyonlaşma sabitleri arasındaki fark çok büyükse ($K_1/K_2 \geq 10^4$) bu asidin çözeltisi asit sabitleri K_1 ve K_2 olan iki monoprotik asidin karışımı olarak davranır ve daha önce açıklanan yöntemler uygulanır. Örneğin, sülfit asidi (H_2SO_3) için $K_1 = 1,7.10^{-2}$ ve $K_2 = 6,2.10^{-8}$ dir ve titrasyon sırasında birinci basamakta değişime daha az belirgin olmakla birlikte timolftalein indikatör olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, karbonat asidi için $K_1 = 4,5.10^{-7}$ ve $K_2 = 4,8.10^{-11}$ dir ve yalnız ilk basamak nötralleşme eğrisinde görülebilir. İkinci basamak ise herhangi bir dönüm noktası göstermeyecek kadar zayıftır ve doğrudan titrasyon için uygun herhangi bir indikatör yoktur. İlk basamak için timol mavisi veya timol mavisi(3 kısım) ile krezol kırmızısı(1 kısım) karışımı daha duyurucu sonuçlar verir. Fenolftalein ile renk değişimi fazla belirgin değildir ve titrasyon hatası yüzde bir kaç dolayına ulaşabilir.

Bir diprotik asit için $K_1/K_2 \geq 10^4$ olması koşuluyla titrasyon eğrisinin gidişinin ve eşdeğer noktadaki pH'ın bilinmesiyle uygun bir indikatör kolaylıkla seçilebilir. Bununla birlikte birçok diprotik asidin iki disosiyasyon sabiti birbirine çok yakındır ve iki basamak arasındaki farkı ayırtedebilme olanağı yoktur. Eğer bir diprotik asit için K_2 yaklaşık 10^{-7} den küçük değilse bütün yerdeğiştirilebilen protonlar titre edilebilir. Örneğin sülfat, oksal, malonik, süksinik ve tartarik asitler bu tür asitlerdir.

5.3. DİPROTİK ASİTLERİN TİTRASYON EĞRİLERİ

Daha önce de belirtildiği gibi, diprotik asitleri bunların iyonlaşma sabitlerinin oranına göre iki farklı gruba ayırma olanağı vardır. Birinci grubu $K_1/K_2 > 10^4$ olan asitler, ikinci grubu da $K_1/K_2 < 10^3$ olan asitler oluşturur. Burada, K_1/K_2 oranının belirli bir anlamı vardır. Bu oran,

$$H_2A + A^{2-} \rightleftarrows 2HA^- \quad , \quad K = K_1/K_2 \tag{5.1}$$

reaksiyonunun denge sabitidir. Bunu görr, K nın büyük olduğu durumda, H_2A ve A^{2-} nin her ikisinin birden aynı çözeltide dikkate alınacak bir konsantrasyonda bulunmaları olanağı yoktur. Bunun sonucu olarak, bunlardan birinin konsantrasyonu hemen her zaman ihmal edilebilir. Bunun yanında, yalnız H_2A ve HA^- veya HA^- ve A^{2-} içeren bir çözeltide önemli bir hata olmayacağı söylenebilir. Öte yandan, eğer K nın değeri 10^4 den küçükse hesaplamalarda bu üç türün hepsini göz önüne almak gerekir. Bütün bunların sonucu olarak, bir diprotik asidin nötralleşmesi ile ilgili olan,

$$H_2A + OH^- \rightarrow HA^- + H_2O \tag{5.2}$$

reaksiyonunun eşdeğer noktada, sadece $K = K_1/K_2$ nin büyük olduğu durumlarda belirgin ve analitik açıdan işe yarayan bir son noktasının gözlenebileceği anlaşılır. Karşıt durumda, bu eşdeğer nokta dolayında titrasyon eğrisinin eğimi az olur ve hatta

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

K_1/K_2 nin yaklaşık 100 den küçük olduğu durumlarda titrasyon eğrisinde bir dönüm noktasını görmek bile olanaksızdır. Örneğin, sitrik asidin ($K_1 = 7,4.10^{-4}$, $K_2 = 1,8.10^{-5}$ ve $K_3 = 4,0.10^{-7}$) NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrisinde üçüncü eşdeğer noktaya karşılık gelen tek bir son noktası görülür.

$$H_3C_6H_5O_7 + 3OH^- \rightarrow C_6H_5O_7^{3-} + 3H_2O \qquad (5.3)$$

Birinci grubu oluşturan asitlerin ($K_1/K_2 > 10^4$) titrasyonu üç bölüme ayrılabilir. Birinci eşdeğer noktadan önce çözeltinin sadece zayıf asit H_2A ile bunun anyonu olan HA^- içerdiği düşünülebilir ve H_2A dan çok daha zayıf bir asit olan HA^- nin disosiyasyonu ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Titrasyonun bu bölümünün kuramsal incelenmesi temelde monoprotik asitlerinki ile aynıdır, yalnız burada $K_a = K_1$ olarak alınır.

Birinci eşdeğer nokta geçildikten sonra çözeltinin sadece zayıf asit HA^- ile bunun anyonu A^{2-} yi içerdiği düşünülür. Bu bölgede H_2A nın konsantrasyonu ihmal edilebilir düzeydedir. Titrasyonun bu bölümü için de $K_a = K_2$ alarak monoprotik asitler için kullanılan eşitlikler uygulanabilir.

Bunmla birlikte, ilk eşdeğer noktada daha önce söz konusu edilenlerden farklı bir durum vardır. Buradaki çözelti esas olarak NaHA tuzunun sulu çözeltisidir ve üç reaksiyon yürüyebilir:

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{2-} \qquad (5.4)$$

$$HA^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2A + H_2O \qquad (5.5)$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (5.6)$$

Sonuçta, çözeltide bulunan H_3O^+ iyonlarının sayısı (5.4) reaksiyonunda oluşan H_3O^+ iyonlarının toplamına eşittir. (Bu aynı zamanda, oluşan A^{2-} iyonları sayısına da eşittir). Suyun iyonlaşması ile ilgili (5.6) reaksiyonu uyarınca oluşan H_3O^+ iyonlarının sayısı aynı anda oluşan OH^- iyonları sayısına eşit olup (5.5) reaksiyonunda harcanan H_3O^+ iyonlarının sayısından (ki bu sayı oluşan H_2A molekküllerinin sayısına eşittir) daha azdır. Sodyum hidrojen karbonat, sodyum hidrojen sülfür ve benzeri tuzların çözeltileri bazıktır. Çünkü, bu maddelerin çözeltilerinde (5.5) reaksiyonunda (5.4) reaksiyonundan oluşan H_3O^+ iyonundan daha fazlası harcanır ve böylece çözeltide OH^- iyonunun aşırı kalarak çözeltinin bazik olmasına neden olur. Öte yandan, sodyum hidrojen tartarat, sodyum hidrojen oksalat ve benzeri tuzların çözeltileri asidiktir. Bunun nedeni, (5.4) reaksiyonunda (5.5) reaksiyonunda harcananlan daha fazla sayıda H_3O^+ iyonu oluşmasıdır.

Bütün bu anlatılanların sonucu olarak, çözeltideki H_3O^+ iyonlarının toplam konsantrasyonu,

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \qquad (5.7)$$

bağıntısı ile belirtilir. Buradaki $[H_2A]$ ve $[A^{2-}]$ terimleri K_1 ve K_2 için yazılan bağıntıları kullanarak $[HA^-]$ cinsinden gösteririz.

$$[H_3O^+] = K_2 \frac{[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{su}}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_1} \qquad (5.8)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan biraz cebirsel işlem yapılarak aşağıdaki eşitliğe geçilir:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2\,[HA^-] + K_{su})}{K_1 + [HA^-]}} \qquad (5.9)$$

Çözeltinin çok fazla seyreltik olmadığı veya K_1 ile K_2 değerlerinin birbirine çok yakın olmadığı durumlarda önemli bir hataya neden olmaksızın HA^- konsantrasyonu NaHA tuzunun formal konsantrasyonu olan C_s'ye eşit olarak alınabilir. Bu durumda,

$$[HA^-] = C_s - [H_2A] - [A^{2-}] \qquad (5.10)$$

bağıntısının kullanılması cebirsel işlemlerin gereksiz yere karışmasına neden olur.

Yukarıdaki (5.9) eşitliğinde K_{su}, $K_2[HA^-]$ yanında ihmal edilebilecek durumda ise, $[HA^-] = C_s$ alınarak,

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_s}{K_1 + C_s}} \qquad (5.11)$$

bağıntısı elde edilir. Eğer C_s yanında K_1 ihmal edilebilecek düzeydeyse (5.11) bağıntısı,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1K_2} \quad \text{veya} \quad pH = 1/2pK_1 + 1/2pK_2 \qquad (5.12)$$

bağıntısına indirgenir.

İkinci grubu oluşturan ve K_1 ile K_2 sabitleri arasında büyük bir fark olmayan asitler için H_2A ve A^{2-} nin aynı çözeltide aynı anda dikkate değer bir konsantrasyonda bulunabilmeleri nedeniyle büyük bir düzeltme yapmak gerekliidir. Bu durum titrasyonun ayrıntılarına girmeksizin aşağıdaki örnekte incelenmiştir.

ÖRNEK: Zayıf bir diprotik asidin ($K_1 = 1,0.10^{-4}$ ve $K_2 = 1,0.10^{-5}$) 0,1 M çözeltisinin 20 ml sinin 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edildiğini varsayalım. Daha önce verilmiş olan (5.9) veya (5.12) bağıntısına göre, 20 ml NaOH çözeltisi katılmasından sonra pH = 5 olacaktır. Bununla birlikte, eğer 19,8 ml NaOH çözeltisi katılmasından sonraki (f = 0,99) ortamın pH değeri (2.39) ve (2.40) eşitlikleri kullanılarak hesaplanırsa pH = 6 bulunur. Bundan sonraki 0,20 ml hazır katılması sonucu ortamın pH sının azalmayacağı açıktır. Bu durumda hesaplama aşağıdaki gibi yapılmalıdır.

Bu çözeltide bir bölümü A^{2-}, bir bölümü HA^- ve bir bölümü de dissiye olmamış hiçimde H_2A olmak üzere toplam 2 mmol A^{2-} iyonu vardır. Çözeltinin hacmı 39,80 ml olduğuna göre,

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = 2,000/39,80 = 0,05025$$

dir. Bunun yanında, yük dengesinin sağlanması için,

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yazılır. $[Na^+] = 1,980/39,80 = 0,04975$ olduğu göz önüne alınarak yukardaki eşitliklerin birleştirilmesiyle,

$$0,04975 + [H_3O^+] = \frac{0,05025\ (K_1[H_3O^+] + 2K_1K_2)}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1K_2} + [OH^-]$$

bağıntısı elde edilir. Burada, Na^+ iyonu konsantrasyonu $[H_3O^+]$ ve $[OH^-]$ den çok büyük olduğundan eşitliğin her iki yanındaki ikinci terimler kolaylıkla ihmal edilebilir. Bu durumda yukardaki eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle,

$$0,99\ [H_3O^+]^3 - 0,01K_1\ [H_3O^+] - 1,01K_1K_2 = 0$$

denklemi elde edilir. Bu denklemin $4,00K_1K_2$ terimi yanında $10^{-6}K_1^2$ teriminin ihmal edilerek çözülmesiyle,

$$[H_3O^+] = (0,01K_1 + 2,00\sqrt{K_1K_2})/1,98 = 1,06.10^{-5}$$

olarak bulunur. Buna göre, pH = 4,97 dir. Görüldüğü gibi bu pH değeri ilk eşdeğer noktadaki pH değerinden (pH = 5) çok az miktarda küçüktür.

Diprotik asitlerin titrasyon eğrilerinin biçimi konusunda kısa sürede ön bilgi edinebilmek için titrasyon eğrisinin belirli noktalarının pH değerlerinin hesaplanması yararlıdır. $K_2 << K_1 << 1$ koşulu için geçerli olan formüller (Çizelge - 14) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 14

Diprotik asitlerin titrasyon eğrilerinin belirli noktalarının pH değerleri

(Bu formüller $K_2 << K_1 << 1$ koşulu için geçerlidir)

(a) *Titrasyonun başlangıcında çözelti sadece C konsantrasyonunda H_2A içerir:*

$[H_3O^+] = \sqrt{K_1C}$ veya $pH = 1/2pK_1 - 1/2\log C$

(b) *İlk dönüm noktasının yarı yolunda:*

$[H_3O^+] = K_1$ veya $pH = pK_1$

(c) *Birinci dönüm noktasında:*

$[H_3O^+] = \sqrt{K_1K_2}$ veya $pH = 1/2pK_1 + 1/2pK_2$

(d) *Birinci ve ikinci dönüm noktalarının yarı yolunda:*

$[H_3O^+] = K_2$ veya $pH = pK_2$

(e) *İkinci dönüm noktasında:*

$[H_3O^+] = \sqrt{K_2K_{su}/C}$ veya $pH = 1/2pK_{su} + 1/2pK_2 + 1/2\log C$

5.4. POLİPROTİK ASİTLER VE SODYUM KARBONATIN TİTRASYONU

Sülfat asidi

Sülfat asidinin birinci iyonlaşma basamağı HCl gibi kuvvetli bir asit ile karşılaştırılabilir ve K_1 sonsuz büyüktür. Buna karşılık, HSO_4^- orta derecede kuvvetlidir ve titrasyon eğrisinde sülfat asidinin ilk eşdeğer noktası için bir dönüm görülmez. Böylece, sülfat asidi metil oranj veya fenolftalein indikatörlüğünde bir diprotik asit olarak doğru ve duyarlı bir biçimde titre edilebilir.

Ftalik asit (H_2P ve KHP)

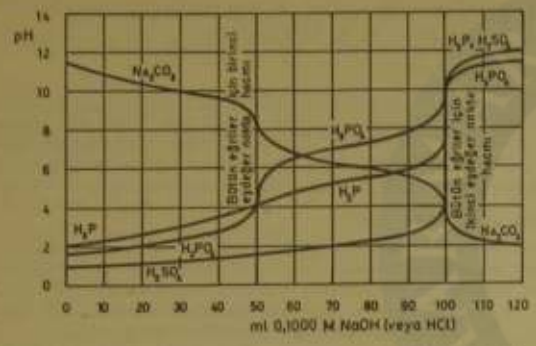
Ftalik asit için iyonlaşma sabitlerinin oranı ($K_1/K_2 = 200$) bu asidin monoprotik asit olarak titre edilebilmesi için yeterli derecede büyük değildir. Bununla birlikte, ftalik asit fenolftalein indikatörlüğünde bir diprotik asit olarak doğru ve duyarlı bir biçimde titre edilebilecek kadar kuvvetlidir. Bir birincil standart madde olarak kullanılan KHP iyi kuvvetli bir baz ile duyarlı olarak titre edilebilir.

Fosfat asidi

Fosfat asidi için $K_1 = 7,6.10^{-3}$, $K_2 = 6,2.10^{-8}$ ve $K_3 = 4,2.10^{-13}$ dür. Burada, $K_1/K_2 = 1,2.10^5$ ve $K_2/K_3 = 1,4.10^5$ dir ve böylece fosfat asidi sabitleri yukarda verilmiş olan üç monoprotik asidin bir karışımı olarak düşünülebilir. Fosfat asidi bir monoprotik veya diprotik asit olarak tayin edilebilir. Nötralleşme birinci eşdeğer noktaya kadar tam olarak yürür ve ikinci basamak üçüncüden önce tamamlanmakla birlikte, HPO_4^{2-} nin su ile karşılaştırılabilecek oranda zayıf olması nedeniyle üçüncü eşdeğer noktada farkedilebilir bir dönüm görülmez. Birinci eşdeğer nokta için yaklaşık olarak $pH = 1/2(pK_1 + pK_2) = 4,66$ ve ikinci eşdeğer nokta için $pH = 1/2(pK_2 + pK_3) = 9,79$ dur. Fosfat asidinin bir monoprotik asit gibi titrasyonu durumunda birinci basamak için metil oranj, bromkrezol yeşili veya kongo kırmızısı indikatör olarak kullanılabilir. Çok zayıf olan ikinci basamak için tek uygun indikatör timolftaleindir ve fenolftalein kullanılması durumunda hata yüzde birkaç dolayına ulaşır. Fenolftalein (3 kısım) ve o- -naftolftalein (1 kısım) dan oluşmuş bir karışım indikatör fosfat asidinin bir diprotik asit olarak tayininde çok doyurucu sonuçlar verir. Fosfat asidi için üçüncü basamakta titrasyon eğrisi çok düzdür ve doğrudan titrasyonda herhangi bir indikatör kullanılamaz. Üçüncü eşdeğer nokta için 0,1 N çözeltide $pH = 1/2(pK_{su} + pK_3 + \log C) = 12,45$ dir. Fosfat asidi ve fosfatların titrasyonu ilerde ayrıntılı olarak incelenecektir.

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 23 : Poliprotik asitler ve sodyum karbonatın titrasyonu. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M asit (veya Na_2CO_3) çözeltisi 0,1000 M NaOH (veya HCl) çözeltisi ile titre edilmiştir. Hacimlerin miliformal olduğu ve aktiflik etkilerinin bulunmadığı varsayılmıştır.

İyonlaşma sabitleri

	H_2SO_4	H_3P	H_3PO_4	H_2CO_3
K_1 =	∞	$1,1.10^{-2}$	$7,6.10^{-3}$	$4,3.10^{-7}$
K_2 =	$1,2.10^{-2}$	$4,0.10^{-7}$	$6,2.10^{-8}$	$4,8.10^{-11}$
K_3 =	–	–	$4,2.10^{-13}$	–

(Russell ve Mokbee, s. 302)

Sitrik asit gibi bir çok triprotik asidin diasiyasyon sabitleri, titrasyonda üç basamağın birbirinden kolaylıkla ayrılabilmesine yetecek oranda birbirinden bağıl olarak büyük değildir. Eğer $K_2 > \sim 10^{-7}$ ise, yeterdeğiştirebilen bütün protonlar titre edilebilir ve kullanılacak indikatöre K_2'nin değeri tarafından belirlenir.

Karbonat asidi

Karbon dioksit suda çözündüğünde,

$$CO_2(gaz) \rightarrow CO_2(aq) \quad (5.13)$$

$$CO_2(aq) + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (5.14)$$

reaksiyonları uyarınca karbonat asidi oluşur. Karbon dioksidin sudaki çözünürlüğü, 20 °C de ve gazın kısmi basıncı 1 atm olduğu durumda 0,04 mol/l dir. Suda çözünmüş olup iyonlaşmamış biçimde bulunan karbon dioksidin tümünün "karbonik asit" olarak adlandırılması alışılagelmiş ise de günümüzde çözünmüş olan gazın küçük bir bölümünün H_2CO_3 biçiminde bulunduğu bilinmektedir. Suda çözünmüş bulunan karbon dioksit ve karbonat asidi konsantrasyonları,

$$K = [CO_2]/[H_2CO_3] \quad (5.15)$$

denge ilişkisi ile birbirlerine bağımlıdırlar.

Karbonat asidinin iyonlaşma dengeleri aşağıda verilmiştir:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^- \; ; \; K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5.10^{-7} \quad (5.16)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-} \; ; \; K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8.10^{-11} \quad (5.17)$$

Karbonat *sistemlerinin* özelliklerini incelemek ve bu sistemler konusunda bilgi sahibi olabilmek için ortamda H_2CO_3, HCO_3^- ve CO_3^{2-} biçiminde bulunan karbonat türlerinin çeşitli hidrojen iyonu konsantrasyonlarındaki bağıl miktarlarının bilinmesi gereklidir.

Ortamda bulunan ve karbonatın çeşitli biçimlerde içeren türler (5.16) ve (5.17) dengeleriyle belirlidir. Ortamdaki karbonat türleri için madde denge yazılırsa,

$$\text{Toplam karbonat} = A = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5.18)$$

olur. Buna göre, karbonat asidinden türeyen türlerin bağıl bollukları veya kesirleri,

$$H_2CO_3 \text{ kesri} = [H_2CO_3]/A \quad (5.19)$$

$$HCO_3^- \text{ kesri} = [HCO_3^-]/A \quad (5.20)$$

ve CO_3^{2-} kesri $= [CO_3^{2-}]/A$ (5.21)

olur. Bu kesirler ortamdaki toplam karbonat konsantrasyonu ile çarpılarak her bir türün konsantrasyonu bulunabilir. Çeşitli karbonat türlerinin kesirlerinin ortamın pH'ına göre değişimi (Çizelge - 15) de verilmiş ve (Şekil - 24) de grafik olarak gösterilmiştir.

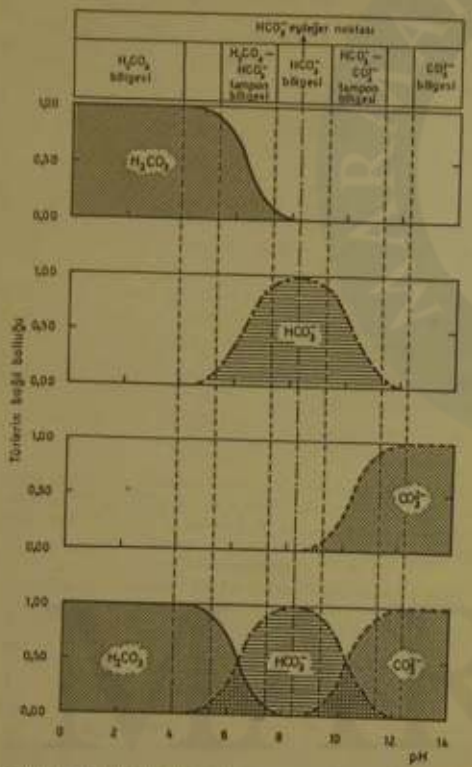
ÇİZELGE - 15

Çeşitli pH larda karbonat türlerinin bağıl bolluklar (Ohlson, s. 210)

pH	H_2CO_3 kesri	HCO_3^- kesri	CO_3^{2-} kesri	Başlıca türler
4,00	1,00	0,0043	$2,9.10^{-5}$	H_2CO_3
5,37	0,91	0,09	$1,3.10^{-4}$	H_2CO_3
6,37	0,50	0,50	$5,3.10^{-4}$	ve
7,37	0,09	0,91	$1,0.10^{-4}$	HCO_3^-
8,35	0,0084	0,98	0,0102	HCO_3^-
9,33	$1,0.10^{-3}$	0,91	0,09	HCO_3^-
10,33	$5,3.10^{-4}$	0,50	0,50	ve
11,33	$1,0.10^{-4}$	0,09	0,91	CO_3^{2-}
12,11	$1,1.10^{-4}$	0,01	0,99	CO_3^{2-}

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Özellikle karbonat asidi gibi ardışık asit sabitleri arasında büyük fark bulunan diprotik asitler durumunda denge yöntemi kullanılarak hesaplamalar yapılabilir. Bununla ilgili iki örnek aşağıda verilmiştir.



Şekil 24 : Çeşitli karbonat türlerinin bağıl bolluklarının ortamın pH'sına bağlı olarak değişimi. Kuvvetli asidik çözeltilerde (burada $[H_3O^+] > K_1, K_2$ dir) ortamda bulunan başlıca tür H_2CO_3 dür. Kuvvetli bazik çözeltilerde (burada $[H_3O^+] < K_1, K_2$ dir) ortamda bulunan başlıca tür CO_3^{2-} dür. $K_1 < [H_3O^+] < K_2$ bölgesinde ise ortamda bulunan başlıca tür HCO_3^- dir (Olson s. 210).

ÖRNEK: 0,100 M $NaHCO_3$ içeren bir çözeltide H_3O^+ konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: Ortamdaki başlıca dengeler,

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-;\quad K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1,01.10^{-14}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-};\quad K_2 = [H_3O^+]\,[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4,8.10^{-11}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-;\quad K_b = [H_2CO_3]\,[OH^-]/[HCO_3^-] = 2,24.10^{-8}$$

$$HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftarrows H_2CO_3 + CO_3^{2-};\quad K = [H_2CO_3]\,[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]^2$$

$$\left(K = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}\,\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\,\frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{K_b}{K_1} = \frac{4,8.10^{-11}}{4,5.10^{-7}} = 1,07.10^{-4}\right)$$

Son dengenin ortamdaki başlıca denge olduğunu varsayarsak,

$X = [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$ ve $[HCO_3^-] = 0,100 - 2X$ alınarak bunların yerine konulmasıyla,

$$1,07.10^{-4} = X^2/(0,100 - 2X)^2$$

$$X = [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = 0,00103 \text{ M}$$

$$0,100 - 2X = [HCO_3^-] = 0,09794 \text{ M}$$

bulunur. Başlıca türlerin bilinen konsantrasyonları yardımıyla karbonat asidinin ikinci iyonlaşma basamağı ile ilgili dengeden H_3O^+ konsantrasyonu hesaplanabilir:

$$[H_3O^+] = K_2\,\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = 4,8.10^{-11}\,\frac{0,09794}{0,00103} = 4,56.10^{-9} \text{ M}$$

Buna göre, pH = 8,34 dür.

ÖRNEK: Tam olarak pH = 7,00 de tamponlanmış 0,0100 M Na_2CO_3 çözeltisinde çeşitli karbonat türlerinin konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm: Karbonat için madde dengesi,

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,0100 \qquad (a)$$

dür. pH = 7,00 için (5.16) ve (5.17) denklemlerinden,

$$\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{K_1}{[H_3O^+]} = \frac{4,5.10^{-7}}{10^{-7}} = 4,5 \qquad (b)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_2}{[H_3O^+]} = \frac{4{,}8.10^{-11}}{10^{-7}} = 4{,}8.10^{-4} \qquad (c)$$

Çeşitli karbonat türlerinin konsantrasyonları (a), (b) ve (c) denklemlerinden hesaplanabilir:

$[H_2CO_3] = 0{,}001817$ M
$[HCO_3^-] = 0{,}008178$ M
$[CO_3^{2-}] = 3{,}92.10^{-6}$ M

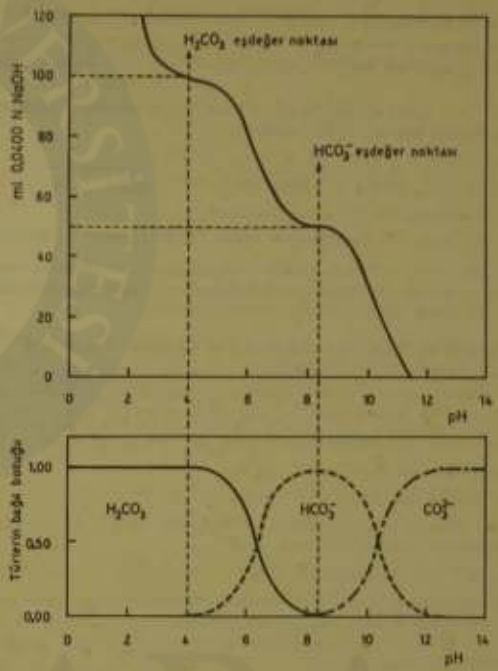
Buna göre, toplam karbonatın % 18,17 si H_2CO_3, % 81,78 i HCO_3^- ve sadece % 0,039 u CO_3^{2-} biçimindedir.

Sodyum karbonat

Sodyum karbonatın titrasyonu, (1) bir kaç tane birincil standart bazdan biri olması, (2) kireçtaşı, doğal sular gibi çok çeşitli kaynaklarda karbonat bulunması ve (3) bürün asit-baz titrasyonlarında karbonatın bir safsızlık olarak bulunması nedeniyle büyük önem taşır.

Karbonat asidinin iyonlaşma sabitlerinin oranının yeterince büyük olması nedeniyle ($K_1/K_2 = 8375$) sodyum karbonat fenolftalein indikatörlüğünde bir monoeşdeğer baz olarak veya metil oranj indikatörlüğünde dieşdeğer baz olarak titre edilebilir. Karbonat titrasyonları ilerde ayrıntılı olarak incelenecektir.

HCO_3^- çok zayıf bir asittir ve CO_3^{2-} ın standart HCl çözeltisi ile titrasyonunda çok keskin bir son noktası verir. Burada CO_3^{2-} monoeşdeğer bir baz olarak davranır. Bununla birlikte, fenolftalein son noktasının keskinliği HCO_3^- ın H_2CO_3 oluşturma eğilimi nedeniyle azalır. İkinci eşdeğer nokta orta derecede keskindir, çünkü orta derecede zayıf bir asit olan H_2CO_3 oluşur. Bu eşdeğer noktaların her ikisi de kuvvetli asit - kuvvetli baz titrasyonlarına oranla zayıflır. İkinci dönüm noktasında eğrinin daha dik olması ve karbonat hatasının kolaylıkla giderilebilmesi nedeniyle metil oranj son noktasına kadar titrasyon tervih edilir.



Şekil 25 : 50,00 ml 0,040 N Na_2CO_3 çözeltisinin 0,080 N HCl çözeltisi ile titrasyonu. Yukarıda titrasyon eğrisi ve aşağıda karbonat türlerinin bağıl bolluklarının ortamın pH sına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir (Ölmez, s. 226).

ÖRNEK: (Şekil - 25) deki koşullarda Na_2CO_3 çözeltisinin titrasyonunda ortama 10,00 ml HCl katıldığında H_3O^+ konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: 10,00 ml 0,1000 M HCl (veya 1,000 mmol) çözeltisi 50,00 ml 0,1000 M Na_2CO_3 (veya 5,000 mmol) çözeltisi ile reaksiyona girerek 1,000 mmol $NaHCO_3$ oluşturur ve geriye 50,00 + 10,00 = 60,00 ml toplam hacimde 5,000 − 1,000 = 4,000 mmol Na_2CO_3 kalır. Bu durumda, $NaHCO_3$ konsantrasyonu 1,000/60,00 = 0,01667

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

M ve Na_2CO_3 konsantrasyonu da 4,000/60,00 = 0,06667 M olur. Ortamdaki başlıca denge,

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \quad ; \quad K_b = \frac{[HCO_3^-]\,[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = 2,08.10^{-4}$$

dir. $[OH^-] = X$ olarak alınırsa $[HCO_3^-] = 0,01667 + X$ ve $[CO_3^{2-}] = 0,0667 - X$ olur. Bu değerler yukarıda yerine konulursa,

$$X = [OH^-] = 8,32.10^{-4}\ M$$

$$[H_3O^+] = K_w/[OH^-] = 1,00.10^{-14}/8,32.10^{-4} = 1,20.10^{-11}\ M$$

bulunur. Hesaplanan $[H_3O^+]$ değeri yardımıyla,

$$[H_2CO_3] = [H_3O^+]\,[HCO_3^-]/K_1 = 1,20.10^{-11}.0,0175/4,5.10^{-7} = 4,66.10^{-7}\ M$$

bulunur. Buna göre, ortamdaki H_2CO_3 konsantrasyonu öteki karbonat türlerinin konsantrasyonları yanında ihmal edilecek kadar azdır ve bu da yukarıdaki dengenin temel denge olarak alınmasının doğru olduğunu kanıtlar.

5.5. DİPROTİK ASİTLER İÇİN GENEL YÖNTEM

Burada, karbonat asidinde olduğu gibi ardışık asit sabitleri arasında çok fark olmayan, yani dissosiyasyon sabitleri dissosiyasyon dengelerinden birini ihmal etmeye olanak vermeyecek derecede birbirine yakın olan asitleri göz önüne alacağız.

Genel olarak H_2A biçiminde bir diprotik asidi göz önüne alalım:

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^- \quad ; \quad K_1 \qquad (5.22)$$

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{2-} \quad ; \quad K_2 \qquad (5.23)$$

Asidin (A) çözeltide bulunan çeşitli türleri H_2A, HA^- ve A^{2-} dir ve toplam A, bunların konsantrasyonları toplamına eşittir:

$$\text{Toplam A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad (5.24)$$

Asidin iki dissosiyasyon dengesi yardımıyla bilinmeyen konsantrasyon terimlerinden ikisini yok edebiliriz. Burada, $[H_2A]$ ve $[A^{2-}]$ terimlerini cebirsel olarak yok edelim. Bunun için, (5.22) ve (5.23) dengelerinden bulduğumuz $[H_2A]$ ve $[A^{2-}]$ değerlerini (5.24) eşitliğinde yerine koyalım:

$$[H_2A] = [H_3O^+]\,[HA^-]/K_1 \qquad (5.25)$$

$$[A^{2-}] = K_2\,[HA^-]/[H_3O^+] \qquad (5.26)$$

$$\text{Toplam A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$= \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_1} + [HA^-] + \frac{K_2\,[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

$$= [HA^-]\left[\frac{[H_3O^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]}\right] \qquad (5.27)$$

$$\text{Toplam A} = [HA^-].\,Q_2 \qquad (5.28)$$

Köşeli parantez içindeki ifade Q_2 olarak adlandırılır. Buradaki 2 rakamı bunun bir diprotik asid olduğunu belirtir. Q_2 büyüklüğü aşağıdaki bağıntıların çıkartılması ve ortamdaki türlerin bağıl bollıklarının hesaplanması için yararlıdır:

$$H_2A \text{ biçiminde bulunan A nın kesri} = \frac{[H_2A]}{\text{Toplam A}}$$

$$= \frac{[H_3O^+]\,[HA^-]}{K_1}\,\frac{1}{[HA^-].\,Q_2} = \frac{[H_3O^+]}{K_1}\,\frac{1}{Q_2} \qquad (5.29)$$

$$HA^- \text{ biçiminde bulunan A nın kesri} = \frac{1}{Q_2} \qquad (5.30)$$

$$A^{2-} \text{ biçiminde bulunan A nın kesri} = \frac{K_2}{[H_3O^+]}\,\frac{1}{Q_2} \qquad (5.31)$$

Herhangi bir pH değeri için bu denklemler yardımıyla ortamda bulunan her bir türün bağıl miktarı hesaplanabilir. Bunun için gerekli olan asit sabitleri ve bilinen iyonu konsantrasyonudur. Bu formülleri bir çok önemli asit için uygulayarak hesaplamalar yapılabilir. Bir örnek olarak karbonat asidine pH = 6,37 için uygulayarak karbonat asidi çözeltisindeki türlerin bağıl miktarlarını bulalım.

$$pH = 6,37\ ;\ [H_3O^+] = 4,3.10^{-7}\ M$$

$$Q_2 = \frac{[H_3O^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]} =$$

$$= \frac{4,3.10^{-7}}{4,5.10^{-7}} + 1 + \frac{4,8.10^{-11}}{4,3.10^{-7}} =$$

$$= 0,9555 + 1 + 1,12.10^{-4} = 1,9556$$

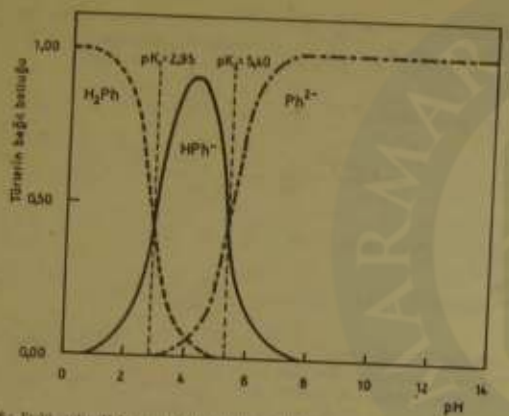
$$H_2CO_3 \text{ kesri} = \frac{1}{1,9556} = 0,5113$$

$$HCO_3^- \text{ kesri} = \frac{1}{1,9556} = 0,5113$$

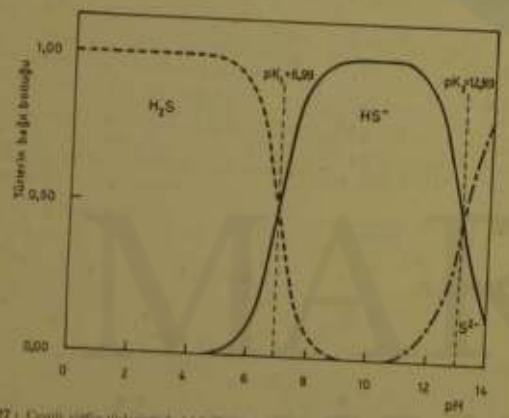
$$CO_3^{2-} \text{ kesri} = \frac{1,12.10^{-4}}{1,9556} = 5,73.10^{-5}$$

Burada kullanılan pH değeri (Çizelge - 15) deki değerlerden biridir. Sonuçları karşılaştırınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 26 : Ftalik asidin (H_2Ph) çeşitli türlerinin bağıl bolluklarının ortamın pH'sına bağlı olarak değişimi (Olson, s. 230).



Şekil 27 : Çeşitli sülfür türlerinin bağıl bolluklarının ortamın pH'sına bağlı olarak değişimi (Olson, s. 232).

5.6. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Karbonat asidi

5.1. Kalsiyum karbonat içeren 0,2056 g örnek üzerine 50,00 ml 0,080 M HCl çözeltisi katılıyor, karbon dioksidin çıkması için kaynatılıyor, soğutuluyor ve metil kırmızısı son noktasına kadar 10,53 ml 0,0536 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Örnekteki kalsiyum karbonat yüzdesini bulunuz. (b) Titrasyon eğrisini inceleyerek, yukarda verilen yöntemin karbonatın çözeltiyi kaynatmadan klorür asidi ile doğrudan titrasyonu biçimindeki yönteme üstünlüğünü açıklayınız.

(Cevap: % 83,64)

5.2. 25,00 ml 0,1000 M Na_2CO_3 çözeltisi 0,1000 M HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Klorür asidi çözeltisinden 0,00 ml; 5,00 ml; 12,50 ml; 20,00 ml; 24,90 ml; 25,00 ml; 25,10 ml; 30,00 ml; 37,50 ml; 45,00 ml; 49,90 ml; 50,00 ml ve 55,00 ml katıldığı durumlarda çözeltinin pH'ını hesaplayarak titrasyon eğrisini çiziniz.

5.3. (a) pH = 11,00 için bir karbonat çözeltisinde Q_2 yi hesaplayınız. (b) Bu pH değeri için ortamda bulunan başlıca karbonat türü hangisidir? (c) Bu pH değerinin elde edilebilmesi için 500 ml 0,10 M Na_2CO_3 çözeltisine ne kadar $NaHCO_3$ katılmalıdır?

(Cevap: (a) 5,8; (b) HCO_3^- ve CO_3^{2-} ; (c) 0,875 g)

5.4. İnsan kanı protein kökenli çeşitli maddeler tarafından pH = 7,3 olarak tamponlanmıştır. Ortamda karbonatlar ve fosfatlar vardır. (a) pH = 7,3 de karbonat için Q_2 değerini hesaplayınız. (b) Kandaki karbonat türlerinin kesirlerini bulunuz.
(Cevap: (a) $Q_2 = 1,12$; (b) $H_2CO_3 = 0,10$; $HCO_3^- = 0,90$ ve $CO_3^{2-} = 8,4.10^{-4}$)

5.5. 26,5 g Na_2CO_3 500 ml suda çözülüp 125 ml 1,00 M HCl katıldıktan sonra bir litreye seyreltiliyor. ele geçen tampon çözeltinin pH'ını bulunuz.
(Cevap: 10,33)

5.6. % 2,0 oranında sodyum karbonat içeren katı sodyum hidroksitten hazırlanan çözelti fenolftalein indikatörlüğünde potasyum hidrojen ftalata karşı ayarlanarak 0,1000 M bulunuyor. Hazırlanan bu sodyum hidroksit çözeltisi ile yaklaşık 0,1 M HCl çözeltisinin (a) fenolftalein indikatörlüğünde (son noktada pH = 8,5 olduğu varsayılacaktır), (b) metil kırmızısı indikatörlüğünde ve oda sıcaklığında (son noktada pH = 5,2 olduğu varsayılacaktır) ve (c) metil kırmızısı indikatörlüğünde fakat son noktasından az önce çözelti kaynatılarak karbon dioksidin giderilmesiyle titrasyonu durumlarında hata miktarı ne kadardır?

(Cevap: (a) Hata yok; (b) HCl konsantrasyonu % 0,7 düşük; (c) HCl konsantrasyonu % 0,8 düşük)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.7. Sulu çözeltide ve oda sıcaklığında karbonat asidinin denge konsantrasyonunun 5.10^{-9} M olduğunu varsayarak, (a) 0,5 M NaOH çözeltisinin potasyum hidrojen ftalat ile ayarlanmasında fenolftalein son noktasında pembe rengin yavaşça kaybolmasının ve (b) sodyum karbonatın 0,5 M HCl ile titrasyonunda fenolftalein son noktasında pembe rengin şiddetinin yavaşça artmasının nedenlerini açıklayınız.

Tartarik asit

5.8. 0,050 M potasyum hidrojen tartarat çözeltisinin hidrojen iyonu konsantrasyonunu hesaplayınız.

5.9. Tartarik asit üzüm suyunun bir bileşenidir. Olgun üzümlerden elde edilen üzüm suyunda pH = 4,52 olarak bulunmuştur. (a) Üzüm suyunda $Tart^{2-}$, $HTart^-$ ve H_2Tart biçimlerinde bulunan tartarat türlerinin kesirlerini hesaplayınız. (b) Eğer üzüm suyundaki toplam tartarat konsantrasyonu 0,005 M ise her bir tartarat türünün konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: (a) $Tart^{2-}$ = 0,49 ; $HTart^-$ = 0,50; H_2Tart = 0,015; (b) $[Tart^{2-}]$ = 0,0024 M ; $[HTart^-]$ = 0,0025 M ; $[H_2Tart]$ = $2,5.10^{-3}$ M)

5.10. Bir litre 0,0250 M HCl çözeltisine pH = 3,30 olması için ne kadar $Na_2Tart.2H_2O$ (Mol ağırlığı = 230,10) katılmalıdır?

(Cevap: 55,26 g)

5.11. Bir litre 0,250 M HCl çözeltisine pH = 2,70 olması için ne kadar $Na_2Tart.2H_2O$ (Mol ağırlığı = 230,10) katılmalıdır?

(Cevap: 34 g)

5.12. 0,100 M tartarat tampon sisteminde aşağıdaki durumlarda başlıca reaksiyon hangisidir? (a) pH = pK_1 dir, (b) pH = pK_2 dir, (c) pH = $(pK_1 + pK_2)/2$ dir, (d) pH = $(pK_{a_1} + pK_2 - pA^-)/2$ deki durumları göz önüne alınız.

Fumarik asit

5.13. Bir diprotik asit olan fumarik asit için $K_1 = 9,3.10^{-4}$ ve $K_2 = 4,2.10^{-5}$ dir.

(a) Fumarik asit için H_2Fum simgesini kullanarak, fumaril asidin iki disosiyasyon dengesini göz önüne alıp,

Toplam Fum^{2-} türleri = H_2Fum + $HFum^-$ + Fum^{2-}

bağıntısını $[HFum^-]$, $[H_3O^+]$, K_1 ve K_2 terimleri cinsinden yazınız.

(b) Çözeltideki fumarat türlerinin kesirlerini veren bağıntıları yazınız.

(c) pH = 0 – 9 aralığı için üç fumarat türünün kesirlerinin pH'a karşı değişiminin grafiğini çiziniz.

(d) Sulu çözeltide bulunabilmesi olanağı olan en büyük $HFum^-$ kesrini bulunuz.

(e) $KHFum$ tuzunun suda çözülmesi durumunda ortaya çıkan başlıca reaksiyonu yazınız.

(f) Fumarat sisteminin bir tampon olarak kullanılabileceği pH aralığını veya aralıklarını bulunuz.

5.14. (a) pH = 3,00 için fumarat çözeltisinde Q_2 değerini hesaplayınız. (b) Bu pH da çözeltideki toplam fumarat türleri 0,10 M olduğu durumda başlıca tür hangisidir? (c) Bu pH değerinin elde edilebilmesi için 500 ml 0,10 M H_2Fum çözeltisine ne kadar Na_2Fum tuzu katılmalıdır?

Oksalik asit

5.15. Kireçtaşında kalsiyum tayini yapılırken, kalsiyum oksalat pH = 4,0 olarak tamponlanmış $NH_4HC_2O_4 - (NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisinden çöktürülür. (a) pH = 4,0 için oksalat sisteminde Q_2 değerini hesaplayınız. (b) Toplam oksalat konsantrasyonu 0,80 M olan bir çözeltide $C_2O_4^{2-}$ türlerinin konsantrasyonlarını hesaplayınız.

(Cevap: (a) Q_2 = 1,64 ; (b) $[C_2O_4^{2-}]$ = 0,31 M)

5.16. pH = 3,0 olması için 1 litre 0,25 M $H_2C_2O_4$ çözeltisine ne kadar $K_2C_2O_4.H_2O$ katılmalıdır?

5.17. pH = 1,40 olması için 500 ml 0,15 M $H_2C_2O_4$ çözeltisine kaç ml 1,00 M NaOH çözeltisi katılmalıdır?

Süksinik asit

5.18. Süksinik asit bitki hücrelerinde bulunan bir diprotik asittir. Disosiyasyon sabitleri $K_1 = 1,6.10^{-5}$ ve $K_2 = 2,3.10^{-6}$ dır.

(a) Süksinik asit için H_2Su simgesini kullanarak, sulu çözeltide ortaya çıkan iki disosiyasyon reaksiyonunu yazınız.

(b) Disosiyasyon dengelerini kullanarak,

Toplam süksinat türleri = H_2Su + HSu^- + Su^{2-}

bağıntısını $[HSu^-]$, $[H_3O^+]$, K_1 ve K_2 terimleri cinsinden yazınız.

(c) Çözeltideki süksinat türlerinin kesirlerini veren bağıntıları yazınız.

(d) pH = 1 – 9 aralığı için üç süksinat türünün kesirlerinin pH'a karşı değişiminin grafiğini çiziniz.

(e) Sulu çözeltide bulunabilmesi olanağı olan en büyük HSu^- kesrini bulunuz.

(f) $NaHSu$ tuzunun suda çözülmesi durumunda ortaya çıkan başlıca reaksiyonu yazınız.

(g) Süksinat sisteminin bir tampon olarak kullanılabileceği pH aralığını veya aralıklarını bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ftalik asit

5.19. 0,025 mol ftalik asidin 500 ml damıtık suda çözülmesiyle elde edilen çözeltinin pH'nı hesaplayınız.

5.20. Bir ftalat tamponu 20,4 g potasyum hidrojen ftalatın 800 ml suda çözülüp üzerine 100 ml 0,500 M NaOH çözeltisi katıldıktan sonra bir litreye seyreltilmesiyle hazırlanıyor. Bu çözeltinin pH'nı hesaplayınız.

5.21. pH = 5,00 olması için 500 ml 0,200 M potasyum ftalat çözeltisine ne kadar potasyum hidrojen ftalat katılmalıdır?

5.22. 0,050 M ftalik asit çözeltisindeki hidrojen iyonu konsantrasyonunu hesaplayınız.

(Cevap: $[H_3O^+] = 7{,}5.10^{-3}$ M)

5.23. 0,100 mol potasyum hidrojen ftalatın bir litreye çözülmesiyle elde edilen çözeltinin pH'nı hesaplayınız.

(Cevap: pH = 4,15)

Malik asit

5.24. Malik asit (H_2Mal) elma suyunun bir bileşenidir. Disosiyasyon sabitleri $K_1 = 3{,}5.10^{-4}$ ve $K_2 = 8{,}9.10^{-6}$ dır. Olgun elmaların suyunda pH = 5,02 dir. (a) pH = 5,02 olan malcat çözeltisi için Q_2 değerini hesaplayınız. (b) Elma suyunda Mal^{2-}, $HMal^-$ ve H_2Mal biçimlerinde bulunan malcat türlerinin kesirlerini bulunuz. (c) Elma suyunda toplam malcat türlerinin konsantrasyonu 0,004 M olduğuna göre her üç türün konsantrasyonunu bulunuz.

Maleik asit

5.25. 0,100 M maleik asit çözeltisine 0,1 M NaOH çözeltisi katıldığında çözeltide bulunan beş önemli türün (H_2Mal, $HMal^-$, Mal^{2-}, H_3O^+ ve OH^-) konsantrasyonlarını belirleyen üç denge,

$$H_2Mal + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HMal^- \quad ; K_1 = 1{,}2.10^{-2}$$

$$HMal^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Mal^{2-} \quad ; K_2 = 5{,}9.10^{-7}$$

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad ; K_{su} = 1{,}0.10^{-14}$$

dir. Aşağıdaki pH değerlerinin her biri için ortamda en büyük ve en düşük konsantrasyonda bulunan türleri belirtiniz: (a) pH = 1,70; (b) pH = 3,00; (c) pH = 4,13; (d) pH = 6,50; (e) pH = 10,00.

Gliserofosfat asidi

5.26. Gliserofosfat asidi (H_2Gl) için $K_1 = 3{,}4.10^{-2}$ ve $K_2 = 6{,}4.10^{-7}$ dir. 25,00 ml 0,0500 M H_2Gl çözeltisinin 0,0500 M NaOH çözeltisi ile titrasyonunda aşağıda

belirtilen NaOH çözeltisi hacimlerinin katılması durumlarında titrasyon çözeltisinin pH larını hesaplayınız ve bu değerler yardımıyla titrasyon eğrisini çiziniz. (a) 0,00 ml; (b) 5,00 ml; (c) 12,50 ml; (d) 20,00 ml; (e) 24,90 ml; (f) 25,00 ml; (g) 25,10 ml; (h) 30,00 ml; (i) 37,50 ml; (j) 45,00 ml; (k) 49,90 ml; (l) 50,00 ml; (m) 55,00 ml.

5.27. İnsan kanı pH = 7,3 olarak tamponlanmıştır ve gliserofosfat asidi (H_2Gl) içerir. (a) pH = 7,3 için gliserofosfat çözeltisinde Q_2 değerini hesaplayınız. (b) İnsan kanında Gl^{2-}, HGl^- ve H_2Gl biçimlerinde bulunan gliserofosfat kesirlerini hesaplayınız.

5.7. KARBONATLARIN TİTRASYONU

Bir karbonat çözeltisi iki basamak üzerinden titre edilebilir. Birinci basamağa, yani hidrojen karbonat basamağına kadar titrasyonda karbonatın etkime değeri birdir. Bu durumda reaksiyon denklemi,

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O \qquad (5.32)$$

olur. Bu basamak karbonat asidinin birinci iyonlaşma basamağına karşılıktır ve eşdeğer noktada pH = $1/2(pK_1 + pK_2)$ = 8,3 tür. Son noktasını belirlemek için timol mavisi, daha az duyurucu sonuç veren fenolftalein veya bir karışım indikatör kullanılabilir.

Karbonat çözeltileri ikinci basamak olan karbonat asidine kadar titre edilebilirlerinde karbonatın etkime değeri iki olur. Reaksiyon denklemi,

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + 2H_2O \qquad (5.33)$$

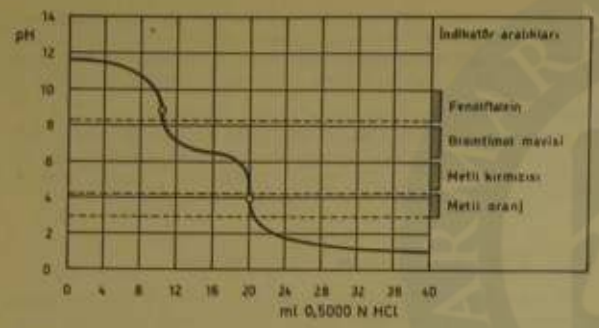
dir. Aynı son noktasına hidrojen karbonatın titrasyonu ile de ulaşılır.

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O \qquad (5.34)$$

İkinci basamağın eşdeğer noktası için, karbon dioksit kaçışına bağlı karbonat asidi kaybı ihmal edildiğinde yaklaşık olarak pH = 3,7 dir. Buna göre, indikatör olarak metil sarısı, metil oranj, kongo kırmızısı veya bromfenol mavisi kullanılabilir. Hidrojen karbonatın titrasyonu durumunda son noktası için pH daha önce KCN çözeltisinin titrasyonunda anlatıldığı biçimde hesaplanabilir. (Bak: sayfa - 39). Sodyum karbonat çözeltisinin kuvvetli bir asit çözeltisi ile titrasyonu (Şekil - 28) de gösterilmiştir.

Sodyum karbonat çözeltisi fenolftalein indikatörlüğünde ve soğukta titre edildiğinde karbonatın tümü hidrojen karbonata dönüşünce indikatör renksizleşir. Bununla birlikte, indikatör olarak metil oranj kullanıldığında reaksiyon tamamlanıncaya kadar (ikinci basamağın sonuna kadar) renk değişmesi olmaz. Titrasyon eğrisinin iki dönüm noktası (Şekil - 28) de açıkça görülmektedir. Karbonatın hidrojen karbonata dönüşmesine karşılık olan birinci dönüm noktası yaklaşık pH = 8,3 dedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 29. 20 ml 0,50 N sodyum karbonat çözeltisinin 100 ml ye seyreltildiği 0,50 N HCl çözeltisi ile titrasyonu (Hamilton ve Simpson, s. 160).

ve bu nokta için uygun indikatörün fenolftalein olduğu görülmektedir. Bu eşdeğer noktada karbonatın çok büyük bir bölümü hidrojen karbonata dönüşmüş olmakla birlikte küçük bir bölümü dönüşmeden kalmıştır. Bunun yanında, hidrojen karbonatın küçük bir bölümü de karbonat asidine dönüşmüştür ve bunların sonucu olarak ortamda belirli konsantrasyon oranlarında karbonat iyonları, hidrojen karbonat iyonları ve dönüşe olmamış karbonat asidi bulunur. Bu oranlar, karbonat asidinin birinci ve ikinci iyonlaşma sabitleri yardımıyla hesaplanabilir. Örneğin, pH = 8,3 için,

$$[H_3O^+] = 5{,}0.10^{-9}$$

$$[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = K_1/[H_3O^+] = 4{,}5.10^{-7}/5{,}0.10^{-9} = 90$$

$$[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = K_2/[H_3O^+] = 4{,}8.10^{-11}/5{,}0.10^{-9} = 9{,}6.10^{-3}$$

olarak bulunur. Tam nötralleşmeye karşılık olan ikinci dönüm noktası yaklaşık olarak pH = 4 dedir ve bu dönüm noktası için metil oranj uygun bir indikatördür. Titrasyon eğrisinin incelenmesinden fenolftalein son noktasına kadar harcanan asit hacminin metil oranj son noktasına kadar harcanan asit hacminin yarısı olduğu görülmektedir.

Sodyum karbonat tayini

150 – 160 °C de iki saat süreyle kurutulmuş örnekten alınan 1,0 – 1,2 g dolayında tartım 250 ml ye çözülür. Buradan alınan 50 ml lik örnekler 250 ml lik bir erlene aktarılarak standart HCl çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun ayrıntıları, daha önce klorür asidi çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması ile ilgili bölümde açıklanmıştır. (Bak: sayfa - 59).

ÖRNEK: Yalnız saf Li_2CO_3 ile $BaCO_3$ içeren bir karışımdan alınan 1,00 g örneğin nötralleştirilmesi için 30,00 ml 0,5000 N HCl çözeltisi harcandığına göre örnekteki Li_2CO_3 miktarını bulunuz.

Çözüm: Örnekteki Li_2CO_3 miktarı = X g ise $BaCO_3$ miktarı = (1,000 – X) g olur. Bu durumda karışımda,

$X/(Li_2CO_3/2000)$ meq Li_2CO_3 ile $(1{,}000 - X)/(BaCO_3/2000)$ meq $BaCO_3$ vardır. Harcanan HCl miktarı, 30,00.0,5000 = 15,00 meq olduğuna göre,

$$X/(Li_2CO_3/2000) + (1{,}000 - X)/(BaCO_3/2000) = 15{,}00$$

ve $X/0{,}03694 + (1{,}000 - X)/0{,}09868 = 15{,}00$

yazılır ve buradan X = 0,2874 g Li_2CO_3 bulunur.

5.8. KARBONAT KARIŞIMLARININ TİTRASYONU

NaOH – Na_2CO_3 – $NaHCO_3$ karışımlarının titrasyonu

Yalnız Na_2CO_3 içeren bir çözelti durumda, bu çözelti standart asit çözeltisi ile önce fenolftalein son noktasına kadar (pH = 9 – 10) ve daha ileri olarak metil oranj son noktasına kadar (pH = 4 – 5) titre edilebilir. Örneğin iki ayrı son noktasına kadar titrasyonu bulunan sonuçların karşılaştırılması yoluyla tayinin doğruluğunun denetlenmesine olanak sağlar. Bu biçimde çift indikatör kullanılarak yapılan titrasyonların pratik bir uygulaması Na_2CO_3 ve NaOH veya Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ içeren karışımlarda bu bileşenlerin tayinidir. Titrasyon sırasında hidrojen karbonatın oluştuğu noktada fenolftaleinin renk değişimi çok keskin olmamakla birlikte titrasyonun fazlu çözeltide yapılmasıyla virgülden sonra üçüncü basamağa kadar duyarlı sonuçlar elde edilebilir. Fenolftalein yerine de bromfenol mavisi kullanılarak daha duyarlı sonuçlar elde edilebilir.

Bir çözeltinin aşağıdaki bileşiklerden biri veya tümünün çeşitli miktarlarının çözülmesiyle hazırlandığını varsayalım: NaOH,Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$. Bu bileşenlerden elde edilebilecek çözeltiler, (a) NaOH, (b) Na_2CO_3, (c) $NaHCO_3$, (d) NaOH – Na_2CO_3 ve (e) Na_2CO_3 – $NaHCO_3$ dür. NaOH ve $NaHCO_3$ karışımları kararlı değildirler ve NaOH miktarının $NaHCO_3$ miktarına oranla eşit, büyük veya az olmasına bağlı olarak

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (5.35)$$

reaksiyonu uyarınca (b, (d) veya (e) türü karışımlardan birine dönüşürler. Böylece, NaOH Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ içeren bütün sulu sistemlerin bileşimleri en çok iki bileşen içeren ve yukarıda belirtilen beş tür içine girer.

Bir karışımın bileşimi konusunda kalitatif anlamda bir ön deneyiş yapabilmek için örneğin belirli bir miktarı fenolftalein ve metil oranj son noktalarına kadar titre edilir ve harcanan standart asit çözeltilerinin hacimleri karşılaştırılır. Örneğin, metil oranj

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

son noktasına kadar harcanan standart asit hacmi fenolftalein son noktasına kadar harcanan asit hacminin tam iki katına eşit ise örnek yalnız Na_2CO_3 ve iki katından büyük ise örnek Na_2CO_3 ile $NaHCO_3$içermelidir. Çeşitli karışımlar için benzer düşünceler (Çizelge - 16) da özetlenmiş ve (Şekil - 29) da şematik olarak gösterilmiştir. Bir örneğin bileşimi konusunda kalitatif bilgi edinildikten sonra harcanan asit hacimleri yardımıyla bileşenlerin miktarları hesaplanır.

ÇİZELGE - 16

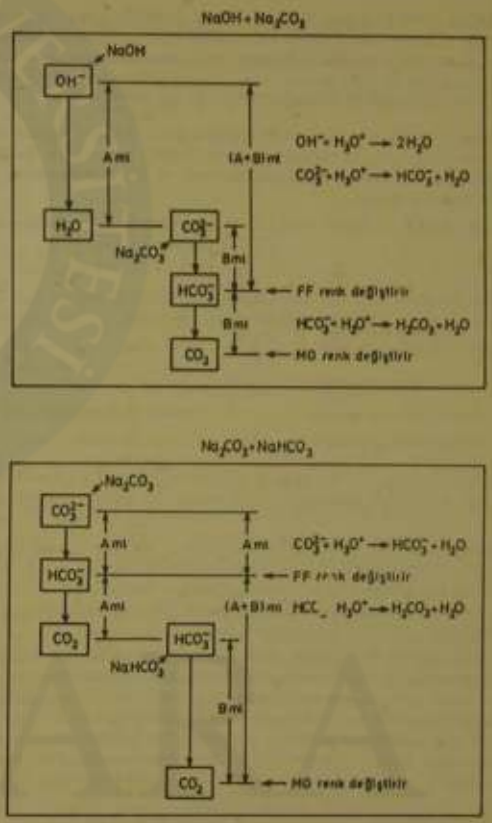
NaOH – Na_2CO_3 – $NaHCO_3$ karışımlarının titrasyonu

Karışım	A_m ve A_f arasındaki ilişki
NaOH	$A_m = A_f$
Na_2CO_3	$A_m = 2A_f$
$NaHCO_3$	$A_m > A_f = 0$
NaOH – Na_2CO_3	$A_m < 2A_f$
Na_2CO_3 – $NaHCO_3$	$A_m > 2A_f$

A_m = Metiloranj son noktasına kadar titrasyon için gerekli standart asit hacmi.
A_f = Fenolftalein son noktasına kadar titrasyon için gerekli standart asit hacmi.

Na_2CO_3 ve NaOH karışımları: Na_2CO_3 ve NaOH (ve inert madde) den oluşmuş bir karışımı göz önüne alalım. Bu karışımın fenolftalein indikatörlüğünde standart asit çözeltisi ile titrasyonunda son noktaya ulaşıldığında NaOH tam olarak ve Na_2CO_3 da yarım olarak ($NaHCO_3$ oluşturarak) nötralleşmiştir. Titrasyon metil oranj indikatörü katılarak renk sarıdan pembeye dönünceye kadar sürdürüldüğünde katılan asit $NaHCO_3$ ile reaksiyon için harcanmıştır ve bu durumda, *metil oranj son noktasına ulaşmak için ek olarak harcanan asit hacmi fenolftalein son noktasına ulaşmak için harcanandan daha küçüktür.*

Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ karışımları: Na_2CO_3 ile $NaHCO_3$ (ve inert madde) den oluşmuş bir karışımı göz önüne alalım. Bu karışımın fenolftalein indikatörlüğünde standart asit çözeltisi ile titrasyonunda Na_2CO_3 bütünüyle $NaHCO_3$'a dönüştüğü anda indikatörün pembe rengi gider. Bu çözeltiye metil oranj katıldığında renk sarı olur ve indikatörün renginin dönmesine kadar katılan ek asit hacmi Na_2CO_3 dan oluşan $NaHCO_3$ ile başlangıçtan beri ortamda bulunna $NaHCO_3$'ün titrasyonu için harcanır. Bu durumda *metil oranj son noktasına kadar harcanan ek asit hacmi fenolftalein son noktasına kadar harcanan asit hacmından daha büyüktür.*



Şekil 29 : Çift indikatör kullanılarak karbonat karışımlarının titrasyonu (FF = fenolftalein; MO = metil oranj).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK: NaOH ve/veya Na_2CO_3 ve/veya $NaHCO_3$ içeren bir çözeltiden alınan 25,00 ml lik bir örnek 0,1000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Fenolftalein son noktasına kadar 24,23 ml, fenolftalein son noktasından metiloranj son noktasına kadar titrasyon için de 22,37 ml harcanıyor. Son nokta hatalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu varsayarak örneğin bileşimini bulunuz.

Çözüm: $A_m = 24,23 + 22,37 = 46,60$ ml ve $A_p = 24,23$ ml olduğundan (Çizelge - 16) uyarınca $A_m < 2A_p$ dir ve örnek NaOH ile Na_2CO_3 içermektedir. Fenolftalein son noktasına kadar titrasyonda hidroksidin tümü ve sodyum karbonatın birinci basamağı nötralleşiğinden,

(mmol NaOH + mmol Na_2CO_3) = (Fenolftalein son noktasına kadar kullanılan mmol HCl)

$= 0,1000 . 24,23 = 2,423$ mmol (a)

olur. Metil oranj son noktasına kadar titrasyonda harcanan toplam asitle karşılık hidroksidin tümü ve sodyum karbonatın her iki basamağı da nötralleşiğinden,

(mmol NaOH + 2 mmol Na_2CO_3) = (Metil oranj son noktasına kadar titrasyon için kullanılan toplam mmol HCl)

$= 0,1000 . 46,60 = 4,660$ mmol (b)

(a) ve (b) denklemleri aralarındaki farktan 25,00 ml çözeltideki mmol $Na_2CO_3 = 4,660 - 2,423 = 2,237$ mmol olarak bulunur. Buna göre, Na_2CO_3 konsantrasyonu $2,237/25,00 = 0,0895$ M dir. 25,00 ml örnekteki mmol NaOH $= 2,243 - 2,237 = 0,186$ mmol ve NaOH konsantrasyonu $0,186/25,00 = 0,00744$ M olarak bulunur.

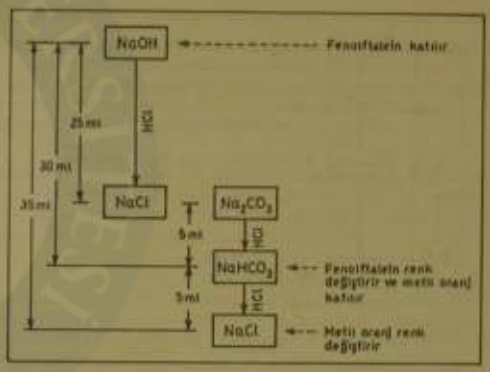
ÖRNEK: NaOH ve Na_2CO_3 ile inert safsızlık içeren bir karışımdan alınan 1,200 g örnek suda çözülüp soğukta 0,5000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Fenolftalein renksiz olana kadar 30,00 ml asit çözeltisi harcanıyor. Ardından ortama metil oranj katılıyor ve rengin pembeye dönmesi için ek olarak 5,00 ml asit çözeltisi harcanıyor. Örnekteki NaOH ve Na_2CO_3 yüzdelerini bulunuz.

Çözüm: Asit çözeltisi yavaşça katıldığında daha kuvvetli olan baz (NaOH) önce tamamen nötralleşir. Bu reaksiyonun tamamlanmasından sonra Na_2CO_3, $NaHCO_3$'a dönüşür ve dönüşme tamamlandığı anda fenolftalein renksizleşir. Metil oranj indikatörlüğünde titrasyonun sürdürülmesi durumunda harcanan 5,00 ml asit çözeltisi Na_2CO_3 tan oluşan $NaHCO_3$ ın titrasyonu için harcanmıştır. Buna göre, harcanan toplam 30,00 + 5,00 = 35,00 ml asit çözeltisinin 2.5,00 = 10,00 ml si Na_2CO_3 ve 35,00 − 10,00 = 25,00 ml si de NaOH için harcanmıştır. Buna göre,

$$\% \text{ NaOH} = \frac{\text{NaOH}.25,00 \cdot 0,5000}{1000} \cdot \frac{100}{1,200} = \% \ 41,67$$

$$\% \text{ Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3.10,00 \cdot 0,5000}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{1,200} = \% \ 22,00$$

bulunur. İşlem şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



ÖRNEK: Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ ile inert safsızlık içeren bir karışımdan alınan 1,200 g örnek suda çözülüp soğukta 0,5000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Önce fenolftalein katılıyor ve renksizleşinceye kadar titre edilerek 15,00 ml asit çözeltisi harcanıyor. Ardından çözeltiye metil oranj katılıyor ve indikatörün renk değiştirmesi için ek olarak 22,00 ml asit çözeltisi harcanıyor. Örnekteki Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ yüzdelerini bulunuz.

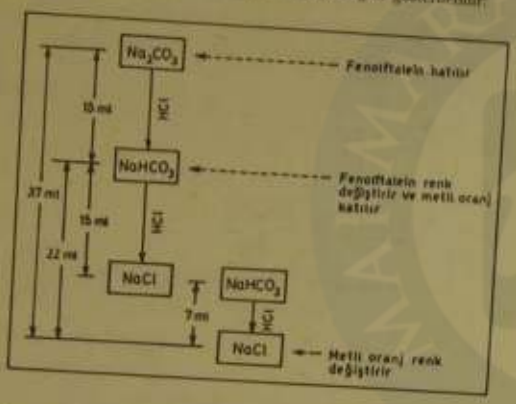
Çözüm: 15,00 ml asit çözeltisinin katılmasıyla Na_2CO_3, $NaHCO_3$'a dönüşür ve fenolftalein son noktasına varılır. Metil oranj indikatörlüğünde titrasyon sürdürüldüğünde, birinci basamakta Na_2CO_3 dan oluşan $NaHCO_3$ ın titrasyonu için eşit hacimde yani 15,00 ml asit gerektiğinden, harcanan 22,00 ml asit çözeltisinin 15,00 ml si Na_2CO_3 dan gelen ve 22,00 − 15,00 = 7,00 ml si de örnekte başta beri varolan $NaHCO_3$ ın titrasyonu için harcanmıştır. Buna göre, Na_2CO_3 için harcanan asit hacmi 15,00 + 15,00 = 30,00 ml ve $NaHCO_3$ için harcanan asit hacmi da 7,00 ml dir. Bu değerler yardımıyla,

$$\%\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 30,00 \cdot 0,5000}{2.1000} \cdot \frac{100}{1,200} = \% \ 66,25$$

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{\text{NaHCO}_3 \cdot 7,00 \cdot 0,5000}{1000} \cdot \frac{100}{1,200} = \% \ 24,50$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bulunur. Titrasyon işlemi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Karbonat ve hidroksit karışımlarının analizi

– Bu durum ile en sık olarak adi kostik sodanın analizinde karşılaşılır. Bu tür karışımların analizi için iki farklı analiz yöntemi kullanılır.

Yöntem - A: Toplam alkali miktarı (karbonat + hidroksit) metil oranj, metil oranj - indigo karmin veya bromfenol mavisi indikatörlüğünde standart asit çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Karbonat, baryum klorür çözeltisinin hafif aşırısı katılarak çıkartırılır ve çökelti süzülmeden standart asit çözeltisi ile timol mavisi veya fenolftalein indikatörlüğünde titre edilir. Bu son titrasyon hidroksit miktarını verir ve harcanan asit hacminin ilk titrasyonuda harcanan asit miktarından çıkarılmasıyla da karbonat için harcanmış olan asit hacmi elde edilir.

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3(\text{çözünmez}) + 2NaCl \quad (5.36)$$

$$BaCl_2 + 2NaOH \rightarrow Ba(OH)_2(\text{çözünür}) + 2NaCl \quad (5.37)$$

İşlemin yapılışı: Cam kapaklı bir tartım kabında yaklaşık 2,5 g ticari sodyum hidroksit (örneğin yonga biçiminde) duyarlı olarak tartılır. Bir ölçü balonunda 500 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 veya 50 ml lik bir örnek 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile metil oranj veya metil oranj - indigo karmin indikatörlüğünde titre edilir. Aynı işlem iki veya üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,1 ml den fazla fark olmamalıdır. Harcanan asit hacmi toplam bazlığı (hidroksit + karbonat) verir. Başka bir 25 veya 50 ml lik örnek çözeltisi 70°C ye ısıtılır ve bir büret veya pipet yardımıyla % 1 lik baryum klorür çözeltisinin hafif aşırısı (daha fazla çökelti oluşmayıncaya kadar) katılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti bir kaç damla fenolftalein çözeltisi katılarak çok yavaş olarak ve sürekli karıştırarak 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilir. Dönüm noktasında renk pembeden renksize döner. Eğer

indikatör olarak timol mavisi kullanılırsa renk dönüşü mavidan sarıya olur. Harcanan standart asit hacmi sırasıyla bulunan bileşiklerle karşılıkları:

1 ml 0,1 N HCl = 0,00400 g NaOH

1 ml 0,1 N HCl = 0,00530 g Na_2CO_3

Hidroksit varlığında hazık baryum karbonatın çökmesi nedeniyle bu yöntem yaklaşık sonuçlar verir. Bunu önlemek için yukarda anlatıldığı biçimde bir titrasyon yapılır. Daha sonra, alınan ikinci bir örnek üzerine hidroksidin önemli bir bölümünü nötralleştirecek miktarda standart HCl çözeltisi katılır, ardından yukarda anlatıldığı biçimde çözelti ısıtılarak karbonat çöktürülür. Bu koşullar altında pratikçe saf baryum karbonat çöker.

Yöntem - B: Bu yöntemde çift indikatör kullanılır. Sodyum karbonatın sodyum hidrojen karbonat basamağına kadar yarım nötralleştirilmesinde eşdeğer nokta için pH = 8,3 dür fakat eşdeğer nokta yakınındaki pH değişimi oldukça yavaştır. Bunun sonucu olarak indikatörlerin renk değişimi fenolftalein (pH = 8,3 – 10,0) veya timol mavisi (pH = 8,0 – 9,6) için çok keskin değildir. Bu güçlük örnekle yaklaşık aynı konsantrasyonda hidrojen karbonat içeren bir karşılaştırma çözeltisine aynı hacimda indikatör katılarak giderilebilir. Daha iyi bir yol karışım indikatör kullanılmasıdır. Timol mavisi (6 kısım) ile kresol kırmızısı (1 kısım) karışım indikatörü pH = 8,4 de menekşe, pH = 8,3 de mavi ve pH = 8,2 de de pembe renk verir. Buna göre, karışım indikatörün rengi bazik çözeltide menekşe, eşdeğer noktada mavi ve asit çözeltide pembedir. Örnek çözeltisi pembe renk alana dek yavaşça standart asit çözeltisi ile titre edilir.

Bu basamakta hidroksidin tümü nötralleşir ve karbonat da hidrojen karbonata dönüşür. Bu basamakta kullanılan standart asit çözeltisinin hacmi V_1 ml olsun.

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O \quad (5.38)$$

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O \quad (5.39)$$

Aynı hacimda başka bir örnek metil oranj, metil oranj - indigo karmin veya bromfenol mavisi indikatörlüğünde titre edilir. Bu titrasyonda kullanılan standart asit hacmi V_2 ml olsun.

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O \quad (5.40)$$

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2O + H_2CO_3 \; (\rightleftarrows H_2O + CO_2) \quad (5.41)$$

Harcanan asit hacimlarından $V_2 - 2(V_2 - V_1)$ ml hidroksit, $2(V_2 - V_1)$ ml karbonata ve V_2 ml de toplam alkaliye karşılıktır. Bu yöntem ile doyurucu sonuçlar elde edebilmek için çözeltiler soğukta titre edilmeli (0°C dolayında) ve karbon dioksidin kaçışını olanak oranında önlemek için büretin ucu titre edilen çözeltinin içine sokulmalıdır.

İşlemin yapılışı: Örnek çözeltisi (Yöntem - A) daki gibi hazırlanır. Buradan alınan 25 veya 50 ml lik örnek soğukta 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilir. Indikatör olarak metil oranj, metil oranj - indigo karmin veya bromfenol mavisi kullanılır. Başka bir 25 veya 50 ml lik soğuk örnek çözeltisi eşit hacimda su ile seyreltilir ve fenolftalein veya daha iyisi timol mavisi – kresol kırmızısı karışım indikatörü kullanılarak 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karbonat ve hidrojen karbonat karışımlarının analizi

Bu tür karışımların analizinde daha önceki bölümde hidroksit - karbonat karışımları için verilmiş olan yöntemlerin değiştirilmiş biçimlerinden yararlanılır. Bağıl olarak büyük miktarda karbonat ile az miktarda hidrojen karbonat içeren örnekler durumunda yukarıda verilen (Yöntem - A) nın kullanılması özellikle yararlıdır. Önce çözeltinin bir bölümünde metil oranj, metil oranj - indigo karmın veya bromfenol mavisi indikatörlüğünde 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilerek toplam alkali miktarı tayin edilir.

$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O \qquad (5.42)$$

$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2O + H_2CO_3 \; (\rightleftarrows H_2O + CO_2) \qquad (5.43)$$

Bu titrasyonda harcanan HCl hacmi V_1 ml olsun. Aynı hacimda başka bir örnek çözeltisi karbonatını 0,1 N standart NaOH çözeltisinin ölçülmüş aşırısı ile işleme sokulur:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (5.44)$$

Bundan sonra % 10 luk $BaCl_2$ çözeltisinin hafif aşırısı katılarak (sıcakta) karbonat $BaCO_3$ biçiminde çöktürülür ve NaOH çözeltisinin aşırısı çökelti süzülmeden fenolftalein veya timol mavisi indikatörlüğünde derhal aynı standart asit çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Eğer katılan NaOH çözeltisi aşırısı V_2 ml 0,1 N NaOH çözeltisine eşdeğerse ve V_3 ml 0,1 N asit çözeltisi bunun aşırısına karşılık ise, hidrojen karbonata karşılık olan asit hacmı = $(V_2 - V_3)$ ml ve karbonata karşılık olan asit hacmı = $V_1 - (V_2 - V_3)$ ml dir.

İkinci yöntemde, soğuk çözeltinin bir bölümü fenolftalein veya daha iyisi timol mavisi - krezol kırmızısı karışım indikatörü kullanılarak 0,1 N standart klorür asidi çözeltisi ile titre edilir. Harcanan asit hacmi (V_1 ml) karbonatın yarısına karşılıktır.

$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \qquad (5.45)$$

Eşit hacimda başka bir örnek aynı standart asit çözeltisi kullanılarak metil oranj, metil oranj - indigo karmin veya bromfenol mavisi indikatörlüğünde titre edilir. Kullanılan asit hacmı (V_2 ml) örnekteki karbonat + hidrojen karbonat'a karşılıktır. Buna göre, karbonat için harcanan asit hacmı = $2V_1$ ml ve hidrojen karbonat için harcanan asit hacmı = $V_2 - 2V_1$ ml olur.

1 ml 0,1 N HCl = 0,00530 g Na_2CO_3

1 ml 0,1 N HCl = 0,00840 g $NaHCO_3$

5.9. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

5.28. Saf NaOH, saf Na_2CO_3, saf $NaHCO_3$ veya bunların uygun karışımlarından oluşmuş dört çözelti göz önüne alınıyor. Bunların ayırdedilmesi için aşağıdaki denemeler yapılıyor: (a) Çözelti-I den alınan bir örnek fenolftalein ile renk vermiyor; (b) Çözelti-II den alınan bir örnek fenolftalein son noktasına kadar 15,26 ml standart asit ve metil oranj son noktasına kadar da ek olarak 17,90 ml standart asit harcıyor. (c) Çözelti-III den alınan bir örnek standart HCl çözeltisi ile fenolftaleinin pembeliği kaybolduncaya kadar titre ediliyor ve ardından çözeltiye metil oranj katıldığında çözeltinin rengi pembe oluyor. (d) Çözelti-IV den alınan bir örnek fenolftalein ile renk değişimine kadar 15,00 ml standart HCl çözeltisi harcıyor ve eşit hacimde başka bir örnek metil oranj ile renk değişimine kadar 30,00 ml standart HCl çözeltisi harcıyor.

(Cevap: (a) $NaHCO_3$; (b) $NaHCO_3 + Na_2CO_3$; (c) NaOH; (d) Na_2CO_3)

5.29. Sekiz tane farklı örnek (A...H) sadece NaOH ve/veya Na_2CO_3 ve/veya $NaHCO_3$ ve/veya inert madde içermektedir. Her bir karışımdan alınan 1,000 g lık örneklerin fenolftalein ve metil oranj son noktalarına kadar 0,2000 N HCl çözeltisi ile titrasyonunda sırasıyla aşağıdaki değerler elde edildiğine göre her bir karışımın bileşimini bulunuz. A: 0 ve 26,23 ml, B: 45,13 ve 45,13 ml, C: 29,36 ve 58,51 ml, D: 31,27 ve 63,27 ml, E: 43,02 ve 60,05 ml, F: 11,72 ve 49,61 ml, G: 0,33 ve 19,91 ml, H: 39,85 ve 39,95 ml

(Cevap: (D): % 66,4 Na_2CO_3 ve % 1,23 $NaHCO_3$)

5.30. NaOH ve/veya Na_2CO_3 ve/veya $NaHCO_3$ ve/veya inert madde içeren bir karışımdan alınan W g örneğin fenolftalein son noktasına kadar titrasyonu için A_p meq HCl ve metil oranj son noktasına kadar titrasyon için de A_m meq HCl gerektiğine göre, (a) $A_m > 2A_p$ ve (b) $A_m < 2A_p$ durumları için karışımın yüzde bileşimini bulunuz.

5.31. Na_2CO_3, NaOH ve bir inert madde içeren bir karışımdan alınan 1,500 g örnek fenolftalein son noktasına kadar 28,85 ml 0,5000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyon metil oranj son noktasına kadar sürdürülüyor ve ek olarak 23,85 ml asit çözeltisi harcanıyor. Örnekteki Na_2CO_3 ve NaOH yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 6,67 NaOH ve % 84,27 Na_2CO_3)

5.32. Na_2CO_3, NaOH ve inert bir madde içeren bir karışımdan alınan 1,179 g örnek fenolftalein son noktasına kadar 40,16 ml 0,3000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Ardından metil oranj katılıp renk dönümüne kadar 24,08 ml daha asit çözeltisi harcanıyor. Örnekteki NaOH ve Na_2CO_3 yüzdelerini bulunuz.

(Cevap: % 24,51 NaOH ve % 64,95 Na_2CO_3)

5.33. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla Na_2CO_3, $NaHCO_3$ ve inert madde içeren bir karışımın bileşimini bulunuz. Alınan örnek 1,100 g. Fenolftalein son noktasına kadar 26,40 ml 0,2500 N HCl çözeltisi harcanıyor. Asidin aşırısını katıp karbon dioksidin çıkması için kaynatıldıktan sonra metil oranj son noktasına kadar ek olarak 0,2500 N HCl çözeltisinden 40,70 ml harcanıyor.

(Cevap: % 63,60 Na_2CO_3 ve % 27,30 $NaHCO_3$)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.34. NaOH ve/veya $NaHCO_3$ ve/veya Na_2CO_3 ve/veya bunların inert bir madde ile karışımından oluşan 1,10 g örnek metil oranj indikatörlüğünde 31,4 ml HCl çözeltisi (1,00 ml = 0,0140 g CaO) ile titre ediliyor. Fenolftalein indikatörlüğünde aynı asit çözeltisi ile aynı miktarda örneğin titrasyonunda 13,3 ml asit çözeltisi harcanıyor. Örnekteki inert madde yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 17,59)

5.35. NaOH ve/veya $NaHCO_3$ ve/veya Na_2CO_3 içeren bir karışımdan alınan 1,0000 g örneğin fenolftalein son noktasına kadar titrasyonu için 15,00 ml 0,1100 N HCl çözeltisi ve metil oranj son noktasına kadar da aynı asit çözeltisinden 50,00 ml daha harcandığına göre örneğin bileşimini bulunuz.

(Cevap: % 17,49 Na_2CO_3 ve % 32,35 $NaHCO_3$)

5.36. Yalnız Na_2CO_3 ile K_2CO_3 içeren bir karışımdan alınan 1,0000 g örnek metil oranj son noktasına kadar 35,52 ml 0,5000 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki her bir karbonatın yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 54,76 Na_2CO_3 ve % 25,24 K_2CO_3)

5.37. Bir Na_2CO_3 - NaCl karışımı % 26,25 oranında Na_2CO_3 içermektedir. Bu karışımın % Na_2O cinsinden eşdeğerini bulunuz.

5.38. Havadaki CO_2 miktarını tayin etmek için 100 ml 0,100 M NaOH çözeltisi içinden normal koşullarda 23,50 litre hava geçiriliyor. Daha sonra NaOH çözeltisinin fenolftalein son noktasından metil oranj son noktasına kadar titrasyonu için 47,89 ml 0,100 M HCl çözeltisi harcanıyor. Aynı koşullarda yapılan tanık denemede 100 ml baz çözeltisi için 0,47 ml standart HCl çözeltisi harcandığına göre havadaki CO_2 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 0,69)

5.39. Safsızlık olarak K_2CO_3 içeren bir KOH örneğinden alınan belirli bir tartım suda çözülerek 0,09500 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Fenolftalein son noktasına kadar 22,40 ml ve metil oranj son noktasına kadar da 25,80 ml harcandığına göre örnekteki KOH ve K_2CO_3 miktarlarını bulunuz.

(Cevap: 0,0446 g K_2CO_3 ve 0,1015 g KOH)

5.40. Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ içeren bir çözeltinin 25,00 ml si fenolftalein indikatörlüğünde 9,46 ml ve metil oranj indikatörlüğünde 24,86 ml 0,1200 N H_2SO_4 çözeltisi ile titre edildiğine göre örnek çözeltisinin 250 ml sindeki Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ miktarlarını hesaplayınız.

(Cevap: 1,203 g Na_2CO_3 ve 0,5989 g $NaHCO_3$)

5.41. $CaCO_3$ içeren bir örnek 50,00 ml 0,2000 N HCl çözeltisinde çözülüyor. Reaksiyona girmeden kalan asidin titrasyonu için 10,00 ml NaOH çözeltisi (24,00 ml NaOH = 25,00 ml 0,2000 N HCl) harcandığına göre örnekteki $CaCO_3$ miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,3958 g)

5.42. Bir süre havada kalmış sodyum hidroksitten alınan 1,000 g örnek suda çözülüp 500,0 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 100,0 ml örnek 0,1062 N HCl çözeltisi ile metil oranj indikatörlüğünde titre edilerek 38,60 ml harcanıyor. alınan ikinci bir 100,0 ml örnek üzerine aşırı $BaCl_2$ çözeltisi katılıyor, 250,0 ml ye seyreltiliyor ve süzülüyor. Bu süzüntüden alınan 200,0 ml örnek 29,62 ml HCl çözeltisi ile fenolftalein indikatörlüğünde titre ediliyor. Örnekteki NaOH ve Na_2CO_3 yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 28,64 NaOH ve % 4,43 Na_2CO_3)

5.43. Bir su örneğinin 100 ml sinin titrasyonu için 5,00 ml 0,0900 N HCl çözeltisi harcandığına göre bu suyun karbonat sertliğini hesaplayınız.

(Cevap: 4,50 meg/l)

5.44. Bir su örneğinin kalıcı sertlik derecesinin tayini için, 100 ml su üzerine 10,00 ml 0,1100 N Na_2CO_3 çözeltisi katılıp buharlaştırılıyor. Na_2CO_3 aşırısının geri titrasyonu için 6,20 ml 0,1000 N HCl çözeltisi harcandığına göre suyun kalıcı sertlik derecesini bulunuz.

(Cevap: 4,80 meg/l)

5.45. Bir Rochelle tuzu ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$) örneği kurutularak çift karbonata dönüştürüldükten sonra metil oranj indikatörlüğünde H_2SO_4 çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla örneğin saflığını hesaplayınız: Alınan örnek 0,9500 g; Kullanılan H_2SO_4 = 43,65 ml; Kullanılan NaOH = 1,72 ml; 1,000 ml H_2SO_4 = 1,064 ml 0,1321 N NaOH.

(Cevap: % 87,76)

5.46. Bir potasyum hidrojen tartarat örneğinin analizinde aşağıdaki sonuçlar alındığına göre kaç gram % 97,60 saflıkta $KHC_4H_4O_6$ örneği alınmalıdır? Kullanılan NaOH = 30,06 ml; Kullanılan H_2SO_4 = 0,50 ml; 1,000 ml H_2SO_4 = 0,02550 g $CaCO_3$; 1,000 ml H_2SO_4 = 1,020 ml NaOH.

(Cevap: 2,847 g)

5.10. TRİPROTİK ASİTLER

Diprotik asitler için genel olarak uyguladığımız yöntem ve işlemleri triprotik asitlere de uygulayabiliriz. Ele geçen denklemler benzer olmakla birlikte diprotik asitlerinkine oranla daha karmaşıktır.

Genel olarak H_3A biçiminde göstereceğimiz bir triprotik asit için disosiyasyon dengeleri,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_3A + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2A^- \quad ; K_1 \quad (5.46)$$

$$H_2A^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HA^{2-} \quad ; K_2 \quad (5.47)$$

$$HA^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^{3-} \quad ; K_3 \quad (5.48)$$

dür. Çözeltideki (Toplam A) için konsantrasyonlar arasındaki bağıntı,

Ortamdaki toplam A = $[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$ (5.49)

dir. Dissosiyasyon dengelerini kullanarak (5.49) daki konsantrasyonlardan üçünü giderebiliriz. Denge sabiti ifadelerini kullanarak bütün türlerin konsantrasyonlarını $[H_2A^-]$ cinsinden hesaplayarak,

$$[H_3A] = [H_3O^+]\,[H_2A^-]/K_1 \quad (5.50)$$

$$[HA^{2-}] = [H_2A^-]K_2/[H_3O^+] \quad (5.51)$$

$$[A^{3-}] = [HA^{2-}]K_3/[H_3O^+] = [H_2A^-]K_2K_3/[H_3O^+]^2 \quad (5.52)$$

ve bunları (5.49) da yerine koyarak,

$$\text{Toplam A} = [H_2A^-]\left[\frac{[H_3O^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H_3O^+]} + \frac{K_2K_3}{[H_3O^+]^2}\right] =$$

$$= [H_2A^-]\cdot Q_3 \quad (5.53)$$

bağıntısı elde edilir. Burada köşeli parantez içindeki ifade Q_3 ile gösterilmiştir ve Q nün altındaki 3 rakamı asidin bir triprotik asit olduğunu belirtmektedir. Ortamda bulunan her bir türün bağıl miktarları Q_3 değerleri kullanılarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$H_3A \text{ nın bağıl miktarı} = \frac{[H_3A]}{\text{Toplam A}} = \frac{[H_3O^+]\,[H_2A^-]}{K_1}\cdot\frac{1}{[H_2A^-]Q_3} =$$

$$= \frac{[H_3O^+]}{K_1}\cdot\frac{1}{Q_3} \quad (5.54)$$

$$H_2A^- \text{ nın bağıl miktarı} = \frac{1}{Q_3} \quad (5.55)$$

$$HA^{2-} \text{ nin bağıl miktarı} = \frac{K_2}{[H_3O^+]}\cdot\frac{1}{Q_3} \quad (5.56)$$

$$A^{3-} \text{ nin bağıl miktarı} = \frac{K_2K_3}{[H_3O^+]^2}\cdot\frac{1}{Q_3}$$

Ortamın pH değeri ve asit sabitleri bilindiğinde bu ilişkiler yardımıyla sayısal hesaplamalara geçilebilir. Bu bağıntıların çıkarılmasında H_2A^- türünün seçilmesi sorunla değildir. Örneğin, HA^{2-} dışındaki bütün türleri bunun cinsinden gösterirsek,

Toplam A = $[HA^{2-}]\,Q_2'$ (5.57)

elde edilir ve burada,

$$Q_2' = [H_3O^+]^2/K_1K_2 + [H_3O^+]/K_2 + 1 + K_2/[H_3O^+] \quad (5.58)$$

dir. Ortamda bulunan A türlerinden herhangi birini Q_2' terimi cinsinden gösterecek olursak,

$$H_2A^- \text{ nın bağıl miktarı} = \frac{[H_3O^+]}{K_2}\cdot\frac{1}{Q_2'} \quad (5.59)$$

olur. Bunu Q_3 cinsinden göstermek için (5.58) bağıntısının her iki yanını $K_2/[H_3O^+]$ ile çarpmak yeterlidir. Bu durumda,

$$K_2\cdot Q_2'/[H_3O^+] = Q_3 \quad (5.60)$$

olur ve bunun (5.59) bağıntısında yerine konulmasıyla,

$$H_2A^- \text{ nın bağıl miktarı} = 1/Q_3 \quad (5.61)$$

olarak bulunur. Bu son bağıntı (5.55) bağıntısına eşittir.

Sitrik asit

Triprotik asitler için yukarıda çıkarılan genel formülleri sitrik asit ($H_3C_6H_5O_7 = H_3Cit$; $K_1 = 7,4.10^{-4}$; $K_2 = 1,8.10^{-5}$; $K_3 = 4,0.10^{-7}$) için uygulayalım. Önce (5.53) bağıntısından Q_3 değerini hesaplayalım.

$$Q_3 = [H_3O^+]/7,4.10^{-4} + 1 + 1,8.10^{-5}/[H_3O^+] + 7,2.10^{-12}/[H_3O^+]^2$$

Hidrojen iyonu konsantrasyonunun $2,0.10^{-5}$ M olduğu durum için gerekli hesaplamalar yapılırsa aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

$2,0.10^{-5}$ M H_3O^+ için $Q_3 = 0,023 + 1,00 + 0,90 + 0,180 = 2,10$

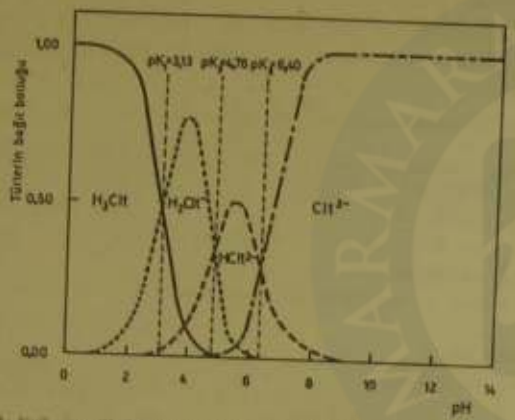
H_3Cit bağıl miktarı $= \frac{0,023}{2,10} = 0,01$

H_2Cit^- bağıl miktarı $= \frac{1,00}{2,10} = 0,48$

$HCit^{2-}$ bağıl miktarı $= \frac{0,90}{2,10} = 0,43$

Cit^{3-} bağıl miktarı $= \frac{0,180}{2,10} = 0,08$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 30 : Sitrik asitten (H_3Cit) türeyen çeşitli türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH ına bağlı olarak değişimi (Olson, s. 235).

Sitrik asitten türeyen çeşitli sitrat türlerinin ortamın pH'mın fonksiyonu olarak hesaplanan bağıl miktarları (Şekil - 30) da gösterilmiştir. Bu şeklin incelenmesi sitrat tamponları konusunda bilgi verir. İki eğrinin dik olduğu pH bölgelerinde sitrat çözeltileri tampon etkisi yapar. Bu etki pH = 2,0 — 7,5 arasındadır. pH = 3,95 için H_2Cit^- türünün konsantrasyonu en büyük değere ulaşır ve bu pH da H_3Cit ve $HCit^{2-}$ türlerinin miktarları hemen hemen eşittir. Bu noktada $[Cit^{3-}]$ nin değeri çok küçük olduğundan toplam stokiyometrik bileşim H_2Cit^- olarak alınabilir. Bunun sonucu olarak, NaH_2Cit çözeltisinde pH = 3,95 dir ve yaklaşık olarak % 20 si H_3Cit ve $HCit^{2-}$ vermek üzere reaksiyona girerek orta konsantrasyonlarda (0,1 M veya daha büyük) iyi tampon etkisi yapar.

$$2H_2Cit^- \rightarrow H_3Cit + HCit^{2-} \qquad (5.62)$$

Benzer düşüncelerle $HCit^{2-}$ türünün maksimum olduğu bölgede pH = 5,58 dir ve bunun yarısı H_2Cit^- ve Cit^{3-} vermek üzere reaksiyona girer.

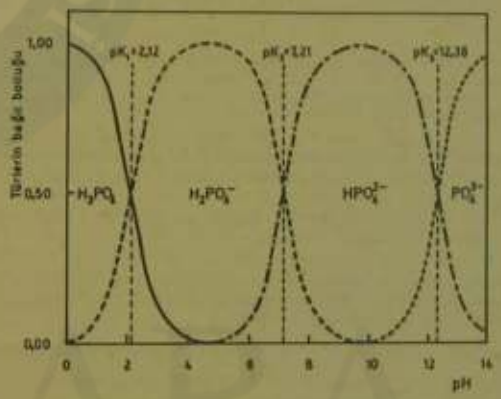
$$2HCit^{2-} \rightarrow H_2Cit^- + Cit^{3-} \qquad (5.63)$$

Sitrat sistemi üzerinde yukarıda söylemlenleri özetlersek:

1. Eğer toplam sitrat konsantrasyonu 0,1 M'dan daha büyükse sitrat sistemleri pH = 2,0 — 7,5 arasında tampon etkisi yaparlar.
2. NaH_2Cit tuzunun çözeltisi pH = 3,95 de tamponlanır.
3. Na_2HCit tuzunun çözeltisi pH = 5,58 de tamponlanır.

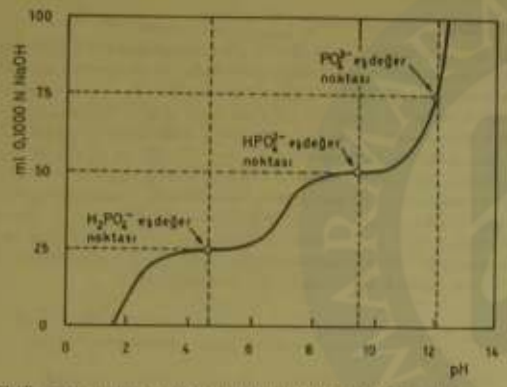
Fosfat asidi

Fosfat asidinden türeyen çeşitli türlerin pH'ın fonksiyonu olarak bağıl dağılımı (Şekil - 31A) da verilmiştir. Bu eğrilerin gidişi fosfat asidinin ardışık asit sabitleri arasındaki farkların büyüklüğünü yansıtır. Burada pH = 1 — 3 arasında başlıca türlerin H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$ olduğu bir pH alanı vardır. Fosfat asidi konsantrasyonunun hidrojen iyonu konsantrasyonuna oranla büyük olduğu durumlarda pH = 1 — 3 arasında oldukça kuvvetli bir tampon etki söz konusudur. Bunu izleyen pH = 3 — 6 alanında tampon etkisi zayıftır. pH = 6 — 8 alanında ise başlıca türler $H_2PO_4^-$ ile HPO_4^{2-} dir ve tamponlama yeniden etkinleşir. Tampon etkisi bunu izleyen pH = 8 — 11,3 alanında zayıftır. pH = 11,3 değerinin üzerinde HPO_4^{2-} ile PO_4^{3-} nin varlığı nedeniyle tampon etkisi önem kazanmaya başlar. Son tampon alanı fosfat konsantrasyonunun hidroksil iyonu konsantrasyonuna oranla büyük olmasına bağlı olarak pH = 11,3 den yaklaşık pH = 13,5 değerine kadar uzanır.



Şekil 31 / A : Çeşitli fosfat türlerinin bağıl bolluklarının pH ın fonksiyonu olarak dağılımları, $K_1 = 7,6.10^{-3}$ ve $pK_1 = 2,12$; $K_2 = 6,2.10^{-8}$ ve $pK_2 = 7,21$; $K_3 = 4,2.10^{-13}$ ve $pK_3 = 12,38$ (Olson, s. 236).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 31 / B : 25,00 ml 0,1000 M H_3PO_4 çözeltisinin 0,1000 M NaOH çözeltisi ile titrasyonu. $H_2PO_4^-$ eşdeğer noktasında 25 ile 0,6 ml baz için ~ 2pH birimi değişme. HPO_4^{2-} eşdeğer noktasında 30 ile 3,0 ml baz için ~ 2pH birimi değişme vardır. Buna karşılık PO_4^{3-} eşdeğer noktasında varsayılan bir pH değişimi yoktur (0'dan, x 25'e).

25,00 ml 0,100 M H_3PO_4 çözeltisinin 0,100 M NaOH çözeltisi ile titrasyonunun titrasyon eğrisi (Şekil - 31B) de verilmiştir. (Şekil - 31A) ile (Şekil - 31B) nin karşılaştırılması çeşitli fosfat türleri ile titrasyon eğrisinin gidişi arasındaki ilişkiyi gösterir. Titrasyon eğrisinde dağılım eğrisinin dik bölümlerine karşılık olan ve tampon etkisini gösteren üç pH alanı (pH = 1 — 3; pH = 6 — 8; pH = 11 — 13) vardır. Bu tampon bölgeleri dışında dağılım eğrisi oldukça düzdür. Ara bölgelerin her birinde yalnız bir fosfat türü büyük konsantrasyonda bulunabilir. Dağılım eğrisinin bu dik bölümleri uygulanabilecek titrasyonları belirler. (Şekil - 31B) nin incelenmesi üzerde aşağıdaki bilgileri verir.

1. Fosfat çözeltileri aşağıdaki pH aralıklarında tampon olarak kullanılabilir:

pH = 1 — 3 : H_3PO_4 ve $H_2PO_4^-$ tarafından tamponlanır.

pH = 6 — 8 : $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} tarafından tamponlanır.

pH = 11 — 13 : HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} tarafından tamponlanır.

2. Fosfat çözeltileri kuvvetli bir baz çözeltisi ile aşağıdaki biçimlerde titre edilebilir:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 4,66} \quad (5.64)$$

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + 2H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 9,79} \quad (5.65)$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 9,29} \quad (5.66)$$

3. Fosfat çözeltileri kuvvetli bir asit çözeltisi ile aşağıdaki biçimlerde titre edilebilir:

$$PO_4^{3-} + H_3O^+ \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 9,79} \quad (5.67)$$

$$HPO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 4,66} \quad (5.68)$$

$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_2O \quad \text{; Eşdeğer noktada pH = 4,66} \quad (5.69)$$

4. pH değişiminin sıfıra çıkmaması nedeniyle aşağıdaki titrasyonlar uygulanamaz:

$$H_2PO_4^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_3PO_4 + H_2O \quad (5.70)$$

$$HPO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows H_3PO_4 + 2H_2O \quad (5.71)$$

$$PO_4^{3-} + 3H_3O^+ \rightleftarrows H_3PO_4 + 3H_2O \quad (5.72)$$

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_2O \quad (5.73)$$

$$H_2PO_4^- + 2OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + 2H_2O \quad (5.74)$$

$$H_3PO_4 + 3OH^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + 3H_2O \quad (5.75)$$

ÖRNEK: 0,100 M H_3PO_4 çözeltisinde H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: Fosfat asidinin K_1 sabitinin K_2 ve K_3 den çok daha büyük olması nedeniyle yalnız birinci iyonlaşma dengesinin önemli olduğunu ve ortamdaki tüm H_3O^+ iyonlarının bu dengeden oluştuğunu varsayalım.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^- \quad K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 0,0076$$

$[H_3O^+] = X$ olarak alınırsa $[H_2PO_4^-] = X$ ve $[H_3PO_4] = 0,100 - X$ olur. Bu konsantrasyonları iyonlaşma sabiti ifadesinde yerine koyup elde geçen denklemi çözersek,

$$(X)\,(X)/(0,100 - X) = 0,0076$$

$$X = [H_3O^+] = 0,0276 \text{ M}$$

bulunur. Hesaplanan bu $[H_3O^+]$ değeri yardımıyla yukarıdaki dengenin temel denge olarak alınıp alınamayacağını araştıralım. Bulunan bu değeri ikinci iyonlaşma basamağı ile ilgili denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$[HPO_4^{2-}] = K_2 \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3O^+]} = 6,2.10^{-8} \frac{0,0276}{0,0276} = 6,2.10^{-8} \text{ M}$$

bulunur. Bu HPO_4^{2-} konsantrasyonu H_3PO_4 (0,0724 M) ve $H_2PO_4^-$ (0, 0276 M) konsantrasyonları yanında yaklaşıkla ihmal edilebilecek düzeydedir. Benzer biçimde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PO_4^{3-} konsantrasyonunun da çok düşük olduğu gösterilebilir. Bütün bunlar ortamdaki başlıca önemli fosfat türlerinin H_3PO_4 ile $H_2PO_4^-$ olduğunu ve yukarıda yapılan yaklaşımın doğruluğunu gösterir.

ÖRNEK: 0,035 M NaH_2PO_4 ve 0,196 M Na_2HPO_4 içeren bir çözeltideki H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Çözüm: Burada söz konusu her iki fosfat türü de fosfat asidinin ikinci iyonlaşma basamağına karşılıktır ve bir tampon sistem söz konusudur.

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-};\ K_2 = \frac{[H_3O^+]\ [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$[H_3O^+] = X$ olarak alınırsa $[HPO_4^{2-}] = 0,196 + X$ ve $[H_2PO_4^-] = 0,035 - X$ olur. Bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyup elde geçen denklemi çözerek,

$$6,2.10^{-8} = \frac{X(0,196 + X)}{(0,035 - X)}$$

$$X = [H_3O^+] = 1,11.10^{-8}\ M$$

bulunur. K_1 ve K_3 değerleri yardımıyla fosfat asidinden türeyen öteki türlerin (bu türler H_3PO_4 ile PO_4^{3-} dir) konsantrasyonlarının ortamdaki başlıca türlerinin yanında ihmal edilebilecek düzeyde olduğu kolaylıkla gösterilebilir.

Fosfat asidinin titrasyonu

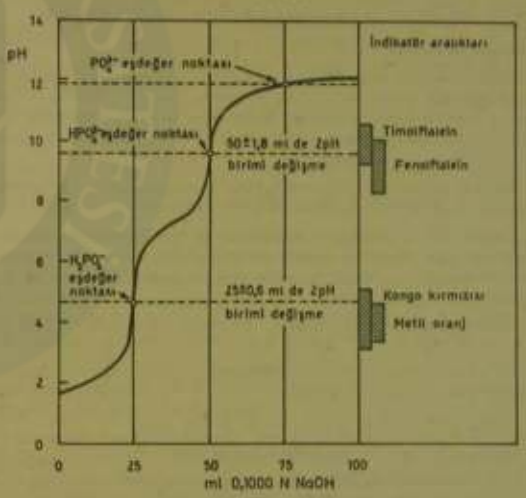
Bir triprotik asit olan fosfat asidinin birinci, ikinci ve üçüncü iyonlaşma basamaklarına karşılık gelen eşdeğer nokta pH ları yaklaşık olarak 4,6, 9,8 ve 12,4 dür (0,1 N çözeltilerde). Bununla birlikte eşdeğer nokta dolayında pH değişimleri çok belirgin değildir. Birinci basamak için (pH = 4,66) metil oranj, metil oranj-indigo karmısı (dönüm aralığı pH = 3,1 — 4,4) veya bromkrezol yeşili (dönüm aralığı pH = 3,8 — 5,4) indikatör olarak kullanılabilir. Bununla birlikte en iyi yol aynı miktarda indikatör içeren potasyum veya sodyum dihidrojen fosfat çözeltisinin karşılaştırma için kullanılmasıdır. İkinci basamak için (pH = 9,79) fenolftalein (dönüm aralığı pH = 8,3 — 10,0) doyurucu değildir ve timolftalein (dönüm arabğı pH = 9,3 — 10,5) daha iyi sonuçlar verir. Bununla birlikte, bu basamak için en iyi indikatör fenolftalein (2 kısım) ile α - naftolftalein (1 kısım) karışım indikatörüdür ve pH = 9,6 da açık pembeden yeşil - menekşeye renk değiştirir. Üçüncü basamak için doyurucu sonuç veren bir indikatör bilinmemektedir. Eğer titrasyon ikinci basamağa kadar sürdürülüp bundan sonra oluşan PO_4^{3-} iyonunu çöktürmek için kalsiyum klorür çözeltisi katılırsa timolftalein veya karışım indikatör kullanılarak bir triprotik asit olarak titre edilebilir.

İşlemin yapılışı: Cam küçük bir tartım kabında yaklaşık 2 g dolayında ticari fosfat asidi duyarlı olarak tartılır. Kantitatif olarak 250 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır, 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik bir örnek bir erlene alınır, pipet

yıkanır ve yıkama suyu erlendeki örneğe katılır. Örnek karbonatsız standart NaOH çözeltisi ile timolftalein veya daha iyisi α - naftolftalein - fenolftalein karışım indikatörü kullanılarak titre edilir. Titrasyon iki veya üç kez tekrarlanır. Bu titrasyonlar arasında 0,05 ml'den fazla fark olmamalıdır. Örnekteki H_3PO_4 yüzdesi harcanan ortalama baz hacmi yardımıyla hesaplanır.

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O \qquad (3.76)$$

1 ml 0,1 N NaOH = 0,004892 g H_3PO_4



Şekil 32 : 25,00 ml 0,1000 M H_3PO_4 çözeltisinin 0,1000 N NaOH çözeltisi ile titrasyonu (Olson, s. 257).

Titrasyon işlemi aşağıdaki biçimde de yapılabilir. Örnek çözeltisinden 25 ml bir erlene yukarıda belirtildiği biçimde alınır. Bu çözeltiye bir kaç damla metil oranj konularak renk turuncuya dönene kadar 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Bu titrasyonda harcanan baz hacmi V_1 ml olsun. İndikatörün dönüm noktasındaki rengini aynı bir erlende bulunan seyreltik KH_2PO_4 çözeltisine aynı miktarda indikatör koyarak bunun rengi ile karşılaştırmak yararlıdır. Bunun ardından aynı biçimde alınan ikinci bir 25 ml lik örnek bir kaç damla fenolftalein katılarak renk pembeye dönünceye kadar 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Harcanan baz hacmi V_2 ml olsun. İndikatörün dönüm noktasındaki rengi seyreltik K_2HPO_4 çözeltisine aynı miktarda fenolftalein katılarak oluşan renk ile

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karşılaştırılabilir. İyi bir titrasyonda $V_1 = V_2/2$ olmalıdır. Hesaplama sırasında $S = (2V_1 + V_2)/2$ ve fosfat asidinin etkime değeri 2 olarak alınır.

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O \qquad (5.77)$$

1 ml 0,1 N NaOH = 0,004902 g H_3PO_4

5.11. FOSFAT KARIŞIMLARININ TİTRASYONU

Fosfat karışımları

Aşağıdaki maddelerin bazlarının veya tümünün çözülmesiyle hazırlanmış bir çözeltiyi göz önüne alalım: HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, NaOH. Bu durumda çözeltide çeşitli reaksiyonlar ortaya çıkar ve sonuçta çözeltinin bileşimi yukarıdaki dizideki iki yakın madde ve NaCl türünden ile gösterilebilir. Aşağıdaki iki örnekte bu durum açıklanmıştır.

ÖRNEK: 3,43 mol HCl, 0,61 mol H_3PO_4, 1,06 mol NaH_2PO_4, 3,94 mol Na_2PO_4 ve 1,33 mol NaOH birlikte çözülüyor. Ele geçen çözeltinin molar bileşimini bulunuz.

Çözüm: Önce, iyonlaşabilen tüm hidrojen iyonlarının ayrıldığını ve ardından bunların ortamdaki bazlarla birleştiğini varsayalım. Önce en kuvvetli baz reaksiyona girer ve ardından zayıf bazlar sırasıyla hidrojen iyonları ile birleşerek bunları tüketirler.

Toplam iyonlaşabilen H^+ = 3,43 (HCl den) + 3(0,61) (H_3PO_4 den) + 2(3,06) (NaH_2PO_4 den) = 7,38 mol

Toplam PO_4^{3-} = 0,61 + 1,06 + 3,94 = 5,61 mol

Toplam OH^- = 1,33 mol (Tümü NaOH dan)

Önce, 1,33 mol H^+ ile 1,33 mol OH^- reaksiyona girer ve geriye 7,38 — 1,33 = 6,05 mol H^+ kalır. Ortamda HPO_4^{2-} ile $H_2PO_4^-$ nin karışımı biçiminde bulunan toplam fosfatın molü başına 6,05/5,61 = 1,1 mol H^+ vardır. Buna göre, 5,61 mol PO_4^{3-} ile 5,61 mol H^+ reaksiyona girerek 5,61 mol HPO_4^{2-} oluşturur ve geriye 6,05 — 5,61 = 0,44 mol H^+ kalır.

0,44 mol H^+ ile 0,44 mol HPO_4^{2-} reaksiyona girerek 0,44 mol $H_2PO_4^-$ oluşturur ve geriye 5,61 — 0,44 = 5,17 mol HPO_4^{2-} kalır.

Böylece sonuç çözeltisi Na_2HPO_4 — NaH_2PO_4 — NaCl karışımıdır ve 5,17 mol Na_2HPO_4, 0,44 mol NaH_2PO_4 ve 3,43 mol NaCl içerir. Sodyum klorür HCl den oluşur. Bulunan sonuçların doğruluğu Na^+ için madde dengesi yapılarak denetlenebilir.

Katılan toplam Na^+ = 1,06 (NaH_2PO_4 den) + 3(3,94) (Na_2PO_4 den) + 1,33 (NaOH dan) = 14,21 mol

Sonuç çözeltideki toplam Na^+ = 3,43 (NaCl den) + 2(5,17) (Na_2HPO_4 den) + 0,44 (NaH_2PO_4 den) = 14,21 mol

Görüldüğü gibi Na^+ için başlangıç ve sonuç çözeltideki mol sayıları eşittir.

ÖRNEK: 28,0 ml 0,265 M H_3PO_4 çözeltisi ile 34,0 ml 0,290 M Na_2HPO_4 çözeltisi karıştırılıyor. Hacimların toplamsal olduğunu varsayarak sonuç çözeltisinin bileşimini bulunuz.

Çözüm: mmol H_3PO_4 = 28,0 . 0,265 = 7,43 mmol

mmol Na_2HPO_4 = 34,0 . 0,290 = 9,86 mmol

İyonlaşabilen toplam mmol H^+ = 3(7,43) + 9,86 = 32,15 mmol

Toplam mmol PO_4^{3-} = 7,43 + 9,86 = 17,29 mmol

Burada bir mol fosfat (PO_4^{3-}) başına 1 ile 2 mol arası H^+ bulunduğuna göre ortamdaki fosfatın iki fosfat türü olan HPO_4^{2-} ile $H_2PO_4^-$ nin bir karışımı biçiminde bulunduğu varsayılabilir. Buna göre, 17,29 mmol PO_4^{3-} ile 17,29 mmol H^+ birleşerek 17,29 mmol HPO_4^{2-} oluşturur ve geriye 32,15 — 17,29 = 14,86 mmol H^+ kalır. Geriye kalan bu 14,86 mmol H^+ da 14,86 mmol HPO_4^{2-} ile birleşerek 14,86 mmol $H_2PO_4^-$ oluşturur ve geriye 17,29 — 14,86 = 2,43 mmol HPO_4^{2-} kalır.

Bu sonuçlara göre, çözelti 2,43 mmol Na_2HPO_4 ile 14,86 mmol NaH_2PO_4 içerir. Toplam hacim 28,0 + 34,0 = 62,0 ml olduğuna göre, Na_2HPO_4 konsantrasyonu 2,43/62,0 = 0,0392 M ve NaH_2PO_4 konsantrasyonu da 14,86/62,0 = 0,2397 M olur.

Bulunan sonuçların doğruluğu Na^+ için madde dengesi yapılarak denetlenebilir. Başlangıçta çözeltiye Na_2HPO_4 biçiminde konulan mmol Na^+ miktarı = 2 (9,86) = 19,72 mmol dür. Sonuç çözeltideki mmol Na^+ miktarı = 14,86 (NaH_2PO_4 den gelen) + 2 (2,43) (Na_2HPO_4 den gelen) = 19,72 mmol dür.

Yukarıdaki örneklerin incelenmesinden HCl — H_3PO_4 — NaH_2PO_4 — Na_2HPO_4 — Na_3PO_4 — NaOH içeren bütün karışımların bileşimlerinin 11 farklı tipten biri olarak gösterilebileceği anlaşılır. Bu karışım tipleri (Çizelge - 17) de verilmiştir. Karışımlarda NaCl de bulunabilir, fakat NaCl standart asit veya baz çözeltileriyle titre edilemeyen bir madde olduğundan analitik işlemlerde inert madde sayılır ve göz önüne alınmaz.

Fosfat karışımlarının titrasyonu

Çift indikatör ilkesi uygulanarak çözünebilir fosfat karışımları titre edilebilir. Fosfat asidi çözeltisinin kuvvetli bir baz ile titrasyonunu göz önüne alacak olursak, titrasyon eğrisinde iki dönüm noktası bulunduğu görülür. (Şekil - 32). Bu dönüm noktalarından yaklaşık pH = 4 de bulunan birincisi,

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad (5.78)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonunun bitişine, yaklaşık pH = 9 da bulunan ikincisi de,

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \qquad (5.79)$$

reaksiyonunun bitişine karşılıktır. Bir Na_3PO_4 çözeltisi yaklaşık olarak NaOH çözeltisi kadar kuvvetli bazik olduğundan üçüncü bir nötralleşme basamağının varlığı söz konusu değildir.

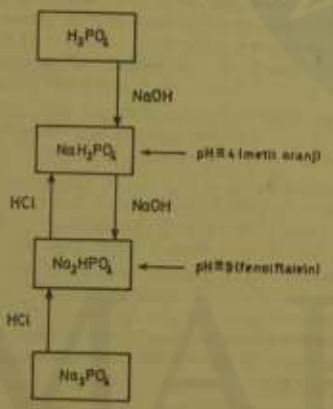
Fosfat asidinin titrasyonundaki iki dönüm noktasını belirlemek için metil oranj ve fenolftalein kullanılabilir. Karşıt durumu, yani bir Na_3PO_4 çözeltisinin kuvvetli bir asit çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım. Bu durumda titrasyon eğrisinde gene iki dönüm noktası görülür. Bunlardan birincisi yaklaşık olarak pH = 9 da oluşur,

$$PO_4^{3-} + H_3O^+ \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \qquad (5.80)$$

reaksiyonuna ve ikincisi de yaklaşık pH = 4 de olup,

$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad (5.81)$$

reaksiyonuna karşılıktır. Karbonat karışımlarında olduğu gibi çift indikatör kullanılarak çeşitli fosfat karışımları titre edilerek tayin edilebilir. Fosfat karışımlarının titrasyonu (Şekil - 33) da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 33 : Çeşitli fosfat karışımlarının standart asit ve standart baz çözeltileri ile titrasyonu.

Çeşitli fosfat türlerinin içeren bir karışım metil oranj ve fenolftalein son noktalarına kadar standart asit ve/veya baz çözeltisi ile titre edilip harcanan asit ve/veya bazın eşdeğer miktarları bağıl olarak karşılaştırılarak karışımı oluşturan bileşenler kalitatif olarak saptanabilir. Bu karşılaştırma ile ilgili bilgiler (Çizelge - 17) de özetlenmiştir. Örneğin, HCl ile H_3PO_4 karışımı söz konusu ise fenolftalein son noktasına ulaşmak için gerekli standart baz eşdeğeri, metil oranj son noktasına ulaşmak için gerekli baz eşdeğerinden iki kez daha azdır. Örneğin çizelgede belirtilen karışım tiplerinden hangisi olduğu saptandıktan sonra titrasyon sonuçları yardımıyla bileşenlerin konsantrasyonları hesaplanır.

ÇİZELGE - 17

Fosfat karışımlarının titrasyonu

Karışım	B_m, B_p, A_m ve A_p arasındaki ilişkiler	
	Baz ile titrasyon	Asit ile titrasyon
HCl	$B_p = B_m > 0$	
H_3PO_4	$B_m = 2B_p > 0$	
NaH_2PO_4	$B_p > B_m = 0$	$A_m = 0$
Na_2HPO_4	$B_p = 0$	$A_m > A_p = 0$
Na_3PO_4		$A_m = 2A_p > 0$
NaOH		$A_m = A_p > 0$
HCl — H_3PO_4	$0 < B_p < 2B_m$	
H_3PO_4 — NaH_2PO_4	$B_p > 2B_m > 0$	
NaH_2PO_4 — Na_2HPO_4	$B_p > B_m = 0$	$A_m > A_p = 0$
Na_2HPO_4 — Na_3PO_4		$A_m > 2A_p > 0$
Na_3PO_4 — NaOH		$0 < A_m < 2A_p$

B_m ve B_p sırasıyla örneğin metil oranj ve fenolftalein son noktasına kadar titre etmek için gerekli standart baz eşdeğerleridir. A_m ve A_p de sırasıyla örneğin metil oranj ve fenolftalein son noktasına kadar titre etmek için gerekli standart asit eşdeğerleridir. (Büyüktaş ve Meloche, s.299).

ÖRNEK: Bir fosfat karışımının 25,00 ml sini metil oranj son noktasına kadar titre etmek için 10,87 ml 0,1000 N baz çözeltisi ve aynı karışımından alınan başka bir 25,00 ml lik örneği fenolftalein son naktasına kadar titre etmek için de 46,43 ml baz çözeltisi gereklidir. Örneğin bileşimini bulunuz.

Çözüm: Fenolftalein son noksatına kadar harcanan baz miktarı metil oranj son noktasına kadar harcanan baz miktarının iki katından büyük olduğundan (Çizelge - 17) uyarınca karışım H_3PO_4 ile NaH_2PO_4 içermelidir.

(mmol H_3PO_4) = (metil oranj son noktasına kadar harcanan meg baz) = 0,1000 . 10,87 = 1,087 mmol (a)

(2 . mmol H_3PO_4 + mmol NaH_2PO_4) = (fenolftalein son noktasına kadar harcanan meg baz) = 0,1000 . 46,43 = 4,643 mmol (b)

(a) ve (b) denklemlerinden örnekteki mmol NaH_2PO_4 = 4,643 — 2(1,087) = 2,469 mmol olarak bulunur. Buna göre, örnekteki H_3PO_4 konsantrasyonu = 1,087/25,00 = 0,04348 M ve NaH_2PO_4 konsantrasyonu = 2,469/25,00 = 0,0988 M dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

HCl - H_3PO_4 karışımlarının titrasyonu

Fosfat asidinin hem monoprotik ve hem de diprotik bir asit gibi titre edilebilmesi nedeniyle H_3PO_4 ile HCl gibi kuvvetli bir asidin karışımı iki farklı son noktasına kadar titre edilerek H_3PO_4 ve HCl miktarları bulunabilir.

ÖRNEK: HCl ile H_3PO_4 içeren bir çözeltiden alınan 50,00 ml örnek metil oranj son noktasına kadar 27,95 ml karbonatsız 0,1000 N baz çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltiden alınan ikinci bir 50,00 ml lik örnek fenolftalein son noktasına kadar 49,63 ml standart baz çözeltisi ile titre ediliyor. Son noktası hatalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu varsayarak çözeltideki HCl ve H_3PO_4 konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm: Metil oranj son noktasına kadar titrasyonda:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(HCl in titrasyonu)}$$

$$H_3PO_4 + OH^- \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O \qquad \text{(}H_3PO_4\text{ün titrasyonu)}$$

(mmol HCl + mmol H_3PO_4) = (metil oranj son noktasına kadar kullanılan meg baz) =

$$= 0,1000 \cdot 27,795 = 2,795 \text{ mmol} \qquad \text{(a)}$$

Fenolftalein son noktasına kadar titrasyonda:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(HCl in titrasyonu)}$$

$$H_3PO_4 + 2OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O \qquad \text{(}H_3PO_4\text{ün titrasyonu)}$$

(mmol HCl + 2 . mmol H_3PO_4) = (fenolftalein son noktasına kadar kullanılan meg baz)

$$= 0,1000 \cdot 49,63 = 4,963 \text{ mmol} \qquad \text{(b)}$$

(a) ve (b) denklemleri arasındaki farktan 50,00 ml deki mmol $H_3PO_4 = 4,963 - 2,795 = 2,168$ mmol olarak bulunur. Buna göre, H_3PO_4 konsantrasyonu = 2,168/50,00 = 0,04336 M dır. 50,00 ml çözeltideki mmol HCl = 2,795 — 2,168 = 0,627 mmol ve HCl konsantrasyonu = 0,627/50,00 = 0,01254 M olarak bulunur.

Ayrı ayrı iki örnek alınarak bunların titre edilmesi gerekli değildir. Titrasyon tek bir örnek ile de yapılabilir. Bu durumda önce metil oranj katılıp standart baz çözeltisi ile metil oranj son noktasına kadar titre edilir ve ardından fenolftalein katılarak titrasyon fenolftalein son noktasına kadar sürdürülür. İndikatörler birbirleri ile girişimi yaparlar.

İşlemin yapılışı: HCl — H_3PO_4 karışımından alınan verimi bir ölçü balonunda önceden hazırlanmış su kullanılarak 250 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 50 ml lik bir örnek metil oranj indikatörlüğünde 0,1 N standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. pH = 4 — 5 deki bu son noktasında HCl, NaCl'e ve H_3PO_4 de NaH_2PO_4'e dönüşür. Daha sonra çözeltiye fenolftalein katılarak titrasyon fenolftalein son noktasına kadar sürdürülür. pH = 9 — 10 daki bu son noktasında HCl, NaCl'e ve H_3PO_4 de Na_2HPO_4'e dönüşür. Titrasyon iki kez yapılır. Sonuçlar arasında birinci son noktası için 0,04 ml den fazla ve ikinci son noktası için de 0,08 ml den fazla fark olmamalıdır.

5.12. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Fosfat asidi

5.47. 25,0 ml 0,1000 M H_3PO_4 çözeltisi 0,1000 M NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıda belirtilen sodyum hidroksit hacimlarının katılmasından sonra çözeltinin pH'ını hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz. (a) 0,00 ml; (b) 5,00 ml; (c) 12,50 ml; (d) 20,00 ml; (e) 24,90 ml; (f) 25,00 ml; (g) 25,10 ml; (h) 30,00 ml; (i) 37,50 ml; (j) 45,00 ml; (k) 49,90 ml; (l) 50,00 ml; (m) 50,10 ml; (n) 55,00 ml; (o) 70,00 ml.

5.48. pH = 7,5 olması için 500 ml 0,10 M K_2HPO_4 çözeltisine ne kadar KH_2PO_4 katılmalıdır ?

5.49. pH = 3,0 olması için bir litre 0,10 M H_3PO_4 çözeltisine ne kadar $NaH_2PO_4.H_2O$ katılmalıdır ?

(Cevap: 104 g)

5.50. pH = 3,0 olması için bir litre 0,10 M H_3PO_4 çözeltisine ne kadar NaOH katılmalıdır ?

(Cevap: 3,535 g)

5.51. pH = 8,5 olması için 500 ml 0,10 M Na_2HPO_4 çözeltisine ne kadar $NaH_2PO_4.H_2O$ katılmalıdır ?

(Cevap: 0,3517 g)

5.52. pH = 11,4 olması için 1000 ml 0,10 M H_3PO_4 çözeltisine kaç ml 1 M NaOH çözeltisi katılmalıdır ?

(Cevap: 220 ml)

5.53. (a) Bir fosfat çözeltisi için pH = 7,3 de Q_0 değerini hesaplayınız (b) İnsan kanında H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ve PO_4^{3-} biçimlerinde bulunan fosfat türlerinin bağıl miktarlarını bulunuz.

(Cevap: (a) $Q_0 = 2,24$; (b) $PO_4^{3-} = 1,1.10^{-7}$; $HPO_4^{2-} = 0,55$; $H_2PO_4^- = 0,45$; $H_3PO_4 = 3,0.10^{-6}$)

5.54. Normal idrar genellikle 6,0 dolayında bir pH değerine sahiptir ve karbonatlar ile fosfatları birlikte içerir. (a) Bir karbonat çözeltisi için pH = 6,0 da Q_0 değerini hesaplayınız. (b) İdrarda HCO_3^- ve H_2CO_3 biçiminde bulunan karbonat türlerinin bağıl miktarlarını bulunuz. (c) Bir fosfat çözeltisi için pH = 6,0 da Q_0 değerini hesaplayınız. (d) İdrarda PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ ve H_3PO_4 biçimlerinde bulunan fosfat türlerinin bağıl miktarlarını bulunuz.

(Cevap: (a) $Q_0 = 3,3$; (b) $H_2CO_3 = 0,70$; $HCO_3^- = 0,30$; (c) $Q_0 = 1,062$; (d) $H_3PO_4 = 1,2.10^{-4}$; $H_2PO_4^- = 0,94$; $HPO_4^{2-} = 0,06$; $PO_4^{3-} = 3,8.10^{-5}$)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5.55. 0,100 M fosfat tampon sisteminde aşağıdaki pH değerleri için ortaya çıkan başlıca reaksiyonu belirtiniz. (a) $pH = pK_1$; (b) $pH = pK_2$; (c) $pH = pK_3$; (d) $pH = (pK_1 + pK_2)/2$; (e) $pH = (pK_2 + pK_3)/2$; (f) $pH = (pK_w + pK_3 - pA^-)/2$.

5.56. Kireçtaşında magnezyum tayininde, magnezyum pH = 10,6 olarak tamponlanmış amonyum fosfat çözeltisinden $MgNH_4PO_4.6H_2O$ biçiminde çöktürülür. (a) NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonlarının bağıl miktarlarının pH'a karşı değişiminin grafiğini çiziniz ve pH = 10,6 da bunların bağıl miktarlarının yaklaşık olarak eşit olduğunu gösteriniz. (b) pH = 10,6 da fosfat sistemi için Q_3 değerini hesaplayınız. (c) Toplam fosfat konsantrasyonu 0,20 M olan bir çözeltide PO_4^{3-} türünün konsantrasyonunu hesaplayınız. (d) Toplam fosfat konsantrasyonu 0,20 M olan bir fosfat çözeltisinde toplam amonyum konsantrasyonu 0,40 M olduğunda amonyum iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

Sitrik asit

5.57. 0,1000 N NaOH çözeltisinin sitrik asit eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: 6,40 mg/ml)

5.58. Sitrik asit içeren bir karışımdan alınan 1,000 g örnek 23,02 ml standart baz çözeltisi (1,000 ml baz = 19,32 mg sulfamik asit) ile titre ediliyor. Örnekteki sitrik asit yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 29,33)

5.59. pH = 5,07 olan bir tampon elde edilebilmesi için 500 ml 0,200 M sitrik asit çözeltisine ne kadar sodyum hidroksit katılmalıdır ? pH = 5,07 de ortaya çıkan başlıca reaksiyonun denklemini yazınız.

(Cevap: 8,0 g)

5.60. pH = 2,3 olması için 400 ml 0,20 M NaOH çözeltisine ne kadar sitrik asit katılmalıdır ?

5.61. pH = 6,0 olması için 1000 ml 0,100 M NaOH çözeltisine ne kadar sitrik asit katılmalıdır ?

(Cevap: 9,0199 g)

5.62. pH = 3,90 olan bir tampon çözelti elde edilebilmesi için 500 ml 0,200 M sitrik asit çözeltisine kaç ml 1,00 M NaOH çözeltisi katılmalıdır ? pH = 3,90 da ortaya çıkan başlıca reaksiyonun denklemini yazınız.

5.63. Sitrik asit içeren ananas suyunun pH'ı yaklaşık 3,0 dolayındadır.
(a) Bir sitrat çözeltisi için pH = 3,2 de Q_3 değerini hesaplayınız.
(b) pH = 3,2 de ananas suyunda bulunan H_3Cit, H_2Cit^-, $HCit^{2-}$ ve Cit^{3-} türlerinin bağıl miktarlarını bulunuz.

Fosfat karışımları

5.64. Bir H_3PO_4 örneğinin fenolftalein indikatörlüğünde titrasyonunda 25,50 ml 0,2000 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Örnekteki H_3PO_4 miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,2499 g)

5.65. Bir H_3PO_4 örneğinin metil oranj indikatörlüğünde titrasyonunda 25,50 ml 0,2000 N NaOH çözeltisi harcanıyor. Örnekteki H_3PO_4 miktarını bulunuz.

(Cevap:1 0,4998 g)

5.66. Aşağıdaki çözeltiler çizelgede gösterilen maddelerin çözülmesiyle hazırlanmıştır. Her bir çözeltinin bileşimini olanak oranında basit olarak gösteriniz.

(Cevap: (D) 0,500 M Na_2HPO_4 ve 0,500 M Na_3PO_4; (F) 0,300 M NaCl, 0,700 M NaH_2PO_4 ve 0,100 M H_3PO_4)

Çözelti	Bir litre çözeltideki mol sayısı					
	HCl	H_3PO_4	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4	NaOH
A	0,100	0	0,100	0	0	0
B	0,100	0	0	0	0,100	0
C	0	0,100	0	0,100	0	0,100
D	0	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
E	0,500	0	0,100	0,200	0,300	0,400
F	0,400	0,500	0	0,100	0,200	0,300
G	0,300	0,400	0,500	0	0,100	0,200
H	0,200	0,300	0,400	0,500	0	0,100
I	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0
J	0	x	0	0	y	0

5.67. Bir H_3PO_4 çözeltisinin her ml si 0,5000 mmol çözünmüş P_2O_5'e eşdeğerdir. Bu asidin 20 ml sini HPO_4^{2-} basamağına kadar nötralleştirmek için kaç ml 2,50 N NaOH çözeltisi gereklidir ?

(Cevap: 16,0 ml)

5.68. Bir çözeltinin H_3PO_4, Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 veya bunların uygun karışımlarından oluştuğu biliniyor. Bu çözeltiden alınan 25,0 ml örnek metil oranj indikatörlüğünde 5,05 ml 0,250 N HCl çözeltisi ile titre ediliyor. Alınan başka bir 25,0 ml lik örnek fenolftalein indikatörlüğünde 3,10 ml 0,250 N NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltinin bileşimini ve mmol/ml cinsinden konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: 0,0503 mmol/ml Na_2HPO_4 ve 0,0310 mmol/ml NaH_2PO_4)

5.69. Bir çözeltinin HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 veya bunların uygun karışımlarından oluştuğu biliniyor. Bu çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 0,200 N NaOH çözeltisi ile pH = 9 da renk değiştiren bir indikatör varlığında son

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

noktasına kadar titre edilerek 48,0 ml harcanıyor. Çözeltiden alınan ikinci bir 25,0 ml lik örnek 0,200 N NaOH çözeltisi ile pH = 4 de renk değiştiren bir indikatör varlığında son noktasına kadar titre ediliyor ve 32,5 ml harcanıyor. Çözeltinin bileşimini ve bileşenlerin konsantrasyonlarını bulunuz.

(Cevap: 0,136 M HCl ve 0,124 M H_3PO_4)

5.70. Bir çözeltinin HCl + H_3PO_4, H_3PO_4 + NaH_2PO_4 veya bu bileşenlerden üçünü içerdiği biliniyor. Belirli hacimde bir örnek A ml standart NaOH çözeltisi ile metil oranj indikatörlüğünde titre ediliyor. Çözeltiden alınan aynı hacimde başka bir örnek fenolftalein indikatörlüğünde 1,5 A ml NaOH çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltinin bileşimini bulunuz.

(Cevap: HCl + H_3PO_4)

5.71. Aşağıdaki maddelerin bir veya birkaçının suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltilerden alınan 100 ml örneklerin titrasyonu ile ilgili bilgiler çizelgede verilmiştir: HCl, H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, Na_3PO_4, NaOH. Her bir çözeltinin bileşimini hesaplayınız.

(Cevap: (E) 0,01096 M Na_2HPO_4 ve 0,02312 M NaH_2PO_4; NaCl hesaplanmamıştır)

Çözelti	Reaksiyon		ml cinsinden gerekli 0,1000 N standart çözelti hacmi			
	M.O.	F.F.	M.O. son noktası		F.F. son noktası	
			HCl	NaOH	HCl	NaOH
A	asit	asit	—	22,65	—	28,65
B	asit	asit	—	10,23	—	30,69
C	asit	asit	—	15,29	—	30,58
D	bazik	asit	48,27	—	—	38,76
E	bazik	asit	10,96	—	—	23,12
F	bazik	bazik	32,00	—	16,00	—
G	bazik	bazik	23,93	—	0	—
H	bazik	bazik	28,62	—	28,62	—
I	bazik	bazik	49,53	—	20,38	—
J	asit	asit	—	38,93	—	38,93
K	asit	asit	—	»	—	»

5.72. 35,50 ml 0,1500 M H_3PO_4 çözeltisinin titrasyonunda 30,00 ml 0,1190 M NaOH çözeltisi katılmasından sonra H_3O^+ iyonu konsantrasyonunu bulunuz. Aynı hesabı 50,00 ml baz katılması durumu için de yapınız.

(Cevap: 30,00 ml katıldığında $[H_3O^+]$ = 0,0026 M)

5.73. Bir çözelti Na_3PO_4, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 bileşenlerinden her birini 0,0500 M olarak içermektedir. Bu çözeltinin 20,0 ml sini (a) metil oranj son noktasına ve (b) fenolftalein son noktasına kadar titre etmek kaç ml 0,100 N HCl çözeltisi gerektirir ?

III

ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

BÖLÜM – 6 : ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

BÖLÜM – 7 : ARGENTİMETRİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 6

ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

6.1. TİTRASYON EĞRİLERİ

Bir NaCl çözeltisinin standart $AgNO_3$ ile titrasyonunu göz önüne alalım. İlk $AgNO_3$ damlasının katılması ile birlikte AgCl oluşur ve çözelti de,

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad (6.1)$$

dengesi nedeniyle az miktarda Ag^+ vardır. Eşdeğer noktaya kadar ortamda NaCl aşırısı bulunduğundan $[Ag^+]$ çok küçüktür. Eşdeğer noktadan sonra ise ortamda $AgNO_3$ aşırısı bulunduğundan $[Cl^-]$ çok küçüktür. Titrasyon eğrisi reaksiyona giren maddelerden birinin ($[Ag^+]$ veya $[Cl^-]$) konsantrasyonunun katılan titrasyon çözeltisinin (standart $AgNO_3$) hacmine bağlı olarak değişimini gösterir. Titrasyon eğrilerinin incelenmesi titrasyonun yapılacağı koşullar konusunda bilgi verir. Titrasyon eğrileri deneysel olarak çizilebileceği gibi aşağıdaki örnekte gösterildiği biçimde yaklaşık olarak hesaplanabilir. Titrasyon eğrilerinin hesaplanması eğrinin biçimi, eğim, keskinlik ve son noktası değişimlerinin anlaşılması açısından önemlidir.

ÖRNEK: 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,1000 M standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. 10,00 ml standart $AgNO_3$ çözeltisi katıldığı durumdaki $[Cl^-]$, $[Ag^+]$, pCl ve pAg değerlerini hesaplayınız. (Aktiflik ve kompleksleşme etkileri ihmal edilecek ve AgCl için $K_s = 1,0.10^{-10}$ alınacaktır).

Çözüm: Aktiflik etkileri göz önüne alınmadığında çözünürlük çarpımı hesaplamalarındaki hatalar nedeniyle hesaplanan iyon konsantrasyonları % 1 - 10 belirsizlik içindedir. Bu hata aralığı içinde hacimler toplanmalıdır. 10,00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisinin 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisine katılmasından sonra fakat çökmenin başlamasından önce sistemin bileşimi,

mmol NaCl = 0,1000 . 50,00 = 5,000

mmol $AgNO_3$ = 0,1000 . 10,00 = 1,000

Hacim = 50,00 + 10,000= 60,00 ml

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dir. Buna göre, aşırı klorür konsantrasyonu,

$$(5{,}00 - 1{,}000) / 60{,}00 = 0{,}067 \text{ M}$$

olur. Bu durumda problem AgCl ile doymuş ve 0,067 M NaCl aşırısı içeren bir çözeltide $[Ag^+]$ ve $[Cl^-]$ konsantrasyonlarının hesaplanması biçimine girer.

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = 1{,}0.10^{-10}$$

$[Ag^+] = X$ olarak alınırsa klorür konsantrasyonu $[Cl^-] = 0{,}067 + X$ olur. Bu değerlerin çözünürlük çarpımı ifadesinde yerine konulmasıyla,

$$(X)\,(0{,}067 + X) = 1{,}0.10^{-10}$$

olur ve buradan,

$$X \text{ veya } [Ag^+] = 1{,}5.10^{-9} \text{ M}$$

$$[Cl^-] = 0{,}067 + 1{,}5.10^{-9} \approx 0{,}067 \text{ M}$$

$$pAg = -\log [Ag^+] = -\log (1{,}5.10^{-9}) = 8{,}82$$

ve $pCl = -\log [Cl^-] = -\log (0{,}067) = 1{,}18$

bulunur. ($pAg + pCl = pK_s$ olduğuna dikkat ediniz).

Titrasyondaki öteki noktalar için benzer biçimde hesaplanan iyon konsantrasyonları (Çizelge - 18) de gösterilmiştir. Eşdeğer nokta bölgesinde NaCl veya $AgNO_3$ aşırısının konsantrasyonu çok düşük olduğundan ikinci derece denkleminin çözülmesi gereklidir.

(Çizelge - 18) de verilen bilgiler (Şekil - 34) ve (Şekil - 35) de grafik olarak gösterilmiştir. (Şekil - 34) titrasyon sırasında $[Ag^+]$ ve $[Cl^-]$ değerlerinin katılan standart $AgNO_3$ hacmına karşı değişimini gösterir.

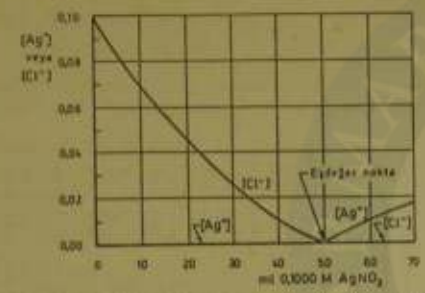
ÇİZELGE - 18

NaCl çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda hacim ve konsantrasyon ilişkileri.
Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilsin. Akıtılış ve kompleksleşme etkilerinin bulunmadığı ve kuvvetlerin toplamsal olduğu varsayılsın. AgCl için $K_s = 1{,}0.10^{-10}$
(Bundaz ve Malvoiz, s. 276)

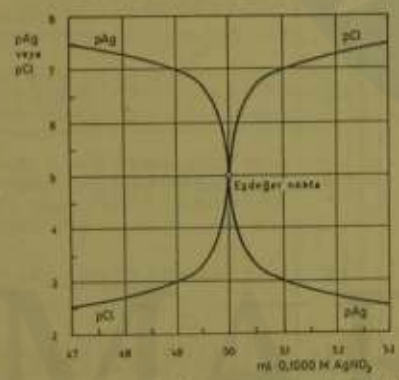
Katılan $AgNO_3$ hacmi (ml)	Toplam hacim (ml)	Aşırı konsantrasyon (M)		İyon konsantrasyonları			
		NaCl	$AgNO_3$	$[Ag^+].10^5$ M	$[Cl^-].10^5$ M	pAg	pCl
0,00	50	0,100	0	0,00010	10000	9,00	1,00
10,00	60	0,067	0	0,00015	6700	8,82	1,18
20,00	70	0,043	0	0,00023	4300	8,64	1,36
30,00	80	0,025	0	0,00040	2500	8,40	1,60
40,00	90	0,0111	0	0,00090	1110	8,05	1,95
45,00	95	0,0053	0	0,0019	530	7,72	2,28
47,50	97,5	0,0025	0	0,0040	250	7,40	2,60
49,00	99	0,00101	0	0,0099	101	7,00	3,00
49,50	99,5	0,00050	0	0,020	50	6,70	3,30
49,75	99,75	0,00025	0	0,040	25	6,40	3,60
49,90	99,9	0,00010	0	0,095	10,1	6,00	4,00
49,95	99,95	0,00005	0	0,19	5,2	5,72	4,28
50,00	100	0,00000	0	1,00	1,00	5,00	5,00
50,05	100,05		0,00005	2,7	0,37	4,58	5,42
50,10	100,10		0,00010	10,1	0,099	4,00	6,00
50,25	100,25		0,00025	25,0	0,040	3,60	6,40
50,50	100,50		0,00050	50	0,020	3,30	6,70
51,00	101		0,00100	95	0,0101	3,00	7,00
52,50	102,5		0,00250	253	0,0041	2,61	7,39
55,00	105		0,0048	480	0,0021	2,32	7,68
60,00	110		0,0091	910	0,00110	2,04	7,96

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 34 : NaCl çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonu. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Aktiflik ve komplekleşme etkilerinin olmadığı ve hacimların toplamsal olduğu varsayılıyor. AgCl için $K_{ç}$ = $1,0 \cdot 10^{-10}$ (Blaedel ve Meloche, s. 275).

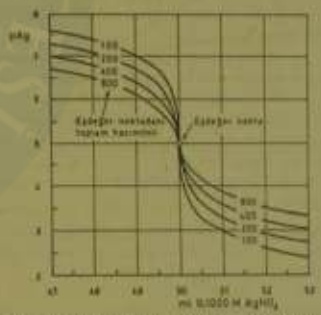


Şekil 35 : NaCl çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonu. Koşullar (Şekil 34) dekinin aynı. (Şekil 34) deki grafik Ag^+ ve Cl^- konsantrasyonlarının katılan $AgNO_3$ hacmına karşı değişimini göstermekle birlikte özellikle önemli olan eşdeğer nokta bölgesindeki değişimi açık olarak belirtmez. Buna karşılık, (Şekil 34) deki grafiğin logaritmik biçimi olan (Şekil 35) deki grafik pAg ve pCl'nin katılan standart $AgNO_3$ hacmına karşı değişimini verir ve eşdeğer nokta bölgesindeki değişimi açık olarak gösterir. Logaritmik eğriler titrasyonun gidişini belirtmek için genellikle kullanılırlar ve bunlar eşdeğer nokta bölgesindeki konsantrasyon değişikliklerini açık olarak gösterirler. Genel olarak, geniş bir aralıkta değişen büyüklikleri logaritmik birimlerle göstermek ve grafiklerinin çizilmesi doğrudan göstermeye oranla daha uygundur (Blaedel ve Meloche, s. 277).

6.2. TİTRASYON EĞRİSİNİN BİÇİMİNE ETKİSİ OLAN ETKENLER

Titre edilen maddenin konsantrasyonu

(Şekil - 36) daki eğriler (Şekil - 35) de verilenin aynı olan bir titrasyonu gösterir, fakat başlangıçtaki NaCl örneği farklı eşdeğer nokta hacimları verecek biçimde seyreltilmiştir. Eğrilerin incelenmesinden görüldüğü gibi, (1) bütün hacimlar için eğrilerin en dik bölümü eşdeğer nokta bölgesindedir, fakat (2) eğrilerin eşdeğer nokta bölgesindeki dikilikleri artan hacimle birlikte azalır. (Bu durum titre edilen maddenin konsantrasyonunun azalması anlamındadır). Benzer durumlar, standart çözeltinin konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte dikliğin azalması biçiminde de ortaya çıkar.



Şekil 36 : Titrasyon eğrisinin biçiminin konsantrasyona bağımlılığı. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi su ile seyreltilip arından 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. AgCl için $K_{ç}$ = $1,0 \cdot 10^{-10}$. Aktiflik ve komplekleşme etkilerinin olmadığı ve hacimların toplamsal olduğu varsayılıyor (Blaedel ve Meloche, s. 278).

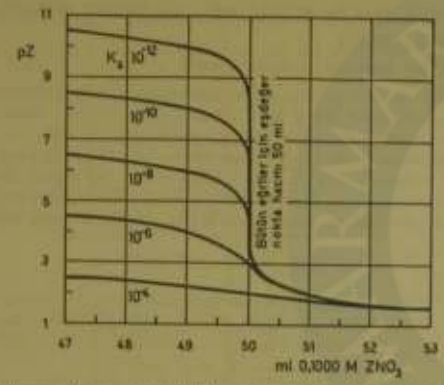
Çökeltinin çözünürlüğü

(Şekil 37) de gösterilen titrasyon eğrileri (Şekil - 35) dekiler ile aynı tipte olmakla birlikte oluşan AgCl'e benzer yapıdaki çöktelilerin çözünürlük çarpımları değişiktir. Eğrilerin incelenmesinden görüldüğü gibi, (1) birbirinden farklı $K_{ç}$ değerleri olan bütün çökeltiler için titrasyon eğrilerinin en dik bölümü eşdeğer nokta bölgesindedir, fakat (2) eğrilerin eşdeğer nokta bölgesindeki dikilikleri $K_{ç}$ değerlerinin artışıyla birlikte (bu çökeltinin çözünürlüğünün artması demektir) azalır. $K_{ç}$ üzerine etkiyen her etken titrasyon eğrisinin biçimi üzerine de etki eder.

Adsorpsiyon

(Şekil - 35) den (Şekil - 37) ye kadar verilen eğriler titre edilen sistemde yalnız çözünürlük dengesinin önemli olduğu varsayılarak hesaplanmıştır. Bu genellikle karşılaşılan durum değildir. Örneğin adsorpsiyon, deneysel olarak güzlenen titrasyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 37 : Titrasyon eğrisinin biçiminin çözünürlük çarpımına bağımlılığı. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M NaX çözeltisi 0,1000 M ZNO_3 çözeltisi ile çözünürlük çarpımı K_s olan çözünmeyen ZX tuzunu oluşturarak titre ediliyor. Aktiflik ve komplekslerden etkilerinin olmadığı ve hacimlerin eşdeğersel olduğu varsayılıyor (Blaedel ve Meloche, s. 279).

eğrileri ile sadece çözünürlük dengesi kullanılarak hesaplanan titrasyon eğrileri arasında özellikle eşdeğer nokta bölgesinde (adsorpsiyon bu bölgede eğrinin eğimini azaltabilir) önemli farklara neden olur.

Çökeltinin tipi

Oluşan çökeltinin AgCl veya $BaSO_4$ gibi simetrik yapıda olması durumunda titrasyon eğrisi eşdeğer nokta bölgesinde eşdeğer noktaya göre tam simetriktir. Buna karşılık, Ag_2CrO_4 gibi simetrik yapıda olmayan çökeltilerin oluştuğu titrasyonlarda titrasyon eğrisi simetrik değildir ve eğrinin en dik eğimli noktası ile eşdeğer nokta çakışmaz. Bununla birlikte, çökeltinin çok az çözündüğü durumlarda eğrinin eğimi en dik olan noktası ile eşdeğer nokta arasındaki fark ihmal edilebilir düzeydedir.*

6.3. SON NOKTASINA KADAR TİTRASYON VE ORTAYA ÇIKAN TİTRASYON HATALARI

Eşdeğer nokta ve son noktası

(Şekil - 35) deki titrasyon eğrilerinin incelenmesinden eşdeğer nokta bölgesinde pAg ve pCl değerlerinin hızlı bir değişime uğradığı görülür. Örneğin, eşdeğer

* Burada simetrik yapıdan amaçlanan çökeltiyi oluşturan anyon ve katyonun değerliklerinin eşit olması veya başka bir deyimle bir katyonun bir anyonla bileşmiş olmasıdır.

noktanın % 0,1 öncesinden % 0,1 sonrasına geçişte (bu geçiş standart $AgNO_3$ çözeltisinin hacminin 49,95 ml den 50,05 ml ye geçişine karşılıktır) pAg değeri 5,72 den 4,28'e değişir. Burada pAg deki 1,44 birimlik değişim $[Ag^+]$ deki 28 kat değişmeye karşılıktır. Benzer biçimde $[Cl^-]$ de değişime uğrar. Burada oldukça büyük bir bağıl değişime vardır ve eğer $[Ag^+]$ nin bir fonksiyonu olup kolayca ölçülebilecek özellik veya olaylar bulunursa, bu özellikler eşdeğer nokta bölgesinde büyük ölçüde değişime uğrarlar ve eşdeğer noktanın saptanmasını sağlarlar. Titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta bölgesindeki dikliği oranında indikatör olaydaki değişim de keskinleşir ve eşdeğer noktasının yerinin daha duyarlı olarak belirlenmesini sağlar. Örneğin NaCl – $AgNO_3$ titrasyonu için çok sayıda uygun indikatör olayı vardır ve bunların tümü eşdeğer nokta bölgesinde pAg (veya pCl) de ortaya çıkan hızlı değişim üzerine dayanır.*

Titrasyon eğrisi üzerinde en dik eğime karşılık olan son (dönüm) noktasına kadar titrasyon eşdeğer noktasının saptanmasında yaygın olarak kullanılır. Deneysel işlemi asit-baz titrasyonlarında olduğu gibidir. Simetrik titrasyon eğrileri için (örneğin, $Ag^+ - Cl^-$, $Ba^{2+} - SO_4^{2-}$ v.b.) son noktası ile eşdeğer noktanın uyum içinde olması nedeniyle son noktasına kadar yapılan titrasyonlarda önemli bir tayin hatası söz konusu değildir. Buna karşılık, simetrik olmayan titrasyon eğrileri durumunda (örneğin, $Ag^+ - CrO_4^{2-}$) son noktası eşdeğer nokta ile çakışmaz ve burada belirli bir titrasyon hatası ortaya çıkar.

İyi bir son noktası (1) keskin ve kolayca farkedilebilir olmalıdır; (2) eşdeğer noktada veya buna çok yakın olarak ortaya çıkmalıdır (karşıt durumda önemli bir son noktası hatası ortaya çıkar) ve (3) indikatör olaydaki değişim tersinir olmalıdır. Karşıt durumda, titre edilen çözeltiye düşen titrasyon çözeltisi yerel bir aşırılık oluşturabilir ve bunun sonucu olarak yerel bir indikatör değişimi neden olabilir. Bu durumda çözeltinin tümü için eşdeğer noktaya ulaşılmamış olmakla birlikte son noktası ortaya çıkar. İndikatör değişiminin tersinir olması durumunda çözelti karıştırıldığında zamanından önce değişen indikatör hızla özgün durumuna döner. Eğer indikatör değişimi tersinir değilse son noktası önceden ortaya çıkar veya difüzlenir.

Son noktasına kadar titrasyonda hatalar

Simetrik olmayan bir titrasyon eğrisi veren Ag_2CrO_4 tipi bir çökeltinin oluştuğu bir çökelme titrasyonu için titrasyon hatasının büyüklüğünü hesaplayalım.

A mmol $AgNO_3$ içeren bir çözeltinin C M K_2CrO_4 çözeltisi ile titre edildiğini ve eşdeğer nokta bölgesinde sistemin hacminin pratikçe sabit kalarak V ml olduğunu varsayalım. Genel olarak, önce titrasyon eğrisinin (pAg değerinin ml K_2CrO_4 değerine karşı değişimi) denklemi kurulup, ardından titre edilen çözeltinin dönüm noktasındaki bileşimini bulmak için bu eğrinin denkleminin ikinci türevini sıfıra

* Eşdeğer noktasının belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemler, önem sırası yerine sunuşlarla kolaylık sırasına göre, bir sonraki bölümde özetlenmiş ve bu yöntemlerden başlıcalarının ayrıntıları sonraki bölümlerde verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

eşitleyerek son noktası hatası hesaplanabilir. Bolie* bütün titrasyon eğrisi için tek bir denklem vermiştir, fakat bu denklemin diferansiyelinin alınması çok güçtür. Problemin bir ön incelemesinin yapılması çözümü kolaylaştıracak basitleştirmelerin yapılmasını sağlar.

Çözünürlük çarpımı dengesi titrasyon eğrisini belirler;

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad ; \quad [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s \tag{6.2}$$

Çözünürlük çarpımı ifadesinin $[Ag^+]$ na karesel olarak bağımlılığı titrasyon eğrisinin eşdeğer noktadan önceki bölümünün (burada Ag^+ aşırısı azalmaktadır) eşdeğer noktadan sonraki bölümüne (burada CrO_4^{2-} aşırısı artmaktadır) oranla daha dik olacağını açıkça ortaya koyar. Buna göre, titrasyon eğrisinin en dik eğime sahip olan noktası eşdeğer noktaya veya daha önceki bölgeye rastlayacaktır ve titrasyon eğrisinin tümü yerine sadece bu bölgesi göz önüne alınmalıdır.

Ayrıca, bağımsız değişken için yapılacak uygun bir seçim çözümü kolaylaştırır. En iyi yol, dönüm noktasının eşdeğer noktaya yakın olması nedeniyle bağımsız değişkenin,

$$X = [Ag^+] - 2[CrO_4^{2-}] \tag{6.3}$$

olarak alınmasıdır. Burada X, CrO_4^{2-} üzerindeki aşırı Ag^+ konsantrasyonunu gösterir. Titrasyon hatası X ile orantılıdır ve bu eşdeğer noktadan önce pozitif, eşdeğer noktada sıfırdır. (6.2) ve (6.3) denklemlerinin birleştirilmesi titrasyon eğrisinin denklemini verir:

$$[Ag^+]^2 \left(\frac{[Ag^+] - X}{2}\right) = K_s \tag{6.4}$$

Yazma ve hesaplama kolaylığı açısından $[Ag^+]$ daki yük ve köşeli parantezler kaldırılıp (6.4) denklemi logaritmik biçimde yazılır ve titrasyon eğrisinin eğiminin bulunması için diferansiyeli alınırsa:

$$\frac{d(pAg)}{dX} = \frac{d(Ag)/dX - 1}{2(Ag - X)} \tag{6.5}$$

İkinci türev alınıp sıfıra eşitlenerek dönüm noktası bulunur:

$$\frac{d^2(pAg)}{dX^2} = \frac{(Ag - X)(d^2(Ag)/dX^2) - (d(Ag)/dX - 1)^2}{(Ag - X)^2} \tag{6.6}$$

$$(Ag - X)(d^2(Ag)/dX^2) = (d(Ag)/dX - 1)^2 \text{ (Dönüm noktasında)} \tag{6.7}$$

Denklem (6.7) ile tanımlanan dönüm noktasındaki Ag nin bulunabilmesi için (6.4) denkleminin diferansiyeli alınarak Ag nin X e göre birinci ve ikinci türevleri bulunur:

* Bolie, V.W., *Journal of Chemical Education*, **35**, 449 (1958).

$$\frac{d(Ag)}{dX} = \frac{Ag}{3Ag - 2X} \tag{6.8}$$

$$\frac{d^2(Ag)}{dX^2} = \frac{6Ag(Ag - X)}{(3Ag - 2X)^3} \tag{6.9}$$

Denklem (6.7) – (6.9) birinci ve ikinci türevleri yok edecek biçimde birleştirilirse,

$$Ag = 4X/3 \text{ (Dönüm noktasında)} \tag{6.10}$$

bulunur. Denklem (6.4) ile (6.10) un birleştirilmesi sonucunda dönüm noktasındaki X değeri bulunur:

$$X_{dönüm} = \frac{3}{2} \sqrt[3]{K_s} \tag{6.11}$$

Ag_2CrO_4 için $K_s = 1{,}29.10^{-12}$ ve $X_{dönüm} = 1{,}7.10^{-4}$ M dır. Buna göre, dönüm noktası CrO_4^{2-} üzerinde $1{,}7.10^{-4}$ M Ag^+ aşırısı olduğunda ortaya çıkar. Eğer eşdeğer noktadaki hacım V ml ise Ag^+ aşırısı $1{,}7.10^{-4}$.V mmol dür. Bu Ag^+ aşırısına eşdeğer olan C M K_2CrO_4 hacmi $1{,}7.10^{-4}$.V/2C ml dir ve ml standart K_2CrO_4 cinsinden titrasyon hatasını gösterir. Tipik bir titrasyon için V = 100 ml ve C = 0,0500 M K_2CrO_4 olduğunda titrasyon hatası 0,17 ml dir ve bu hata önemsenecek bir boyuttadır.

ÖRNEK: 50,00 ml 0,0600 M K_2CrO_4 çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. pAg değerini, (a) eşdeğer noktada, (b) eşdeğer noktadan 1,00 ml önce, (c) eşdeğer noktadan 1,00 ml sonra için hesaplayınız ve (d) eşdeğer noktadan önceki ve sonraki pAg değişim hızlarını karşılaştırınız.

Çözüm: (a) Eşdeğer nokta için gerekli $AgNO_3$ hacmı (50,00.0,0600.2)/0,1000 = 60,00 ml dir. Toplam Ag^+ ve CrO_4^{2-} miktarının ve çöken miktarların eşdeğer olması nedeniyle çözeltide kalan miktarlar da eşdeğerdir. Böylece, eğer $[Ag^+] = X$ M ise $[CrO_4^{2-}] = X/2$ M olur ve çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$$

$$(X)^2(X/2) = 1{,}29.10^{-12}$$

$$X \text{ veya } [Ag^+] = 1{,}37.10^{-4} \text{ M}$$

ve $(pAg)_{eşdeğer\ nokta} = -\log[Ag^+] = -\log(1{,}37.10^{-4}) = 3{,}86$

olarak bulunur.

(b) Eşdeğer nokta hacmından 1,00 ml daha az $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında,

mmol K_2CrO_4 = 50,00.0,0600 = 3,000

mmol $AgNO_3$ = 59,00.0,1000 = 5,900

Hacım = 50,00 + 59,00 = 109,00 ml

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olur. Buna göre, aşırı CrO_4^{2-} konsantrasyonu $(3,000 - 5,900/2)/109,00 = 4,58.10^{-4}$ M olarak bulunur. Buradan, çözünürlük çarpımı ifadesi yardımıyla $[Ag^+]$ hesaplanabilir. $[Ag^+] = Y$ M olarak alınırsa,

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$$

$$(Y)^2(Y/2 + 4,58.10^{-4}) = 1,29.10^{-12}$$

Y veya $[Ag^+] = 5,2.10^{-5}$ M

ve $pAg = -\log [Ag^+] = -\log (5,2.10^{-5}) = 4,28$ (59,00 ml de)

bulunur.

(c) Eşdeğer nokta için gerekli hacimden 1,00 ml fazla $AgNO_3$ çözeltisi katıldığı durum için benzer yoldan pAg = 3,04 olarak bulunur.

(d) 59,60 ve 61 ml $AgNO_3$ için pAg değerleri sırasıyla 4,28, 3,86 ve 3,04 dür. Eşdeğer noktadan önceki pAg değişimi 0,42 birim/ml $AgNO_3$ ve eşdeğer noktadan sonraki pAg değişimi çok daha hızlı olup 0,82 birim/ml $AgNO_3$ dür. Eşit olmayan bu hız değişimleri $Ag^+ - Cl^-$ titrasyonundaki eşit hız değişimlerine karşıttır.

6.4. ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARINDA EŞDEĞER NOKTANIN BELİRLENMESİ

Çökelti oluşumunun kesilmesi

Örneğin, bir NaCl çözeltisinin standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda, titrasyon çözeltisinin her katılışından sonra titre edilen çözelti çökeltinin dibe oturması için bekletilirse, daha sonra katılan standart $AgNO_3$ damlasının yeni bir çökelti oluşturma durumu üstteki saydam çözeltide gözlenebilir. Üstteki saydam çözeltide $AgNO_3$ katılmasıyla AgCl oluşması sürdüğü sürece ortamda NaCl aşırısı olduğu ve henüz eşdeğer noktaya ulaşılamadığı anlaşılır. Eşdeğer noktadan sonra katılan $AgNO_3$ aşırısı yeniden çökelti oluşmasına neden olmaz. Son nokta, üst çözeltide önemli bir bulanıklık oluşturmayan $AgNO_3$ damlasından önceki büret okuması olarak alınır.

(Şekil - 35) in incelenmesi ardışık iki $AgNO_3$ damlası arasında keskin bir sınır göstermese. Eşdeğer noktaya yaklaşıldıkça her ardışık damla sonucu oluşan çökeltinin katılan $AgNO_3$ e oranı gittikçe azalır. Bu azalmanın keskin olması için çökeltinin çözünürlüğü çok az olmalıdır.

Bu yolla yapılan titrasyonların sıkıcı ve yorucu olması nedeniyle bu yöntem günümüzde çok az kullanılır ve fazla bir önemi yoktur. Bu yöntem değişik biçimde 1832'den önce Gay-Lussac tarafından kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntem yukarıda anlatıldığı kadar sıkıcı değildir. Eşdeğer nokta bölgesinde çöken tanecikler yüklerini kaybederler ve koagülasyon çok kolaylıkla gerçekleşir. Titre edilen çözeltinin, her bir standart $AgNO_3$ çözeltisi katılmasından sonra karıştırılması oluşan AgCl çökeltisinin hızla koagüle olarak beyaz ve yoğun bir biçimde dibe oturmasını sağlar ve saydam bir üst çözelti verir.

Bu titrasyon yönteminin geliştirilmiş bir biçimi "eşit türbidite yöntemi" olarak adlandırılır. Çok kesin sonuç veren bu yöntem atom ağırlığı tayini işlemlerinde kullanılır.* Eşdeğer nokta yakınında üstteki saydam çözeltiden iki küçük örnek çekilir. Birinin içindeki Cl^-, $AgNO_3$ aşırısı katılarak, öteki nin içindeki Ag^+ da NaCl aşırısı katılarak çöktürülür. Eğer örnekler tam son noktasında alınmış ise $[Ag^+] = [Cl^-]$ olduğundan her iki örnek çözeltisinde oluşan türbidite (bulanıklık) birbirine eşit olur. Çözeltilerin türbiditeleri oldukça küçük türbidite farklarını belirleyebilen bir nefelometre ile karşılaştırılır.

Renkli bir çökeltinin oluşumu

Bir NaCl çözeltisinin biraz K_2CrO_4 katılıp standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilmesini göz önüne alalım. Ag_2CrO_4 ın çözünürlüğü AgCl ün çözünürlüğünden daha büyük olduğundan eşdeğer noktaya ulaşılıncaya kadar katılan Ag^+, CrO_4^{2-} yerine Cl^- ile reaksiyon verir ve AgCl çöker. Ortamdaki klorürün tümünün AgCl biçiminde çökmesinden sonra eşdeğer noktanın ardından katılan ilk Ag^+ aşırısı CrO_4^{2-} ile koyu kırmızı renkli Ag_2CrO_4 çökeltisi vererek son noktasını belirler. Bu bilinen titrasyon yöntemlerinin en eskilerinden biridir ve ilk kez 1856 yılında Mohr tarafından tanımlanmıştır. Bu yöntem aşağıdaki biçimde özetlenebilir:

$$\underset{\text{Bilinmeyen}}{Cl^-} + \underset{\text{Standart}}{Ag^+} \rightleftharpoons \underset{\text{Beyaz}}{AgCl\downarrow} \qquad (6.12)$$

$$\underset{\substack{\text{Aşırı}\\\text{reaktif}}}{2Ag^+} + \underset{\substack{\text{Indikatör}\\\text{reaktif}}}{CrO_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{Kırmızı indikatör}\\\text{çökeltisi}}}{Ag_2CrO_4\downarrow} \qquad (6.13)$$

(Şekil - 35) yardımıyla yapılan daha ayrıntılı bir incelemede $[Ag^+]$ ın Ag_2CrO_4 ın K_s değeri için yeterli düzeye ulaşmasından sonra Ag_2CrO_4 ın çöktüğü görülür. Buna göre $[CrO_4^{2-}]$ değeri titrasyon eğrisi üzerinde $[Ag^+]$ değeri istenilen düzeye ulaştığı zaman Ag_2CrO_4 ün oluşabileceği biçimde ve belirli pratik sınırlar arasında seçilebilir. Konsantrasyon seçiminin nasıl yapıldığı aşağıdaki iki örnekte gösterilmiştir.

ÖRNEK: 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda tam eşdeğer noktada Ag_2CrO_4 çökeltisinin oluşmaya başlaması için $[CrO_4^{2-}]$ değeri ne olmalıdır.

Çözüm: Eşdeğer noktada $[Ag^+] = [Cl^-]$ dir ve çözünürlük çarpımı ifadesinden,

$$[Ag^+]_{\text{eşdeğer nokta}} = \sqrt{1,78.10^{-10}} = 1,33.10^{-5} \text{ M}$$

bulunur. Eğer tam eşdeğer noktada Ag_2CrO_4 ın çökmeye başlaması isteniliyorsa,

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1,29.10^{-12}$$

* Clark, G., Nash, L.K. ve Fischer, R.B., *Quantitative Chemical Analysis*, Saunders, Philadelphia, 1949. Scott, A.F., *Analytical Chemistry*, **35**, 23A (August, 1963).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,29.10^{-12}}{[Ag^+]^2_{eş.nok.}} = \frac{1,29.10^{-12}}{(1,33.10^{-5})^2} = 0,0072 \text{ M}$$

bulunur.

ÖRNEK: Gerçekte, 0,0072 M K_2CrO_4 çözeltiye çok sarı bir renk verir ve son noktasındaki renk değişimi ürter. Bu nedenle, $[CrO_4^{2-}]$ değerinin daha düşük (örneğin, 0,0020 M) olması daha iyidir. Bu durumda son noktası hatasını bulunuz.

Çözüm: Son noktasında Ag_2CrO_4 oluşmaya başlar ve burada $[CrO_4^{2-}] = 0,0020$ M dir.

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1,29.10^{-12}$$

$$[Ag^+]_{\text{son nokta}} = \sqrt{\frac{1,29.10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]_{\text{son nokta}}}} = \sqrt{\frac{1,29.10^{-12}}{0,0020}} = 2,54.10^{-5} \text{ M}$$

olur. $[Cl^-]_{\text{son nokta}}$ değeri $[Ag^+]_{\text{son nokta}}$ değerinden AgCl'ün çözünürlük çarpımı yardımıyla hesaplanabilir.

$$[Cl^-]_{\text{son nokta}} = \frac{1,78.10^{-10}}{[Ag^+]_{\text{son nokta}}} = \frac{1,78.10^{-10}}{2,54.10^{-5}} = 0,70.10^{-5} \text{ M}$$

Son noktasında, Cl^- üzerindeki Ag^+ aşırısı $2,54.10^{-5} - 0,70.10^{-5} = 1,8.10^{-5}$ M dır ve bu eşdeğer noktada Cl^- üzerinde Ag^+ aşırısının olmaması nedeniyle titrasyon hatasını gösterir. 100 ml çözeltideki aşırılığı sağlamak için gerekli 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisinin hacmi $(1,8.10^{-5}).100/0,1000 = 0,018$ ml dir. $AgNO_3$ çözeltisinin eşdeğer hacminin 50,00 ml olması nedeniyle son noktasındaki bağıl hata % 0,04 dolayındadır. Aktiflik etkilerinin göz önüne alınması bu hatayı yaklaşık iki katına çıkarır.

Son noktasını doyurucu bir biçimde belirleyen bir indikatör çökeltisi elde edilebilmesi için aşağıdaki uyarı ve örneklere uyulması gerekilidir.

1. İndikatör çökeltisi yüksek oranda renkli olmalıdır. Karşıt durumda, farkedilebilir bir çökelti oluşumu için çok yüksek bir $AgNO_3$ aşırısının kullanılması gerekir ve bu durumda titrasyon hatası büyük boyutlara ulaşabilir.

2. İndikatör çökeltisi uygun bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Ag_2CrO_4 böyle uygun bir çözünürlüğe sahiptir ve uygun bir K_2CrO_4 konsantrasyonu eşdeğer noktanın çok yakınında Ag_2CrO_4 çökeltisinin oluşmasını sağlar. Eğer Ag_2CrO_4 çok az veya çok fazla çözünen bir madde olsaydı Ag_2CrO_4 çökeltisi eşdeğer noktadan çok önce veya çok sonra oluşacak ve büyük bir son noktası hatasına neden olacaktı. Eşdeğer nokta dolayında titrasyon eğrisinin dik olduğu durumlarda bu çözünürlük gereksinimlerinin sağlanması kolaydır. Yukarıdaki örneklerde görüldüğü gibi, $[CrO_4^{2-}]$ değeri son noktasının eşdeğer nokta ile çakışması için gerekli olanlardan bir çok kez az olduğu durumlarda bile titrasyon hatası % 0,1 den daha azdır. Dikliği daha az olan titrasyon eğrileri için indikatör reaktifin konsantrasyonunun seçimi daha kritik olur ve kritik değerden küçük sapmalar oldukça büyük hatalara neden olur.

3. İndikatör çökeltisi hızla ve kolaylıkla oluşmalı ve çözünmelidir. Son noktasına yaklaşıldığında, çözelti içinde $AgNO_3$ çözeltisinin damladığı yerde yerel ve anî olarak Ag_2CrO_4 oluşur, fakat bu çökelti karıştırma sonucunda,

$$\underline{Ag_2CrO_4} + 2Cl^- \rightleftharpoons \underline{2AgCl} + CrO_4^{2-} \qquad (6.14)$$

denklemi uyarınca çözünür. Bu çözünme eşdeğer nokta dolayındaki çok düşük Cl^- konsantrasyonlarında olabilmelidir. Karşıt durumda, son noktası önceden ortaya çıkar. Gerçekte, Ag_2CrO_4 ın hızlı çözünmesi bir istisnadır. İndikatörlerin çoğu sadece yavaşça çözünmekle kalmayıp aynı zamanda tayin edilen maddenin çökeltisi ile de kaplanmak eğilimindedirler ve bu durum çözünme olayını daha da çok engeller. Sonuç olarak, çok az sayıda çökelme indikatörü titre edilen çözeltiye katılarak iç indikatör olarak doyurucu bir biçimde kullanılabilir.

Dış indikatörler

Eğer bir çöktürme indikatörü kolayca oluşup çözünmemesi nedeniyle iç indikatör olarak kullanılamıyorsa dış indikatör olarak kullanılabilir. Dış indikatör tekniği oldukça sıkıcı olması nedeniyle günümüzde sadece tarihsel önemi sahiptir.

Çinko(II) çözeltileri standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ile titre edilebilir.

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \qquad (6.15)$$

Çözünmeyen renkli ferrosiyanür oluşturan çok sayıda katyon vardır ve çözünürlükleri iyi bir çöktürme indikatörü için uygundur. Fakat bunlardan herhangi biri (örneğin, $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ oluşturan UO_2^{2+}) titre edilen çözeltiye katılırsa eşdeğer noktaya ulaşılmadan çok önce yerel olarak indikatör çökeltisi oluşur ve farkedilebilir bir hızla çözünmez. Bunun yerine aşağıdaki yol izlenir. Titrasyon sırasında eşdeğer nokta yakınına ulaşıldığından kuşkulanıldığında, titre edilen çözeltiden küçük bir damla çekilir ve beyaz bir porselen plaka üzerinde bir damla seyreltik $UO_2(NO_3)_2$ çözeltisi ile karıştırılır. Eğer eşdeğer noktaya ulaşılmamış ise ortamda Zn^{2+} aşırısı vardır ve $Fe(CN)_6^{4-}$ konsantrasyonu $(UO_2)_2Fe(CN)_6$'nın çözünürlük çarpımına ulaşamayacak kadar küçüktür. Bu durumda, titrasyon çözeltisine küçük bir hacim standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi katılır ve test titre edilen çözeltiden alınan taze bir damla ile tekrarlanır. Eşdeğer nokta geçilir geçilmez titre edilen çözeltide $Fe(CN)_6^{4-}$ aşırısı vardır ve test damlasında kırmızı indikatör çökeltisi $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ oluşur. Uygulamada titrasyon çözeltisinden alınıp spot test uygulanan örnekler arasında oldukça büyük miktarlarda standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi katılarak bir veya iki taze ön titrasyon yapılıp son noktasının sınırları yaklaşık olarak saptanır. Daha sonra esas titrasyon örnekten alınan başka bir bölüm ile sadece son noktası bölgesi içinde standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinin her bir damlasının karışmasından sonra test uygulanarak yapılır. Eşdeğer nokta yakınında örnekten test için çekilen küçük çözelti örnekleri tayin edilen maddeden önemli miktarda içermez ve genellikle bir düzeltme yapılması gerekli değildir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözünen renkli kompleks oluşumu

Bir $AgNO_3$ çözeltisinin biraz $Fe(NO_3)_3$ katılıp standart KSCN çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım. Eşdeğer noktaya ulaşılıncaya kadar çok az çözünen beyaz renkli AgSCN oluşarak çöker.

$$\underset{\text{Bilinmeyen}}{Ag^+} + \underset{\text{Standart}}{SCN^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Beyaz}}{AgSCN\downarrow} \qquad (6.16)$$

Eşdeğer noktadan sonra katılan hafif KSCN aşırısı indikatör iyon olan Fe^{3+} ile reaksiyona girerek koyu kırmızı renkli $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksini oluşturur.

$$\underset{\substack{\text{Aşırı}\\ \text{indikatör}\\ \text{reaktifi}}}{SCN^-} + \underset{\substack{\text{Kırmızı indikatör}\\ \text{kompleks}}}{Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}} \qquad (6.17)$$

Bu yöntem gümüş tayini için Volhard yöntemidir ve bu bölümde sadece çözünür kompleks indikatör oluşumunu açıklamak için tanımlanmıştır. Bu çok yönlü ve çok önemli yöntemin uygulamaları ileriki bölümlerde açıklanmıştır.

Bu tür bir indikatörün doyurucu sonuç vermesi için aşağıdaki üç özelliği taşıması gereklidir:

1. Kompleks şiddetli renkli olmalı ve farkedilebilir bir renk vermesi için reaktifin çok fazla aşırısı gerekmemelidir.

2. Renkli $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksi uygun bir kararlılığa sahiptir ve bunun sonucu olarak Fe^{3+} indikatör iyonunun uygun konsantrasyonları eşdeğer nokta yakınında renk oluşmasına neden olur. Eğer $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksi çok kararlı (veya çok kararsız) olsaydı renk oluşumu eşdeğer noktadan çok önce (veya çok sonra) ortaya çıkacak ve büyük bir son noktası hatasına neden olacaktı. Titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta bölgesinde dik olması indikatörün bu gereksinmesinin sağlanmasını kolaylaştırır. Bu durum aşağıdaki örnekte gösterilmiştir.

3. Kompleksin oluşum ve ayrışmasındaki tersinirliğin hızlı ve kolay olması gereklidir. Çözünen anorganik komplekslerin çoğunun oluşum ve ayrışma hızlarının çöktülerin oluşum ve çözünme hızlarından daha büyük olması nedeniyle yukardaki özelliğe sahip komplekseleşme indikatörleri çöktürme indikatörlerine oranla daha kolaylıkla bulunabilir.

ÖRNEK: 50,00 ml, 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisinin 0,1000 M KSCN çözeltisi ile Volhard yöntemine göre yapılan titrasyonunda $[Fe^{3+}] = 1,0$ M olması durumunda son noktası hatası nedir? Görünür bir renklenme için gerekli en az $Fe(SCN)^{2+}$ konsantrasyonu $6,4.10^{-6}$ M, AgSCN için $K_s = 1,07.10^{-12}$ ve $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksinin oluşum sabiti 1070 olarak alınacaktır.

Çözüm: Son noktasındaki $[SCN^-]$ değeri $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksinin oluşum sabitinden hesaplanabilir:

$$\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1070$$

$$[SCN^-]_{\text{son nok.}} = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]_{\text{son nok.}}}{1070.[Fe^{3+}]_{\text{son nok}}} = \frac{6,4.10^{-6}}{1070 \cdot 1,0} = 5,97.10^{-9}\text{M}$$

$[SCN^-]_{\text{son nok.}}$ değerinden ve çözünürlük çarpımı ifadesinden $[Ag^+]_{\text{son nok.}}$ değeri hesaplanabilir:

$$[Ag^+][SCN^-] = 1,07.10^{-12}$$

$$[Ag^+]_{\text{son nok.}} = \frac{1,07.10^{-12}}{[SCN^-]_{\text{son nok.}}} = \frac{1,07.10^{-12}}{5,97.10^{-9}} = 1,79.10^{-3}\text{M}$$

Bulunan bu değerler yardımıyla son noktasındaki hata hesaplanabilir. Hata olmaması için sistemdeki gümüşün toplam mmol sayısının katılan rodanürün toplam mmol sayısına eşit olması gereklidir. Son noktası hatası, son noktasından sistemde bulunan toplam gümüş ile toplam rodanür arasındaki farktan hesaplanabilir.

$$\begin{pmatrix}\text{Son noktası hatası veya}\\ \text{mmol } SCN^- \text{ üzerindeki}\\ \text{mmol } Ag^+ \text{ aşırısı}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Ortamdaki toplam}\\ \text{mmol } Ag^+\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Ortamdaki toplam}\\ \text{mmol } SCN^-\end{pmatrix}$$

$$= (\text{Çökeltideki}^* \text{ mmol } Ag^+ + \text{Çözeltideki mmol } Ag^+) -$$
$$- (\text{Çökeltideki}^* \text{ mmol } SCN^- + Fe(SCN)^{2+} \text{ ve çözeltideki mmol } SCN^-)$$
$$= \text{Çözeltideki mmol } Ag^+ - \text{mmol } SCN^- - \text{mmol } Fe(SCN)^{2+}$$
$$= 1,79.10^{-3}.100 - 5,79.10^{-7}.100 - 6,4.10^{-6}.100$$
$$= 0,018 \text{ mmol}$$

Sistemde Ag^+'nın aşırısının bulunması nedeniyle son noktası eşdeğer noktadan önce gelir. İki nokta arasındaki fark 0,1000 M KSCN standart çözeltisi cinsinden 0,018/0,1000 = 0,18 ml dir. Eşdeğer nokta hacmi olan 50,00 ml 0,1000 KSCN ile karşılaştırılırsa bağıl hata % - 0,4 dür.

ÖRNEK: Önceki örnekteki titrasyonda $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksinin renginin tam eşdeğer noktada ortaya çıkması için $[Fe^{3+}]$ ne olmalıdır.

Çözüm: Eşdeğer noktada,

(Sistemdeki toplam mmol Ag^+) = (Sistemdeki toplam mmol SCN^-)

* AgSCN çökeltisindeki mmol Ag^+ sayısı mmol SCN^- sayısına eşittir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\begin{pmatrix}\text{Çökeltideki* mmol } Ag^+ \\ \text{Çözeltideki mmol } Ag^+\end{pmatrix} + = \begin{pmatrix}\text{Çökeltideki* mmol } SCN^- + \\ Fe(SCN)^{2+} \text{ ve çözeltideki mmol } SCN^-\end{pmatrix}$$

Eşdeğer noktada konsantrasyonlar miktarlar ile orantılı olduğundan,

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

$$\frac{1,02.10^{-11}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6,4.10^{-6}$$

yazılır ve bu denklem, ikinci derece denklem olarak veya yaklaşımlarla $[SCN^-]$ için çözüldüğünde,

$$[SCN^-]_{\text{eşdeğer noktası}} = 0,163.10^{-6}M$$

bulunur. Bu değer yardımıyla, tam eşdeğer noktada farkedilebilir bir $Fe(SCN)^{2+}$ konsantrasyonu vermek için gerekli $[Fe^{3+}]$ değeri $Fe(SCN)^{2+}$ kompleksinin kararlılık sabitinden bulunur:

$$\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1070$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{1070.[SCN^-]} = \frac{6,4.10^{-6}}{1070(0,163.10^{-6})} = 0,037 \text{ M}$$

Burada bulunan demir(III) iyonu konsantrasyonunun birinci örnekte kullanılan ile karşılaştırılması Volhard yönteminde indikatör konsantrasyonunun seçiminin kritik bir önemi olmadığını gösterir. Uygulamada indikatör konsantrasyonu 0,02 M dolayında alınır ve bu durumda son noktası hatası çok küçüktür.

Adsorpsiyon indikatörleri

Çöktürme titrasyonlarının son noktasının belirlenmesinde asit-baz indikatörlerine benzeyen, fakat ortamın pH'ı yerine çökelti tarafından adsorplanarak renk değiştiren maddeler kullanılabilir. Adsorpsiyon indikatörlerinin davranışını bir örnek üzerinde inceleyelim.

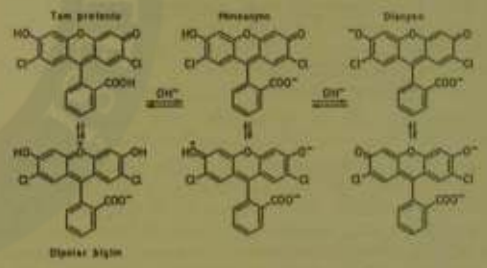
Diklorofluoresesin: Diklorofluoresesin ($C_{20}H_{10}O_5Cl_2$ COOH veya HDf), bir asit-baz indikatörü ve trifenilmetan boyarmaddesi** olan fenolftalein ile yapısal bakımdan ilişkilidir. Diklorofluoresesin zayıf bir organik asittir,

$$HDf + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Df^- \quad ; \quad pK_a = 4 \qquad (6.18)$$

* AgSCN çökeltisindeki mmol Ag^+ sayısı mmol SCN^- sayısına eşittir.

** Cram, D.J. ve Hammond, G.S., Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York, 1959.

ve çeşitli tautomerik* biçimlerde bulunabilir. Diklorofluoresesinin davranışı (Şekil-38) de yapısal denklemlerle gösterilmiştir. Dianyon biçimi uygun konjugasyona sahiptir ve ık olarak iki biçim arasında rezonans yapabilir. Sarı renkli olup şiddetli yeşil fluoresans gösterir ve maksimum ışık absorpsiyonu 500-510 nm arasındadır. Asit biçimi fluoresans göstermez. Diklorofluoresesin iyonu (Df^-) Ag^+ ile oldukça az çözünen koyu kırmızı renkli AgDf kompleksini oluşturur. Bu nedenle Df^- iyonu AgCl yüzeyinde adsorbe olma eğilimindedir ve bir çökelti içinde veya bir adsorplanmış iyon katmanındaki Ag^+ iyonları ile koordine olduğunda, koordine olmamış biçimlerden farklı ve koyu kırmızı renkli başka bir kararlı yapı ortaya çıkar. Burada Ag^+ ile oluşan kompleksin yapısı bilinmemektedir.



Şekil 38 : Diklorofluoresesinin çeşitli iyonik ve tautomer biçimleri.

Bir NaCl çözeltisinin standart $AgNO_3$ çözeltisi ile bir indikatör olarak düşük konsantrasyonda Df^- varlığında titrasyonunu göz önüne alalım. Sistem eşdeğer noktaya ulaşmadığı sürece çözeltide AgCl çökeltisi ve NaCl aşırısı vardır ve AgCl çökeltisi klorür iyonlarının adsorpsiyonunu yeğlediğinden negatif olarak yüklüdür. Bu durumda, Df^- iyonları negatif yüklü çökelti üzerinde adsorplanmaya çok küçük bir eğilim gösterirler ve böylece çökelti beyaz kalır. Eşdeğer noktasını geçtikten sonra ortamda $AgNO_3$ aşırısı içinde AgCl çökeltisi vardır ve çökelti Ag^+ ü adsorplama eğiliminde olduğundan pozitif olarak yüklüdür. Bu durumda, Df^- iyonlarının pozitif yüklü çökelti üzerinde adsorplanma eğilimi büyüktür ve çökeltiyi renklendirir. Bu olay $[Ag^+]$ nın artıp $[Cl^-]$ nin hızla azaldığı ve bunun sonucu olarak AgCl çökeltisi üzerindeki yükün negatiften pozitife değiştiği eşdeğer nokta bölgesinde ortaya çıkar ve çökeltinin rengi beyazdan kırmızıya dönüşür. Olay (Şekil-39) da şematik olarak özetlenmiştir.

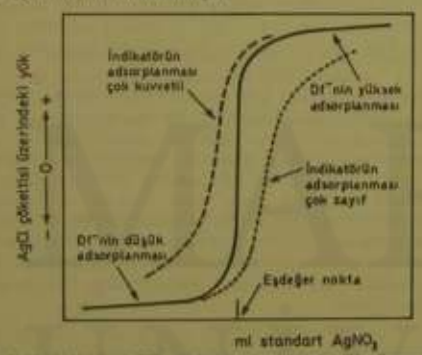
* Tautomerler, bir maddenin aralarında hızlı ve tersinir bir denge bulunan izomer biçimleridir. Bir maddenin tautomer biçimlerinin arasındaki tek fark protonun yerinin değişik olmasıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 39 : $NaCl$ çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda diklorofluoresein indikatörünün davranışı (Blaedel ve Meloche, s. 287).

İndikatör etkinin ortaya çıkabilmesi için titrasyon sırasında oluşan çökeltinin AgCl durumunda olduğu gibi çözünmez olması gereklidir. Ancak bu durumda indikatör iyonları kuvvetle adsorplanırlar. Negatif yüklü çökeltiden (Cl^- ağırlığında) pozitif yüklü çökeltiye (Ag^+ ağırlığında) eşdeğer nokta bölgesinde geçişin keskinliği oranında indikatör iyonun (Dl^-) adsorplanmamış durumdan (beyaz çökelti) yüksek ölçüde adsorplanmış olduğu duruma (kırmızı çökelti) geçiş de keskindir. İşlemin keskinliği (Şekil-40) da tanımlanmıştır.



Şekil 40 : $NaCl$ çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda diklorofluoresein adsorplanması (Blaedel ve Meloche, s. 288).

Ayrıca, uygun bir indikatör etkisi için indikatör ile çökelti arasında belirli bir adsorpsiyon ilgisi olmalıdır.

$$Dl^-_{\text{adsorplanmış}} \rightleftarrows Dl^-_{\text{çözünmüş}} \qquad (6.19)$$

İndikatörün çok zayıf olarak adsorplanması durumunda son noktadaki renk değişimi yayılır ve geçikir. (Şekil-40, noktalı eğri). Öte yandan, indikatörün çok kuvvetli adsorplanması durumunda Cl^- ile yarışmaya başlar ve çökelti üzerine çok erkenden yerleşmesi sonucu son noktadaki renk değişimi eşdeğer noktadan çok önce ortaya çıkar. (Şekil-40 ; kesikli eğri). Adsorpsiyon indikatörlerinin zayıf asit veya zayıf baz olmaları nedeniyle adsorpsiyon dengesi ortamın pH'ı ayarlanarak denetlenebilir. Örneğin, diklorofluoresein tam iyonlaşmış durumda bulunduğunda $Ag^+ - Cl^-$ titrasyonunda oldukça kuvvetli olarak adsorplanır. Buna karşılık, HDl zayıf bir asittir ($pK_a = 4$) ve pH = 4 dolayında kullanılırsa Dl^- ün adsorplanma etkinliği $Ag^+ - Cl^-$ titrasyonu için uygun olacak düzeye kadar azalır. Belirli bir indikatörün belirli bir titrasyon için pH ayarlaması yoluyla uygun duruma getirilmesi sonuçlar. Bununla birlikte, değişik asitlik ve adsorplanma yeteneklerine sahip çok sayıda indikatör arasından bir seçim yapılabilir.

Adsorpsiyon indikatörlerinin başlıca üstünlüğü hem renk değişiminin çok keskin olması ve hem de bu değişimin eşdeğer noktaya çok yakın bir bölgede ortaya çıkmasıdır. Buna ek olarak başka bir üstünlükleri de ortamın pH değerinin denetlenmesi yoluyla son noktasının eşdeğer nokta ile çakıştırılabilmesidir.

Bununla birlikte, adsorpsiyon indikatörlerinin başlıca kusuru yüksek elektrolit konsantrasyonlarının adsorplanmış indikatörün yerinden çıkarılmasına ve son noktası keskinliğinin azalmasına neden olmasıdır.

Diklorofluoresceinin kullandığı ilk kez Fajans tarafından tanımlanmıştır. Fajans yöntemi ile titrasyon bu bölümde adsorpsiyon indikatörlerinin etki biçimini göstermek için anlatılmıştır. Titrasyonlardaki girişimler, sınırlamalar, koşullar ve duyarlı sonuçların elde edilmesiyle ilgili ayrıntılar uygulama bölümünde verilmiştir.

Her indikatör bütün çöktürme titrasyonları için uygun değildir. Titrasyonun özel koşullarına göre indikatör seçilmelidir. Örneğin, Cl^- iyonunun Ag^+ ile titrasyonunda esnin indikatörü uygun değildir. Çünkü, esnin iyonu AgCl çökeltisi üzerinde Cl^- iyonuna oranla çok kuvvetle adsorplandığından son noktası çok geçikir. Öte yandan, eosin Br^-, SCN^- ve I^- için bu iyonların gümüş tuzu tarafından eosine oranla çok daha kuvvetle adsorplanmaları nedeniyle uygundur. $Ag^+ - Cl^-$ titrasyonu için fluoresein veya diklorofluoresein gibi daha az adsorplanan indikatörler kullanılmalıdır.

Çeşitli adsorpsiyon indikatörleri (Çizelge-E5) de verilmiştir.* Örneğin rodamin 6G gibi zayıf bazik özellik gösteren adsorpsiyon indikatörleri katyonlar gibi

* Jandler, G. (ed.), *Neuere Volumetric Methods*, 4th ed. F.Enke, Stuttgart, Germany, 1956.

Wilson, H.T., *Principles and Methods of Chemical Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

adsorplanarak renk değişimi verirler ve bu tür indikatörler diklorofluoresein ile yapılamayan Ag^+ iyonunun standart sodyum halogenür çözeltisi ile doğrudan titrasyonuna olanak sağlarlar. Bromfenol mavisi gibi bazı asit-baz indikatörleri adsorpsiyon indikatörü olarak da görev görürler. Adsorpsiyon indikatörlerinin bazıları bütün titrasyon boyunca adsorplanmış durumdadırlar, fakat eşdeğer noktada bir renk değişimi gösterirler.

Aletli yöntemler

NaCl çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda titre edilen çözeltinin titrasyonun çeşitli noktalarındaki iletkenliği, çözeltiye batırılmış iki elektrot arasındaki gerilimin ölçülmesiyle saptanabilir. İletkenlik değişiminin katılan standart $AgNO_3$ hacmına karşı grafiği (Şekil-34) dekine benzeyen *V - biçimli eğri* verir. Eğrideki keskin kırılma son noktası olarak alınır. Başka bir yol olarak, titrasyon çözeltisine batırılmış bir elektrodun gerilimi titrasyonun çeşitli noktaları için ölçülür. Bu gerilimin katılan standart $AgNO_3$ çözeltisinin hacmına karşı grafiği (Şekil-35) dekine benzeyen *S - biçimli eğri* verir. Eğrinin eğimi en dik olan bölgesinin orta noktası son noktası olarak alınır.

Bir $AgNO_3$ örneğinin standart NaCl çözeltisi ile veya bir NaCl örneğinin standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonu sırasında Ag^+ iyonu konsantrasyonu sürekli olarak değişir. Çözeltideki Ag^+ iyonu konsantrasyonu bir pil oluşturarak deneysel olarak ölçülebilir. Bunun için, titre edilecek çözeltiye bir gümüş tel batırılarak oluşturulan gümüş elektrot bir standart elektrot (örneğin kolomel elektrot) ile birleştirilir.

$$Ag \mid Ag^+ \parallel \tfrac{1}{2} Hg_2Cl_2, Cl^- (1M) \mid Hg \qquad (6.20)$$

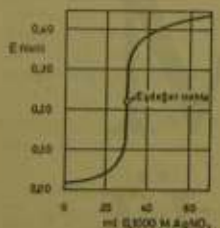
$E_{Kalomel}$ = + 0,285 volt ve gümüş elektrodun gerilimi de,

$$E_{Gümüş} = 0{,}799 + 0{,}05916 \log [Ag^+] \qquad (6.21)$$

olarak alınırsa, oluşan pilin gerilimi,

$$E = E_{Gümüş} - E_{Kalomel} = 0{,}514 + 0{,}05916 \log [(Ag^+] \qquad (6.22)$$

olur. Bu yolla yapılan bir potansiyometrik çöktürme titrasyonunun eğrisi (Şekil-41) de verilmiştir.



Şekil 41 : 50 ml 0,1000 M NaCl çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile potansiyometrik olarak titrasyonu.

6.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

6.1. Çözünürlük çarpımı ifadesinden başlayarak pAg + pCl = pK_s olduğunu gösteriniz.

6.2. $AgCl_2^-$ kompleksinin oluşumunun (Şekil-35) deki titrasyon eğrisi üzerine önemli bir etkisi olmadığını gösteriniz. (Yol gösterme: (Çizelge - 18) de bulunan pAg ve pCl değerleri için hesaplanan $AgCl_2^-$ denge konsantrasyonlarının bu değerler üzerine etki edemeyecek oranda küçük olduğunu gösteriniz).

(Cevap: 10 ml $AgNO_3$ de $[AgCl_2^-] = 1{,}3.10^{-5}$ M)

6.3. NaCl'ün $AgNO_3$ ile titrasyonunda titrasyon eğrisinin eşdeğer noktaya göre simetrik oluşunu açıklayınız. Ag_2CrO_4'ın çözünürlük çarpımı ifadesinden yararlanarak K_2CrO_4'ın $AgNO_3$ ile titrasyonunda titrasyon eğrisinin eşdeğer noktaya göre asimetrik oluşunu açıklayınız.

6.4. 50,00 ml 0,1000 M NaBr çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda $AgNO_3$ hacminin 49,95 ml den 50,05 ml ye geçmesi durumundaki pAg değişimini hesaplayınız. Bulunan değeri (Çizelge-18) de verilmiş olan NaCl — $AgNO_3$ titrasyonundaki değişim ile karşılaştırınız.

(Cevap: 3,67 birim)

6.5. 50,00 ml 0,01000 M NaCl çözeltisine 47,00 ml, 49,00 ml ve 49,50 ml 0,01000 M $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında pAg değerlerini hesaplayınız. Bulduğunuz bu noktaları kullanarak 0,01 M çözeltilerin titrasyon eğrisini (Şekil-35) üzerinde çiziniz.

(Cevap: 49,00 ml $AgNO_3$ için pAg = 6,00)

6.6. 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,0600 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki hacimlerde $AgNO_3$ katıldığı durumlar için pAg ve pCl değerlerini hesaplayınız: 60,00 ml ; 61,50 ml ; 62,00 ml ; 62,25 ml ; 62,40 ml ve 62,50 ml. Bulunan değerler yardımıyla titrasyon eğrilerini çiziniz.

6.7. 50,00 ml 0,1000 M KI çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Eşdeğer noktada Ag^+ konsantrasyonunu hesaplayınız. (b) Katılan ml $AgNO_3$'e karşı pAg değişimini hesaplayarak bu titrasyonun yaklaşık titrasyon eğrisini çiziniz. (c) Aynı hesaplamaları çözeltilerin 0,01 M olması durumu için yaparak karşılaştırınız. (d) 0,1 M çözeltilerin titrasyonunda pAg = 4,00 de değişen bir indikatör kullanılıyor. Son noktası hatasını ml 0,1 M $AgNO_3$ cinsinden hesaplayınız.

6.8. 19,00 ml 0,0950 M K_2CrO_4 çözeltisine 25,00 ml 0,1750 M $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında pAg ve $pCrO_4$ değerlerini hesaplayınız.

(Cevap: pAg = 1,76 ; $pCrO_4$ = 8,44)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.9. (Şekil-35) de gösterilen titrasyon eşit bulanıklık yöntemi ile yapılıyor. Son noktasından önceki bir noktada titre edilen çözeltinin saydam üst çözeltisinden iki tane 1 ml lik örnek çekiliyor. Örneklerden biri üzerine 1,0 ml 0,0010 M NaCl çözeltisi ve öteki örnek üzerine de 1,0 ml 0,0010 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. $AgNO_3$ katılan örnek NaCl katılana oranla iki kat daha fazla bulanıklık veriyor. (Oluşan AgCl iki kat daha çokrur) Örneklerin alındığı bu nokta eşdeğer noktaya ne kadar uzaklıktadır?

(Cevap: Eşdeğer noktadan % 0,014 veya 0,007 ml 0,1 M $AgNO_3$ önce)

6.10. Bir NaCl örneği standart 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bir çökelme indikatörü (Ag_2B ; $K_s = 1,00.10^{-12}$) kullanılıyor. İndikatör çökeltisinin oluşmasının tam eşdeğer noktada başlaması için indikatör iyonun (B^{2-}) molar konsantrasyonu nasıl seçilmelidir?

(Cevap: 0,0042 M)

6.11. 0,0020 M K_2CrO_4 içeren 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,2000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Son noktası hatasını hesaplayınız.

6.12. 47,00 ml 0,1327 M $AgNO_3$ çözeltisi standart 0,0875 K_2CrO_4 çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Eşdeğer noktaya ulaşmak için gerekli K_2CrO_4 hacmı ne kadardır? (b) Eşdeğer noktadaki gümüş iyonu konsantrasyonu nedir? (c) Eğer titrasyon $[Ag^+] = 0,8.10^{-4}$ M olduğu son noktaya kadar sürdürülürse son noktası hatası ne kadardır? Eşdeğer noktayı aşıp bu son noktasına ulaşmak için katılması gerekli standart K_2CrO_4 hacmı ne kadardır?

(Cevap: (a) 35,64 ml ; (b) $1,37.10^{-5}$ M ; (c) 0,15 ml)

6.13. 0,1000 M NaBr çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda Ag_2CrO_4'ın tam eşdeğer noktada oluşması için $[CrO_4^{2-}]$ ne olmalıdır? Bu konsantrasyon kromatın kullanılması için uygun mudur?

(Cevap: 2,075 M)

6.14. 50,00 ml 0,1000 M NaCl çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile 70 °C de Mohr yöntemine göre titrasyonunda son noktası hatasını hesaplayınız. Son noktasında K_2CrO_4 konsantrasyonu 0,0020 M dır. 70 °C de Ag_2CrO_4'ın çözünürlüğü 80 mg/l ve AgCl'ün çözünürlüğü de 9,5 mg/l dir. Son noktasının keskinliğini 25 ° deki ile karşılaştırınız.

(Cevap: 0,14 ml 0,1 M $AgNO_3$; Son noktası daha az keskin)

6.15. 50,00 ml 0,1000 NaBr çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer noktanın % 0,2 yakınında bir çökelti oluşabilmesi için K_2CrO_4 indikatör konsantrasyonu hangi aralıkta olmalıdır?

6.16. Kromat zayıf bir asit oluşturur:

$$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-} \quad ; \quad K = 3,3.10^{-7}$$

0,0020 M K_2CrO_4 çözeltisinde pH = 5,00 ; 6,00 ve 7,00 olduğunda $[CrO_4^{2-}]$ değerini bulunuz. pH = 6,00 için son noktası hatası ne olur? (Bu problemde önemli bir hataya neden olmaksızın $Cr_2O_7^{2-}$ oluşumunun ihmal edilebileceğini gösteriniz).

6.17. 50,00 ml 0,1000 KIO_3 çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Eşdeğer noktanın % 0,2 yakınında bir çökelti oluşması için K_2CrO_4 indikatör konsantrasyonu hangi aralık içinde olmalıdır? (b) Bu titrasyonun kusurlarını açıklayınız.

(Cevap: (a) $2,4.10^{-3} - 7,3.10^{-3}$; (b) Titrasyon eğrisinin eğimi çok yavaş artar. İndikatör konsantrasyonu çok düşük ve çok kritiktir).

6.18. I^- iyonu AgI tarafından Ag^+ dan çok daha etkin olarak adsorplanır. Böylece, NaI çözeltisinin $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda izoelektrik nokta (bu noktada AgI çökeltisi ne I^- ne de Ag^+ aşırısını adsorplar ve nötraldir) eşdeğer noktadan sonra gelir. İzoelektrik nokta $[Ag^+]$'nın $[I^-]$ den yaklaşık olarak 10^4 kat yüksek olduğu durumda ortaya çıkar.* Bu titrasyon için bir adsorpsiyon indikatörü kullanıldığında son noktası izoelektrik nokta yakınında ortaya çıkar ve bu noktayı geçişte indikatör iyonu pozitif yüklü olanının yapığı gibi adsorplamayan negatif yüklü AgI kolloidi pozitif yüklü olanına değişir ve indikatör iyonunu adsorplar. 0,1000 M NaI çözeltisinin 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile bir adsorpsiyon indikatörü varlığında titrasyonunda son noktası hatasını hesaplayınız.

* Kolthoff, I.M., *Journal of Physical Chemistry*, **40**, 1027 (1936).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 7

ARGENTİMETRİ

7.1. ARGENTİMETRİK YÖNTEMLER

Standart $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan çöktürme titrasyonlarına *argentimetri* adı verilir. Bu tür titrasyonlar çöktürme titrasyonları içinde en yaygın kullanım alanı olanlardır. Argentimetrik titrasyon yöntemleri aşağıdaki biçimde sınıflandırılırlar:

Doğrudan yöntemler

- **Mohr yöntemi:** Nötral çözeltilerde potasyum kromat indikatörlüğünde yapılan titrasyonlar.
- **Fajans yöntemi:** Nötral veya hafif asitli çözeltilerde adsorpsiyon indikatörü kullanılarak yapılan titrasyonlar.

Dolaylı yöntem → **Volhard yöntemi:** Asitli çözeltilerde Fe(III) (demir amonyum şapı) indikatörlüğünde standart rodanür çözeltisi ile yapılan geri titrasyonlar.

7.2. STANDART GÜMÜŞ NİTRAT ÇÖZELTİSİ

0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin hazırlanması

İyice toz edilmiş analitik saflıktaki gümüş nitrat 120 °C de 2 saat süreyle kurutulur ve kapalı bir kap içinde bir desikatöre konularak soğutulur. Duyarlı olarak 8,946 g tartılır* ve suda çözülerek bir ölçü balonunda 500 ml ye tamamlanır. Elde edilen çözelti tam 0,1000 M dır. ($AgNO_3$ = 169,88). Başka bir yol olarak, yaklaşık 8,5 g dolayında saf ve kuru gümüş nitrat duyarlı olarak tartılır ve 500 ml ye çözülür. Ardından, kullanılan gümüş nitrat miktarı yardımıyla kesin molarite hesaplanır.

* Analitik saflıktaki gümüş nitrat en az % 99,9 saflıktadır ve doğrudan tartma yoluyla standart çözeltiler hazırlanabilir. Burada verilen miktar gümüş nitratın saflık faktörü ile (Örneğin 1/0,999) çarpılmalıdır.

Eğer çözelti hazırlanmasında kullanılan gümüş nitrat yeterli saflıkta değilse, yaklaşık 8,5 g tartılıp 500 ml ye çözülür ve hazırlanan çözeltiler ayarlanır. Bu yolla çözelti hazırlanmasında gümüş nitratın kurutulması gerekli değildir.

Gümüş nitrat çözeltileri ışıktan korunarak, karanlıkta ve turuncu renkli şişelerde saklanır.

0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin ayarlanması

Gümüş nitrat çözeltilerinin ayarlanmasında iki farklı yöntem kullanılır.

A) Mohr yöntemi: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,15 g dolayında saf ve kuru sodyum klorür 250 ml lik bir erlende 25-50 ml suda çözülür ve 1 ml* kromat indikatör çözeltisi** katılarak ayarlanmak istenilen gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Gümüş nitrat çözeltisi, her bir damlasının karışmasıyla oluşan kırmızı rengin gidişinin yavaşlamasına kadar, sürekli karıştırarak ve yavaşça katılır. Bu sırada klorürün büyük bir bölümü çökmüştür. Bundan sonra, soluk fakat yaygın bir renk değişimi ortaya çıkıncaya kadar dikkatle ve damla damla gümüş nitrat çözeltisi katılarak titrasyon sürdürülür. Aynı işlem farklı sodyum klorür tartımlarıyla iki kez daha tekrarlanır. Titrasyonlar arasında 0,1 ml den fazla fark olmamalıdır. Bulunan sonuçlar yardımıyla gümüş nitrat çözeltisinin molaritesi hesaplanır. (NaCl = 58,46).

Bu titrasyon yöntemine *Mohr yöntemi* adı verilir. Klorür ve bromür tayini benzer biçimde yapılabilir. İyodür tayini, çöken gümüş iyodürün sarı renginin indikatörün rengi ile girişim yapması nedeniyle sağlıklı bir biçimde yapılmaz.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,003546 g Cl = 0,005846 g NaCl
1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,007992 g Br = 0,01190 g KBr
1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,012690 g I = 0,01660 g KI

B) Fajans yöntemi (Adsorpsiyon indikatörü kullanılarak): Klorürlerin titrasyonu için fluoresseisi ve diklorofluoresseisin uygun adsorpsiyon indikatörleridir. Bu indikatörlerin kullanılması durumunda son noktasına ulaşıldığında yeşilimsi - sarı renkli çözeltinin içinde bulunan beyaz çökelti kırmızımsı bir renge boyanır. Fluoresseisin kullanıldığında çözelti nötral veya asıri asidi ile zayıf asitlendirilmiş olmalıdır. Eğer çözelti asidik ise sodyum asetatın hafif ağırsı katılır. Örnek çözeltisindeki klorür konsantrasyonu 0,01 - 0,05 arasında olmalıdır. Karşıt durumda, daha derişik çözeltilerde çökeltinin çok çabuk kaçağa uğraması nedeniyle hatalı sonuçlar bulunur. Fluoresseisin 0,005 M dan seyreltik çözeltilerde kullanılamaz. Diklorofluoresseisin ise çok seyreltik çözeltilerde (Örneğin içme suyunda klorür tayininde) iyi sonuçlar verir ve asetik asitli veya zayıf asitli çözeltilerde kullanılabilir. Bu nedenle, Mohr yöntemi ile doğrudan titre edilemeyen bakır, nikel, mangan, çinko,

* 1 ml lik bir pipet yardımıyla katılması daha uygundur.

** Kromat indikatör çözeltisi 5 g analitik saflıkta potasyum kromatın 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanır. Titrasyon karışımının son hacminin 50-100 ml ve kromat indikatör çözeltisinin de 1 ml olması durumunda kromat konsantrasyonu 0,005 - 0,0025 M olur. İndikatör çözeltisi daha iyi olarak analitik saflıkta 4,2 g potasyum kromat ile 0,2 g potasyum dikromatın 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

aluminyum ve magnezyum klorürler diklorofluoresserin indikatörlüğünde doğrudan titre edilebilirler.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,15 g dolayında saf ve kuru sodyum klorür 250 ml lik bir erlende 50-60 ml suda çözülür. 10 damla fluoresserin veya diklorofluoresserin indikatörü katılarak gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sürekli karıştırılarak çökelti sindire pamuksu veya kremsi bir renk alıncaya kadar sürdürülür. Aynı işlem farklı sodyum klorür tartmları ile iki kez daha tekrarlanır. Titrasyonlar arasında, 0,1 ml den daha fazla fark olmamalıdır. Bulunan sonuçlar yardımıyla gümüş nitrat çözeltisinin molaritesi hesaplanır.

İndikatör çözeltilerinin hazırlanması:

Fluoresserin: 0,2 g fluoresserin 100 ml % 70 lik alkolde veya 0,2 g sodyum fluoresseinat 100 ml suda çözülür.

Diklorofluoresserin: 0,1 g diklorofluoresserin 100 ml 60-70 lik alkolde veya 0,1 g sodyum diklorofluoresseinat 100 ml suda çözülür.

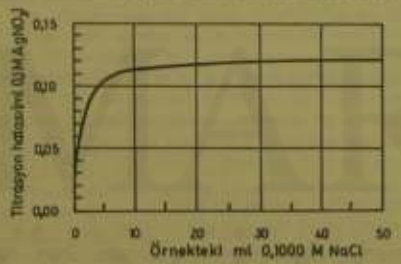
7.3. MOHR YÖNTEMİNE GÖRE YAPILAN TİTRASYONLAR

Mohr yöntemi ile klorür tayini

Klorürün kromat indikatörü kullanılarak standart gümüş nitrat çözeltisi ile Mohr yönteminde göre titrasyonunun ayrıntıları aşağıda tartışılacaktır. Mohr yönteminin sınırlamaları genellikle bu yöntemin önemini Fajans ve Volhard yöntemlerine göre ikinci dereceye indirir.

Son noktası hatası ve indikatör konsantrasyonu: Kromat konsantrasyonu yaklaşık, 0,002 M olmalıdır. Kromat konsantrasyonunun daha yüksek olması durumunda kromatın sarı rengi girişim yaparak son noktasında oluşan gümüş kromatın renginin görülmesini engeller. Kromat konsantrasyonunun daha düşük olması durumunda da son noktadaki renkleşme soluk olur ve eşdeğer noktanın geçilmesinden sonra ortaya çıkar.

Son noktası hatasının örnek miktarına bağımlılığı (Şekil-42) de gösterilmiştir. Bu eğri, ölçülmüş hacimde 0,1000 M NaCl örneklerinin ölçülmüş hacimde 0,1000 $AgNO_3$ çözeltisi kullanılarak yapılan titrasyonu sonucu deneysel olarak elde edilmiştir.



Şekil 42 : Mohr yöntemine göre titrasyonda son noktası hatası. Son noktası koşulları: hacim: 100 ml ve K_2CrO_4 konsantrasyonu 0,002 M. (Blaedel ve Meloche, s. 206).

Mohr yöntemi ile yapılan titrasyonlarda son noktası hatasının saptanmasında aşağıdaki yöntemlerden yararlanılır.

1. Damıtık su örneği tanık deneme için kullanılır. (Şekil-42) deki eğrinin incelenmesi bunun çok yetersiz olduğunu ortaya koyar. Böyle bir tanık deneme 0,03 ml son noktası hatası verir, fakat bu hata bir çok örnekler için 0,12 ml dolayındadır.

2. Örnek büyüklüğünün 10 ml 0,1 M NaCl den büyük tutulması durumunda son noktası hatası hemen hemen sabittir ve birincil standart NaCl'ün standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonu yoluyla belirlenebilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için bağımsız olarak ayarlanmış $AgNO_3$ çözeltisine gerek vardır.

3. Standart $AgNO_3$ çözeltisinin eşdeğeri birincil standart NaCl'e karşı tayin edilir. Daha sonra bu değer bilinmeyen örnekteki klorürün titrasyonunda kullanılır. Burada önemli olan ve ihmal edilmemesi gereken konu standart $AgNO_3$ çözeltisinin eşdeğerini tayin ederken kullanılan klorür örneğindeki klorüre eşit miktarda klorür içeren bir örneğin titre edilmesidir. Karşıt durumda, ayarlama ve bilinmeyen örneğin titrasyonundaki son noktası hataları eşit olmaz ve birbirlerini gidermezler. Yöntemin basit olmasına ve bağımsız olarak ayarlanmış $AgNO_3$ çözeltisine gerek göstermemesine karşın örnek miktarının sınırlandırılması yöntemin kötü yanını oluşturur. Yöntemin uygulanışı aşağıdaki örnekte gösterilmiştir.

ÖRNEK: Bir birincil standart 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi Mohr yöntemine göre 0,2922 g birincil standart NaCl örneğine karşı ayarlanıyor ve 50,12 ml $AgNO_3$ çözeltisi harcanıyor. Bu $AgNO_3$ çözeltisinin 25,00 ml si NaCl ve $NaNO_3$ içeren 0,3000 g saf olmayan örneğin titrasyonu için harcandığına göre örnekteki NaCl yüzdesini hesaplayınız.

Çözüm-I: Son noktası hatasının oldukça sabit olmasından (Şekil-42) yararlanarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$\begin{pmatrix}\text{Saf NaCl örneğine karşılık gelen}\\ \text{eşdeğer olan ml } AgNO_3\end{pmatrix} = \frac{0,02922}{58,44} \cdot \frac{100}{0,1000} = 50,00 \text{ ml}$$

Titrasyon hatası = 50,12 − 50,00 = 0,12 ml dir ve bu bütün titrasyonlarda düzeltme olarak kullanılabilir. Bilinmeyen örneğin titrasyonunda düzeltilmiş standart $AgNO_3$ hacmi = 25,00 − 0,12 = 24,88 ml'dir. Buna göre, saf olmayan örnekteki NaCl yüzdesi:

$$24,88 \cdot 0,1000 \left| 58,44 \right| \frac{100}{300,0} = \%\ 48,47\ NaCl$$

mg NaCl

mmol $AgNO_3$ veya mmol NaCl

bulunur.

Çözüm - II: $AgNO_3$ çözeltisinin eşdeğeri ayarlama işlemindeki bilgilerden hesaplanabilir ve bu değer yardımıyla da saf olmayan örnekteki NaCl yüzdesi bulunabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$AgNO_3$ çözeltisinin NaCl eşdeğeri = 292,2/50,12 = 5,830 mg/ml

$$5{,}830 \quad 25{,}00 \left| \frac{1}{1000} \right. \cdot \left| \frac{100}{0{,}3000} \right. = 40{,}58 \text{ NaCl}$$

g NaCl

mg NaCl

Her iki çözümün karşılaştırılması durumunda, (Çözüm-II) de kullanılan yöntem yetkin bir yöntem değildir ve sonuçlar arasında 48,58-48,47 = % 0,11 veya bağıl olarak 0,22 fark vardır. Sadece 50 ml standart $AgNO_3$ çözeltisi için gerekli örnek miktarlarının karşılaştırılması durumunda karşılaştırılma yetkindir.

Asitlik: Mohr titrasyonu pH = 6 – 10 arasında yapılmalıdır. Ortamın fazla bazik olması durumunda $AgNO_3$'ın bir bölümü kahverengimsi AgOH oluşturur. Ortamın fazla asitli olması durumunda ise kromatın önemsenecek düzeyde bir bölümü dikromata dönüşür ve bu da son noktasının çok gecikmesine neden olur. Ortamın çok aşırı asitli olması durumunda ise son noktası hiç elde edilemez.

$$2CrO_4^{2-} + 2\,H_3O^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- + 2H_2O \quad (7.1)$$

$$\hookrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Sıcaklık ve iyonik kuvvet: Son noktası hatası AgCl ve Ag_2CrO_4'ın çözünürlüklerine bağlıdır. Bunların çözünürlüğü ise sıcaklık ve iyonik kuvvete bağlı olarak değişir. Bu nedenle, standart çözeltilerin ayarlanması bilinmeyen örneğe benzer bileşimdeki bir çözeltide ve titrasyonun yapılacağı sıcaklığa yakın bir sıcaklıkta yapılmalıdır.

Karıştırma: Mohr yönteminde $AgNO_3$ katılması sırasında çözeltinin iyi bir biçimde karıştırılması önemlidir. İyi bir karıştırma yapılmaması durumunda, eşdeğer noktadan önce yerel olarak oluşan Ag_2CrO_4'ın AgCl'e dönüşememesi nedeniyle keskin olmayan ve tekrarlanamayan son noktaları elde edilir.

Girişimler: Mohr titrasyonunun nötral çözeltide yapılması nedeniyle girişimler Fajans yönteminde kiler ile aynıdır. Bununla birlikte bazı anyonların girişimi bilinmektedir.* Girişim yapan iyonların önceden iyon değişimi ile giderilmesi salık verilmektedir.**

Öteki Uygulamalar: Çeşitli girişimler ve sınırlamalar nedeniyle Mohr yöntemi yaygın olarak uygulanamaz. Örneğin, bir $AgNO_3$ örneğinin standart NaCl çözeltisi ile doğrudan titrasyonunda son noktasında Ag_2CrO_4'ın renginin gitmesiyle kromatın indikatör olarak kullanılabileceği düşünülebilirse de, büyük oranda $AgNO_3$ aşırısı içinde oluşan Ag_2CrO_4 kompakt bir biçime dönüşür ve çöken AgCl tarafından adsorplanır. Bu durumdaki Ag_2CrO_4 son noktasına yaklaşıldığında kolaylıkla çözünmez ve titrasyon uygulanabilir değildir. Mohr yöntemi ile gümüş tayininde geri

* Belcher, R., Macdonald, A.M.G. ve Parry, E., *Analytica Chimica Acta*, **16**, 524 (1957).

** Samuelson, O., *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, 2nd ed. Wiley, New York, 1962.

titrasyon yöntemi kullanılmalıdır. Bu durumda $AgNO_3$ içeren örnek çözeltisine standart NaCl çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır ve sodyum klorürün reaksiyona girmeden kalan aşırısı K_2CrO_4 indikatörlüğünde standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilir.

AgCl den daha az çözünen gümüş tuzu veren anyonların K_2CrO_4 indikatörlüğünde standart $AgNO_3$ çözeltisi ile doğrudan titrasyonu durumunda gümüş tuzlarının renklerinin girişimi (yalnız AgSCN, AgCN ve $AgIO_3$ beyazdır) ortaya çıkar. $AgIO_3$ duyarlı bir tayin yapılabilmesi için fazla çözünürdür. Rodanür ve iyodürün titrasyonu durumunda negatif iyonun adsorplanması kolaylıkla tersine değişir ve özellikle eşdeğer noktaya yaklaşıldığında tutulan iyonun bırakılması çok yavaştır. Yalnız bromür ve siyanür doğrudan titrasyonda tayin edilebilirler. (Çizelge-19) daki bütün anyonlar için Mohr yönteminden daha duyarlı ve daha uygun titrasyon yöntemleri vardır.

7.4. FAJANS YÖNTEMİNE GÖRE YAPILAN TİTRASYONLAR

Fajans yönteminin ayrıntıları

Bir örneğin klorür içeriğinin yalnız NaCl ve KCl olması durumunda örnekteki klorür adsorpsiyon indikatörü kullanılarak standart $AgNO_3$ çözeltisi ile doğrudan titre edilebilir. Reaksiyon stokiyometrik olup son noktası hatası ihmal edilebilir düzeydedir. Aşağıda klorür tayini için Fajans yönteminin ayrıntı ve sınırlamaları tartışılmıştır.

İndikatör konsantrasyonu: Sadece eser miktarda indikatör yeterlidir. Genellikle çökeltinin bir mol'ü için $10^{-3} - 10^{-4}$ mol indikatörün kullanılması yeterlidir.

Asitlik: Diklorofluoresein ile titrasyon pH = 4 – 10 arasında yapılmalıdır. Bu alanın üzerinde AgOH'in çökmesi ortaya çıkar. Bu alanın altında ise, diklorofluoresceinin büyük bir bölümü iyonlaşmamış biçimde bulunacağından indikatörün adsorpsiyonu azalır.

Karıştırma: Oluşan AgCl çökeltisi üzerinde adsorplanan klorürün bırakılması için karıştırma gereklidir. Karşıt durumda, klorürün tutulması son noktasının önce gelmesine neden olur, klorür içeriğinin düşük bulunması ve sonuçların tekrarlanabilirliğinin olmamasıyla sonuçlanır. İyi bir karıştırma durumunda son noktası 0,1 M $AgNO_3$ için yüzde bir kaç ml fark içinde tekrarlanabilir.

İyonik kuvvet ve sıcaklık: İyi bir son noktası elde edilebilmesi için çöken AgCl'ün büyük bir spesifik yüzeye sahip olması (kolloidal durumda bulunması) gereklidir. Bununla birlikte son noktası yakınında AgCl'ün koagüle olma eğilimi vardır ve bu da renk değişiminin şiddetini azaltır. Bu durum fluoresserin ve diklorofluoresseinin durumlarında önemli olmamakla birlikte eosin kullanıldığında önem kazanır. Kolloidal durumu stabilleştirmek için bazı durumlarda ortama koruyucu kolloid olarak dekstrin veya polietilen glikol katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yabancı elektrolitlerin yüksek konsantrasyonda bulunması koagülasyon eğilimini arttırır ve bunun yanında adsorplanmış indikatör iyonlarının yabancı elektrolitin iyonları ile yer değiştirmesi de söz konusudur. Diklorofluoresesin ve bir çok başka adsorpsiyon indikatörleri için iyonik kuvvet 0,1 M dan büyük olmadığı sürece son noktaları arasında önemli bir fark söz konusu değildir.

Sıcaklığın yükselmesi koagülasyonu arttırır ve aynı zamanda da indikatör iyonun adsorplanmasını azaltır. Her iki etki de son noktasının keskinliğini azaltır.

Klorür konsantrasyonu: Klorür konsantrasyonunun 0,1 M dan büyük olması durumunda diklorofluoresesin için son noktası keskinliğini yitirir ve eşdeğer noktadan yaklaşık % 1 önce gelir. Klorür konsantrasyonunun 0,005 M dan düşük olması durumunda keskin bir son noktası vermek için indikatörü adsorplamaya yetecek miktarda çökelti olmaması nedeniyle son noktası keskinliğini yitirir. 0,005 M klorür konsantrasyonunda standart sapma % 1-2 dolayındadır. Klorür konsantrasyonlarının 0,1 - 0,005 M aralığının dışında olması durumunda Volhard ve Mohr yöntemleri Fajans yöntemine göre daha üstündür.

Kimyasal girişimler: Fajans yöntemi çeşitli kimyasal girişimlere uğrar. Alkali ve toprak alkali katyonları dışındaki katyonların çoğu çeşitli yollardan girişim yaparlar.(1) Fe^{3+} gibi bazı katyonlar nötral veya hafif asitli çözeltide çözünmeyen renkli hidroksitler oluştururlar.(2) Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi bazı katyonlar nötral veya hafif asitli çözeltide çözünmeyen ve klorürle birlikte çökme eğilimi gösteren bazik tuzlar vererek hidrolizlenirler.(3) NH_4^+ katyonu pH = 7 nin üzerinde girişim yapar. Burada oluşan NH_3, AgCl'ün çözünürlüğünü arttırır ve son noktasının belirsizleşmesine neden olur.

(Çizelge-19) da anyonlar gümüş tuzlarının çözünürlüğüne göre sınıflandırılmıştır. Nötral çözeltide çözünmez gümüş tuzları oluşturan tüm anyonlar standart $AgNO_3$ çözeltisi ile klorür gibi reaksiyon vererek hataya neden olurlar. Kuramsal olarak, koşullar nötral veya asitli çözeltide çözünen gümüş tuzları oluşturan anyonların orta derecedeki konsantrasyonları olarak seçilir. Bununla birlikte, bu anyonların halkiste çökme eğilimleri gümüş tuzlarının çözünürlük çarpımına yarılmasa da vardır. Bu eğilim orta derecede çözünen gümüş tuzları oluşturan sülfat ve nitrit gibi anyonlar durumunda da ortaya çıkar. Böyle anyonların herhangi birinin klorür örneğinde bulunması durumunda bunların konsantrasyon düzeyleri ayarlanmalıdır. Çözünen gümüş tuzları durumunda bir girişim söz konusu değildir.

ÇİZELGE - 19

Çeşitli gümüş tuzlarının çözünürlüğü

Nötral çözeltide çözünmeyenler		Nötral veya asitli çözeltide çözünenler
Asitte çözünmeyenler	Asitte çözünenler	
AgBr	Ag_3AsO_4	$AgCH_3COO$ (b)
AgCN	$Ag_2B_4O_7$	$AgClO_3$
$Ag_3Fe(CN)_6$	Ag_2CO_3	AgF
$Ag_4Fe(CN)_6$	Ag_2CrO_4	$AgNO_2$ (b)
$AgIO_3$ (a)	$Ag_2C_2O_4$	$AgNO_3$
AgI	Ag_3PO_4	$AgClO_4$
Ag_2S	Ag_2SO_3	$AgMnO_4$ (b)
AgSCN		Ag_2SO_4 (b)
		$AgReO_4$ (b)

a) Bu tuzlardan sadece $AgIO_3$, AgCl den daha az çözünür.

b) Sadece orta derecede çözünür.

Beyaz renkli AgCl çökeltisi üzerinde belirlenebilen en açık pembe rengi verebilen veya örnekten bir türlü renkli bileşik son nokta hatasına neden olur. Formaldehit gibi bazı organik maddeler gümüşü elementel duruma indirgeyerek girişim yaparlarsa da bunlar önceden yükseltgenerek kolaylıkla giderilebilirler.

Işık etkisi: Fluoresesin veya türevlerinin adsorplanmış olması AgCl'ü fotokimyasal bozunmaya karşı daha duyarlı yapar ve bunun sonucu çökeltinin siyahlaşması indikatörün renk değişimine girişim yapar. Titrasyon doğrudan güneş ışığı altında yapılmamalı, yansımış güneş ışığı veya yapay ışık altında çalışılmalıdır.

Fajans yöntemi ile halogenürlerin tayini

Klorür tayini: Klorür tayini yukarıda gümüş nitrat çözeltisine standartlanmasında anlatıldığı biçimde ve Fajans yöntemi için yapılan açıklamalar göz önüne alınarak adsorpsiyon indikatörü olarak fluoresesin veya diklorofluoresesin kullanılarak yapılır.

Bromür tayini: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1,3 g dolayında potasyum bromür suda çözülüp bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, 75 ml su, bir kaç ml 6N asetik asit ve 10 damla eosin indikatör çözeltisi* katılır. Standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi ile sürekli karıştırılarak titre edilir. Eşdeğer noktaya varılmasından yaklaşık % 1 kadar önce gümüş bromür flokülle olur ve çözeltiye katılan her bir gümüş nitrat damlasının çevresinde yerel bir kırmızı renk ortaya çıkar. Şiddetle çalkalayarak damla damla gümüş nitrat çözeltisi katılması çökelti ambre erguvan rengi (magenta) olana dek sürdürülür. Titrasyon başka 25 ml lik iki örnek ile tekrarlanır. Potasyum bromürün saflığı hesaplanır.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,007992 g Br = 0,01190 g KBr

İyodür tayini: Mohr yöntemi iyodür ve rodanürlerin titrasyonuna adsorpsiyon olayı ve potasyum kromatın renk değişiminin farkedilmesindeki güçlük nedeniyle uygulanamaz. Adsorpsiyon indikatörü olarak eosin uygundur, fakat di-iyododimetilfluoresesin ile daha iyi sonuçlar alınır.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 4 g dolayında potasyum iyodür suda çözülüp bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25 ml lik örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, 75 ml su ve 1 ml di-iyododimetilfluoresesin indikatörü karışığı** standart 0,1

* **Eosin indikatörü:** 0,1 g eosin'in 100 ml % 70 lik alkollü veya 0,1 g sodyum tuzunun 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanır.

** **Di-iyododimetilfluoresesin indikatörü:** 1,0 g maddenin 100 ml % 70 lik alkollü çözülmesiyle hazırlanır. Çökelti üzerindeki renk dönüşü turuncu-kırmızı'dan mavi-kırmızı'ya.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

M gümüş nitrat çözeltisi ile klorür tayininde olduğu gibi titre edilir. Gümüş iyodürün flokülasyonu son noktasından yaklaşık % 1 kadar önce başlar ve son noktasındaki renk değişimi turuncu-kırmızıdan mavi-kırmızıyadır. Titrasyon başka iki 25 ml lik örnek ile tekrarlanır ve potasyum iyodürün ortalığı hesaplanır.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,03269 g I = 0,03160 g KI

7.5. HALOGENÜR KARIŞIMLARININ DOLAYLI YÖNTEMLE TAYİNİ

Bu yöntem, anyonu aynı olan iki halogenür (örneğin sodyum ve potasyum klorürler) veya katyonu aynı olan iki halogenür (örneğin potasyum klorür ve potasyum bromür) karışımlarının analizine uygulanabilir.

A) Sodyum ve potasyum klorür karışımının analizi: Katı karışımdan alınan W_1 g örnekteki toplam klorür miktarı Mohr yöntemi ile veya bir adsorpsiyon indikatörü kullanılarak standart 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. X g NaCl ile Y g KCl den oluşmuş W_1 g örnekteki klorürün tümünü çöktürmek için gerekli gümüş nitrat miktarı W_2 g ise,

$$X + Y = W_1 \tag{7.2}$$

ve

$$\frac{169,89.X}{58,46} + \frac{169,89.Y}{74,56} = W_2 \tag{7.3}$$

yazılabilir. Bu denklemlerin çözümü sonucunda X ve Y, yani karışımda bulunan NaCl ve KCl miktarları bulunur ve yüzde oranları hesaplanır.

B) Potasyum bromür ve potasyum klorür karışımının analizi: Katı karışımdan alınan W_3 g örnekteki toplam halogenür (klorür + bromür) miktarı Mohr yöntemi veya bir adsorpsiyon indikatörü kullanılarak standart 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. P g KCl ve Q g KBr den oluşmuş W_3 g örnekteki halogenürlerin tümünü çöktürmek için gerekli gümüş nitrat miktarı W_4 g ise,

$$P + Q = W_3 \tag{7.4}$$

ve

$$\frac{169,89.P}{74,56} + \frac{169,89.Q}{119,02} = W_4 \tag{7.5}$$

yazılabilir. Bu denklemlerin çözümü sonucunda P ve Q, yani karışımda bulunan KCl ve KBr miktarları bulunur ve yüzde oranları hesaplanır.

Halogenür karışımlarının dolaylı yöntemle tayini karışımındaki iki bileşenin eşdeğer ağırlıklarının farklı olmasına dayanır. Bu yöntem en doyurucu sonuçları iki bileşenin yaklaşık olarak eşit oranlarda bulunması durumunda verir. (Yukardaki bağıntıların nasıl çıkarıldığını araştırınız).

7.6. VOLHARD YÖNTEMİNE GÖRE YAPILAN TİTRASYONLAR

0,1 M amonyum veya potasyum rodanür çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Gümüşün seyreltik nitrat asitli çözeltilerde indikatör olarak demir(III) tuzları varlığında standart rodanür çözeltisi ile titrasyon yoluyla tayini için Volhard tarafından verilen özgün yöntem (1874, 1878) gümüş tayini yanında çok sayıda dolaylı tayin yönteminin de temelini oluşturur. Kuvvetli nitrat asitli ortamda $[Fe(SCN)]^{2+}$ kompleksinin oluşumunun gerikalması nedeniyle nitrat asidi konsantrasyonu 0,5 - 1,5 N arasında bulunmalı ve yüksek sıcaklıklarda indikatörün rengi açıldığından sıcaklık 25 °C yi geçmemelidir. Rodanür asidi ile kırmızı renk vererek demir(III) rodanür'ün renginin görülmesini engelleyerek hataya neden olduğundan çözelide serbest nitrit asidi bulunmamalıdır. İşlemlerde kullanılan nitrat asidi ortamda bulunabilen azotun düşük değerlikli oksitlerinin giderilmesi için adi saf derişik nitrat asidinin hacminin dörtte biri kadar su ile tam renksiz oluncaya kadar ısıtılmak yoluyla hazırlanır.

Volhard yöntemi, örneğin klorür, bromür ve iyodür gibi gümüş ile tam olarak çöken ve çökelikleri seyreltik nitrat asidinde çok az çözünen anyonlara uygulanabilir. Seyreltik nitrat asitli çözeltiye standart gümüş nitrat çözeltisinin aşırısı katılır ve gümüş nitrat çözeltisinin reaksiyona girmeden kalan bölümü standart rodanür çözeltisi ile titre edilir. Bu nedenle, bu yöntem geri titrasyon yöntemi olarak da adlandırılır. Gümüş ile verdikleri tuzları suda çözünmeyen fakat buna karşılık nitrat asidinde çözünen fosfat, arsenat, kromat, sülfür ve oksalat gibi anyonlar standart gümüş nitrat çözeltisinin aşırısı ile nötral çözeltide çöktürülür. Çökelti süzülür, iyice yıkanır, seyreltik nitrat asidinde çözülür ve çözeltideki gümüş standart rodanür çözeltisi ile titre edilir. Başka bir yol olarak, süzüntüde kalan gümüş nitrat seyreltik nitrat asidi ile asidlendirilip rodanür çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir.

Amonyum ve potasyum rodanürler nem çekici maddelerdir fakat buna karşılık analitikçe saf olduklarında klorür ve öteki girişim yapan maddeleri içermezler. Önce yaklaşık olarak 0,1 M çözelti hazırlanır ve ardından standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisine karşı ayarlanır.

Hazırlanması

Yaklaşık 8,5 g analitikçe saf amonyum rodanür veya 10,5 g analitikçe saf potasyum rodanür tartılır ve bir ölçü balonunda 1 litreye çözülüp iyice çalkalanır.

Ayarlanması (Standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisine karşı ayarlanması).

25 ml standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi 250 ml lik bir erlene alınır, üzerine 5 ml 6N nitrat asidi ve 1 ml demir(III) indikatör çözeltisi* katılır. Potasyum veya

* **Demir(III) indikatör çözeltisi:** Analitikçe saf demir amonyum şapının soğukta doymuş çözeltisinin (yaklaşık % 40 lık kaç damla 6N nitrat asidi katılarak hazırlanır. Bir kaç titrasyon için bu çözeltiden 1 ml kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

amonyum rodanür çözeltisi ile titre edilir. Önce beyaz bir çökelti oluşur ve çözelti süt görünümünü alır. Çözeltiye düşen her bir rodanür damlasının çevresinde kırmızımsı-kahverengi bir bulanıklık oluşur ve bu bulanıklık çalkalamakla hızla kaybolur. Son noktasına yaklaşıldığında çökelti kolaylıkla dibe oturur, sonunda bir damla rodanür çözeltisi açık kahverengi bir renk oluşturur ve bu renk çalkalamakla gitmez. Bu durum son noktasını belirler. Doğru sonuçlar elde edebilmek için titrasyon süresince çözeltinin şiddetle çalkalanması gereklidir. Titrasyon başka iki 25 ml lik gümüş nitrat çözeltisi ile tekrarlanır. Titrasyonlar arasında 0,1 ml den fazla fark olmamalıdır.

Buharlaşmadan korunma koşuluyla, standart rodanür çözeltilerinin ayarı çok uzun süre değişmez.

1 ml 0,1 M KSCN veya NH_4SCN = 0,010788 g Ag

Gümüş tayini

Volhard yöntemi ile gümüş tayini ve dolaylı tayinle Volhard yöntemi ile yapılan tüm titrasyonları ilgilendiren sınırlama ve koşullar ayrıntılı olarak aşağıda tartışılmıştır.

İndikatör konsantrasyonu ve son noktası hatası: Gümüş rodanürün çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle titrasyon eğrisi diktir ve son noktası hatası küçüktür. Demir(III) indikatör konsantrasyonu kritik değildir ve 0,01 M ihmal edilebilir bir rodanür fazlası ile farkedilebilir bir renk vermeye yeterlidir.* Bunun için sadece 0,01 ml 0,1 M KSCN çözeltisi (eşdeğer noktadan sonra son noktasını vermek için) gerekli ve yeterlidir. Son noktası hatası örnek miktarından bağımsız olarak bir tanık deneme ile bulunabilir.

Asitlik: Ortamın asitliği oldukça yüksek (yaklaşık 0,3 M) olmalıdır. Karşıt durumda demir(III) hidrolizlenir ve sarı rengi çözeltinin rengine girişim yapar.

Karıştırma: İlk AgSCN çökcltileri aşırı $AgNO_3$ içinde oluşur ve Ag^+ adsorplamaya büyük eğilimi vardır. Çözünen gümüş tuzlarının ayrılan çökelti tarafından tutularak sürüklenmesini önlemek için bütün titrasyon süresince şiddetle çalkalamak gereklidir. Son nokta yakınında adsorplanmış olan Ag^+'ün bırakılması oldukça yavaştır ve sayıl bir karıştırma işlemi eşdeğer noktadan yaklaşık % 0,5 - 1 önce yalancı bir son noktası elde edilmesine neden olur.** Gerçek son noktası eşdeğer noktaya çok yakındır. Şiddetli karıştırma durumunda en az yarım dakika süreyle kalıcı kırmızı renk son noktasını gösterir. İyi karıştırma durumunda adsorplanmış Ag^+'ün bırakılması iyidir ve son noktası eşdeğer noktadan % 0,1 önce gelir. Bununla birlikte, KSCN'ün yükseltgenmesinden kaynaklanan yaklaşık % 0,08 dolayındaki hata ile birlikte toplam hatanın % 0,1 değerinin altında kalması iyidir.***

Girişimler: Volhard yönteminin asitli çözeltide uygulanması nedeniyle girişimler Fajans ve Mohr yöntemlerine oranla daha azdır. Kuramsal olarak, (Çizelge -

* Daha ayrıntılı bilgi için sayfa - 188 ve devamına bakınız.

** Kolthoff, I.M. ve Lingane, J.J., *Journal of the American Chemical Society*, **57**, 2126 (1935).

*** Kolthoff, I.M. ve Stenger V.A., Volumetric Analysis, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 57, 3 cilt.

19)'un 2 ve 3 üncü sütunlarında bulunan anyonların orta derecedeki miktarları zararsızdır. Metal iyonları asitli çözeltide hidrolizlenmezler. Bununla birlikte başka girişimler ortaya çıkar:

1. Azot oksitleri rodanür ile reaksiyona girerek kırmızı ürünler verirler. Renklenme son noktası hatasına neden olur. Derişik nitrat asidinde bulunan NO_2 kullanılmadan önce seyreltilip kaynatılarak giderilmelidir. Nitrat asidinin kendisi de rodanürü NO_2 ile H_2S, S, HOCN ve HCN gibi aza ve son ürünler vererek yükseltger ve bunların bazıları girişim yaparlar. Bu reaksiyonlar eşdeğer noktadan önce rodanür konsantrasyonunun düşük olması nedeniyle farklı yürümezler. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta veya rodanür konsantrasyonunun önemli olmaya başladığı eşdeğer nokta yakınında hızlanırlar.

2. Kuvvetli yükseltgenler rodanürü yükseltger. Bunların giderilmesi için ortama demir(II) katılır ve ardından bunun aşırısı çözelti HNO_3 ile ısıtılarak demir(III)'e yükseltgenir.

3. Rodanür ile çökelti veren (örneğin Hg_2^{2+}) veya kuvvetli kompleks oluşturan (örneğin Tl^{3+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}) maddeler Ag^+ ile titrasyondan önce giderilmelidir. Bir çok maddeler (örneğin Cu^{2+}) rodanür ile oldukça kuvvetli fakat orta konsantrasyonlarda girişim yapmayan komplekler oluştururlar.

4. Renkli maddeler son noktasının belirlenmesini engellerler. Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{2+} rodanür ile renkli kompleksler oluştururlar ve yüksek konsantrasyonlarda girişim yaparlar fakat orta konsantrasyonlarda zararsızdırlar.

5. Sülfatlar gibi birlikte çöken maddeler orta konsantrasyonlarda zararsız olmakla birlikte yüksek konsantrasyonlarda hataya neden olurlar.*

Klorür tayini

Volhard yöntemi klorürün dolaylı tayinine uygulanabilir. Bunun için klorür çözeltisi standart gümüş nitrat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı ile işleme sokulur, çöken AgCl süzülür veya inaktif yapılır ve gümüş nitratın reaksiyona girmeden kalan aşırısı demir(III) indikatörlüğünde standart rodanür çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Klorür ile reaksiyona giren Ag^+ mol sayısı (ve dolayısıyla örnekteki klorürün mol sayısı) aradaki farktan aşağıdaki örnekte olduğu gibi hesaplanır.

ÖRNEK: NaCl ve $NaNO_3$ içeren 1,000 g örnek üzerine 50,00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. Çöken AgCl süzülüyor, yıkanıyor ve yıkama suları süzüntüye katılıyor. Süzüntünün Volhard yöntemine göre titrasyonu için 3,32 ml 0,1060 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Son noktası hatasının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu varsayarak örnekteki klorür yüzdesini hesaplayınız.

* Andrews, L.W., *Journal of the American Chemical Society*, **25**, 756 (1903).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm:

$$\left(\begin{array}{c}\text{Örnekteki}\\ \text{mmol } Cl^-\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c}\text{Katılan toplam}\\ \text{mmol } Ag^+\end{array}\right) - \left(\begin{array}{c}\text{KSCN ile titre edilen}\\ \text{mmol } Ag^+ \text{ aşırısı}\end{array}\right)$$

$$= (0,1000.50,00) - (0,1060.3,32)$$

$$= 4,648 \text{ mmol}$$

Örnekteki % Cl = 4,648.35,453.100/1000 = % 16,48

Sınırlama ve koşullar: Gümüş klorürün gümüş rodanürden daha çok çözünmesi nedeniyle gümüş klorür çökeltisi rodanür ile reaksiyon verir:

$$AgCl(katı) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(katı) + Cl^- \qquad (7.6)$$

Geri titrasyonda AgCl'ün girişimi giderilmelidir. AgCl çökeltisinin ortamdan alınmadığı durumda SCN^- konsantrasyonu son noktası rengini vermeye yeterli değere ulaşmadan önce AgCl yukardaki reaksiyon uyarınca AgSCN'e dönüşür.Bu reksiyon son noktası hatasına ve örneğin klorür içeriğinin düşük bulunmasına neden olur. Bu girişimleri önlemenin çeşitli yolları vardır:*

1. Çöken AgCl titrasyondan önce süzülerek ortamdan alınır. İşlemin yavaşlığı ve süzmedeki kayıplara rağmen en iyi sonuçlar bu yolla elde edilir.

2. Ortama nitrobenzen gibi suda çözünmeyen bir sıvı katılarak AgCl çökeltisi maskf yapılır. Bu durumda genellikle 0,05 g klorür için yaklaşık 1 ml nitrobenzen yeterlidir ve AgCl çökeltisini süzmeye gerek kalmadan titrasyon yapılabilir. Burada, büyük bir olasılıkla gümüş klorür tanecikleri bir nitrobenzen filmiyle kaplanır ve yukardaki dönüşüm reaksiyonunun hızı iyi bir son noktasının elde edilmesini engellemeyecek kadar azalır.

3. Demir(III) konsantrasyonu eşdeğer noktada AgCl'ü dönüştürmek için yeterli olmayacak kadar düşük bir SCN^- konsantrasyonu verecek biçimde yeterli derecede yükseltilir.**

Girişimler: (Çizelge-19)'un birinci sütununda bulunan ve asitli çözeltide çözünmeyen gümüş tuzları klorüre benzer biçimde reaksiyon verirler. Ortamda böyle anyonların bulunması durumunda dolaylı Volhard yöntemi ile sadece çözeltinin toplam anyon içeriği elde edilir. Eğer yalnız klorürün tayini isteniliyorsa, titrasyondan önce girişim yapan anyonların giderilmesi gereklidir. Bununla birlikte bazen klorür, bromür ve iyodür varlığında da titre edilir.

Yöntem - A (Derişik klorür asidinin HCl içeriğinin tayini): Adi derişik klorür asidi genellikle 10 - 11 N dir ve tayinden önce seyreltilmesi gerekhdir. Bir büret yardımıyla duyarlı olarak ölçülmüş 10 ml derişik klorür asidi bir litrelik bir ölçü balonuna alınır ve damıtık su ile

* Geri titrasyondaki sınırlamalar gümüş tayiminde olduğu gibidir. Burada yalnız klorüre özgü sınırlamalar ele konuya edilmiştir.

** Klorürlere uygulanabilen başka bir yöntem, indikatör olarak tiyosiyanür kullanılmasıdır. Tiyosiyanür indikatörlüğünde titrasyon yapılması durumunda gümüş klorür çökeltisinin süzülmesi gerekli değildir.

litreye tamamlanıp iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine 5 ml 6 N nitrat asidi ve ardından 30 ml standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi (veya 2-3 ml aşırısı olarak miktarda) katılır. Çökeltinin koagüle olması için çalkalanır* . Kantitatif bir süzgeç kağıdından (veya bir gümüşlü pereslen veya sinterleştirilmiş cam krozesinden) süzülür ve yıkanır. Süzgeç kağıdı ve yıkama sıvılarına 1 ml ihtiyaç duyar yaşa çözeltisi katılır ve reaksiyona girmeden kalmış olan gümüş nitrat fazlası standart 0,1 M rodanür çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon başka iki 25 ml lik örnek ile tekrarlanır. Klorür asidi ile reaksiyona giren standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi hacmi hesaplanır ve örnekteki HCl yüzdesi bulunur.

Yöntem - B: Seyreltik örnek çözeltisinden alınan 25 ml örnek, içinde 5 ml 6 N nitrat asidi bulunan 250 ml lik bir erlene aktarılır. Standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin hafif aşırısı (yaklaşık 30 ml) bir büret yardımıyla katılır. Ardından 2-3 ml saf nitrobenzen ile 1 ml demir şap indikatörü katılıp çökeltinin koagüle olması için şiddetle çalkalanır. Gümüş nitrat aşırısı standart 0,1 M rodanür çözeltisi ile açık kırmızımsı kahverengi kalıcı bir renk ortaya çıkıncaya kadar titre edilir. Titrasyon 25 ml lik başka iki örnek ile tekrarlanır.

Çözeltiye katılmış olan gümüş nitrat hacminden, harcanan standart rodanür çözeltisine eşdeğer olan gümüş nitrat çözeltisinin hacmi çıkarılarak aradaki farkın örnekteki HCl yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,003546 g Cl = 0,003647 g HCl

Çeşitli uygulamalar

(Çizelge-19)'un birinci sütunundaki anyonlar klorüre benzer biçimde tayin edilebilirler. Bunların gümüş tuzları (AgBr,AgI,AgSCN) yaklaşık olarak AgSCN ile aynı (veya daha az) çözünürlüğe sahiptirler ve geri titrasyon işleminden önce ortamdan alınmalarına gerek yuktur. Öte yandan, gümüş tuzları orta derecede çözünmez olan anyonlar (siyanat, iyodat) durumunda çözünürlüğü azaltmak için $AgNO_3$ aşırısı katılıp geri titrasyondan önce çökeltinin süzülmesiyle tayin edilebilirler.

Kuramsal olarak (Çizelge-19)'un ikinci sütununda bulunan anyonlar hafif asitli veya nötral çözeltilerde standart $AgNO_3$ çözeltisinin aşırısı ile çöktürülüp tayin edilebilirler. Çökelti ve süzüntünün ayrılmasından sonra (1) süzüntüdeki Ag^+ aşırısı asitlendirilip Volhard yöntemi ile tayin edilir veya (2) çökelti asitte çözülüp Ag^+ iyonu Volhard yöntemine göre tayin edilir. AsO_4^{3-} ve PO_4^{3-} bu yolla % 1 hata düzeyinde tayin edilebilir. Bu yöntemler yıkamadaki çözünürlük kayıpları ve çökeltilerin bileşimlerinin değişebilirliği nedeniyle çok duyarlı değildirler. Organik bileşiklerdeki klor da benzer yollarla Volhard yöntemi ile tayin edilebilir.

Bromür tayini

Gümüş bromür gümüş rodanürden daha az çözünürlüğünden gümüş bromür çökeltisinin süzülmesi gerekli değildir. (Klorür ile karşılaştırınız). Bromür çözeltisi seyreltik nitrat asidi ile asitlendirilir, standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin aşırısı katılır, karışım iyice çalkalanır ve reaksiyona girmeden kalan gümüş nitrat aşırısı indikatör olarak demir şap kullanılıp standart 0,1 amonyum veya potasyum rodanür çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,007992 g Br = 0,008093 g HBr

* Gümüş klorürün koagüle olması için karışımın birkaç dakika kaynatılması daha iyidir. Bu durumda, süzmeden önce gümüş klorür çökeltisinin yüzeyinde adsorplanmış olan gümüş iyonlarının büyük bir bölümü çözeltiye geçer.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İyodür tayini

Gümüş iyodürün çözünürlüğü gümüş rodanürden çok daha az olduğundan gümüş iyodür çökeltisinin süzülmesine gerek yoktur. Bu tayinde adsorpsiyon etkilerini azaltmak için iyodür çözeltisi çok seyreltik olmalıdır. Seyreltik (yaklaşık 200 ml) iyodür çözeltisi seyreltik nitrat asidi ile asitlendirilir, şiddetle karıştırarak veya çalkalayarak ve çok yavaş bir biçimde sarı çökelti koagüle olup sıvının çözelti renksiz görününceye dek standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi katılır. Ortamda gümüş nitratın aşırısı bulunmalıdır. Reaksiyona girmeden kalan gümüş nitrat aşırısı 1 ml demiroş demir şapı çözeltisi katılarak standart 0,1 M amonyum veya potasyum rodanür çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,01269 g I = 0,01279 g HI

Kobalt tayini

Bu yöntem, $[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ kompleksinin oluşumu üzerine temellenir. Biraz piridin içeren kobalt(II) tuzu çözeltisine standart amonyum rodanür çözeltisinin aşırısı katılır, çöken kompleks tuz süzülür ve rodanürün aşırısı standart gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir.

İşlemin yapılışı: Örnek,kobalt(II) tuzu biçiminde 0,05-0,1 g arasında kobalt içermelidir. Örnek 250 ml lik bir ölçü balonunda 150 ml suda çözülür, seyreltik nitrik asidi ile turnusol indikatörlüğünde asitlendirilir, 5 ml saf piridin ve standart 0,1 M amonyum rodanür çözeltisinin aşırısı katılır.* Ortamdaki kobalt hafif dibe oturur ve kolaylıkla süzülebilen $[Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ çökeltisini oluşturur. Ölçü balonu işarete kadar tamamlanır ve iyice çalkalanır. Çözeltinin bir bölümü bir kantitatif süzgeç kağıdından süzülür ve ilk bir kaç ml süzüntü atılır. Süzüntünün 50 ml si bir beher veya erlene alınır, 100 ml ye seyreltilir, 1 ml derişik nitrat asidi ve aşağıdan standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin bilinen aşırısı katılır. Daha sonra, 5 ml demir(III) indikatörü** katılıp gümüş nitratın aşırısı standart 0,1 M amonyum rodanür çözeltisi ile bilinen yolla titre edilir. Örnekteki kobalt miktarı W aşağıdaki formülle hesaplanır. (Bu formülün çıkarılışını araştırınız).

$$W = [ml\ NH_4SCN \cdot M - 5(ml\ AgNO_3 \cdot M)]0,02947 \qquad (7.7)$$

Nikel tayini

Nikel tayini kobalta benzer biçimde yapılır. Oluşan kompleksin formülü $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$ dir. Nikel miktarı W aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$W = [ml\ NH_4SCN \cdot M - 5(ml\ AgNO_3 \cdot M)]0,02935 \qquad (7.8)$$

Bu yöntem bakır, kadmiyum ve çinko tayinine de uygulanabilir.

Arsenik tayini

Çözeltideki arsenatlar nötral gümüş nitrat çözeltisi katılarak gümüş arsenat biçiminde çöktürülürler. Çözelti nötral olmalıdır. Eğer çözelti hafif asitli ise sodyum asetat aşırısı ile asitlik giderilir. Çözeltinin kuvvetli asitli olması durumunda asidin büyük bir bölümü önce sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilir ve ardından sodyum asetat katılır. Gümüş arsenat (Ag_3AsO_4) çökeltisi seyreltik nitrat asidinde

* 0,1 M amonyum rodanür çözeltisi standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisine karşı ayarlanır. Eğer gerekli ise, gümüş nitrat çözeltisi saf sodyum klorüre karşı ayarlanabilir.

** 5 g analitikçe saf demir şapı 40 ml su ve 10 ml 6 N nitrat asidi karışımında çözülür.

çözülür ve gümüş standart rodanür çözeltisi ile titre edilir. Gümüş arsenat arsenikten yaklaşık altı kat daha ağır olduğundan küçük arsenik miktarları bu yöntemle tayin edilebilir.

Arsenitler önce nitrat asidi ile arsenata yükseltgenir. Küçük miktarlarda antimon ve kalay girişim yapmaz fakat kromat, fosfat, molibdat, volframat ve vanadatlar gümüş tuzları biçiminde çöktüklerinden ortamda bulunmamalıdırlar. Aşırı miktarda amonyum tuzları gümüş arsenat çökeltisi üzerine görücü etkisi yapar. Aşağıda arsenik içeren tüm maddelere uygulanabilecek bir yöntem verilmiştir.

İşlemin yapılışı: Arsenik içeren maddeden alınan 0,5 g (eğer maddenin arsenik içeriği % 10 dan büyükse daha az) örnek içme suyu edilir ve bir porselen krozede 4 g çinkoanilegazsız karışımı (iyi öğütülmüş ve analitikçe saf sodyum karbonat ile potasyum nitratın karıştırılmasıyla hazırlanır) ile karıştırılır ve üzeri 1-2 g çinkoanilegazsız karışımı ile örtülür. Krozenin üzeri kapatılır, örnek noktasına kadar yavaşça ısıtılır ve ergiş durumda 10 dakika süreyle tutulur. Soğutulan kroze içeriği sıcak suda çözülür ve süzülür. Çözünen arsenat içeren süzüntü seyreltik nitrat asidi ile asitlendirilir, karbon dioksidin çıkması için kaynatılır ve soğutulur. Fenolftalein indikatörlüğünde hazık reaksiyon verinceye kadar yeterli miktarda sodyum hidroksit çözeltisi katılır ve ardından çözeltinin kırmızı rengi giderinceye kadar asetik asit ile asitlendirilir. Gümüş nitrat çözeltisinin hafif aşırısı şeklinde karıştırarak katılır ve çökeltinin dibe oturması için kaynatılır. Çözelti soğuk damıtık su ile aktarma esnasında yıkanır, süzgeç kâğıdının aktarılır ve gümüş nitratın kalanı giderilinceye kadar yıkanır. Gümüş arsenat çökeltisi seyreltik nitrat asidinde (yaklaşık 1 N) çözülür ve bu arada biraz gümüş klorür çözünmeden kalır. Kalan seyreltik nitrat asidi çözeltisiyle yıkanır ve süzüntü ile yıkama çözeltileri birleştirilerek bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Bundan alınan örnekler demir şapı indikatörlüğünde standart rodanür çözeltisi ile titre edilerek örneğin arsenik yüzdesi hesaplanır.*

1 ml 0,1 NH_4SCN veya KSCN = 0,002497 g As

7.7. ÇEŞİTLİ ARGENTİMETRİK TİTRASYONLAR

Fluorürün PbClF olarak tayini

Bu yöntem kurşun klorofluorür'ün çöktürülmesi ve klorun Volhard yöntemine göre tayin edilerek fluorür miktarının hesaplanması üzerine temellenir. Bir karışık halojenür olan PbClF orta derecede çözünür fakat ortamda $PbCl_2$ aşırısının varlığı ile çözünürlüğü azaltılabilir.

$$F^- + PbCl_2 \rightleftharpoons PbClF + Cl^- \qquad (7.9)$$

(Bilinmeyen) (Aşırı) (Süz. yıka)

PbClF çökeltisi süzülür, asitte çözülür ve klorür içeriği Volhard yöntemine göre tayin edilir. Bu yöntem tam anlamıyla stokiyometrik değildir. Fluorür ve klorür konsantrasyonlarının belirli sınırlar içinde tutulmaması durumunda çökeltinin bileşimi hafifçe değişir. Buna karşılık, çökeltinin taneciklı olması ve hızla dibe oturarak kolayca süzülebilmesi; fluorüre dönüştürme faktörünün düşük olması; volumetrik işlemin pH = 3,6 – 5,6 arasında yapılması ve böylece fosfat, kromat,

* (Çözelge 19)'un ikinci sütununda bulunan bütün anyonlar benzer biçimde tayin edilebilirler. Analizlenecek maddenin suda veya nitrat asidinde çözünmesi durumunda çözünürleştirme için ergiş yapılmaya gerek yoktur. Yalnız çözünürleştirmeden sonraki işlemler uygulanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

karbonat ve sülfat gibi birlikte çökebilen maddelerin girişiminin önlenmesi yöntemin üstünlükleridir. Ortamda çok küçük miktarlarda alüminyum bulunması bile düşük sonuçlara neden olur. Benzer etkiler ortamda 0,1 g fluorüre karşılık bor (>0,05 g), amonyum (>0,5 g) ve sodyum veya potasyum (>10 g) bulunduğu durumda da ortaya çıkar. Demir işlemden önce ortamdan alınmalıdır fakat çinkonun etkisi yoktur. Silikatlar yöntemi bozmamakla birlikte süzmede güçlüklere neden olurlar.

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 1,5 g dolaylarında kuru sodyum fluorür dayalı oksek tartılır ve bir düçü balonunda su ile 250 ml ye çözülür. İyice çalkalanır. Bundan alınan 25 ml örnek 400 ml lik bir behere aktarılır, 2 damla bromfenol mavisi indikatörü, 1 ml % 10 luk sodyum klorür çözeltisi katılır ve karışım 250 ml ye seyreltilir. Renk sarı oluncaya kadar seyreltik nitrat asidi ve ardından renk mavi oluncaya kadar seyreltik sodyum hidroksit çözeltisi katılır. 1 ml derişik klorür asidi katıldıktan sonra 5,0 g analitikçe saf karşım nitrat katılarak bir su banyosunda ısıtılır. Karşım nitrat çözününceye kadar dikkatle karıştırılır ve benzer şekilde 5,0 g kristalize sodyum asetat katılarak çözdürülür karıştırılır. Su banyosu üzerinde arada sırada karıştırarak 30 dakika bekletilir ve bir gece kendi haline bırakılır. Çökelti kantitatif bir süzgeç kağıdından süzülür, önce soğuk su, ardından dört veya beş kez doymuş karşım klorofluorür çözeltisi ve en son olarak da bir kez daha soğuk su ile yıkanır. Çökelti ve süzgeç kağıdı çözdürmeden yapıldığı behere aktarılır. 100 ml % 5 lik nitrat asidi katılır, süzgeç kağıdı karıştırılarak parçalanır ve çökelti çözününceye kadar su banyosunda ısıtılır (yaklaşık 5 dakika). Standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisinin hafif aşırısı katılır, su banyosu üzerinde 30 dakika daha tutulur ve oktan koyularak oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenilir. Gümüş klorür çökeltisi bir sinterleşmiş cam süzgeç krozesinden süzülür, biraz soğuk su ile yıkanır, yıkama suyu ile süzüntü birleştirilir ve standart 0,1 M rodanür çözeltisi ile titre edilir. Başlangıçta katılan gümüş nitrat miktarı ile süzüntüde bulunan gümüş nitrat arasındaki fark karşım klorofluorür çökeltisindeki klorür ile birleşen klorüre karşılıktır. Buradan örnekteki fluorür miktarının hesaplanmasına geçilir. (Yukarıdaki yöntemde verilen miktarlar içinde 0,01 – 0,1 g fluorür bulunan bir örnek içindir.)

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,001900 g F

Yıkama çözeltisinin hazırlanması: Karşım klorofluorür çökeltisinin yıkanmasından kullanılan yıkama çözeltisi aşağıdaki biçimde hazırlanır. 10 g karşım nitratın 200 ml sudaki çözeltisine 3,0 g sodyum fluorür ile 2 ml derişik klorür asidi içeren 100 ml çözelti katılarak iyice karıştırılır. Çökeltinin dibe oturması beklenir, üstteki sıvıdan çözelti atılır, çökelti her kartında 200 ml dolayında su kullanılarak beş kez aktarma yoluyla yıkanır ve en sonunda çökelti üzerine 1 litre su katılır. Karışım bir saat süreyle belirli aralıklarla çalkalanır, çökeltinin dibe oturması beklenir ve süzülür. Aynı çökelti üzerine yeniden su katılarak işlem tekrarlanabilir. Elde edilen süzüntü karşım klorofluorürün doymuş çözeltisidir ve yıkama çözeltisi olarak kullanılır. Karşım klorofluorürün çözünürlüğü 25 °C de 0,323 g/l dir.

Siyanürlerin tayini

Siyanürlerin gümüş nitrat çözeltisi ile titrasyonu ilk kez Liebig tarafından 1851 yılında tanımlanmıştır. Siyanür iyonu içeren (örneğin bir alkali siyanür) bir çözeltiye gümüş nitrat çözeltisi katıldığında beyaz renkli bir çökelti ($AgCN$) oluşur fakat karıştırma ile kararlı bir siyanür kompleksi oluşturarak çözünür:

$$AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2] + KNO_3 \qquad (7.10)$$

veya $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ (7.11)

ortamda siyanür iyonu bulunduğu sürece yukarıdaki çözünme reaksiyonu yürür. Ortamdaki siyanürün tümü bu yolla bağlandıktan sonra (eşdeğer nokta) katılan

gümüş nitrat aşırısı ile çözünmeyen gümüş argentosiyanür çökeltisi oluşur:

$$Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- \rightarrow Ag[Ag(CN)_2] \qquad (7.12)$$

Böylece, reaksiyonun son noktası sürekli bir çökelti veya bulanıklığın oluşması ile belirlenir.

Ana çizgileri yukarıda anlatılan Liebig'in özgün yöntemi komplekslerin reaksiyonunun son noktasının gümüş argentosiyanürün bulanıklığının görülmesi ile belirlenmesi üzerine temellenir. Keskin bir son noktası elde edilmesindeki tek güçlük, bazı durumlarda eşdeğer nokta öncesinde yerel olarak ortaya çıkan aşırı Ag^+ konsantrasyonu nedeniyle oluşan çökeltinin çok yavaş çözünmesi ve bunun sonucu olarak titrasyonun çok zaman almasından kaynaklanır. Yöntemin yukarıda belirtilen kötü yanlarının önüne geçilmesi için iki yol vardır.

1) Liebig yönteminin Deniges tarafından yapılan uyarlamasında (1893) ortama amonyak katılarak (yaklaşık 0,2 M) gümüş argentosiyanürün son noktasında çökmesi önlenir:

$$Ag[Ag(CN)_2] + 4NH_3 \rightleftharpoons 2[Ag(NH_3)_2]^+ + CN^- \qquad (7.13)$$

Titrasyonun başlamasından önce ortama biraz iyodür (genellikle KI biçiminde ve yaklaşık 0,01 M) katılırsa son noktasına ulaşıldığında az çözünen bir tuz olan ve amonyakta çözünmeyen gümüş iyodürün bulanıklık biçiminde oluşumu son noktasını belirler:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \rightleftharpoons AgI + 2NH_3 \qquad (7.14)$$

Titrasyon sırasında son noktasına ulaşılmadan önce çözeltide siyanür aşırısı bulunduğundan oluşan AgI çözünür:

$$AgI + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + I^- \qquad (7.15)$$

Son noktaya ulaşıldığında ortamda oluşan gümüş iyodürü çözmeye yetecek kadar siyanür kalmadığından amonyaklı çözeltide çözünmeyen AgI çöker. Oluşan çökelti en iyi olarak bir siyah zemine karşı gözlenebilir.

2) İkinci yöntemde son noktasının belirlenmesinde adsorpsiyon indikatörü olarak difenilkarbazid kullanılır. Son noktasında seyreltik çözeltilerde (yaklaşık 0,01N) opalesans görülmeden önce kolloidal çökelti üzerindeki pembe renk açık menekşeye (çoğu kez renksiz olur) dönüşür. Daha derişik çözeltilerde (yaklaşık 0,1 N) renk değişimi gümüş argentosiyanür çökeltisi üzerinde gözlenir.

Gümüş sülfür dışındaki tüm gümüş tuzları alkali siyanür çözeltisinin aşırısında kolaylıkla çözündüğünden Liebig yöntemine klorür, bromür ve iyodürün girişimi yoktur.

KCN VE BÜTÜN ÖTEKİ SİYANÜRLER ÖLDÜRÜCÜ NİTELİKTE ZEHİR OLDUKLARINDAN ÇOK DİKKATLİ KULLANILMALI VE BÜTÜN HACİM ÖLÇÜMLERİ PİPET YERİNE DAİMA BİR BÜRET YARDIMIYLA YAPILMALIDIR.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İşlemin yapılışı. Yöntem - A: Yaklaşık 3,5 g dolayında potasyum siyanür cam kapaklı bir tartım kabında duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda bir de 250 ml ye çözülerek hazırlanır. Bir hafta yardımıyla buradan alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine 75 ml su, 3-6 ml 6 N amonyak çözeltisi içerisindeki amonyak konsantrasyonu 0,2 N olmalıdır) ve 2 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi katılır. Eğer bir siyah kağıt üzerine konularak standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Gümüş nitrat çözeltisi oluşan sarı renkli gümüş iyodürün kalıcılık eğilimi gösterecekine kadar damla damla katılır. Katılan bir damlanın kalıcı bir bulanıklık oluşturması son noktasının belirler. Titrasyon başka iki 25 ml lik örnek ile tekrarlanır ve çözeltinin KCN içeriği hesaplanır.

1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,005204 g CN^- = 0,01304 g KCN

Yöntem - B: Yukarıda sıralanan biçimde hazırlanmış siyanür örneğinden 25,0 ml si bir hafta yardımıyla 250 ml lik bir erlene alınır ve 2-3 damla dibenzilkarbazid indikatörü katılarak standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilir. Kalıcı bir pembe renkte oluşunun son noktasını belirler. İşlem başka iki 25 ml lik çözelti ile tekrarlanır ve çözeltinin KCN içeriği hesaplanır.

Dibenzilkarbazid indikatörü 0,1 g dibenzilkarbazidin 100 ml alkolde çözülmesiyle hazırlanır.

Liebig yöntemi, siyanür çözeltisinin aşırısında çözünen gümüş halogenürlerin analizine de uygulanabilir. Siyanür aşırısı standart $AgNO_3$ çözeltisi ile geri titre edilir. Ayrıca, siyanür iyonu ile kararlı ve stokiyometrik kompleksler oluşturan özellikle nikel, kobalt ve çinko gibi metallerin dolaylı yoldan tayinine de uygulanabilir. Nikel(II) iyonu amonyaklı ortamda siyanür aşırısı ile ratulunca $[Ni(CN)_4]^{2-}$ kompleks iyonu kantitatif olarak oluşur ve bunun $[Ag(CN)_2]^-$ kompleks iyonundan daha kararlı olması nedeniyle siyanür aşırısı Liebig - Denigès yöntemi ile tayin edilir. Bununla birlikte, metal iyonlarının EDTA ile tayini daha duyarlı ve daha kolaydır.

Potasyum siyanür ile nikel tayini

Bu yöntem nikel iyonlarının hafif amonyaklı çözeltide siyanür iyonları ile reaksiyona girerek $[(Ni(CN)_4]^{2-}$ kompleksini oluşturması üzerine temellenir.

$$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3 \qquad (7.16)$$

Amonyaklı nikel çözeltisinin suspansiyon biçiminde biraz gümüş iyodür içermesi durumunda ortama potasyum siyanür çözeltisi katılırsa nikelin tümü siyanür kompleksi oluşturuncaya kadar bulanıklık kaybolmaz. Bundan sonra ortama katılan hafif siyanür aşırısı çözeltinin sayedamlaşmasına neden olur ve bu siyanür aşırısı bulanıklık yeniden ortaya çıkıncaya kadar standart gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilerek kesin bir biçimde tayin edilir.

$$AgI + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + I^- \qquad (7.17)$$

$$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \qquad (7.18)$$

Siyanür kompleksi oluşturan bakır, kobalt ve çinko girişim yapar. Ortama alkali pirofosfat katılarak çinkonun zararlı etkisi azaltılabilir. Alüminyum, mangan ve demir ortama sitrik asit, tartarik asit veya sodyum pirofosfat katılarak çözeltide tutulur.

Potasyum siyanür çözeltisi standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisine karşı ayarlanır. Buna göre,

$$AgNO_3 = 2KCN = Ni/2$$

ve 1 ml 0,1 M $AgNO_3$ = 0,01304 g KCN = 0,002935 g Ni

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 3 g dolayında nikel amonyum sülfat ($NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda biraz seyreltik sülfat asidi içeren su ile 250 ml ye çözülüp iyice çalkalanır. Buradan alınan 250,0 ml çözelti 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine 125 ml su ve ardından çözelti hafif amonyak kokuncaya kadar 6 N amonyak çözeltisi katılır ve daha sonra bu çözeltinin 5 ml eşiniz eklenir. Eğer bir çözelti ekşiyorsa biraz amonyum klorür çözeltisi katılarak çözülür. Daha sonra 5 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi ile 0,5 - 1,0 ml civarında ölçülmüş standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi katılır. Gümüş iyodür oluşumu sonrasında çözülü inlanır. Çözelti standart potasyum siyanür çözeltisi ile bulanıklık kaybolunca veya kadar titre edilir. Bulanıklık, çözeltideki nikel ile kararlı olan kilitli kompleksi standart gümüş nitrat çözeltisine eşdeğer noktarda potasyum siyanür çözeltisi katıldığı anda gider. Daha sonra potasyum siyanür çözeltisinin aşırısı (ki bu daha önce kullanılan standart gümüş nitrat çözeltisine eşdeğerdir) standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisi ile gümüş iyodürün oluşumu sonrasında çözelti bulanıncaya kadar damla damla titre edilerek kesin olarak tayin edilir. İşlem başka iki 25 ml lik örnek ile tekrarlanır. Nikel ile reaksiyona göre standart potasyum siyanür çözeltisi hacim ve bundan gidecek örnekteki nikel yüzdesi hesaplanır.

Standart potasyum siyanür çözeltisi 14 g dolayında saf potasyum siyanürün bir ölçü balonunda damıtık su ile hacmi çözülmesi ve standart 0,1 M gümüş nitrat çözeltisine karşı ayarlanmasıyla hazırlanır. Potasyum iyodür çözeltisi ise 10 g dolayında saf potasyum iyodürün 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanır.

Organik bileşiklerin tayini*

Organik bileşiklerin bazıları çeşitli biçimlerde Ag^+ ile reaksiyona girerler ve bunlar bu reaksiyonlar temel alınarak argentimetrik yoldan tayin edilebilirler. Bu yöntemlerin çoğunluklu bağıl hata % 1 dolayındadır. Aşağıda bu tür tayinler için çeşitli örnekler verilmiştir.

1. **Merkaptanlar** (ve kısmen gibi bunlarla ilişkili bileşikler) çözünmeyen gümüş tuzları oluştururlar.

$$RSH + Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons \underline{RSAg} + H_3O^+ \qquad (7.19)$$

Merkaptanın alkollü çözeltisine standart $AgNO_3$ çözeltisinin aşırısı katılır. Reaksiyondan sonra gümüşün aşırısı RSAg çökeltisi ortamdan alınmadan Volhard yöntemi ile tayin edilir.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 1-2 meq merkaptan bir ölçü balonunda benzende çözülüp 100 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 10,0 ml çözelti, içinde 10 ml susuz nitrobenzol bulunan 250 ml lik bir erlene aktarılır ve kuvvetle karıştırarak 15,0 ml 0,080 N standart gümüş nitrat çözeltisi katılır. Ardından 2 ml demir amonyum şap indikatör çözeltisi katılıp 0,103 N standart amonyum rodanür çözeltisi ile sürekli şiddetli bir çalkalamaya kadar titre edilir. Titrasyon sırasında çözeltinin sürekli olarak kuvvetlendirmesi gerekliliğe. Karşımıza durdurulduğu an pembe renk sulu ve organik fazların ara yüzeyinde daha iyi görülür. Kesin bir son noktası elde edilebilmesi için dikkatlice gerek vardır. Hesaplamada -SH grubunun eşdeğer ağırlığı 33,07 olarak alınır.

* Kolthoff, I.M. ve Stenger, V.A., Volumetric Analysis, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 1957, 3 cilt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. **İyodoform** (ve halojen içeren ötekı hidrolizlenebilen bileşikler) asitlendirilmiş alkollü çözeltiye standart $AgNO_3$ çözeltisinin aşırısı katılarak tayin edilebilir. Reaksiyonun tamamlanabilmesi için uygun bir zamana gerek vardır. Bunun ardından ortamdaki Ag^+ aşırısı Volhard yönteme ile tayin edilir.

$$CHI_3 + 3Ag^+ + 5H_2O \rightleftharpoons \underline{3AgI} + HCOOH + 3H_3O^+ \qquad (7.20)$$

3. **Aldehitler** Ag^+ tarafından karşılık olan organik aside yükseltgenirler ve bu sırada gümüş de metalik duruma indirgenir.

$$RCHO + 2Ag^+ + 3H_2O \rightleftharpoons RCOOH + \underline{2Ag} + 2H_3O^+ \qquad (7.21)$$

Bazik çözeltiye standart gümüş nitrat çözeltisinin aşırısı katılır ve reaksiyonun tamamlanması için bir süre beklenir. Reaksiyondan sonra karışım asitlendirilir, süzülür ve süzüntüdeki Ag^+ aşırısı volumetrik olarak tayin edilir.

4. **Barbitürik asit ve türevleri** çözünmeyen gümüş tuzları oluştururlar:

$$C_8H_{12}O_3N_2 + 2Ag^+ + 2H_2O \rightleftharpoons C_8H_{10}O_3N_2Ag_2 + 2H_3O^+ \qquad (7.22)$$

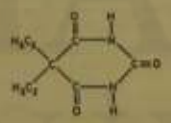
veronal*

Bu reaksiyon indikatör olarak K_2CrO_4 kullanılarak standart $AgNO_3$ çözeltisi ile yapılan doğrudan titrasyonun temelini oluşturur. Titre edilen çözelti sodyum borat ile tamponlanmalıdır. Ortamın tamponlanması reaksiyon sırasında oluşan asidin reaksiyonun tamamlanmasını engellemesini ve kromat indikatörüne etki ederek girişim yapmasını önler.

7.8. HALOGENÜR KARIŞIMLARININ TİTRASYONU

Aynı standart reaktif ile ($AgNO_3$) çözünmeyen ürünler oluşturan iki bileşen (NaI ve NaCl) içeren bir karışımı göz önüne alalım. Oluşan ürünlerin (AgI ve AgCl) çözünürlükleri farkedilebilir derecede farklı ise kuramsal olarak bu bileşenlerden her birini karışım içersinde bireysel olarak titre ederek iki tane son noktası elde etme olanağı vardır. AgI'ün çözünürlüğünün AgCl'den çok daha az olması nedeniyle titrasyonun iyodür aşırısının varolduğu bölümünde $[Ag^+]$ değeri AgCl'ün çözünürlük çarpımına ulaşamayacak kadar küçüktür. Ortamdaki iyodürün tümü pratikçe çöktükten sonra $[I^-]$ çok küçüktür ve $[Ag^+]$, AgCl'ün çözünürlük çarpımına ulaşacak kadar yükselir ve bunun sonucu olarak AgCl çökmeye başlar. İlk keskin $[Ag^+]$ artışı iyodürün eşdeğer noktasına karşılıktır. Bütün iyodürün çökmesinden sonra katılan $AgNO_3$ fazlası ile $[Cl^-]$ çok düşük oluncaya kadar AgCl çöker ve bu noktada $[Ag^+]$ ikinci bir keskin yükseliş gösterir. Bu yükseliş klorürün eşdeğer noktasına karşılıktır.

* Veronal = Dietilbarbitürik asit:



NaI ve NaCl karışımının standart $AgNO_3$ çözeltisi ile yarıyana titrasyonunu gösteren eğriler (Şekil-43) de verilmiştir. Eğrileri oluşturan noktaların hesaplanma biçimleri aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir. Hesaplamalarda basitlik için (1) hacimların toplamsal olduğu, (2) aktiflik ve komplekleşme etkilerinin bulunmadığı ve (3) AgCl ile AgI için çözünürlük çarpımlarının sırasıyla $1,00.10^{-10}$ ve $1,00.10^{-16}$ olduğu varsayılmıştır. Bu yolla elde edilen eğriler yaklaşıktır ve sadece titrasyon boyunca iyon konsantrasyonlarının değişim biçimini göstermek için çizilmişlerdir.

ÖRNEK: 0,1000 M NaI ve 0,1000 M NaCl içeren bir çözeltiden alınan 50,00 ml lik bir örnek 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Yukarda açıklanan yaklaşımları kullanarak 49,00 ml $AgNO_3$ katıldığı andaki pI, pCl ve pAg değerlerini hesaplayınız.

Çözüm: AgI'un AgCl'den çok daha az çözünür olması nedeniyle katılan $AgNO_3$'ın kantitatif olarak AgI biçiminde çöktüğünü ve AgCl çökeltisinin oluşmadığını varsayalım. Bu çökelti 99,00 ml hacımda 1,00 ml 0,1000 M NaI ve 50,00 ml 0,1000 M NaCl içeren bir çözeltiden ayrılır. Buna göre,

$$\text{NaCl aşırısı} = (0,1000.50,00)/99,00 = 0,0505 \text{ M}$$

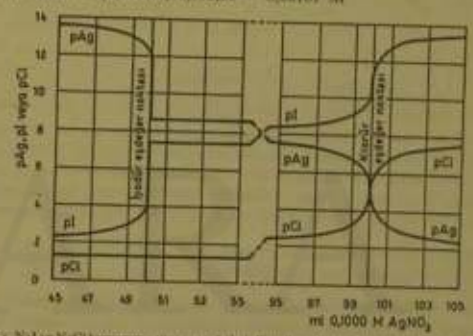
ve $[Cl^-] = 0,0505$ M

olur. Buradan,

$$pCl = -\log[Cl^-] = -\log(0,0505) = 1,30$$

bulunur.

$$\text{NaI aşırısı} = (0,1000.1,00)/99,00 = 0,00101 \text{ M}$$



Şekil-43 : NaI ve NaCl karışımının titrasyon eğrileri. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M NaI ve 0,1000 M NaCl çözeltisi 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. AgCl için $K_{ç.ç.} = 1,00.10^{-10}$ ve AgI için $K_{ç.ç.} = 1,00.10^{-16}$ olarak alınıyor. Hacımların toplamsal olduğu ve aktiflik etkilerinin olmadığı varsayılıyor (Blaedel ve Meloche, s. 760).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çok az çözünen AgI'ün $[I^-]$ üzerine farkedilebilir bir katkıda bulunmadığı varsayılarak ortamdaki iyodürün tümünün NaI aşırısından kaynaklandığı düşünülebilir. Bu durumda,

$[I^-] = 0{,}00101$ M ve pI = 3,00

olur. $[Ag^+]$ ise AgI'ün çözünürlük çarpımından hesaplanabilir.

$$[Ag^+] = (1{,}00.10^{-16})/[I^-] = (1{,}00.10^{-13})/(0{,}00101) = 9{,}9.10^{-14}\ M$$

$$pAg = -\log(9{,}9.10^{-14}) = 13{,}00$$

AgI'ün çözünürlüğünün 10^{-13} M dolayında olması nedeniyle $[I^-]$ üzerine katkının yoksayılabileceği göz önüne alınarak iyodürün eşdeğer noktasına kadar olan noktalar (eşdeğer noktaya çok yakın olanlar dışındakiler) bu yolla hesaplanabilir. Ayrıca, $[Ag^+][Cl^-] = (10^{-13})(0{,}0505) = 5.10^{-15}$ dir ve bu AgCl'ün K_s değerinden küçüktür. Bunun sonucu olarak AgCl çökmez ve bu durum yukarıdaki yaklaşımların ilkinde belirtilmişti.

ÖRNEK: Daha önceki örnekteki iyon konsantrasyonlarını 50,00 ml $AgNO_3$ çözeltisi katıldığı ve AgCl'ün çökmeye başladığı an için hesaplayınız.

Çözüm: AgI'ün AgCl'den çok daha az çözünmesi nedeniyle katılan $AgNO_3$'ün kantitatif olarak AgI biçiminde çöktüğünü varsayalım. Sözkonusu noktada henüz farkedilebilir miktarda AgCl'ün çökmemesi nedeniyle 100,00 ml hacimde 50,00 ml 0,1000 NaCl aşırısı vardır ve aşırı NaCl konsantrasyonu = (0,1000 . 50,00)/100,00 = 0,0500 M dır. Buna göre $[Cl^-] = 0{,}0500$ M ve pCl = 1,30 olur. AgCl çökmeye başladığı anda, AgCl'ün çözünürlük çarpımı ifadesi kullanılabilir,

$$[Ag^+] = (1{,}00.10^{-10})/[Cl^-] = (1{,}00.10^{-10})/(0{,}0500) = 2{,}00.10^{-9}\ M$$

ve pAg = 8,70

bulunur. $[I^-]$ ise AgI'ün K_s değerinden hesaplanabilir:

$$[I^-] = (1{,}00.10^{-16})/[Ag^+] = (1{,}00.10^{-16})/(2{,}00.10^{-9}) = 5{,}00.10^{-8}\ M$$

Elde edilen sonuçlar yardımıyla yukarıda birinci örnekte yapılan iki yaklaşımı tartışabiliriz. Örnekte hesaplanan bu nokta, titrasyon eğrisinde ilk "kırık"a karşılık gelen iyodürün eşdeğer noktasıdır. Tek başına iyodür için olan titrasyon eğrisi eşdeğer nokta bölgesinde yumuşak ve S-biçimli olmakla birlikte AgCl'ün çökmeye başlaması (Şekil-43) de görüldüğü gibi bir kırılma veya süreksizliğe neden olur.

ÖRNEK: İlk örnekteki titrasyon için 51,00 ml $AgNO_3$ çözeltisi katıldığı durumdaki iyon konsantrasyonlarını hesaplayınız.

Çözüm: AgI'ün AgCl'den çok daha az çözünmesi nedeniyle bütün iyodürün 50,00 ml $AgNO_3$ çözeltisini harcayarak AgI biçiminde çöktüğünü varsayalım. Kalan 1,00 ml $AgNO_3$'ün 101,00 ml hacimda 49,00 ml 0,1000 M NaCl aşırısı içeren çözeltiden AgCl biçiminde çökecek ayrıldığını göz önüne alalım. Buna göre, aşırı NaCl konsantrasyonu = (1,000 . 49,00)/101,00 = 0,0485 M olur. Eğer, $[Cl^-]$ üzerinde AgCl'den gelen katkının önemli olmadığını ve ortamdaki tüm klorürün NaCl aşırısından kaynaklandığını varsayarak, $[Cl^-] = 0{,}0485$ M ve pCl = 1,31 olur.

Çözeltinin AgCl ve AgI ile doymuş olması nedeniyle, $[Ag^+]$ ve $[I^-]$ ikinci örnekte olduğu gibi hesaplanır.

$$[Ag^+] = (1{,}00.10^{-10})/[Cl^-] = (1{,}00.10^{-10})/(0{,}0485) = 2{,}06.10^{-9}\ M$$

$$[I^-] = (1{,}00.10^{-16})/[Ag^+] = (1{,}00.10^{-16})/(2{,}06.10^{-9}) = 4{,}85.10^{-8}\ M$$

olur ve buradan pAg = 8,69 ve pI = 7,31 olarak bulunur.

AgCl'ün $[Cl^-]$ üzerine katkısı sadece 2.10^{-9} M dır ve bu değer 0,0485 yanında buna oranla ihmal edilebilir. Bu durumda, klorürün eşdeğer noktasının 0,1 ml içinde uygulanabilen daha ileri yaklaşımlar yapılabilir. AgCl'ün çözünürlüğünün aşırı NaCl konsantrasyonuna oranla farkedilebilir olmaya başlaması durumunda çözümler ikinci derece denklemleri kullanılarak yapılmalıdır.

İyodür eşdeğer noktasının duyurucu bir biçimde belirtilebilmesi için pAg = 9 – 12 arasında dönüm yapan adsorpsiyon indikatörü kullanılmalıdır. Bunlar arasında en uygun olanı diklorfluoresseindir. Bu indikatör AgI tarafından klorüre oranla daha kuvvetli adsorplanır ve klorür varlığında iyodür için oldukça duyurucu bir son noktası verir. İyodür ve klorür toplamı başka bir örneği fluoresein indikatörlüğünde titre ederek bulunur. İki sonnoktası bulunan bu tür titrasyonlarda son noktasını potansiyometrik olarak belirlemek daha duyurucudur.

Genelde, çift son noktası olan çökelme titrasyonlarının doğruluğu yüksek değildir. Kuramsal olarak daha çok çözünen bileşiğin çözünürlük çarpımına ilk eşdeğer noktadan önce ulaşılmasına da üreki koşullar nedeniyle daha fazla çözünen çökeltinin daha az çözünen ile birlikte önceden çökmesi durumu ortaya çıkar. Özellikle, gümüş halogenürler karışım kristaller veya katı çözeltiler oluştururlar ve halogenür karışımlarının standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonundaki hatalar yüzde bir kaç düzeyindedir.* Daha çok çözünen halogenürün (AgCl veya AgBr gibi) AgI ile birlikte önceden çökmesi (Şekil-43) deki eğride gözlenen keskin kırılmanın yuvarlaklaşmasına neden olur. Bu durumda S-biçimli bir eğri ortaya çıkar fakat eğrinin en dik bölgesi eşdeğer noktadan sonraya düşer. Bunun sonucu, az çözünen bileşik (iyodür) için sonuçlar yüksek ve daha az çözünen bileşik (klorür veya bromür) için de sonuçlar düşük bulunur. Önceden birlikte çökmenin değişebilirliği nedeniyle düzeltme uygulanması oldukça güçtür. Güçlük, bunun titrasyon hızı ve ortamdaki maddelerin konsantrasyon oranları gibi kolaylıkla denetlenemeyen etmenlere bağlı olmasından kaynaklanır.

7.9. ÇEŞİTLİ ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

Sonucunda çözünmeyen bir çökelti oluşan her reaksiyon çöktürme titrasyonu için kullanılamaz. Bu tür reaksiyonların çoğu için iyi bir çökme reaksiyonun gereksinimleri sağlanamaz. Volumetrik çökme reaksiyonlarının çökelti oluşmayan

* Laitinen, H.A. ve Harris W.E., Chemical Analysis. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonlara oranla iki kötü yanı vardır: (1) Tayin edilen veya standart maddenin istenilen çökeltiden başka bir bileşik biçiminde birlikte çökmesi hataya neden olur. Daima, reaktif veya aranan maddenin birlikte çökme eğilimi olmasa nedeniyle birlikte çökme hatası tüm çöktürme işlemlerinde en az oranda da olsa vardır (2) Çoğu kez çökeltinin oluşma hızı titrasyon hızı için önemli bir sınırlamadır. Titrasyon koşulları altında çöktürücü yavaşça katılır ve yüksek bir aşırı doyma derecesi söz konusu değildir. Bu durum özellikle eşdeğer noktaya yaklaşıldığında önem kazanır ve bazı reaksiyonlar için titrasyon çözeltisinin her bir damlasının bütünüyle reaksiyona girmesi için çok uzun süre beklemek gerekli olur.

Özellikle bu sınırlamalar nedeniyle çok az sayıda ve duyarlı doğrudan titrasyon yöntemi çökme reaksiyonları üzerine temellenir. Uygulamada en çok kullanılanlar argentometrik yöntemlerdir. Bunların dışında az sayıda % 1 hata düzeyinde yapılabilen çöktürme titrasyonu vardır. Bunların bazıları (Çizelge - 20) de özetlenmiştir *

ÇİZELGE - 20

Çeşitli çöktürme titrasyonları
(Blaedel ve Meloche, s. 290)

Tayin edilen	Titrasyon çözeltisi	Titrasyon ortamı	İndikatör	Titrasyon Ürünü	Not
Zn^{2+}	0,1 M $K_4Fe(CN)_6$	0,5 M HCl ; 0,5 M NH_4Cl ; 80 °C	$UO_2(NO_3)_2$(doy ind.)	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	1
Th^{4+}	0,002 M $(NH_4)_2MoO_4$	pH = 1,8	Amperometrik	$Th(MoO_4)_2$	—
Th^{4+}	0,02 M $H_2C_2O_4$	pH = 3,5 ; 60 °C	Diotonezekonomezeşik asit	$Th(C_2O_4)_2$	2
Pb^{2+}	0,01 M $(NH_4)_2MoO_4$	pH = 4	Eosin v.b. (adsorpsiyon)	$PbMoO_4$	—
SO_4^{2-}	0,01 M $Ba(ClO_3)_2$	% 80 Alkol; pH = 2,5 – 4,0	Torin	$BaSO_4$	2,3,4
SO_4^{2-}	0,01 M $Pb(NO_3)_2$	% 80 aseton; pH = 1	Ditizon	$PbSO_4$	2,3,5
F^-	0,01 M $Th(NO_3)_4$	pH = 3	Alizarin red S	ThF_4	6
PO_4^{3-}	0,01 M $UO_2(NO_3)_2$	% 20 alkol; pH = 3,5	Amperometrik	KUO_2PO_4	7

Çizelge - 20 ile ilgili notlar

1. Stokiyometrik $K_4Fe(CN)_6$ noktasından yaklaşık % 1 kadar aşı gereklidir; fakat hata büyük ölçüde tekrarlanabilir özellikte olup çözeltinin asitlenmesi sırasında giderilebilir. Sıcaklığın yükseltilmesi, çökeltinin çözelti ile dengeye gelmesini hızlandırır. İndikatör etkisi daha önceki bölümlerde tanımlanmıştır. Son nokta potansiyometrik olarak da belirlenebilir. Cd^{2+} da benzer biçimde titre edilir.

* Kolthoff, I.M. ve Stenger, V.A., Volumetric Analysis, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 57, 3 cilt.

2. Bu molibdatlar mercaptokresolik olanlarla ve metal iyonları ile komplekslaşmanın molibdatdan farklı renkte komplekslar oluşturmalar. Renk değişimi son noktasında ortaya çıkar: diotonezekonomezeşik asit mercaptan kırmızıya, tolin sarı-turuncudan pembeye; ditizon yeşilden kırmızıya.
3. Bir çok katyon girişim yapar, fakat bunlar titrasyondan önce iyon değiştirme yöntemi ile giderilebilirler.
4. Alkali ortamda, sulu ortamda oluşan kristalin çökeltiden farklı olarak, çok hızlı dengeye gelen gelatinimsi bir çökelti oluşur.
5. Asetatlı ortam kurşun sülfatın çözünürlüğünü azaltarak, daha keskin bir son noktası elde edilmesini sağlar ve ayrıca ditizon ile ditizon - kurşun kompleksini çözelide tutar.
6. İndikatör sarıdır ve son noktasında kırmızı renkli reçinon alizarin lakına dönüşür.
7. Alkol KUO_2PO_4'ün çözünürlüğünü azaltarak daha keskin bir son noktası elde edilmesini sağlar.

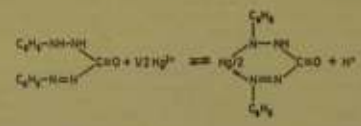
Çöktürme titrasyonlarının çoğu dolaylıdır: Standart çöktürücünün bilinmiş aşırısı katılır ve çökmeden sonra bunun aşırısı ikinci bir standart çözelti ile geri titre edilir. Dolaylı işlemler düşük çökme hızlarından kaynaklanan güçlükleri giderir ve ayrıca eğer gerekli ise çökelti geri titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılabilir.

7.10. CIVA(II) NİTRAT ÇÖZELTİSİ İLE KLORÜR TAYİNİ

Klorür iyonları civa(II) iyonu ile (örneğin nitrat asidi ile asitlendirilmiş civa(II) nitrat çözeltisi) titre edilebilir:

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2 \qquad (7.23)$$

Oluşan civa(II) klorürün çok az disosiye olması nedeniyle reaksiyon oldukça stokiyometriktir. Titrasyonun son noktası civa(II) iyonu ile mavi-menekşe bir kompleks oluşturan difenilkarbazon yardımıyla belirlenebilir:



(7.24)

Bunun yerine difenilkarbazon ile bromfenol mavisi karışımı da kullanılabilir. Bromfenol mavisi pH = 3,5 dolayında maviden (bazik renk) sarıya (asit renk) renk değiştirir ve bu asitlik seyreltik çözeltilerdeki titrasyonlar için bazı durumlarda tavsiye edilir. Eşdeğer noktada civa(II) iyonu aşırısının difenilkarbazon ile reaksiyonuna bağlı olarak çözeltinin sarı rengi mavi-menekşeye döner. Bunanda birlikte doyurucu sonuçlar pH = 3-8 arasında elde edilir.

Merkürimetrik yöntem çok seyreltik çözeltilerdeki klorürün titrasyonuna uygulanabilir. Bromür, rodanür ve siyanürler de benzer biçimde tayin edilebilirler, fakat bu yöntemin bilinen gümüş nitrat yöntemlerine özel bir üstünlüğü yoktur. Bireysel konsantrasyonları ortamdaki klorür konsantrasyonuna eşit veya daha az olması durumunda sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, mangan, çinko,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

florür, sülfat, nitrat ve asetat'ın girişimi söz konusu değildir. Bunlara karşılık, difenilkarbazon ile reaksiyon veren kromat ve demir(III) iyonları titrasyondan önce ortamdan alınmalıdır.

Gerekli reaktiflerin hazırlanması

Civa(II) nitrat çözeltisi (yaklaşık 0,02 N). Duvarlı olarak tartılmış yaklaşık 3,4 g dolayında yeniden kristallendirilmiş civa(II) nitrat ($Hg(NO_3)_2.H_2O$) 20 ml 2 N nitrat asidi içeren 800 ml damıtık suda çözülür, bir ölçü balonunda litreye tamamlanır ve aşağıda belirtildiği biçimde katı sodyum veya potasyum klorüre karşı ayarlanır.

Civa(II) nitrat çözeltisi (yaklaşık 0,1 N). Duvarlı olarak tartılmış yaklaşık 10,3 g dolayında civa(II) nitrat bir erlene alınır, 25 ml damıtık su ve civanın tümü çözününceye kadar derişik nitrat asidi katılır. Asidin fazla miktarda uzaklaştırılmasından sakınılmalıdır. Çözelti sıcak uzaklaştırılmak için kaynatılır, soğutulur, litrelik bir ölçü balonuna aktarılır ve üzerine 10 – 15 ml 2 N derişik nitrat asidi katılmış damıtık su ile litreye tamamlanır. Kesin normalite kullanılan civa noktasından hesaplanır ve çözeltinin ayarlanmasına gerek yoktur. Bundan 0,02 N çözelti seyreltme yoluyla hazırlanabilir.

Difenilkarbazon indikatör çözeltisi. 0,1 g saf difenilkarbazon 100 ml mezgitçil alkol, etanol veya metanolde çözülür.

Karışım indikatör çözeltisi. 0,4 g saf difenilkarbazon ve 0,05 g saf bromfenol mavisi 100 ml % 95'lik alkolde çözülür.

Nitrat asidi (yaklaşık 2N). 12,8 ml asidimetre saf nitrat asidi (d = 1,42) damıtık su ile 1 litreye seyreltilir.

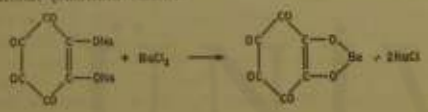
İşlemin yapılışı

Duvarlı olarak tartılmış 3,5 g dolaylarında kuru sodyum klorür veya 1,9 g dolaylarında kuru potasyum klorür bir ölçü balonunda su ile 1 litreye çözülür. Bundan alınan 25,0 ml örnek çözeltisine 1 ml difenilkarbazon indikatör çözeltisi katılarak standart 0,02 N civa(II) nitrat çözeltisi ile çalkalamakla kaybedilmeyen ilk mavi-mor rengin ortaya çıkışına kadar titre edilir. Titrasyon tekrarlanır ve sodyum veya potasyum klorürün saflığı hesaplanır. Civa(II) nitrat çözeltileri de bu yolla ayarlanır. Bu tayin işlemi karışım indikatör kullanılarak ve ortamın pH'sı 0,05 N nitrat asidi ile ayarlanarak sudaki klorürün tayinine uygulanabilir.

Civa(II) nitrat çözeltisinin redoksir ile ayarlanması: Civa(II) nitrat çözeltileri standart 0,1 N redoksir çözeltisine karşı ayarlanabilir. Bunun için 25-40 ml 0,1 N civa(II) nitrat çözeltisi 1 ml dolayı çinko indikatörü ve 15 ml 2 N nitrat asidi katılarak kalıcı bir açık kahverengi renk ortaya çıkıncaya kadar standart 0,1 N redoksir çözeltisi ile titre edilir. Son nokta yakınında oluşan civa(II) redoksir çökeltisi görüşü yapmaz. Harcanan redoksir çözeltisi yardımıyla civa(II) nitrat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

7.11. BARYUM VE SÜLFAT TAYİNİ

Klorür asidi ile hafif asitlendirilmiş Ba^{2+} çözeltileri rodizonik asidin $[C_6O_4(OH)_2]$ sodyum tuzunun taze hazırlanmış çözeltisi ile kırmızı renkli baryum rodizonat çökeltisini verirler:



Kırmızı çökeltinin çözünürlüğü baryum sülfatın çözünürlüğünden çok daha büyük olduğundan bir baryum tuzu çözeltisine sülfat katıldığında baryumun tümünün sülfat biçiminde çökmesinden sonra çözeltinin kırmızı rengi renksizer (zayıf asitli çözeltiler için) veya sarıya (nötral çözeltiler için) döner ve bu renk dönüşümü son noktasını belirler. Bu reaksiyon yardımıyla baryumun volumetrik tayini yapılabilir. İyi sonuçlar elde edilebilmesi için derişik çözeltilerde (10 ml den az ve 0,2 – 0,3 N) çalışılması tavsiye edilmektedir.

İndikatör çözeltisi gerektiğinde taze olarak 15 mg sodyum rodizonat'ın 5 ml suda çözülmesiyle hazırlanır ve her bir titrasyon için on damla kullanılır.

Baryum tayini

Baryum tuzunun derişik çözeltisine (5 - 10 ml) 10 damla indikatör çözeltisi ve 1 - 2 ml alkol katılır. Aşağıdan şiddetle çalkalayarak (a) 0,2 N standart potasyum sülfat çözeltisi (analitikçe saf maddeden hazırlanır) ile kırmızıdan sarıya keskin bir renk dönüşü kadar veya (b) standart 0,2 N sülfat asidi çözeltisi ile kırmızıdan renksize keskin bir renk dönüşüne kadar titre edilir.

Sülfat tayini

Bazlarının asitli asitli ortamda kararsız olması ve kısa sürede bozunması nedeniyle sülfat örnekleri asitli çözeltide baryum tuzu çözeltisi ile doğrudan titre edilemezler. Bunun için dolaylı yöntemler uygulanır. Sülfat çözeltisine baryum klorür çözeltisinden (0,2 – 0,5 N) bilinen aşırısı katılır ve baryum aşırısı yukarıda anlatıldığı biçimde titre edilir. Çözeltiler derişik (0,2 – 0,3 N) ve küçük hacimli (10-25 ml) olmalıdır. Nötral alkali sülfat çözeltisinden alınan 10-20 ml alüminda örnek yarı kapalı bir ortama aktarılır. 1 g saf amonyum klorür katılır; sırasıyla standart 0,2 N baryum klorür çözeltisinin (analitikçe saf maddeden hazırlanan) bilinen aşırısı ve 10 damla taze hazırlanmış indikatör katılır. İyice çalkalanır, 3 damla % 10 luk klorür asidi ve ardından çözelti hacminin üçte biri kadar alkol katılır. Karışım standart 0,2 N potasyum sülfat çözeltisi ile renk açılana kadar titre edilir. Daha sonra alkali sülfat çözeltisi damla damla ve dumanlar arasında şiddetle çalkalayıp kırmızı renk bütünüyle kaybolduruya kadar titre edilir. Titrasyon tekrarlanır.

Başlangıçta kullanılan 0,2 N baryum klorür çözeltisi hacmi ile titrasyonda harcanan 0,2 N potasyum sülfat hacmi arasındaki fark yardımıyla $Ba = SO_4$ oldu[ğ]u göz[e] alınarak örnekteki sülfat miktarı hesaplanabilir.

Tetrahidroksi-p-benzokinon disodyum tuzu $[C_6O_2(OH)_2(ONa)_2]$ benzer özellikler sergiler ve baryum iyonları ile kırmızı bir çökelti oluşturur. Bu indikatör kullanılarak sülfat örnekleri standart baryum klorür çözeltisi ile doğrudan titre edilebilirse de tayinin duyarlığı % 3 dolaylarındadır.

7.12. HEKSASİYANOFERRAT(II) ÇÖZELTİSİ İLE ÇİNKO TAYİNİ

Çinko iyonları nötral veya asitli ortamda potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisi ile çok az çözünen potasyum çinko heksasiyanoferrat(II) çökeltisini verir:

$$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+ \qquad (7.26)$$

Önceleri reaksiyonun son noktası uranil nitrat veya amonyum molibdat gibi dış indikatörler kullanılarak saptanırdı. Bu durumda, asitli çinko çözeltisi 60 - 80 °C de standart heksasiyanoferrat çözeltisi ile damla damla titre edilir ve titrasyonun son noktası karışımından alınan bir damlanın bir spot - test plakası üzerinde uranil nitrat

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözeltisi ile uranil heksasiyanoferrat(II) oluşumundan kaynaklanan açık kahverengi bir çökelti oluşturması ile saptanır. Günümüzde dış indikatörler daha uygun olan iç indikatörler ile yer değiştirmiştir. İç indikatör olarak, etkileri ortamdaki $[Fe(CN)_6^{3-}]/[Fe(CN)_6^{4-}]$ oranına bağlı olan 3,3'-dimetilnaftidin, 3,3'-dimetilnaftidin sülfon asidi, sodyum difenilamin sülfonat veya difenilbenzidin gibi iç redoks indikatörleri kullanılır. Ters titrasyon yani heksasiyanoferrat(II) çözeltilerinin standart çinko çözeltisi ile titrasyonu da yapılabilir. En iyi sonuçlar azot amonyum sülfat çözeltisi varlığında yapılan potansiyometrik titrasyonlarda elde edilir.

Bu tayin işleminde en önemli iş birbiriyle uyum içinde sonuçlar elde edebilmek için olanak oranında aynı koşullar altında çalışmaktır. Titrasyon çok hızlı yapılmamalı ve titrasyon boyunca sürekli çalkalanmalıdır. Ortamda hidrojen sülfür ve sodyum tiyosülfat gibi indirgenlerin bulunması durumunda bunlar sistemin redoks gerilimini değiştirerek etkirler. Nitritlerin çok az miktarı bile girişim yapar. Ortamda nitrat ve yükseltgenler bulunmamalıdır.

İndikatörler: Difenilbenzidin indikatörlüğünde çinkonun doğrudan titrasyonunda indikatörün indirgenmiş biçiminin rengi olan açık yeşilse renk son noktasına ulaşılmadan ortaya çıkar. Eğer çözelti bir süre bekletilirse (bir kaç dakika) yükseltgenmiş biçiminin rengi (mor) yeniden ortaya çıkar ve keskin bir son noktası görülür (mor → sarı-yeşil). En iyi sonuçlar son noktasındaki çinko konsantrasyonu en az 0,4 mg/ml, asitlik 1,7 - 2,1 N (sülfat asidi) ve amonyum sülfat konsantrasyonu 1 - 2 g/100 ml olduğunda elde edilir. 100 ml çinko çözeltisi için difenilbenzidinin derişik sülfat asitindeki %1 lik çözeltisinden 2-4 damla katılıp meydan sarı-yeşile kalıcı bir renk değişimi ortaya çıkıncaya kadar standart heksasiyanoferrat(II) çözeltisi ile titre edilir. Sonuçlar 30-300 mg çinko için % 10,8 ± 0,2) oranında düşükür fakat bu hata heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin saf çinko veya bilinen konsantrasyonda çinko çözeltisine karşı ayarlanması yoluyla giderilebilir. Daha iyi sonuçlar 3,3'-dimetilnaftidin (renk değişimi mor-kırmızı → grimsi yeşil) ve çok daha üstün olan 3,3'-dimetilnaftidin disülfon asidi (renk değişimi: koyu kırmızı-mor → yeşil) kullanılarak elde edilir. Bu iki indikatör kullanılarak yapılan titrasyonlarda heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin yaklaşık % 20 fazlası katılıp iyice çalkalanır, indikatörün renk değişimi tamamlandıktan sonra standart çinko çözeltisi ile renk değişimine kadar geri titre edilir.

3,3'-dimetilnaftidin indikatör çözeltisi 0,2 g maddenin 100 ml buzlu asetik asitte ısıtılarak çözülmesi ile hazırlanır.

3,3'-dimetilnaftidin disülfon asidi indikatör çözeltisi 1,0 g asidin amonyak çözeltisinin hafif asitsinde çözülmesi, amonyak asitsinin kaynatılarak uzaklaştırılması ve sonradan su ile 100 ml ye seyreltilmesi yoluyla hazırlanır.

0,05 M potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin hazırlanması: 21,12 g analitikçe saf potasyum heksasiyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, ve 0,3 g analitikçe saf potasyum heksasiyanoferrat(III) önceden kaynatılmış suda çözülüp bir ölçü balonunda litreye tamamlanır. Potasyum heksasiyanoferrat(II) saf olması durumunda:

1 ml 0,05 M $K_4[Fe(CN)_6]$ = 0,000904 g Zn

Potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin ayarlanması ve çinko tayini: 1,6345 g analitikçe saf çinko veya 2,0345 g analitikçe saf kristalleşmiş çinko sülfat heptahidrat sudaki çözelterek bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Eğer bu tartımlar tam olarak alınamamış ise çözeltinin kesin molaritesi kullanılan madde miktarından hesaplanır. Çinko çözeltisinden alınan 25,0 ml örnek 250 – 350 ml lik bir erlene aktarılır; 50 ml 4 N sülfat asidi, 5,0 g amonyum sülfat ve 2 - 4 damla difenilbenzidin indikatörü veya daha iyisi 2 damla 3,3'-dimetilnaftidin disülfon asidi indikatörü katılır. Çözelti yavaşça ve şiddetle çalkalanarak ilk kalıcı renk değişimine kadar heksasiyanoferrat(II) çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon başka iki 25,0 ml çinko örneği ile tekrarlanır.* Çinko tayini de aynı biçimde yapılır. Tayin sırasında tam olarak eşdeğerlik noktasındaki koşullara uyulması gerekliliği

7.13. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Mohr ve Fajans yöntemleri

7.1. 0,3891 g örnekteki klorürün titrasyonu için 27,42 ml $AgNO_3$ çözeltisi (Cl eşdeğeri 3,847 mg/ml) harcandığına göre örnekteki klorür yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 27,11)

7.2. Bir $AgNO_3$ çözeltisinin klorür eşdeğerinin 2 mg/ml olması için kaç mg/ml $AgNO_3$ içermelidir?

(Cevap: 9,583 mg/ml $AgNO_3$)

7.3. Sodyum klorür eşdeğeri 5,972 mg/ml olan bir $AgNO_3$ çözeltisi ile 0,2158 g örneğin titrasyonunda 31,47 ml harcandığına göre örnekteki klorür yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 87,09 Cl)

7.4. 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisinin Cl, NaCl ve $KClO_3$ (klorüre indirgendikten sonra) eşdeğerlerini hesaplayınız.

(Cevap: 12,26 mg $KClO_3$/ml)

7.5. Mohr yöntemi son noktasında farkedilebilir bir birlikte çökme hatası olmaksızın 0,01 M K_2SO_4'a kadar tolerans ıdır. (a) 0,1 M KCl ile 0,03 M K_2SO_4; (b) 0,1 M KCl ile 1,0 M K_2SO_4 içeren çözeltilerin nasıl analizleneceğini açıklayınız.

7.6. 0,3538 g birincil standart sodyum klorürün titrasyonu için 48,37 ml $AgNO_3$ çözeltisi harcandığına göre $AgNO_3$ çözeltisinin molaritesini, NaCl ve Cl eşdeğerini hesaplayınız. Bu çözeltinin $BaCl_2$ eşdeğeri nedir?

(Cevap: 0,12516 M ; 1 ml $AgNO_3$ = 7,315 mg NaCl = 4,437 mg Cl)

7.7. 0,2046 g saf NaCl örneğini titre etmek için kaç ml 0,0987 M $AgNO_3$ çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 35,47 ml)

7.8. Analiz için 0,500 g örnek alındığında kullanılan $AgNO_3$ çözeltisinin bir ml sinin % 2 NaCl'ü göstermesi için molaritesi ne olmalıdır?

---

* 0,01 g çinkoya eşdeğer olan potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisinin hacmini hesaplayıp bunu çözelti hazırlanırken alınan analitikçe saf potasyum heksasiyanoferrat(II) miktarından bulunan değer ile karşılaştırınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.9. Bir NaCl - KCl karışımından alınan 1,00 g lık bir örnek 250 ml ye çözülüyor. Buradan alınan dört tane 50,00 şer ml lik örnek sırasıyla 38,33; 38,28; 38,21 ve 38,12 ml 0,1108 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki klor yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 75,1)

7.10. NaCl ve KCl içeren bir maddeden alınan 0,3000 g örneğin titrasyonu için 48,72 ml 0,0989 M $AgNO_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki klorür yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 56,9)

7.11. Belirli geometrik bir biçimi ve doldurmak için gerekli su miktarını ölçecek bir ölçüm aleti olmayan büyük bir deponun hacmının bulunması istenilliyor. Bunun için 500,0 g birincil standart NaCl depo içine katılıp karıştırılıyor ve ardından depo damıtık su ile doldurulıyor. İçindekilerin karışmasından sonra buradan alınan 50,0 ml örneğin titrasyonu için 5,13 ml 0,1500 M $AgNO_3$ çözeltisi harcandığına göre deponun hacmını bulunuz.

(Cevap: 911,08 litre)

7.12. Safsızlık olarak yalnız KCl içeren $KClO_3$ dan alınan 0,3000 g örnek çözülüyor ve klorat klorüre indirgeniyor. Ele geçen çözeltinin titrasyonu için 41,31 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi harcandığına göre, ilk örnekteki KCl yüzdesini hesaplayınız.

7.13. Bir çözelti 10^{-5} M NaCl, 10^{-5} M diklorofluoresein ve hâlâ da dekstrin içeriyor. Bu çözeltiye yavaşça 1 M $AgNO_3$ çözeltisi katıldığında ilk oluşan çökelti beyazdır. Ardından koyu kırmızıya döner ve sonunda aşırı $AgNO_3$ ile yeniden beyaz olur. Bu renk değişimlerini adsorplanma olayına göre açıklayınız.

7.14. Yalnız KCl ile $KClO_3$ içeren 0,3093 g lık bir örnek, kloratın klorüre indirgenmesinden sonra Fajans yöntemine göre titre ediliyor. Titrasyonda 35,26 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi harcandığına göre örneğin bileşimini hesaplayınız.

(Cevap: % 61,69 KCl)

7.15. 250 ml KCl çözeltisinden alınan 25,00 ml örnek 34,0 ml 0,1050 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edildiğine göre ilk örnekteki KCl miktarını bulunuz.

(Cevap: % 2,662 g KCl)

7.16. Bir NH_4Cl çözeltisinin titrasyonu için 30,00 ml $AgNO_3$ çözeltisi (klor eşdeğeri = 0,003512 g/ml) harcandığına göre örnekteki klor miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,1054 g)

7.17. 0,09605 M $AgNO_3$ çözeltisinin (a) Cl ve (b) NaCl eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: (a) 0,001907 g/ml; (b) 0,03276 g/ml)

Volhard yöntemi

7.18. 0,1967 g saf elektrolitik gümüş örneğinin titrasyonu için 21,37 ml KSCN çözeltisi harcandığına göre KSCN çözeltisinin gümüş eşdeğerini ve molaritesini bulunuz.

(Cevap: 9,205 mg/ml; 0,08533 M)

7.19. 0,1700 g $AgNO_3$ örneğini titre etmek için kaç ml 0,0989 M KSCN çözeltisi gereklidir?

7.20. Bir sulu çözeltisi yalnız HNO_3 ile $AgNO_3$ bulunmaktadır. Bu çözeltinin 25,00 ml sini titre etmek için 27,52 ml 0,1192 M NaOH çözeltisi ve başka bir 30,00 ml sini titre etmek için de 39,89 ml 0,1000 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Çözeltinin bileşimini bulunuz.

(Cevap: 0,1312 M HNO_3; 0,0798 M $AgNO_3$)

7.21. Bir Ag-Cu alaşımından alınan 1,053 örnek 38,26 ml 0,0903 M KSCN çözeltisi ile titre edildiğine göre alaşımdaki gümüş yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 35,39)

7.22. Bir gümüş alaşımından alınan 0,3000 g örnek nitrat asidinde çözülerek 23,80 ml 0,1000 M NH_4SCN çözeltisi ile titre ediliyor. Alaşımdaki gümüş yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 85,37)

7.23. Volhard yönteminde 0,3000 M KSCN çözeltisi kullanıldığında bu çözeltinin her bir ml sinin örnekteki gümüşün % 2 sini göstermesi için örnek olarak ne kadar gümüş alaşımı alınmalıdır?

7.24. 50,00 ml örnek çözeltisinde S g örnek bulunsun. Volhard yöntemine göre yapılan tayin işleminde V_a ml M_a molar $AgNO_3$ ve V_b ml M_b molar KSCN çözeltisi kullanıldığına göre, örnekteki klor yüzdesini hesaplamak için genel bir denklem türetiniz.

(Cevap: % Cl = 3,5453 $(V_aM_a - V_bM_b)/S$)

7.25. Bir NaCl - KCl karışımından alınan 0,2802 g örnek üzerine 47,25 ml 0,1005 M $AgNO_3$ katılıyor. Ortama nitrobenzen katılarak AgCl inaktif yapıldıktan sonra $AgNO_3$ aşırısının geri titrasyonu için 0,85 ml KSCN çözeltisi harcanıyor. 28,27 ml KSCN çözeltisi standart $AgNO_3$ çözeltisinin 25,98 ml sine eşdeğer olduğuna göre örnekteki klorür yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 59,09 Cl)

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.26. Bir NaCl-KCl karışımından alınan 1,2250 g örnek bir ölçü balonunda 250,2 ml ye çözülüyor. Buradan alınan 50,00 ml örnek üzerine 42,23 ml 0,0988 M $AgNO_3$ çözeltisi katıldıktan sonra AgCl çökeltisi süzülüp iyice yıkanıyor ve yıkama suları süzüntüye katılıyor. Süzüntünün geri titrasyonu için 2,06 ml 0,1002 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Örnekteki klorür yüzdesini hesaplayınız.

7.27. Bir NaCl-KCl karışımından alınan 0,4481 g örnek 100 ml lik bir ölçü balonunda 20 ml suda çözülüyor,75.00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor ve 100 ml ye tamamlanıyor. İyice çalkalanıyor ve çökme için beklendikten sonra üstteki saydam çözeltiden alınan 50,00 ml lik örnek 1,96 ml 0,1005 M KSCN çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki klor yüzdesini bulunuz.

(Cevap % 56,22)

7.28. $KClO_3$ ve inert maddeler içeren bir karışımdan alınan 0,7500 g örnek klorüre indirgeniyor. Volhard yöntemine göre yapılan tayinde 50,00 ml 0,1225 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor ve geri titrasyon için 9,60 ml 0,1060 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Örnekteki $KClO_3$ yüzdesini bulunuz.

7.29. 250 ml $BaCl_2$ çözeltisinden alınan 25,00 ml örnek üzerine 40,00 ml 0,1020 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıp 15,00 ml 0,0980 M NH_4SCN çözeltisi ile geri titre ediliyor. İlk çözeltideki $BaCl_2$ miktarını bulunuz.

(Cevap: 2,7177 g)

7.30. Hg^{2+} katyonu rodanür ile çok hafif diasiye olan $Hg(SCN)_2$ oluşturur ve gümüş tayinine benzer biçimde Volhard yöntemine göre tayin edilebilir. Sulu $Hg(NO_3)_2$ çözeltisinden alınan 50,00 ml örneğin titrasyonu için 48,90 ml standart KSCN çözeltisi harcandığına göre $Hg(NO_3)_2$ çözeltisinin molar konsantrasyonunu bulunuz. KSCN çözeltisinin 25,00 ml si 33,85 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisine eşdeğerdir.

7.31. As_2O_3 içeren 0,2500 g örnek alkalide çözülüyor, nötralleştiriliyor ve 50,00 ml 0,2000 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. Oluşan çökelti (Ag_3AsO_3) süzülüp yıkanıyor, birleştirilen süzüntü ve yıkama sularının Volhard yöntemine göre titrasyonu için 21,15 ml 0,1500 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Ag_3AsO_3 çökeltisi nitrat asidinde çözülüyor ve aynı KSCN çözeltisinin 43,55 ml si ile titre ediliyor. Örnekteki As_2O_3 yüzdesini, a) süzüntüdeki gümüş iyonu aşırısının titrasyonundan ve b) çökeltinin nitrat asidindeki çözeltisinin titrasyonundan elde edilen değerler yardımıyla hesaplayınız.

(Cevap: a) % 90,85; b) % 90,12)

7.32. Yalnız inert safsızlıklar içeren trisodyum fosfattan alınan 0,4000 g örnek çözülüp nötral çözeltide örnekteki fosfat Ag_3PO_4 biçiminde çöktürülüyor. Yıkanan çökelti nitrat asidinde çözülüyor ve 47,85 ml 0,1300 M KSCN çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki fosfat miktarını P_2O_5 ve Na_3PO_4 cinsinden hesaplayınız.

7.33. $ZnCl_2$ ile alkali klorürleri içeren bir karışımdan alınan 1,00 g lık örnek çözülüyor ve çinko ZnS biçiminde çöktürülüyor. Çökelti süzülüyor, yıkanıyor ve 50,00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile işleme sokuluyor. Oluşan Ag_2S süzülüyor ve süzüntüde kalan gümüş aşırısının titrasyonu için 5,76 ml 0,0500 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Örneğin çinko içeriğini % $ZnCl_2$ olarak hesaplayınız.

(Cevap: % 32,11 $ZnCl_2$)

7.34. Bizmut kantitatif olarak BiOCl biçiminde çöktürülerek birçok başka metallerden ayrılabilir.* Bu işlemden sonra BiOCl çökeltisi nitrat asidinde çözülüp 25,00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. Çöken AgCl nitrobenzen ile inaktif yapıldıktan sonra geri titrasyon için 2,00 ml 0,1006 M KSCN çözeltisi harcanıyor. Örnekteki bizmut miktarını Bi_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

7.35. Volhard yöntemiyle klor tayinindeki geri titrasyonda gümüş klorürü ortamdan alınmadan ve son noktası hatası olmaksızın işlemin yapılabilmesi için gerekli $[Fe^{3+}]$ değeri yaklaşık olarak ne olmalıdır? Farkedilebilir bir son noktası renklenmesi için $[Fe(SCN)^{2+}] = 6,4.10^{-6}$ M olduğu varsayılacaktır. Gerekli dengeler ve sabitleri aşağıda verilmiştir.**

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows Fe(SCN)^{2+} \; ; \; K = 1,07.10^3$$

AgCl (25°C) : $K_s^o = 1,78.10^{-10}$, $pK_s^o = 9,75$

AgSCN (25 °C) : $K_s^o = 1,07.10^{-12}$; $pK_s^o = 11,97$

Yol gösterme: Eşdeğer noktada,

$$\begin{pmatrix}\text{Çözeltideki}\\ \text{toplam } Ag^+\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Çözeltideki}\\ \text{toplam } Cl^-\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Çözeltideki}\\ \text{toplam } SCN^-\end{pmatrix}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] + [SCN^-] + [Fe(SCN)^{2+}]$$

olduğuna dikkat ediniz.

(Cevap: 0,095 M)

7.36. Deneysel bir çalışmanın sonucu olarak Swift, $[Fe^{3+}]$ için 0,20 M tavsiye etmektedir. Önceki problemdeki denge sabiti değerlerini doğru varsayarak $[Fe^{3+}]$ için Swift'in verdiği 0,20 M değeri kullanıldığında son noktası hatası ne olur?

---

* Swift, E.H., *A Season of Chemical Analysis for the Common Elements*, Freeman, San Francisco, 1939 (Yeniden basılış 1955).

** Bu yöntemin uygulanabilirliği Swift ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır: Swift, E.H., Arcand, G.M., Lutwack, R. ve Meier, D.J., *Analytical Chemistry*, **22**, 306 (1950).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.37. 1,72 g örnekteki fluorür kantitatif olarak $PbClF$ biçimine dönüştürülüp aynı çözülüyor ve klorür için dolaylı yoldan Volhard yöntemi ile titre ediliyor. 42,40 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi katıldıktan sonra geri titrasyon için 0,60 ml 0,1017 M KSCN çözeltisi harcandığına göre örnekteki fluor yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 4,61)

7.38. İyodoform ve başka inert maddeler içeren bir örneğe 50,00 ml 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi katılıyor. Çökmenin tamamlanmasından sonra $AgNO_3$ artımının titrasyonu için 13,30 ml 0,1382 M KSCN çözeltisi harcandığına göre örnekteki iyodoform miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,41135 g)

Karışımların titrasyonu

7.39. (Şekil-43) deki pAg, pCl ve pI değerlerini sırasıyla 49,50; 49,95; 50,05; 50,50; 95,00; 99,95; 100,00; 100,05 ve 105,00 ml $AgNO_3$ çözeltisi katıldığı durumlar için hesaplayınız.

7.40. (Şekil-43) deki kapsam içinde pAg + pI = 16 olduğunu göz önüne alarak (bu bağıntıyı çözünürlük çarpımı ifadesinden türetiniz) pAg + pCl = 10 ve pI − pCl = 6 üzerindeki bölgeleri bulunuz ve açıklayınız.

7.41. Bir organik asidin gümüş tuzunun (AgA) çözünürlük çarpımı $1,0.10^{-6}$ dır ve 0,1 M NaA çözeltisinin 0,1 M $AgNO_3$ çözeltisi ile doğrudan titrasyonunda son noktası oldukça zayıftır. 25,00 ml 0,1 M NaA çözeltisinin titrasyonunda çözünürlük kayıpları nedeniyle ortaya çıkan bağıl hatanın % 0,1 den az olmasını sağlayacak dolaylı bir argentimetrik yöntem tanımlayınız. Hesaplamaları ve işlemin olası hatasını belirtiniz.

Çeşitli çöktürme titrasyonları

7.42. Çinkonun potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisi ile tayininde dilenilaminin etkisini açıklayınız.

7.43. Bir çinko filizinden alınan 0,900 g örnek çözülüyor ve girişim yapan elementler ayrıldıktan sonra 34,58 ml standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örneğin çinko içeriğini % $ZnCO_3$ olarak hesaplayınız. Standart çözelti 4,752 g $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ nun 500 ml ye çözülmesi ile hazırlanmıştır.

(Cevap: % 16,26 $ZnCO_3$)

7.44. Çinko(II)'nin dış indikatör kullanılarak $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer noktadan % 2 önce spot test için 0,3 ml çözelti çekildiğinde sonuç bu çekilen miktara göre düzeltilmezse bağıl hata ne kadardır? Titrasyon hacminin yaklaşık 100 ml olduğu varsayılacaktır.

(Cevap: % 0,006)

7.45. 0,1 M çözeltide standart 0,1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi ile titrasyon yoluyla sülfat tayini yapılmak istendiğinde bir dış indikatör olarak neden dolayı K_2CrO_4'ın kullanılamayacağını açıklayınız.

7.46. 0,1 N $CaCl_2$ çözeltisi 0,1 N Na_2SO_4 çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyon eğrisinde kırılmanın başladığı nokta, eşdeğer nokta ve kırılmanın bittiği nokta için pCa değerlerini hesaplayınız. $CaSO_4$ için $K_s = 6.10^{-5}$ alınacaktır.

(Cevap: pCa = 2,11; her üç değer 0,01 farkla uyum içindedir)

7.47. a) 50,00 ml 0,1000 M $BaCl_2$ ve $1,0.10^{-4}$ M HCl içeren bir çözeltinin standart 0,1000 M K_2CrO_4 çözeltisi ile titrasyonda pH değişiminin nasıl olduğunu kalitatif olarak düşününüz.*

b) Sadece $BaCrO_4$'ın çözünürlük çarpımı dengesini göz önüne alarak ve $HCrO_4^-$ in asit olarak iyonlaşmasını önemli denge varsayarak, 49,00; 49,50; 50,00; 50,50 ve 51,00 ml K_2CrO_4 katılması durumunda ortamın pH'ını hesaplayınız.

(Cevap: 50,00 ml için pH = 5,22)

c) (b) deki noktaların herhangi biri için $Cr_2O_7^{2-}$ oluşumunun ihmal edilebilir olduğunu gösteriniz.

d) (b) deki cevapların ışığında bilinmeyen bir $BaCl_2$ örneğinin titrasyonunda eşdeğer noktanın saptanması için bir yöntem seçiniz.

e) Bu titrasyon yönteminin kötü yanlarını tartışınız.

f) Bu titrasyon yöntemi $SrCl_2$'ın titrasyonuna uygulanabilir mi?

7.48. Bir $BaCl_2$ çözeltisinin 0,1 M Na_2CO_3 çözeltisi ile titrasyonunda pH değişimini açıklayınız. Eşdeğer noktayı belirlemek için bir asit-baz indikatörü seçiniz. Bu yöntemin sınırlamalarını tartışınız.**

---

* Kolthoff, I.M. ve Stenger, V.A., *Volumetric Analysis* 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 57, 3 cilt. Cilt 3, s.63 - 66.

** Willard, H.H., Furman, N.H. ve Bricker, C.E., *Elements of Quantitative Analysis*, 4th ed. Van Nostrand, New York, 1956.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

IV

REDOKS TİTRASYONLARI

BÖLÜM – 8 : REDOKS TİTRASYONLARI
BÖLÜM – 9 : PERMANGANİMETRİ
BÖLÜM – 10 : REDOKS İNDİKATÖRLERİ
BÖLÜM – 11 : KROMATOMETRİ
BÖLÜM – 12 : SERİMETRİ
BÖLÜM – 13 : İNDİRGEME YÖNTEMLERİ
BÖLÜM – 14 : İYODOMETRİ
BÖLÜM – 15 : İYODAT VE PERİYODAT TİTRASYONLARI
BÖLÜM – 16 : BROMATOMETRİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 8

REDOKS TİTRASYONLARI

8.1. VOLUMETRİK AMAÇLA KULLANILAN REDOKS REAKSİYONLARI

Çok sayıda elementin kolaylıkla yükseltgenebilmesi veya indirgenebilmesi nedeniyle redoks reaksiyonları üzerine dayalı reaksiyon türlerine oranla çok daha fazla sayıda titrasyon yöntemi temellenir. Redoks titrasyonlarında az sayıda standart çözelti kullanılmasına karşın bunların her biri ile çok sayıda madde tayin edilebilir. Bunun en güzel örneği standart $KMnO_4$ çözeltisi ile doğrudan veya dolaylı yolla tayin edilebilen maddelerin çokluğu ve çeşitliliğidir.

İyi bir redoks reaksiyonu bir titrasyon reaksiyonunda bulunması gereken genel özellikleri taşımalıdır. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri olası reaksiyonun tek bir kimyasal denkleme uyan stokiyometrik bir reaksiyon olması özelliği söz konusu maddelerin birden fazla yükseltgenme basamağına gitmeleri veya yan reaksiyonların ortaya çıkması nedeniyle redoks titrasyonları durumunda güçlükle sağlanabilir. Örneğin, belirli bir yükseltgen için birden fazla indirgenmiş durum söz konusu ise bu madde bir standart yükseltgen olarak kullanılamaz. Bununla birlikte, reaksiyon koşulları ayarlanarak bu yükseltgenin belirli ve tek bir indirgenmiş duruma geçmesi sağlanabilir. Örneğin, $KMnO_4$ orta derecede asitli ortamlarda kısmen Mn(II) ve kısmen de MnO_2 vererek indirgendiğinden iyi bir standart yükseltgen değildir. Buna karşın, oldukça asitli çözeltilerde yalnız Mn(II) ve nötrale yakın çözeltilerde de yalnız MnO_2 vererek indirgendiğinden bu koşullar altında iyi bir standart yükseltgendir.

Redoks titrasyonlarında başka bir hata kaynağı da yükseltgen veya indirgenin yan reaksiyonlar vermeyidir. Bir standart yükseltgen veya indirgen sadece tayin edilmek istenen madde ile reaksiyon verme yanında çözeltide bulunan başka yükseltgenebilen veya indirgenebilen maddelerle de reaksiyona girer. Bazı kuvvetli indirgen veya yükseltgenler suyun kendisi ile de reaksiyona girerler. Bazı indirgenler hava oksijeni ile reaksiyona girerler. Örneğin, çoğu durumlarda klorür içeren çözeltilerde bulunan Fe(II)'nin bir standart yükseltgen ile titre edilerek tayini

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ile karşılaşılır. Eğer yükseltgen çok kuvvetli ise sadece Fe(II)'yi yükseltgemekle kalmaz aynı zamanda klorür de yükseltgenir.

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \quad ; \quad E^\circ = 1{,}36\ V \qquad (8.1)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad ; \quad E^\circ = 0{,}77\ V \qquad (8.2)$$

Bununla birlikte, uygun bir standart yükseltgen seçilerek klorürün yan reaksiyonu olmaksızın Fe(II) tayini yapılabilir.

8.2. STANDART ÇÖZELTİLER VE BİRİNCİL STANDARTLAR

Standart titrasyon çözeltisi olarak kullanılan başlıca yükseltgenler $KMnO_4$, Ce(IV) tuzları, iyod ve $K_2Cr_2O_7$ dir. Bunlar ve başkaları ilerki bölümlerde ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Standart indirgeme çözeltilerinin $Na_2S_2O_3$ ve $FeSO_4$ dışındakilerinin büyük çoğunluğu standart yükseltgeme çözeltilerine oranla daha kararsız ve kullanışsızlardır. Bu nedenle yukarıda belirtilenlerin dışındaki standart indirgeme-çözeltileri üzerine temellenen tayinlerin sayısı çok sınırlıdır.

Birincil standart olarak kullanılan çok sayıda madde vardır. Kurutma dışında çok küçük işlemlerle birincil standart olarak kullanılabilecek saflıkta elde edilebilen bazı maddeler aşağıda verilmiştir. Bu maddelerin hazırlanması ve kullanılmasıyla ilgili ayrıntılı bilgiler ilerki bölümlerde yeri geldikçe verilmiştir. Başka maddeler konusunda çeşitli kaynaklara başvurulabilir.*

Birincil standart indirgenler

Arsenik(III) oksit (As_2O_3; eşdeğer ağırlığı = 49,46) iyot, $KMnO_4$ ve Ce(IV) çözeltilerinin ayarlanmasında kullanılır. Elde edilmesi sırasında süblimleştirildiğinden son derece saftır. Bazik çözeltiler (NaOH ve Na_2CO_3) dışındaki çözeltilerde yavaş çözünür. Asitlendirilmiş çözeltisi havada oldukça kararlıdır ve bir standart çözelti olarak kullanılabilir.

Sodyum oksalat ($Na_2C_2O_4$; eşdeğer ağırlığı = 67,00) $KMnO_4$ ve Ce(IV) çözeltilerinin ayarlanmasında kullanılır. Çok kararlıdır ve kolaylıkla hazırlanabilir. *Oksalik asit dihidrat* ($H_2C_2O_4.2H_2O$) da bir birincil standart olarak kullanılabilirse de içerdiği kristal suyu nedeniyle $Na_2C_2O_4$'a oranla daha az güvenilebilir bir maddedir. Oksalat çözeltileri saklamaya karşı çok kararlı değildirler ve $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$'e oranla daha az kararlıdır.

Demir tel (Fe ; eşdeğer ağırlığı = 55,85) birçok yükseltgen çözeltinin ayarlanmasında kullanılır. Çok saf demir elektrolitik olarak hazırlanır ve hidrojen akımında kızdırılarak oksitler indirgenir ve karbon ile fosfordan kaynaklanan safsızlıkların oranı azaltılır. Demir asitte çözülür, Fe(II)'ye indirgenir ve ardından ayarlanacak yükseltgen çözelti ile titre edilir.

Analitik saflıkta birçok kimyasal madde hata sınırı binde bir kaç dolayında olmak koşuluyla birincil standart indirgen olarak kullanılabilir. Bu tür maddeler arasında $Na_2S_2O_3$, $K_4Fe(CN)_6$, $FeSO_4.7H_2O$, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ (Mohr tuzu) ve KI sayılabilir.

Birincil standart yükseltgenler

Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$; eşdeğer ağırlığı = 49,03) çok sayıda indirgen çözeltinin doğrudan titrasyonla ve çok sayıda yükseltgen çözeltinin de dolaylı titrasyonla ayarlanması için yetkin bir maddedir. 150 °C de kurutulabilecek kadar kararlıdır ve kararlı standart çözeltiler hazırlanabilir.

İyot (I_2 ; eşdeğer ağırlığı = 126,90) eldesi sırasında süblimleştirildiğinden analitik saflıktaki madde iyi bir birincil standarttır. Uçuculuğu ve aşındırıcılığı nedeniyle kapalı kaplarda tartılmalıdır. İyotun kullanılma alanlarının başlıcaları standart iyot çözeltilerinin hazırlanması ve $Na_2S_2O_3$ çözeltilerinin ayarlanmasıdır. İyot suda yeterli oranda çözünmemekle birlikte KI çözeltilerinde kolaylıkla çözünür.

Potasyum iyodat (KIO_3 ; eşdeğer ağırlığı = 35,67) uygun bir birincil standarttır. Asidimetrik birincil standart olarak da kullanılır. Tek kötü yanı eşdeğer ağırlığının küçük olmasıdır.

Birincil standart yükseltgen olarak kullanılan öteki maddeler arasında $KBrO_3$, elektrolitik Cu ve $K_3Fe(CN)_6$ sayılabilir.

8.3. REDOKS TİTRASYONLARININ SINIFLANDIRILMASI

Redoks üzerine temellenen titrasyon yöntemleri aşağıdaki biçimde sınıflandırılabilir.

I. Yükseltgemeye dayanan yöntemler (Oksidimetri)

1. Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile yapılan titrasyonlar (Permanganimetri)
2. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile yapılan titrasyonlar (Kromatometri)
3. Potasyum bromat ($KBrO_3$) ile yapılan titrasyonlar (Bromatometri)
4. Seryum(IV) tuzları ile yapılan titrasyonlar (Serimetri)
5. Standart iyod (I_2) çözeltisi ile yapılan titrasyonlar (İyodimetri) ve bir reaksiyon sonucu açığa çıkan iyodun titrasyonu (İyodometri)
6. Potasyum iyodat (KIO_3) ile yapılan yükseltgemeler
7. Sodyum hipoklorit (NaClO) ile yapılan yükseltgemeler
8. Khromin - T ile yapılan yükseltgemeler
9. Mangan(III) tuzları ile yapılan yükseltgemeler.

* Kolthoff, I.M. ve Sargent, V.A., *Volumetric Analysis*, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 537 sh.
U.S. National Bureau of Standards, *Standard Samples and Reference Standards Issued by the National Bureau of Standards*. Supplement to Circular 552. Washington, D.C., 1954.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II. İndirgemeye dayanan yöntemler (Redüktimetri)

1. Titan(III) klorür ($TiCl_3$) ile yapılan titrasyonlar (Titanometri)
2. Krom(II) tuzları ile yapılan indirgemeler (Kromometri)
3. Civa(I) nitrat [$Hg_2(NO_3)_2$] ile yapılan indirgemeler (Merkürometri)
4. Çinko amalgamı ile yapılan indirgemeler

Yukarıda başlıcaları sıralanmış olan redoks titrasyonlarının doğrudan ve dolaylı yöntemler biçiminde çok sayıda uygulama alanı vardır.

Çok sayıda redoks yöntemi olmakla birlikte, bunların manganatometrik, iyodometrik ve serimetrik yöntemler kadar uygulama alanları yoktur. Bununla birlikte, bu yöntemlerin bazıları özel tayinler için yararlıdır ve yaygın olarak kullanılır. Titrasyonlar, Mo(III), Mo(V), $K_4Fe(CN)_6$, askorbik asit, hidrokinon, V(V), V(II), Sn(II), Hg(I), Cu(II), Mn(III), bromin, ICl, IBr, $NaClO_2$, NaOCl, $Ca(OCl)_2$, NaOBr, $K_3Fe(CN)_6$ ve Fe(III) gibi çok sayıda değişik standart çözeltiler ile yapılabilir, fakat bunların çok kullanılan ve yukarıda belirtilenlere özel bir üstünlükleri yoktur.

8.4. REDOKS TİTRASYONLARININ YÜRÜYÜŞÜ

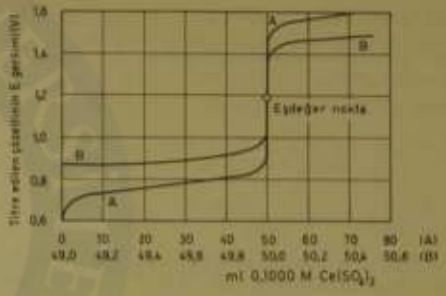
Redoks titrasyonlarının yürüyüşünü incelemenin en iyi yolu özel bir örneğin göz önüne alınmasıdır. Bunun için $FeSO_4$ çözeltisinin $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım. Seryum(IV) sülfatın kuvvetli bir yükseltgen olması nedeniyle reaksiyon tamdır. Titrasyon başlangıcında ortamdaki demirin tümü Fe(II) biçiminde bulunduğundan $FeSO_4$ çözeltisinin indirgeme kuvveti büyüktür. Titre edilen çözeltinin E gerilimi,

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \tag{8.3}$$

$$E = E^{\circ}_{Fe} + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \tag{8.4}$$

dir. Titrasyonun başlangıcında $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ oranı çok küçük olduğundan E gerilimi çok küçüktür.* Standart $Ce(SO_4)_2$ katıldığı zaman ortamdaki Fe(II) nin bir bölümü Fe(III)'e yükseltgenceğinden $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ oranı büyür ve bunun sonucu olarak E gerilimi artar. Böylece, titre edilen çözeltinin E geriliminin katılan standart $Ce(SO_4)_2$ çözeltisinin hacmine karşı değişiminin grafiği bu redoks titrasyonunun titrasyon eğrisini verir. Bu titrasyonun titrasyon eğrisi (Şekil - 44) de verilmiştir. Deneysel olarak bir potansiyometrik titrasyon sırasında doğrudan E gerilimi ölçüldüğünden

* Titrasyonun başlangıcında $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ oranının sıfır olduğu ve bunun sonucu olarak da E geriliminin sonsuz küçük olduğu düşünülebilir. Pratikte böyle düşük gerilimlerin hiçbir zaman karşılaşılmaz. Ortamda yükseltgenmiş türün hiç bulunmadığını düşünecek bile, sudan gelen H^+ ile $2Fe^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + H_2$ reaksiyonu sonucu eser miktarda Fe(III) oluşur ve bu da sonlu bir E değerinin oluşmasına neden olur. Benzer biçimde, bir yükseltgenle ile sonsuz büyük bir E değerine sahip olarak düşünülebilir ile eserin yükseltgenmesi sonucunda eser miktarda indirgenmiş biçim oluşur ve bu da sonlu bir E değerine neden olur.



Şekil 44 : Demir(II)'nin seryum(IV) ile titrasyonu. Koşullar: 50,00 ml 0,1000 M $FeSO_4$ çözeltisi 0,1000 M $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile titre ediliyor. Aktiflik ve kompleksleşme etkileri göz önüne alınmıyor ve hacimların toplanması olduğu varsayılıyor. $E^{\circ}_{Ce} = 0{,}771$ V ve $E^{\circ}_{Fe} = 1{,}61$ V (Blaedel ve Meloche, s.442).

titrasyon eğrisi çizilirken pFe^{2+} veya pFe^{3+} yerine E geriliminin katılan standart çözelti hacmine karşı değişimi alınır. Şekilde verilen eğriler üzerindeki noktaların hesaplanışı aşağıdaki örneklerde gösterilmiştir. (Şekil - 44) deki eğrilerin incelenmesinden eşdeğer nokta bölgesinde $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ oranı ve E gerilimlerinin hiçdenbire değiştiği görülür. Eşdeğer noktadan sonra çözeltide Ce(IV) ayırıcı vardır ve çözeltinin yükseltgeme kuvveti ile E gerilimi yükselir.

Titrasyon sırasında katılan Ce(IV) ortamdaki Fe(II) ile reaksiyona girerek Fe(III) ve Ce(III) oluşturur. Denge durumunda, E gerilimi Nernst denklemi kullanılarak yukarıdaki gibi Fe(III) - Fe(II) oranından veya Ce(IV)- Ce(III) oranından hesaplanabilir.

$$E = E^{\circ}_{Ce} + 0{,}0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \tag{8.5}$$

Titrasyonun herhangi bir noktası için titre edilen çözeltinin E gerilimi her iki formül kullanılarak hesaplanabilir. Bununla birlikte, eşdeğer nokta öncesinde Fe(III) - Fe(II) oranının ve eşdeğer noktadan sonra da Ce(IV) - Ce(III) oranının kullanılması hesaplamaları basitleştirmesi açısından daha uygundur.

ÖRNEK: (Şekil-44) de verilen titrasyonun eşdeğer noktasındaki E gerilimini ve çözeltinin bileşimini hesaplayınız.

Çözüm: Yarım reaksiyonların standart gerilimleri arasındaki farkın büyük olması nedeniyle Fe(II) ile Ce(IV) arasındaki reaksiyon çok büyük oranda tamamlanır. Reaksiyonun denge sabitini hesaplayabiliriz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^\circ = 1{,}61 \text{ V}$$
$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^\circ = 0{,}771 \text{ V}$$
$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Denge durumunda $E_{Ce} = E_{Fe}$ olduğu göz önüne alınarak,

$$0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1{,}61 + 0{,}0591 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$\frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = \text{antilog} \frac{1{,}61 - 0{,}771}{0{,}0591} = 1{,}6.10^{14}$$

Bulunan bu denge sabiti yardımıyla eşdeğer nokta için çözeltinin bileşimi hesaplanabilir. Toplam demir konsantrasyonu ($[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}]$) = 0,1000 · 50,00/100,00 = 0,0500 M bulunur. Benzer biçimde, eşdeğer noktadaki toplam Ce konsantrasyonu da 0,0500 M olarak bulunur. Eşdeğer nokta için denge durumunda $[Fe^{3+}]$ = X M olarak alınırsa $[Fe^{2+}]$ = (0,0500 − X) M olur. Fe^{2+} ile Ce^{4+}'nın mole mol reaksiyona girmeleri nedeniyle $[Ce^{4+}]$ = X M ve $[Ce^{3+}]$ = (0,0500 − X) M olur. Bulunan bu değerleri denge sabiti ifadesinde yerine koyarsak,

$$\frac{(0{,}0500 - X)(0{,}0500 - X)}{(X)(X)} = 1{,}6.10^{14}$$

olur ve X<< 0,0500 M olduğu göz önüne alınarak 0,0500 yanında X ihmal edilerek,

$$X = [Fe^{3+}] = [Ce^{4+}] = 4{,}0.10^{-8} \text{ M}$$

bulunur. Eşdeğer nokta gerilimi de,

$$E = E^\circ_+ + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{0{,}0500}{4{,}0.10^{-8}} = 1{,}19 \text{ V}$$

olarak bulunur. Çözeltinin E gerilimi Ce konsantrasyonları kullanılarak da hesaplanabilir ve genc 1,19 V olarak bulunur.

Burada, eşdeğer noktanın E gerilimının iki E° gerilimının ortasında bulunduğu görülmektedir. Bu durum sadece yükseltgen ve indirgenin eşit mol oranlarında reaksiyona girmesi ve başlangıç çözeltisinde Fe^{2+} veya Ce^{3+} bulunmaması koşulunda genellikle doğrudur. Bu koşulların olmaması durumunda eşdeğer noktanın E gerilimi iki E° gerilimının ortalamasına eşit değildir. Çeşitli durumlar için eşdeğer nokta gerilimının hesaplanması ilerdeki bölümlerde ayrıntılı olarak incelenecektir.

ÖRNEK: Şekil-44 de verilen titrasyonda 40,00 ml standart $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi katılmasından sonra çözeltinin E gerilimini ve bileşimini bulunuz.

Çözüm: Bir ilk yaklaşım olarak yarım reaksiyonların standart gerilimleri arasındaki farkın büyük olması nedeniyle Fe(II) ile Ce(IV) arasındaki reaksiyonun pratikçe tamamlandığını varsayalım. Buna göre, 40,00 · 0,1000 = 4,000 meq Ce(IV)

reaksiyona girerek aynı meq sayısında Ce(III) ve Fe(III) oluşturur. Titre edilen çözeltideki toplam Fe miktarı 5,000 meq olduğundan 40,00 ml standart Ce(IV) çözeltisi katılmasından sonra çözeltide 5,000 − 4,000 = 1,000 meq Fe(II) kalır. Toplam hacmin 50,00 + 40,00 = 90,00 ml olduğu göz önüne alınarak,

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] = 4{,}000/90{,}00 = 0{,}04444 \text{ M}$$

ve $[Fe^{2+}] = 1{,}000/90{,}00 = 0{,}01111$ M

bulunur. Bulunan bu değerler yerine konularak E gerilimi,

$$E = E^\circ_+ + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{0{,}04444}{0{,}01111} = 0{,}807 \text{ V}$$

olarak bulunur. Ortamdaki Ce^{4+} konsantrasyonu çok küçük olduğundan önceki örnekte hesaplanan denge sabiti yardımıyla bulunabilir.

$$\frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = \frac{(0{,}04444)^2}{(0{,}01111)[Ce^{4+}]} = 1{,}6.10^{14}$$

$$[Ce^{4+}] = 1{,}1.10^{-15} \text{ M}$$

Burada Ce(IV) için bulunan konsantrasyon değerinin küçüklüğü reaksiyonun tamlığını ve çözeltinin sadece Fe(II), Fe(III) ve Ce(III) içerdiği konusunda çözümün başında yapılan yaklaşımın doğruluğunu gösterir.

Benzer biçimde Ce(III) ve Ce(IV) konsantrasyonları kullanılarak da E gerilimi 0,807 V olarak bulunur. Fakat E gerilimının bu yöntemde hesaplanabilmesi için önce denge sabiti ifadesinden $[Ce^{4+}]$ değerinin hesaplanması gerekir ki bu da hesaplama işlemlerini gereksiz yere uzatır. Benzer nedenlerle, eşdeğer noktadan sonraki E değerlerinin Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları yerine Ce(III) ve Ce(IV) konsantrasyonları kullanılarak hesaplanması daha kolaydır.

Başka bir örnek olarak asitli ortamda Fe(II) tuzlarının permanganat çözeltisi ile titrasyonunu inceleyelim ve titrasyon eğrisini hesaplayarak çizelim. Bu reaksiyonun denklemi,

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad (8.6)$$

dur. Reaksiyonun tersinir olması nedeniyle, ortamda başlangıçtaki iyonlar ile birlikte reaksiyon sonucu oluşan iyonlar da bulunur. Başka bir deyişle, titrasyonun her basamağı için çözeltide daima iki redoks sistemi vardır. Bunlar Fe^{3+}/Fe^{2+} ve MnO_4^-/Mn^{2+} sistemleridir ve çözeltinin E gerilimi,

$$E = 0{,}771 + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (8.7)$$

ve $E = 1{,}510 + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ (8.8)

formülleri ile hesaplanır. Her iki formül de aynı sonucu vermekle birlikte daha uygun olanı kullanılmalıdır. Titrasyonun demir(II)'nin hiçbirinin dönüşmediği herhangi bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

noktası için demir(III)'e dönüşen demir(II) miktarı çok kolaylıkla hesaplanabilir. Buna karşılık titrasyonun bu bölgesi için reaksiyonun tersinirliği verilerinizle dönüşmeden kalmış MnO_4^- iyonu konsantrasyonunun hesaplanması oldukça güçtür. Böylece, ortamdaki demir(II) bitmeyiyle yükseltgenmeden yani eşdeğer noktadan önceki bölge için çözeltinin E gerilimini hesaplamasında(8.7) formülünün kullanılması daha uygundur. Buna karşılık, ortamda MnO_4^- iyonunun bulunduğu durumda yani eşdeğer noktadan sonra çözeltideki MnO_4^- ve Mn^{2+} iyonlarının konsantrasyonlarının hesaplanması dengedeki Fe^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun hesaplanmasından çok daha kolay olduğundan çözeltinin E gerilimnin hesaplanması için(8.8) formülünün kullanılması çok daha uygundur.

100 ml $FeSO_4$ çözeltisinin aynı normalitedeki $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım ve çeşitli noktalar için E gerilimlerini hesaplayalım.

1. 50 ml $KMnO_4$ çözeltisi katılması durumunda başlangıç çözeltisindeki demir(II) iyonlarının % 50'si demir(III) iyonlarına dönüşmüştür. Buna göre,

$$E = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{50}{50} = 0{,}771\ V \tag{8.9}$$

olarak bulunur. Nernst denklemi $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ konsantrasyon oranını içerdiğinden bunun yerine çözeltinin türe olmuş ve olmamış bölümlerinin hacimlerinin oranı alınabilir. Buradaki örnekte başlangıç çözeltisi 100 ml dir ve bunun yarısı türe edildiğinden konsantrasyon oranları yerine 50/50 alınabilir.

2. Titrasyon eğrisinde önel önemi olan noktalar eşdeğer noktadan 0,1 ml önceki ve 0,1 ml sonrasına rastlayan noktalardır. Bu iki nokta arasındaki gerilim değişiminin büyüklüğü eşdeğer nokta bölgesindeki gerilim değişimini ve dolayısıyla titrasyon eğrisinin biçimini belirler. 99,9 ml $KMnO_4$ çözeltisi katılması durumunda türe edilen çözeltideki demir(II) nin 99,9 ml si yükseltgenmiş ve 0,1 ml si yükseltgenmeden kalmıştır. Böylece, bu nokta için çözeltinin gerilimi,

$$E = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{99{,}9}{0{,}1} = 0{,}948\ V \tag{8.10}$$

olarak bulunur. 100,1 ml $KMnO_4$ çözeltisi katılması durumunda çözeltinin 100 ml si ortamdaki demirin yükseltgenmesine harcanmıştır ve kendisi de uzaygan(II)'ye indirgenmiştir. Buna göre çözeltide MnO_4^- biçiminde kalan aşırı miktar 0,1 ml dir ve bu nokta için $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}] = 0{,}1/100$ dür. Çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonunun 1 M olduğunu varsayarak (8.8) formülünden,

$$E = 1{,}510 + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{(0{,}1:1)^8}{100} = 1{,}475\ V \tag{8.11}$$

olarak bulunur.

3. Son olarak eşdeğer noktadaki E gerilimini hesaplayalım. Eşdeğer noktada dengeye gelindiğinde reaksiyon denkleminine göre çözeltide kalan her bir MnO_4^- iyonuna karşılık 5 tane Fe^{2+} iyonu ve her bir Mn^{2+} iyonuna karşılık 5 tane Fe^{3+} iyonu bulunmalıdır. Buna göre molar konsantrasyonları yazarak olursak,

$$[Fe^{3+}] = 5[MnO_4^-] \quad \text{ve} \quad [Fe^{2+}] = 5[Mn^{2+}] \tag{8.12}$$

olur. Eşdeğer nokta için $[H^+] = 1{,}0$ M alınarak (8.7) ve (8.8) denklemleri uygulanıp logaritmik terimlerin kattan durum eşitlenmesi için ikinci denklemin her iki yanı 5 ile çarpılıp bunlar taraf tarafa toplanırsa,

$$E = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \tag{8.13}$$

$$5E = 5{,}1{,}510 + 0{,}0591 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \tag{8.14}$$

$$6E = 0{,}771 + 5{,}1{,}510 + 0{,}0591 \log \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \tag{8.15}$$

eşitliği elde edilir. Yukarıdaki açıklamalara göre,

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{ve} \quad \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1 \tag{8.16}$$

alınarak $\log 1 = 0$ olduğundan,

$$6E = 0{,}771 + 5{,}1{,}510 \tag{8.17}$$

$$\text{ve} \quad E = (0{,}771 + 5{,}1{,}510)/6 = 1{,}382\ V \tag{8.18}$$

bulunur. Bu titrasyon için benzer biçimde hesaplanarak bulunan çeşitli değerler (Çizelge - 21) de toplu olarak gösterilmiş ve titrasyon eğrisi (Şekil - 43) de verilmiştir.

(Çizelge-21) deki değerler yardımıyla çizilen titrasyon eğrisi (Şekil-43)'de verilmiştir. Böyle bir oksidimetrik titrasyon eğrisi genel biçim olarak asit-baz titrasyon eğrilerine benzer. Eşdeğer nokta bölgesinde hızlı bir gerilim değişimi vardır ve bunun dışındaki bölgelerde eğri hemen hemen yataydır. Eğrinin bu durumu titrasyon sırasında eşdeğer bölge dışında gerilim değişiminin yavaş olduğunu gösterir. Titrasyon eğrisindeki bu keskin dönüm önel bir indikatör yardımıyla eşdeğer noktanın duyarlı bir biçimde saptanabilmesini sağlar. Burada dikkat edilmesi gereken bir durum da eşdeğer noktanın asit-baz titrasyon eğrilerindeki gibi eğrinin dik bölümünün orta noktasına rastlamaması veya başka bir deyimle titrasyon eğrisinin eşdeğer noktaya göre simetrik olmamasıdır.

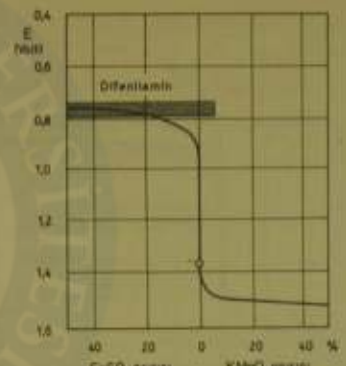
Eşdeğer nokta bölgesindeki gerilim değişiminin büyüklüğü iki redoks sisteminin standart gerilimleri arasındaki farka bağlıdır ve farkın büyüklüğü ile orantılı olarak artar. Ayrıca, Nernst denkleminin yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin konsantrasyonlarının oranını içermesi ve bu oranın da seyreltme ile değişmemesi nedeniyle redoks titrasyonlarının eğrileri genellikle çözeltinin seyreltikliğine bağımlı değildirler. Bu durum, redoks titrasyonlarının asit-baz titrasyonlarına oranla çok daha seyreltik çözeltileri kullanılarak yapılabilmesinin nedenini açıklar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 21

100 ml $FeSO_4$ çözeltisinin aynı normalitedeki $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonu sırasında çözeltinin yükseltgenme geriliminin değişmesi
$[H^+] = 1,0$ M (Alexeyev, s.327)

Kaçıncı $KMnO_4$ (ml)	Ayrı (ml) $FeSO_4$	Ayrı (ml) $KMnO_4$	$\frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$	$\frac{(MnO_4^-)}{(Mn^{2+})}$	Hesaplama ve E (Volt)
10	10	—	10/90	—	E = 0,771 + 0,0591 log(10/90) = 0,771
11	0	—	91/9	—	E = 0,771 + 0,0591 log(91/9) = 0,830
20	1	—	99/1	—	E = 0,771 + 0,0591 log(99/1) = 0,889
99,9	0,1	—	99,9/0,1	—	E = 0,771 + 0,0591 log(99,9/0,1) = 0,948
100	—	—	—	—	E = 0,771 + 5 . 1,5/0,0 = 1,585
100,1	—	0,1	—	0,1/100	E = 1,51 + 0,0591/5 log(0,1/100) = 1,473
101,0	—	1,0	—	1/100	E = 1,51 + 0,0591/5 log(1/100) = 1,486
110,0	—	10	—	10/100	E = 1,51 + 0,0591/5 log(10/100) = 1,498
200,0	—	100	—	100/100	E = 1,51 + 0,0591/5 log(100/100) = 1,510



Şekil 45 : $FeSO_4$ çözeltisinin $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonu. (Alexeyev, s.329).

Bununla birlikte, yukarıda söylenenler her iki sistemdeki yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin stokiyometrik katsayılarının eşit olması durumunda geçerlidir. Böyle olmaması durumunda logaritmik kesrin pay ve paydasındaki konsantrasyonlar farklı üslere sahip olurlar ve bunun sonucu olarak kesrin değeri ve hemde buna bağlı olarak E gerilimi seyreltilmeden etkilenir. Kesrin pay ve paydasındaki terimlerin üslerinin farklı olması seyreltme sonucu ortaya çıkan konsantrasyon değişikliklerinden gerilimin etkilenmesine neden olur. Örneğin demir(II)'nin standart dikromat çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (8.19)$$

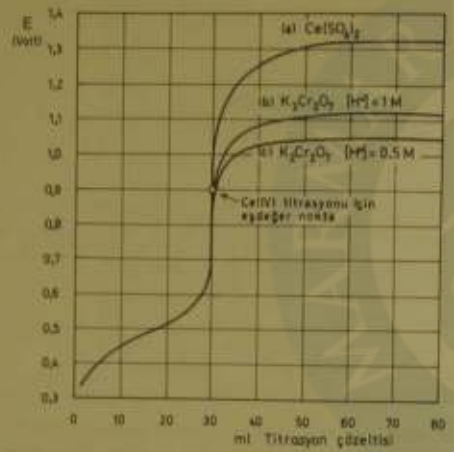
$Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ sisteminin yükseltgenme gerilimi aşağıdaki ifade ile verilmiştir:

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \qquad (8.20)$$

Eğer çözelti hacminin iki katına seyreltilirse $[Cr_2O_7^{2-}]/[Cr^{3+}]^2$ oranı da iki katına çıkar. Öte yandan, gerilim H^+ iyonunun konsantrasyonunun azalmasından kuvvetle etkilenir. Bu durum H^+ iyonunu kapsayan bütün titrasyon reaksiyonları için geçerlidir ve titrasyon eğrisi titrasyon sırasında H^+ iyonu konsantrasyonunun pratikçe sabit tutulması koşuluyla bundan bağımsızdır. Titrasyon eğrisi üzerine H^+ iyonu konsantrasyonunun etkisi (Şekil-46) da gösterilmiştir.

Redoks yöntemlerinin asit-baz titrasyonlarına birinci üstünlüğü genellikle seyreltmeden bağımsız olmasıdır. İkinci üstünlüğü ise, titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta dolayındaki dik bölgesinin reaksiyon sonucu oluşan iyonlardan birinin kompleks oluşumu ile tutularak uzatılabilmesidir. Örneğin, fosfat ve fluorür gibi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 85: 1. 20,00 ml 0,10 N $FeSO_4$ çözeltisinin (a) 0,10 N $Ce(SO_4)_2$, (b) 0,10 N $K_2Cr_2O_7$ ($[H^+] = 1,0$ M), (c) 0,10 N $K_2Cr_2O_7$ ($[H^+] = 0,5$ M) çözeltileri ile titrasyon eğrileri (Hamilton ve Simpson, s.412).

iyonlar Fe(III) ile $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ ve $[FeF_6]^{3-}$ formülünde kararlı kompleksler oluşturur. Bir Fe(II) çözeltisinin titrasyonunu göz önüne alarak titrasyon eğrisi üzerindeki noktalar,

$$E = 0,771 + 0,0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (8.21)$$

formülü ile hesaplanır. Çözeltideki demir(II) nin % 99,9'u yükseltgendiğinde E = 0,948 V dur. Ortama bir kompleks yapıcı katılarak Fe(III) konsantrasyonu 10000 kez azaltılarak olursa,

$$E = 0,771 + 0,0591 \log \frac{99,9}{0,1 \cdot 10^4} = 0,712 \text{ V} \qquad (8.22)$$

olur. Her iki durumda ifa eğrinin dik bölgesi E = 1,475 V da sonlanır. Görüldüğü gibi uygun bir kompleks yapıcının katılması eğrinin dik bölgesinin uzamasına neden olur.

ÖRNEK: 5 mmol Fe^{2+} içeren bir örnek'laitli ($[H^+] = 1,0$ M) çözeltide 0,02 M $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Son noktası 0,05 ml permanganat aşırısı katıldığında gözleniyor. Çözeltinin son hacmi 200 ml olduğuna göre son noktasında yükseltgenmeden kalan demir(II) yüzdesini bulunuz.

Çözüm: Titrasyon reaksiyonunu iki yarım reaksiyon biçiminde yazarak kuralım:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +1,510 \text{ V}$$
$$5\,Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e \qquad E^\circ = -0,771 \text{ V}$$
$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \quad E^\circ = +0,739 \text{ V}$$

Reaksiyonun denge sabiti,

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^5[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5}$$

olarak yazılır. Denge sabitinin değeri,

$$\log K = (0,739 \cdot 5)/0,0591 = 62,52$$

ve $K = 10^{62,52} = 3,31.10^{62}$

olarak bulunur. Son noktasında yükseltgenmeden kalan demir(II) miktarı X mmol olarak alınırsa 5 mmol Fe(II) den yola çıkıldığına göre son noktasındaki demir(III) miktarı da (5 − X) mmol olur. Son hacmin 200 ml olduğu göz önüne alınarak son noktasındaki konsantrasyonlar,

$[Fe^{2+}] = X/200 = 5.10^{-3}.X$ M

$[Fe^{3+}] = (5 - X)/200 = 5/200 = 2,5.10^{-2}$ M

$[Mn^{2+}] = 1/200 = 5.10^{-3}$ M (5 tane Fe^{2+} iyonuna karşılık 1 tane Mn^{2+})

$[MnO_4^-] = (0,05 \text{ ml} \cdot 0,02 \text{ mmol/ml})/200 \text{ ml} = 5.10^{-6}$ M

ve $[H^+] = 1,0$ M

olarak bulunur. Bu değerler denge sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{(2,5.10^{-2})^5(5.10^{-3})}{(5.10^{-6})(1)^8(5.10^{-3}.X)^5} = 3,31.10^{62}$$

yazılır ve buradan $X = 6,237.10^{-12}$ mmol olarak bulunur. Buna göre, son noktasına ulaşıldığında yükseltgenmeden kalan demir(II) yüzdesi,

$$6,237.10^{-12} \text{ mmol} \cdot \frac{100}{5 \text{ mmol}} = \% \ 1,2474.10^{-10}$$

olarak bulunur. Bu sonuca göre reaksiyon son noktasında pratikçe tamamlanmıştır.

8.5. EŞDEĞER NOKTA GERİLİMİNİN BULUNMASI

Bir redoks titrasyonunda eşdeğer nokta geriliminin hesaplanması hem uygun redoks indikatörünün seçimi ve hem de potansiyometrik titrasyon durumunda da teorik eşdeğer noktanın bilinmesi açısından önemlidir. Çeşitli durumlar için eşdeğer nokta geriliminin bulunmasını sırasıyla inceleyelim.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. İndirgenen ve yükseltgenenin birer elektron aldığı ve verdiği aşağıdaki gibi bir redoks titrasyonunu göz önüne alalım:

$$A^{3+} + e \rightleftharpoons A^{2+} \qquad E^\circ_A \tag{8.23}$$

$$B^{4+} + e \rightleftharpoons B^{3+} \qquad E^\circ_B \tag{8.24}$$

$$A^{2+} + B^{4+} \rightleftharpoons A^{3+} + B^{3+} \tag{8.25}$$

Dengeye ulaşıldığında iki yarım reaksiyonun gerilimleri eşit olup aşağıdaki denklemlerle hesaplanırlar:

$$E = E^\circ_A + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[A^{3+}]}{[A^{2+}]} \tag{8.26}$$

$$E = E^\circ_B + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[B^{4+}]}{[B^{3+}]} \tag{8.27}$$

(8.26) ve (8.27) denklemleri taraf tarafa toplanırsa:

$$2E = E^\circ_A + E^\circ_B + 0{,}0591 \log \frac{[A^{3+}][B^{4+}]}{[A^{2+}][B^{3+}]} \tag{8.28}$$

olur. Denge durumunda eşdeğer nokta için $[A^{3+}] = [B^{4+}]$ ve $[A^{2+}] = [B^{3+}]$ olduğu göz önüne alınarak,

$$2E = E^\circ_A + E^\circ_B + 0{,}0591 \log 1 \tag{8.29}$$

olur ve buradan eşdeğer nokta gerilimi,

$$E = \frac{E^\circ_A + E^\circ_B}{2} \tag{8.30}$$

olarak bulunur. Daha önce demir(II)'nin seryum(IV) ile titrasyonu anlatılırken eşdeğer nokta gerilimininin iki standart gerilimin ortalaması olduğu belirtilmişti.

2. İndirgenen ve yükseltgenenin birden fazla elektron aldığı ve verdiği aşağıdaki gibi bir redoks titrasyonunu göz önüne alalım:

$$A^{4+} + 2e \rightleftharpoons A^{2+} \qquad E^\circ_A \tag{8.31}$$

$$B^{3+} + e \rightleftharpoons B^{2+} \qquad E^\circ_B \tag{8.32}$$

$$A^{2+} + 2B^{3+} \rightleftharpoons A^{4+} + 2B^{2+} \tag{8.33}$$

Böyle bir titrasyona örnek olarak $Sn^{2+} + 2Ce^{4+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Ce^{3+}$ reaksiyonu verilebilir. Dengeye ulaşıldığında iki yarım reaksiyonun gerilimleri eşit olup aşağıdaki denklemlerle hesaplanırlar:

$$E = E^\circ_A + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]} \tag{8.34}$$

$$E = E^\circ_B + \frac{0{,}0591}{1} \log \frac{[B^{3+}]}{[B^{2+}]} \tag{8.35}$$

(8.34) denkleminin her iki yanı 2 ile çarpılıp (8.35) denklemi ile taraf tarafa toplanırsa:

$$3E = 2E^\circ_A + E^\circ_B + 0{,}0591 \log \frac{[A^{4+}][B^{3+}]}{[A^{2+}][B^{2+}]} \tag{8.36}$$

olur. Denge durumunda eşdeğer nokta için $[B^{3+}] = 2[A^{4+}]$ ve $[B^{2+}] = 2[A^{2+}]$ olduğu göz önüne alınarak,

$$3E = 2E^\circ_A + E^\circ_B \tag{8.37}$$

$$\text{ve} \quad E = \frac{2E^\circ_A + E^\circ_B}{3} \tag{8.38}$$

olarak bulunur.

3. Genelleme. Bir A_{Ox} maddesinin standart B_{Red} ile titrasyonunu göz önüne alalım ve aktiflik etkilerini yok sayarak eşdeğer nokta gerilimini iki standart gerilim yardımıyla hesaplayalım.

$$[A_{Ox} + \ldots + n_1 e \rightleftharpoons A_{Red} + \ldots]n_2 \quad ; \quad E^\circ_A \tag{8.39}$$

$$[B_{Ox} + \ldots + n_2 e \rightleftharpoons B_{Red} + \ldots]n_1 \quad ; \quad E^\circ_B \tag{8.40}$$

$$n_2 A_{Ox} + n_1 B_{Red} + \ldots \rightleftharpoons n_2 A_{Red} + n_1 B_{Ox} \tag{8.41}$$

Eşdeğer noktada, ortamdaki toplam eg A miktarı toplam eg B miktarına eşittir. Buna göre,

$$\text{eg } A_{Red} + \text{eg } A_{Ox} = \text{eg } B_{Red} + \text{eg } B_{Ox} \tag{8.42}$$

yazılabilir. Başlangıçta bütün A maddesi A_{Ox} biçimindeyken titrasyon sırasında yukarıdaki kimyasal reaksiyon uyarınca B_{Red} ile reaksiyona girerek A_{Red} oluşturur ve oluşan A_{Red} eşdeğer gram sayısı oluşan B_{Ox} eşdeğer gramı sayısına eşittir. Buna göre, eşdeğer noktada,

$$\text{eg } A_{Red} = \text{eg } B_{Ox} \tag{8.43}$$

olur ve (8.42) ile (8.43) eşitliklerinden,

$$\text{eg } A_{Ox} = \text{eg } B_{Red} \tag{8.44}$$

elde edilir. Bir mol A da n_2 eşdeğer ve bir mol B de n_1 eşdeğer bulunduğu göz önüne alınarak (8.43) ve (8.44) eşitliklerinden,

$$n_1(\text{mmol } A_{Red}) = n_2(\text{mmol } B_{Ox}) \; ; \; n_1(\text{mmol } A_{Ox}) = n_2(\text{mmol } B_{Red}) \tag{8.45}$$

$$n_1[A_{Red}] = n_2[B_{Ox}] \quad ; \quad n_1[A_{Ox}] = n_2[B_{Red}] \tag{8.46}$$

bulunur. Eşdeğer noktada $E_{\text{eşdeğer nokta}} = E_A = E_B$ olduğundan,

$$E_{ep} = E^\circ_A + \frac{0{,}0591}{n_1} \log \frac{[A_{Ox}]_{--}}{[A_{Red}]_{--}} = E^\circ_B + \frac{0{,}0591}{n_2} \log \frac{[B_{Ox}]_{--}}{[B_{Red}]_{--}} \tag{8.47}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$n_1E_{ox} + n_2E_{ox} = n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2 + 0{,}0591 \log \underbrace{\left(\frac{[A_{Ox}][B_{Ox}]\ldots}{[A_{Red}][B_{Red}]\ldots}\right)}_{\text{(8.46) denklemi uyarınca}} \quad (8.48)$$

$$E_{\text{eşdeğer nokta}} = \frac{n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2}{n_1 + n_2} \quad (8.49)$$

Örneğin Fe(II) – Ce(IV) gibi titrasyonlarda $n_1 = n_2 = 1$ olduğunda $E = (E^\circ_1 + E^\circ_2)/2$ bulunur. Yukarıda çıkarılan (8.49) denklemi belirli sınırlamalar içinde geçerlidir: (1) kimyasal reaksiyon yukarıda gösterilen tipte olmalıdır; (2) titrasyonun başlangıcından önce ortamda A_{Red} veya B_{Ox} türleri bulunmamalıdır ve (3) kimyasal reaksiyon denkleminde A ve B dışında yeralan bütün türler eşdeğer noktada birim aktiflikte bulunmalıdırlar. Demir(II)'nin permanganat ile titrasyonunda $[H^+] = 1{,}0$ M olması koşuluyla (8.49) denklemi uygulanırsa,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_{Mn} = 1{,}510\ V \quad (8.50)$$

$$5[Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}] \qquad E^\circ_{Fe} = 0{,}771\ V \quad (8.51)$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \quad (8.52)$$

$$E_{ep} = \frac{5(1{,}510) + 1(0{,}771)}{5 + 1} = 1{,}390\ V \quad (8.53)$$

bulunur. Görüldüğü gibi, eşdeğer nokta gerilimi E°_{Ox}'a E°_1'e oranla daha yakındır.

Eşdeğer noktada K = reaksiyonun denge sabiti olmak üzere konsantrasyon oranları,

$$\frac{[A_{Red}]}{[A_{Ox}]} = \frac{[B_{Ox}]}{[B_{Red}]} = n_1 + n_2\sqrt{K} \quad (8.54)$$

bağıntısı ile belirlidir.

4. Hidrojen iyonu içeren reaksiyonlar. Yukarıda söz konusu edilen reaksiyonlarda reaksiyon sırasında çözeltinin asitliğinde bir değişim ortaya çıkmaz. Titrasyon reaksiyonuna hidrojen veya hidroksil iyonlarının katılması durumunda eşdeğer nokta gerilimının hesaplanması daha karmaşıktır.

Kalay(II) iyonlarının asitli ortamda permanganat ile titrasyonuna göz önüne alalım:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_1 = 1{,}51\ V \quad (8.55)$$

$$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad E^\circ_2 = 0{,}15\ V \quad (8.56)$$

$$2MnO_4^- + 5Sn^{2+} + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Sn^{4+} + 8H_2O$$

Denge durumu için iki yarım reaksiyonun gerilimlerini yazalım:

$$E = E^\circ_1 + \frac{0{,}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (8.57)$$

$$E = E^\circ_2 + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \quad (8.58)$$

(8.57) denkleminin her iki yanını 5 ve (8.58) denkleminin her iki yanını 2 ile çarpıp bunları taraf tarafa toplarsak,

$$7E = 5E^\circ_1 + 2E^\circ_2 + 0{,}0591 \log \frac{[Sn^{4+}][MnO_4^-][H^+]^8}{[Sn^{2+}][Mn^{2+}]} \quad (8.59)$$

elde edilir. Eşdeğer nokta için $[Sn^{4+}] = 5/2[Mn^{2+}]$ ve $[Sn^{2+}] = 5/2[MnO_4^-]$ olduğu göz önüne alınırsa,

$$7E = 5E^\circ_1 + 2E^\circ_2 + 0{,}0591 \log 1 + 0{,}0591 \log[H^+]^8 \quad (8.60)$$

$$E = \frac{5E^\circ_1 + 2E^\circ_2}{7} + \frac{8}{7} \cdot \frac{0{,}0591}{7} \log [H^+] = \frac{5E^\circ_1 + 2E^\circ_2}{7} - \frac{8.0{,}0591}{7} pH \quad (8.61)$$

bulunur. Görüldüğü gibi bu tür reaksiyonlarda eşdeğer nokta gerilimi ortamın asitliğinden doğrudan etkilenmektedir. Bazı durumlarda eşdeğer nokta gerilimi titre edilen türlerin başlangıç konsantrasyonlarına da bağımlıdır. Bazı türlerin kompleksleşmesini ve çökmesini kapsayan Ce(IV) + I⁻ titrasyonu Lingane* tarafından incelenmiştir. Yakın yıllarda eşdeğer nokta gerilimının hesaplanması için daha genel bir formül türetilmiştir.** Aşağıdaki örnekte başlangıç konsantrasyonlarının ve asitliğin etkisi birlikte ele alınmıştır.

ÖRNEK: C N $FeSO_4$ çözeltisinin C N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer nokta gerilimini hesaplayınız. Aşağıdaki yaklaşımlar yapılacaktır: (1) aktiflik etkileri ihmal edilebilir düzeydedir; (2) hacimler toplanmazlar; (3) eşdeğer noktada $[H^+]$ = h M dır ve (4) $H_2Cr_2O_7$ kuvvetli asittir.

Çözüm: İki yarım reaksiyon biçiminde titrasyon reaksiyonunu yazalım:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ_1 = 1{,}33\ V$$

$$6[Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}] \qquad E^\circ_2 = 0{,}771\ V$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Denge durumunu göz önüne alarak denge sabitini (K) hesaplayalım:

* Lingane, J.J., *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. Wiley, New York, 1958.

** Rand, A.J. ve Simonson, S.H., *Journal of Chemical Education*, **37**, 304 (1960).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$E^{\circ}_{x} + \frac{0{,}0591}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{\circ}_{C} + \frac{0{,}0591}{6}\log\frac{[Cr_2O^{2-}_7][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$\log\frac{[Fe^{3+}]^6[Cr^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^6[Cr_2O^{2-}_7][H^+]^{14}} = \log K = \frac{6(E^{\circ}_{C} - E^{\circ}_{x})}{0{,}0591}$$

$$K = 10^{6(1{,}33\,-\,0{,}771)/0{,}0591} = 10^{30{,}9}$$

Eşdeğer noktadaki çözelti bileşimi aşağıdaki biçimde hesaplanabilir. Denge sabiti K'nın değerinin büyüklüğü eşdeğer noktada ortamdaki demirin bütünüyle demir(III)'e yükseltgenmiş olduğunu gösterir. Başlangıçtaki bir hacim C N Fe^{2+} çözeltisi eşdeğer noktada iki hacim C/2 N Fe^{3+} çözeltisi verir. Bir mol Fe^{3+} de bir eşdeğer gram bulunduğundan eşdeğer noktada $[Fe^{3+}]$ = C/2 M olur. Eşdeğer noktada oluşan Cr^{3+} miktarına eşdeğer miktarda Fe^{3+} oluştuğu ve bir mol Cr^{3+} için 3 eşdeğer bulunduğundan $[Cr^{3+}]$ = C/2 N = C/6 M olur. Eşdeğer noktada yükseltgenmeden kalan $[Fe^{2+}]$ miktarı çok küçüktür ve X N veya X M olarak gösterilebilir. Yükseltgenmeden kalmış her bir Fe^{2+} eşdeğeri için bir eşdeğer $Cr_2O^{2-}_7$ bulunmalıdır. Buna göre, $[Cr_2O^{2-}_7]$ = X N = X/6 M olur. Bu konsantrasyonları denge sabiti ifadesinde yerine koyarak X'i bulalım:

$$K = \frac{(C/2)^6(C/6)^2}{(X)^6(X/6)(h)^{14}} \qquad X = [Fe^{2+}] = \frac{1}{2h^2}\sqrt[3]{\frac{C^8}{3K}}$$

Buna göre, eşdeğer nokta gerilimi,

$$E = E^{\circ}_{x} + \frac{0{,}0591}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{\circ}_{x} + \frac{0{,}0591}{1}\log\frac{C/2}{\frac{1}{2h^2}\sqrt[3]{\frac{C^8}{3K}}}$$

olur. Burada, $\log K = (6E^{\circ}_{C} - E^{\circ}_{x})/0{,}0591$ olarak yerine konulursa formül daha basitleşir:

$$E = \frac{E^{\circ}_{x} + 6E^{\circ}_{C}}{7} - \frac{0{,}0591}{7}\log\frac{C}{3} + 2(0{,}0591)\log h$$

Görüldüğü gibi, eşdeğer nokta gerilimi sadece E° değerlerine bağlı değildir. Eşdeğer nokta gerilimi bunların yanında C başlangıç konsantrasyonuna hafifçe ve H^+ iyonu konsantrasyonuna da önemli oranda bağımlıdır. Asitlikte bir pH birimi değişme eşdeğer nokta gerilimimde 0,118 V luk bir değişmeye neden olur.

8.6. EŞDEĞER NOKTANIN BELİRLENMESİ

Redoks titrasyonlarında reaksiyona katılan iyonların konsantrasyonları titrasyon sırasında sürekli olarak değişir. Bunun sonucu olarak çözeltinin E gerilimi de sürekli olarak değişir. Çözeltinin gerilimindeki değişmeyi asit-baz titrasyonlarında titrasyon sürecince çözeltinin pH'ının değişimine benzer biçimdedir ve eşdeğer nokta bölgesinde gerilimin birdenbire değiştiği görülür. (Şekil - 44). Titrasyonun çeşitli noktaları için bunlara karşılık olan yükseltgeme gerilimleri yardımıyla çizilen

titrasyon eğrileri asit-baz titrasyonlarının eğrilerine benzer bir biçim gösterir. Eşdeğer nokta bölgesinde çözeltinin gerilimimin birdenbire değişmesi eşdeğer noktanın yerinin saptanmasına olanak sağlar. Eşdeğer nokta bölgesinde eğrinin dikliği oranında eşdeğer noktanın yeri daha duyarlı olarak saptanır. Daha önceki bölümde titrasyon eğrisi üzerindeki noktaların hesaplanmasında görüldüğü gibi, titrasyon reaksiyonunu oluşturan İki yarım reaksiyonun E° gerilimleri arasındaki farkın artışıyla birlikte eğrinin eşdeğer nokta bölgesindeki dikliği (eğimi) artar. Çözeltilerin konsantrasyonlarının artışı da aynı sonucu doğurur.

Redoks titrasyonlarında eşdeğer noktanın belirlenmesinde yararlanılan yöntemler üç grupta toplanabilir: (1) potansiyometrik yöntemler ; (2) iç redoks indikatörleri ve (3) çeşitli yöntemler. Bu yöntemleri sırasıyla inceleyelim.

8.7. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON

Titre edilen sistemin E gerilimimin doğrudan doğruya ölçümü olanaksızdır. Deneysel olarak, iki elektrottan oluşmuş bir pilin gerilimi ölçülür ve bu gerilim iki elektrodun E gerilimleri arasındaki farktır. Bu elektrodlardan biri *indikatör elektrod* olarak adlandırılır ve titre edilecek çözeltiye daldırılır. Yarım ş.3 oluşturan bu tek elektrodun gerilimi (E_x) tayin edilecek maddenin veya titrasyonda kullanılan standart maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. İndikatör elektrodun E_x gerilimi titrasyon sürecince büyük ölçüde değişir. *Referans elektrod* olarak adlandırılan ikinci elektrod titre edilen çözeltiye doğrudan daldırılabilir veya çözelti ile bir tuz köprüsü yardımıyla birleştirilir. Referans elektrodun gerilimi tayin edilen maddenin veya standart maddenin konsantrasyonundan bağımsızdır ve titrasyon sürecince değişmez. Referans elektrodun gerilimini E_r ile gösterirsek oluşan pilin deneysel olarak ölçülen gerilimi (V) elektrodların E_r ve E_x gerilimleri arasındaki farka eşittir:

$$V = |E_r - E_x| \qquad (8.62)$$

Burada verilen V geriliminin mutlak değeridir. Oluşturulan pili tam olarak nitelendirebilmek için pilin kutuplarının da verilmesi gerekliidir. Referans elektrodun E_r gerilimi sabit olduğundan ölçülen V geriliminin titrasyon çözeltisinin hacmına karşı değişimini gösteren eğri ile indikatör elektrodun E_x gerilimimin titrasyon çözeltisinin hacmına karşı değişimini gösteren eğri aynı biçimdedir ve titrasyon eğrisi olarak kullanılabilir. Son noktası olarak eğrinin dönüm noktasına veya V geriliminin belirli bir değerine karşılık olan titrasyon çözeltisinin hacmi alınabilir.

Eğri çizmenin gerekliliği nedeniyle dönüm noktasına kadar titrasyon belirli bir gerilime kadar titrasyona oranla daha yavaştır, fakat titrasyon eğrisinin dik olmadığı durumlarda genellikle daha duyarlıdır. Son noktasına göre simetrik eğriler durumunda dönüm noktasına kadar titrasyondaki titrasyon hatası rastlantısaldır. Buna karşılık, simetrik olmayan eğriler durumunda eşdeğer nokta ile dönüm noktası arasında belirli bir fark vardır fakat bu fark titrasyon eğrisinin doğrusal olan ve dik bölgesine karşılık olan titrasyon çözeltisi hacminin küçük bir kesri kadarlar ve titrasyon eğrisinin bu bölgede yeterince dik olması durumunda ihmal edilebilir düzeydedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Belirli bir V gerilimine kadar titrasyon dönüm noktasına kadar titrasyona oranla daha hızlıdır ve dik titrasyon eğrileri için bunun kadar duyarlıdır. İndikatör elektrodun E_i gerilimi 213. sayfadaki örnekte olduğu gibi hesaplanabilir ve referans elektrodun E_r gerilimi bilindiğinden eşdeğer nokta gerilimi yukarıda verilen formül yardımıyla hesaplanabilir. Bununla birlikte, bu tür hesaplamalar yaklaşık sonuçlar verir. Hesaplanan V gerilimleri genellikle (1) aktiflik ve kompleksleşme etkileri ve (2) sıra yüzey temas gerilimleri* sayılmayla deneysel olarak bulunandan farklıdır. Bu nedenle uygulamada eşdeğer noktaya karşılık olan V gerilimi bileşimi yaklaşık olarak eşdeğer nokta bileşimine karşılık olan bilinen bir çözeltide deneysel olarak tayin edilir.

Bir örnek olarak daha önce söz konusu edilen $FeSO_4$ çözeltisinin standart $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile titrasyonun potansiyometrik olarak yapıldığını göz önüne alalım. Bu titrasyon (Şekil - 47)'de gösterilen biçimdeki bir düzenek yardımıyla yapılır. Katılan standart çözeltinin hacmına karşılık oluşturulan pilin V gerilimi potansiyometreden doğrudan okunarak titrasyon eğrisi çizilir. Bir potansiyometrenin çalışma ilkesi ve ayarlanması (Şekil-48) de şematik olarak gösterilmiştir.

Genelde, redoks titrasyonlarının potansiyometrik olarak yapılması durumunda hatalar ve kimyasal indikatörlerden kaynaklanan sınırlamalar büyük ölçüde ortadan kalkar. Potansiyometrik titrasyonlarda girişimler daha azdır ve titrasyonlar geniş bir pH ve iyonik kuvvet aralığı içinde yapılabilir.

Otomatik titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyonların otomatik olarak yapılması üzerinde çok çalışılmıştır. Potansiyometrik yöntem otomatik olarak uygulanmaya çok uygundur ve bu konuda çok sayıda alet gerçekleştirilmiştir. Bu aletlerin tanımlanması için çeşitli kaynaklara başvurulabilir.** Bu aletlerin çoğunda belirli bir gerilime ulaşıldığında titrasyon çözeltisinin akışı otomatik olarak kesilir. Bunun için özel yapıda büreteler

---

* **Aza yüzey gerilimi** bileşenleri birbirine benzemeyen ortamlar arasındaki sınırlarda ortaya çıkar ve duyarlı bir biçimde hesaplanamaz. Bu tür gerilimler tuz köprülerindeki çözeltiler ile elektrodun bulunduğu bölmedeki çözeltiler arasında ve aynı zamanda dış akım devresindeki farklı iletken metaller arasında ortaya çıkar. Bu aza yüzey gerilimlerinin etkisi yukarıdaki formülün sağ yanına bir E_j teriminin eklenmesini gerektirir.

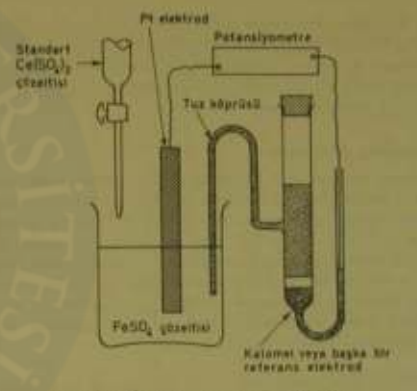
$$V = E_i - E_r + E_j$$

Uygun bir biçimde yapılan bir titrasyonda E_j gerilimi titrasyon süresince oldukça sabit kalır ve V gerilimindeki değişim etkilerle birlikte titrasyon eğrisinin biçimi üzerine etkili olmaz. Aza yüzey gerilimlerinin büyüklüğü ve oluşumu konusunun dışındadır. Bates[a] ve Dole[b] sıvılar arası aza yüzey gerilimlerinin potansiyometrik analiz yöntemleri üzerine etkisini tartışmışlar ve bu etkiyi en aza indirecek basit yöntemleri tanımlamışlardır.

a) Bates, R.G., "Electrode Potentials", *Treatise on Analytical Chemistry*, Pt. I,Vol I,Ch. 9 (I.M.Kolthoff ve P.J.Elving, eds.), Wiley, New York, 1959.

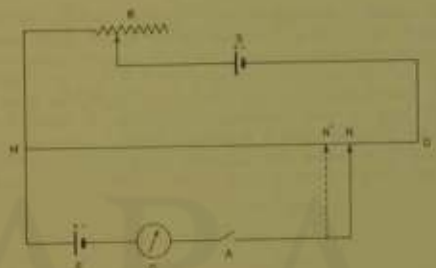
b) Dole, F.R., "Mechanisms of Oxidation - Reduction Reactions", a.g.e., Ch. 13.

** Phillips, J.P., *Automatic Titrators*, Academic Press, New York, 1959.
Furman, J.K., *Topics in Automatic Chemical Analysis*, Vol 1, Halsted, New York, 1970.



$Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+} \parallel 1/2\ Hg_2Cl_2, Cl^- (1\ M) \mid Hg$

Şekil 47 : $FeSO_4$ çözeltisinin $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonu. (Blaedel ve Malmstadt, s.447).



Şekil 48 : Potansiyometrik titrasyon düzeneği. R = reosta, G = duyarlı galvanometre; A = devre kesici, S = sabit gerilim sağlayan akım kaynağı; MN = kesin değişeceyen direnç. E = titrasyon kabına dahilinden referans ve indikatör elektrodlarını oluşturduğu pil. MN üzerindeki gerilim düşmesi E pilinin gerilimine eşit olduğu zaman devreden akım geçmez ve galvanometre sapmaz. Bu durumda MN üzerindeki gerilim düşmesi E pilinin gerilimine eşit olur. Örnek E yerine örneğin Weston pili (E = 1,0183 V) gibi bir standart pil konularak galvanometre sıfırlanır ve MN aşağı 1018,3 birimi ayrılır. Bu durumda her bir bölüm 1 mV gerilime karşılık olur. Standart pil çıkarılıp yerine titrasyon kabında oluşturulan pil konulup galvanometre yeniden sıfırlanınca yeni durumda N' ile yeni doğrudan pilin gerilimini verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kullanılır. Bazı aletlerde titrasyon eğrisi çizilir ve bu eğriden eşdeğer nokta hacmi okunur. Bazı aletlerde ise dönüm noktasına ulaşıldığında titrasyon çözeltisinin akışı durur. Otomatik titrasyonda kullanılan aletler pahalıdır, kurulmaları, ayarlanmaları ve bakımları, zaman alıcıdır.Bunlar sürekli olarak yapılan rutin analizlerde güvenle kullanılırlar ve analizciye zaman kazandırırlar.

Karışımların titrasyonu

İlke olarak, yeterince farklı kuvvetteki iki yükseltgenin karışımı potansiyometrik olarak titre edilebilir. Bu durumda her iki maddenin de tayinine olanak sağlayan iki dönüm noktasına sahip bir titrasyon eğrisi elde edilir. İki indirgen karışımı da benzer biçimde tayin edilebilir. Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip bir maddenin titrasyonunda birden fazla dönüm noktası olan bir eğri elde edilir. Ardışık iki dönüm noktasının farklandırılabilmesi için bunların eşdeğer nokta gerilimleri arasında en az 0,2 V fark olmalıdır. Uygulamada, eşdeğer nokta gerilimleri arasındaki farkın oldukça büyük olduğu durumlarda bile karışımların titrasyonunda hız ve tersinirlik nedeniyle çok büyük sınırlamalar ortaya çıkar.

Karışımların titrasyonuna örnek olarak Sn(II) ile Fe(II) karışımının titrasyonu (Bölüm - 11) de verilmiştir. Standart $TiCl_3$ ve $CrCl_2$ çözeltileri hızla etkiyen indirgenlerdir ve bazı yükseltgen karışımlarının titrasyonunda kullanılabilirler. Başka örnekler Lingane* tarafından verilmiştir.

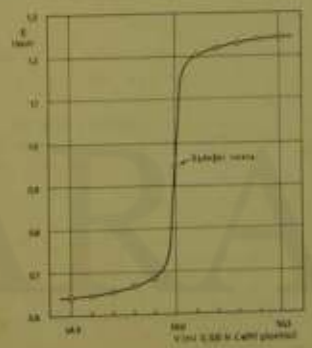
Potansiyometrik titrasyon eğrileri çeşitli biçimlerde çizilebilir. Gerilimin titrasyon çözeltisinin hacmına karşı değişimini veren S biçimli eğriden eşdeğer nokta yeterli duyarlıkla saptanamıyorsa türev eğrilerin çizimi yoluna gidilir. Bu durumda, gerilimin hacim değişimine göre birinci türevinin ($\Delta E/\Delta V$) veya ikinci türevinin ($\Delta^2E/\Delta V^2$) titrasyon hacmına karşı değişiminin grafikleri çizilir. Türev eğrilerden eşdeğer nokta hacmi çok daha duyarlı olarak saptanabilir. Bir demir(II) çözeltisinin platin ve doymuş kalomel elektrod kullanılarak 0,1000 N seryum(IV) çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonuna ilişkin değerler (Çizelge - 22) de verilmiş, normal titrasyon eğrisi (Şekil - 49) da ve türev eğriler de (Şekil - 50) ile (Şekil - 51) de gösterilmiştir.

* Lingane, J.J., *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. Wiley, New York, 1958.

ÇİZELGE - 22

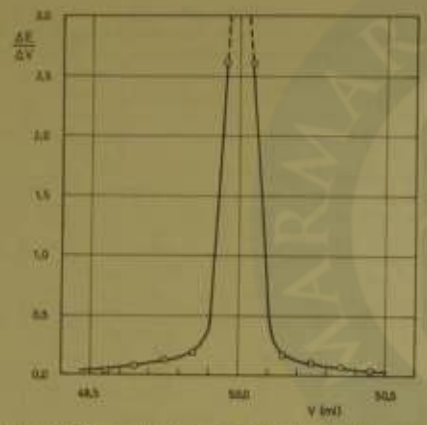
50,0 ml 0,1000 N demir(II) çözeltisinin 0,1000 N seryum(IV) ile potansiyometrik titrasyonu (Ayres, 339)

Harcanan Ce(IV) (ml)	Ölçülen E (mV)	ΔE/ΔV (mV / ml)	Δ²E/ΔV²
0.0	(Belirsiz)		
1.0	411		
2.0	467	14	
10.0	468	4	
23.0	519	2	
43.0	582	3	
46.0	606	8	
48.0	624	18	
49.0	641	34	
49.5	647	60	
49.9	647	80	+ 20
49.7	655	110	+ 30
49.8	666	170	+ 60
49.9	683	2010	+1840
50.0	944	2000	− 10
50.1	1204	2600	−2930
50.2	1251	130	− 50
50.3	1263	120	− 50
50.4	1340	70	− 20
50.5	1345	50	
51.0	1364	38	
52.0	1280	10	
55.0	1307	9	
60.0	1324	3	

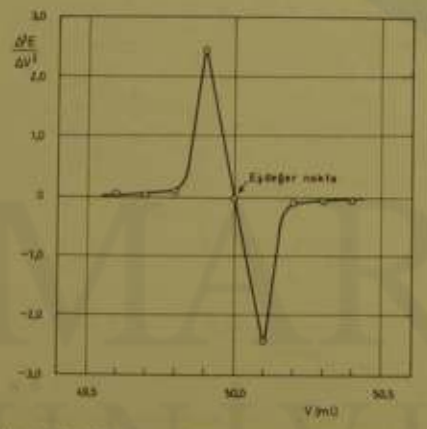


Şekil 49 - 50,0 ml 0,1000 N demir(II) çözeltisinin 0,1000 N seryum(IV) ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrisi. (Ayres, s.339)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 50 : (Şekil 49) deki titrasyonun birinci türevi ($\Delta E/\Delta V$) göre çizilmiş eğrisi. (Ayres, s.340).



Şekil 51 : (Şekil 49) deki titrasyonun ikinci türevi göre çizilmiş eğrisi. (Ayres, s.341).

8.8. İÇ REDOKS İNDİKATÖRLERİ

Kuvvetli yükseltgenlerle (örneğin seryum(IV) sülfat ve potasyum dikromat) yapılan titrasyonlarda redoks indikatörlerinin kullanılması güçlük büyük ölçüde kazanılmaktadır. Titre edilen çözeltide eşdeğer noktaya ulaşıldığında keskin bir renk dönüşümünün ortaya çıkmadığı durumlarda indikatör kullanılması zorunludur. Asitli çözeltide standart potasyum permanganat çözeltisi ile yapılan titrasyonlarda bir indikatör kullanılması gerekli değildir. Ortamda indirgen bulunduğu sürece katılan permanganat renksiz $Mn(II)$'ye indirgenir. Ortamdaki indirgenin tümü reaksiyona girdikten sonra katılan ilk permanganat aşırısı çözeltiyi pembe renge boyar ve bu yolla son noktası saptanabilir. Benzer bir durum $Ce(IV)$ tuzları ile yapılan titrasyonlarda da vardır. Sarı renkli $Ce(IV)$ tuzları renksiz $Ce(III)$ tuzlarına indirgenir. Ancak, standart çözeltiler açık sarı renkli sulu çözeltilerinden son noktasında çözeltinin renklenmesi duyarlı bir biçimde gözlenemez. Aynı durum standart dikromat çözeltileri ile yapılan titrasyonlarda da ortaya çıkar. Bütün bu durumlarda bir indikatör kullanılarak son noktasının belirlenmesi zorunluluğu ortaya çıkar.

Redoks indikatörleri yükseltgenmiş ve indirgenmiş türleri farklı renklere sahip maddelerdir. Bir maddenin redoks indikatörü olarak kullanılabilmesi için yükseltgenme ve indirgenmenin tersinir olması gereklidir. Genel olarak,

$$In_{Yük.} + ne^- \rightleftharpoons In_{Ind.} \qquad (8.63)$$

biçiminde gösterilen indikatör reaksiyonunda bir çok indikatör durumunda $n = 1 - 2$ dir. Burada indikatörün yükseltgenmiş biçimi ($In_{Yük.}$) ile indikatörün indirgenmiş biçimi ($In_{Ind.}$) birbirinden farklı renklere sahiptir. Örneğin, seyreltik iyod veya iyodür çözeltileri redoks reaksiyonlarında indikatör olarak düşünülebilir. İyodür çözeltisi yükseltgeme gerilimi iyottan daha büyük olan yükseltgenler tarafından yükseltgenir ve elementel iyot açığa çıkar. Buna karşılık, yükseltgeme gerilimi düşük olan maddeler de elementel iyodu iyodüre indirger. Kuvvetli bir indirgenin kuvvetli bir yükseltgenle titrasyonunda ortamda iyodür bulunması durumunda son noktasında elementel iyod açığa çıkar.

Genel olarak, bir redoks indikatörünün etkisi titre edilen indirgen veya yükseltgenin kendine özgü yapısına bağlı olmayıp titre edilen sistem ile indikatörün yükseltgenme gerilimlerinin bağıl durumuna bağlıdır. Başka bir deyimle, redoks indikatörü titre edilen çözeltinin yükseltgenme gerilimi belirli bir değere ulaştığında kullanılan yükseltgen veya indirgenin özelliklerine bağlı olmaksızın renk değiştirmelidir. Bunun yanında, indikatörün yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimleri titre edilen çözeltide bulunan veya bu çözeltiye katılan maddelere karşı kimyasal bakımdan kararlı olmalıdır.

İlk redoks indikatörü olan difenilamin 1924 yılında Knop* tarafından $Fe(II)$ çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonunda kullanılmıştır. Difenilaminin indirgenmiş biçimi renksiz ve yükseltgenmiş biçimi de mavi-menekşe renklidir. Bir redoks indikatörünün etki biçiminin difenilamin örneği ile açıklayalım.

*. Knop, J., *Journal of American Chemical Society*, **46**, 263 (1924).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (8.64)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad (8.65)$$

$$In_{(k)}\ (menekşe) + e \rightleftharpoons In_{(s)}\ (renksiz) \quad (8.66)$$

Bir Fe(II) çözeltisinin dikromat çözeltisi ile titrasyonunda titrasyonun başlangıcında ortamda yalnız Fe(II) ile renksiz difenilamin vardır. Ortama dikromat çözeltisi katıldığında demir yükseltgenir. Ortamdaki demirin tümü Fe(III) durumuna yükseltgendikten sonra katılan ilk dikromat aşırısı ortamdaki difenilamini yükseltger ve difenilamının yükseltgenmiş biçiminin menekşe rengi ortaya çıkar. Burada, $In_{(k)}/In_{(s)}$ sisteminin gerilimi Fe(III)/Fe(II) ve $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ sistemlerinin gerilimlerinden yeterli derecede farklı ise söz konusu redoks indikatörü Fe(II) – $Cr_2O_7^{2-}$ titrasyonunda doyurucu bir indikatör olarak kullanılabilir.

Yukarıda da görüldüğü gibi bir redoks indikatörü çözeltideki bileşenlerden herhangi birisi ile birleşerek etkisini göstermez. Redoks indikatörünün etkisi çözeltideki gerilim değişimine bağlıdır. Bunu aşağıdaki biçimde bir deneme ile kolaylıkla gösterebiliriz. 0,01 – 0,02 M potasyum ferrisiyanür ve ferrosiyanür karışımına biraz klorür asidi ile bir kaç damla difenilamin çözeltisi katılırsa çözeltinin sarı rengi değişmez. Başka bir kapta bulunan yaklaşık aynı hacimsela ve yaklaşık 0,1 M çinko sülfat çözeltisine biraz klorür asidi ve bir kaç damla difenilamin katılırsa indikatör renksiz kalır. Bunun ardından çinko çözeltisi ferrisiyanür - ferrosiyanür karışım çözeltisine katıldığında indikatörün yükseltgenmiş ürününün mavi-menekşe rengi ortaya çıkar. Ortama çinko katılması az çözünen bir tuz olan çinko ferrosiyanürün çökmesine ve bunun sonucu olarak çözeltinin yükseltgeme geriliminin büyük ölçüde artarak indikatörün yükseltgenmesi için gerekli değere ulaşmasına neden olur.*

8.9. SON NOKTASINI BELİRLEMEDE KULLANILAN ÇEŞİTLİ YÖNTEMLER

Spesifik indikatörler

Titrasyon çözeltisi veya tayin edilen madde ile spesifik olarak reaksiyona giren indikatör maddelerin davranışı, renk değişimi titre edilen çözeltinin E gerilimine bağlı olan iç redoks indikatörlerinin davranışından çok farklıdır. Spesifik indikatörlerin en güzel örneği elementel iyod ile koyu mavi bir kompleks oluşturan nişastadır. Standart iyod çözeltisi ile titre edilebilen indirgenler durumunda indikatör olarak nişasta kullanılabilir. Eşdeğer noktadan önce iyod iyodüre indirgendiği için çözelti renksizdir. Eşdeğer noktadan sonra katılan ilk iyod aşırısı mavi renkli nişasta-iyod kompleksini oluşturur. İndikatör değişimi tersinirdir ve iyod çözeltileri standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile mavi rengin kaybolmasına kadar titre edilebilirler.

Rodanür, Fe(III) çözeltilerinin $TiCl_3$ veya $CrCl_2$ gibi kuvvetli indirgenlerle titrasyonunda indikatör olarak kullanılabilir. Titrasyonun son noktası Fe(III) iyonunun rodanür ile oluşturduğu kırmızı kompleksin renginin gitmesi ile belirlenir (Fe(II) rodanür ile renkli bir kompleks oluşturmaz).

$Fe(II)$'nin $K_2Cr_2O_7$ ile titrasyonunda $K_4Fe(CN)_6$ spesifik bir dış indikatör olarak kullanılabilir. Titre edilen çözelti Fe(II) içerdiği sürece indikatör ile Turnbull mavisi, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, oluşur. Eşdeğer nokta geçilir geçilmez Fe(II) konsantrasyonunun yeterli düzeyin çok altında olması nedeniyle mavi renkli bileşik oluşmaz (Fe(III) iyonu ferrisiyanür ile renk vermez).

Titrasyon çözeltisinin renginin indikatör olarak etkisi

Standart titrasyon çözeltisinin yüksek oranda renkli olması ve titre edilen madde tarafından renginin giderilmesi durumunda eşdeğer noktanın ardından katılan ilk standart çözelti aşırısının rengi farkedilebilir. Bu biçimde yaygın olarak kullanılan tek standart renkisi $KMnO_4$'dır. Pembe rengin görülebilmesi için gerekli permanganat aşırısı 100 - 200 ml son noktası hacmi ve 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi durumunda mililitrenin yüzde bir kaçı düzeyindedir, fakat 0,01 N $KMnO_4$ çözeltilerinin kullanılması durumunda bu miktar oldukça büyür ve önemsenecek bir düzeye ulaşır. Böyle durumlarda tanık deneme yapılması gereklidir.

Çok kullanılan bazı reaktifler indikatör olarak kullanılabilecek kadar şiddetli renkli değildirler. Fakat son noktasının yaklaşık olarak saptanmasına yetecek oranda renklidirler. Titrasyonlarda bu özellikten bir çok durumlarda yararlanılır. Örneğin, $KMnO_4$ ile titrasyondan önce $FeCl_3$'ün $SnCl_2$ ile $FeCl_2$'e ön indirgenmesi yapılır ve burada $SnCl_2$ aşırısının katılmasından kaçınmak gerekir. Derişik klorür asidli çözeltide $FeCl_3$ koyu sarı renklidir ve bu rengin kaybolmayan yeterli miktarda $SnCl_2$ katılmış olduğunu gösterir. Başka bir örnek olarak iyod çözeltilerinin standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titrasyonu verilebilir. Bu durumda nişasta çözeltisi eşdeğer noktanın hemen önecesine kadar katılmaz. İyod çözeltisinin rengi eşdeğer noktanın hemen önecesine yaklaşıldığını belirtecek oranda şiddetlidir ve iyodun sarı rengi kaybolmaya kadar $Na_2S_2O_3$ katılması sürdürülür, bu anda ortama nişasta katılarak titrasyon tamamlanır. Böylece, son noktasının saptanmasında çözeltinin renginin gitmesi ile bir spesifik indikatör birlikte kullanılmış olur. Potasyum dikromat ile yapılan titrasyonlarda oluşan Cr(III) iyonunun yeşilimsi rengi dikromatın sarı-turuncu rengi ile girişim yapar ve indikatör kullanmaksızın keskin bir son noktası elde edilemez. Seryum(IV) çözeltilerinin sarı rengi de bir indikatör kullanmaksızın keskin bir son noktası elde edilmesi için yeterli değildir.

Tersinir olmayan indikatörler

Bazı organik boyar maddeler yükseltgenme sonucu renk değişimine uğrarlar. Renk değişimi tersinir olmayan bir yoldan yürüdüğünden bu tür indikatörler iç redoks indikatörlerinden farklıdır. Bu tür indikatörler yaygın olarak kullanılmazlar.*

* Redoks indikatörlerinin etki biçimleri ve özellikleri (Bölüm – 10) da ayrıntılı olarak incelenmiştir.

* Tersinir olmayan indikatörler konusunda ayrıntılı bilgi (Bölüm – 10) da verilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dış indikatörler

Dış indikatörler öncelcri redoks titrasyonlarında yaygın olarak kullanılmakla birlikte uygun redoks indikatörlerinin bulunmasından sonra önemlerini yitirmişlerdir. Aşağıda bir örnek olarak bir dış indikatörün kullanılışı verilmiştir. Bir demir(II) çözeltisinin potasyum dikromat ile titrasyonunu göz önüne alalım. Dış indikatör olarak potasyum ferrisiyanür çözeltisi kullanılır. Saf potasyum ferrisiyanürden alınan küçük bir kristalin yüzeyindeki ferrosiyanür katmanı damıtık su ile yıkanır ve ardından damıtık suda çözülür. Elde edilen yaklaşık % 1 lik çözeltinin damlaları açık sarı veya renksiz görünmektedir. Bu çözeltiden bir damla bir beyaz yardımıyla beyaz fayans üzerine konulur. Titrasyon çözeltisinden alınan bir damla çözelti indikatör damlasının yanına konulur ve iki damla dikkatle birleştirilir. Ortamda demir(II) bulunduğu sürece damlaların karıştığı yerde koyu mavi bir renk oluşur. Aynı işlem her potasyum dikromat çözeltisi katılmasından sonra tekrarlanır. Potasyum dikromat çözeltisi katılması sürdürüldüğünde önceleri mavi olarak ortaya çıkan renk marumsi yeşil olur ve eşdeğer noktaya yaklaşıldığında ortamda demir(II) kalmadığından damlalar karıştırılınca herhangi bir yeşil renk veya değişme ortaya çıkmaz. Bir ön titrasyon ile eşdeğer noktanın yeri yaklaşık olarak saptandıktan sonra ikinci titrasyonda dikromat çözeltisi seyreltik demir(II) çözeltisine test yapmaksızın ön titrasyonda belirlenen son noktası hacminden 0,5 ml daha az olarak bir kerede yavaşça katılır ve ardından her bir damla dikromat çözeltisi katılmasından sonra titrasyon çözeltisi test edilerek titrasyon sürdürülür. Bu yöntem eskiden demir(II) titrasyonlarında yaygın olarak uygulanmıştır.

8.10. ÖNİNDİRGEME VE ÖNYÜKSELTGEME

Bir analiz işleminde tayin edilecek madde çözülüp girişim yapan maddeler uzaklaştırıldıktan sonra çoğu durumda tayin edilecek maddenin yükseltgenme basamağı titrasyon için olması gerekenden farklıdır veya çeşitli yükseltgenme basamakları yanyana bulunur. Bu durumlarda tayin edilecek maddenin yükseltgenme basamağının titrasyon için gerekli olan yükseltgenme basamağına kantitatif bir biçimde dönüştürülmesi sorunludur. Bu işlem titrasyon işleminden önce yapılması nedeniyle önindirgeme veya önyükseltgeme olarak adlandırılır ve genellikle önindirgen veya yükseltgenin aşırısı kullanılarak yapılır. Titrasyon önce önindirgen veya yükseltgenin aşırısının ortamdan alınması veya etkisiz duruma getirilmesi gereklidir. Karşı durumda bunların aşırısı standart titrasyon çözeltisi ile reaksiyona girecek tayin edilen maddenin miktarının yanlış bulunmasına neden olur. Titrasyondan önce ortamda bulunan önindirgen veya önyükseltgenin aşırısının giderilmesi için bazı yollar aşağıda tanımlanmıştır.

Örneğin bir filizdeki mangan miktarının tayinini göz önüne alalım. Örnek çözüldüğünde manganın çok büyük bir bölümü çözeltiye Mn(II) olarak geçer. Çözeltideki Mn(II) bir önyükseltgen olan sodyum bizmutat'ın ($NaBiO_3$) aşırısı kullanılarak kantitatif olarak Mn(VII) basamağına yükseltgenir ve ardından standart $FeSO_4$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. Bununla birlikte, titrasyondan önce ortamdaki $NaBiO_3$ aşırısının alınmaması durumunda bu standart $FeSO_4$'ı yükseltgeyerek hatalı sonuçlara neden olur. Ortamdaki $NaBiO_3$ aşırısı çözünmemesi nedeniyle süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

Bir kaç özel durumda önindirgen veya önyükseltgenin aşırısı standart titrasyon çözeltisi ile önemsenebilecek bir hızla reaksiyona girmez ve bu nedenle de titrasyondan önce ortamdan uzaklaştırılmaları gerekli değildir. Perklorat asidi ($HClO_4$) böyle bir yükseltgendir. Sıcak derişik çözeltide kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşın oda sıcaklığında ve seyreltik çözeltide hiç bir yükseltgenme gücü yoktur. Başka durumlarda, önindirgen veya yükseltgen tayin edilen maddeden önemli derecede farklı kuvvetlerdir ve aşırı miktarlar tayin edilen maddenin yanında selektif olarak ilk potansiyometrik son noktaya kadar titre edilebilir ve ardından titrasyon tayin edilen maddeye karşılık olan ikinci son noktaya kadar sürdürülür. Demir için bir önindirgen olan Sn(II) bu biçimde kullanılabilir.

Önindirgen veya yükseltgenler genellikle indirgeme veya yükseltgeme kuvveti yüksek olan maddelerden seçilir. Bu durumda titrasyondan önce giderilmeleri veya etkisizleştirilmeleri daha kolaydır. Çok kullanılan bazı önyükseltgenler Na_2O_2, H_2O_2, $K_2S_2O_8$, $NaBiO_3$, O_3 ve $HClO_4$ dir. Çok kullanılan bazı önindirgenler metaller ve amalgamlar, SO_2 ve $SnCl_2$ dir. Bazı durumlarda önindirgenin uygun bir seçimi yoluyla öteki indirgenebilen maddelerin yanında tayin edilmek istenilen maddenin selektif indirgenmesi yapılabilir ve böylece can sıkıcı bazı ayırmalardan kaçınılabilir.

8.11. ÖNYÜKSELTGENLER

Sodyum peroksit (Na_2O_2)

Sodyum peroksit yükseltgen bir eritici olarak çözünürleştirme işlevinde kullanılır. Krom filizleri Na_2O_2 ile eritilerek kromata yükseltgenir. Organik bileşiklerin analizinde halogen ve kükürt tayininde Parr bombasında Na_2O_2 ile eritiş yapılır.* Eritilmiş kütle suda çözülüp çözelti bir kaç dakika kaynatılırsa Na_2O_2 aşırısı bozunur.

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Na^+ + 4OH^- + O_2\uparrow \qquad (8.67)$$

Hidrojen peroksit (H_2O_2)

Hidrojen peroksit % 30 luk çözeltisi biçiminde ticarette satılır. Bazik ortamda yükseltgen olarak yaygın bir biçimde kullanılır. Bazik ortamda iyi bir yükseltgendir ve kromu kromata yükseltger. Ortamdaki H_2O_2 aşırısı kaynatma ile bozunur.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow \qquad (8.68)$$

Bazik ortamdaki bu bozunma ortama biraz sükel tuzu veya daha kuvvetli olarak biraz iyodür katılarak katalizlenebilir. Kanlan maddelerin daha sonraki tayini

* Fritz, J.S. ve Hammond, G.S., Quantitative Organic Analysis, Wiley, New York, 1957.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

reaksiyonlarını bozmadığı durumlarda bu yola başvurulabilir. Asitli çözeltide H_2O_2 indirgen olarak etkir ve örneğin Cr(VI)'yı Cr(III)'e, Mn(VII)'yi Mn(II)'ye indirger. Bazik çözeltide yükseltgen olarak kullanıldığında kaynatma yoluyla bazik çözeltide H_2O_2 aşırısının bütünüyle bozunması konusunda dikkatli davranmak gerekir. Eğer bütünü bazik çözeltide bozunmamış ise ardından çözeltinin asitlendirilmesi durumunda bozunmadan kalmış H_2O_2 aşırısının artıkları tayin edilecek maddenin indirgenmesine neden olur.

Potasyum persülfat veya peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$)

Potasyum persülfat asitli çözeltide kuvvetli bir yükseltgendir ve genellikle katalizör etkisi yapan bir miktar gümüş tuzu ile birlikte kullanılır. Asitli çözeltide Cr(III)'ü Cr(VI)'ya ve Ce(III)'ü Ce(IV)'e kantitatif olarak, Mn(II)'yi ise Mn(VII)'ye kısmen yükseltger. Mangan için fosfat asidi veya flunür asidi varlığında yükseltgenme kantitatiftir. Persülfat ağırsu bir kaç dakika kaynatılarak kolaylıkla giderilebilir.

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4H^+ + O_2\uparrow \qquad (8.69)$$

Persülfat ile yükseltgenme mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir.* Cr(III), V(IV), $N_2H_5^+$, Ce(III) ve Mn(II) yalnız persülfat varlığında önemsenecek bir hızla yükseltgenmezler. Bununla birlikte, gümüş tuzu varlığında bunların tümü yaklaşık aynı hızla persülfat tarafından yükseltgenirler. Hızın indirgen konsantrasyonundan bağımsız olması mekanizmadaki yavaş basamağın persülfat tarafından Ag(I)'in Ag(III)'e yükseltgenmesi olduğunu göstermektedir. Bu basamağın ardından kuvvetli bir yükseltgen olan Ag(III) indirgen ile hızla reaksiyona girer.

$$Ag(I) + S_2O_8^{2-} \rightarrow Ag(III) + SO_4^{2-} \text{ (Yavaş)} \qquad (8.70)$$

$$Ag(III) + Cr(III) \rightarrow Ag(I) + Cr(VI) \text{ (Hızlı)} \qquad (8.71)$$

Sodyum bizmutat ($NaBiO_3$)

Sodyum bizmutat kuvvetli bir yükseltgendir. Asitli çözeltide ve oda sıcaklığında Mn(II)'yi Mn(VII)'ye yükseltger.** Yükseltgenmenin tamamlanmasından sonra bizmutat aşırısı çözünmez olması nedeniyle süzülerek kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılabilir.***

Ozon (O_3)

Yararlı ve kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşın saklanamaz ve üretilmesi için özel düzeneklere gerek vardır.**** Onyükseltgenmeden sonra ozon ağırsu ve oksijen

* Dekker, A.O., Levy, H.A. ve Yost, D.M., *Journal of American Society*, **59**, 2129 (1937).

** Yükseltgen Bi_2O_5 veya Bi_2O_4 gibi davranır.

*** American Society for Testing and Materials, *Book of ASTM Methods for Chemical Analysis of Metals*, Philadelphia, 1961.

**** Walton, H.F., *Principles and Methods of Chemical Analysis*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

çözeltinin kaynatılması veya içinden CO_2 gibi bir inert gazın geçirilmesi yoluyla kolaylıkla giderilebilir. Yükseltgen etkisi,

$$O_3(g) + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2(g) + H_2O \qquad (8.72)$$

sisteminin $E^\circ = 2{,}07$ V olan gerilimine dayanır. Reaksiyon hızının katalizlenmesi için genellikle $AgNO_3$ kullanılır. Mangan, 1 – 2 M perklorat asitli ortamda gümüş (nitrat) varlığında kantitatif olarak permanganata yükseltgenir ve bu da bilinen yollarla süre edilir. Fosfat ve sülfat asitli çözeltide Ce(III) kantitatif olarak Ce(IV)'e yükseltgenir. Ortama sülfat asidi katılması beyaz bir jel biçiminde ayrılan seryum(IV) fosfatın çözünmesini sağlar. Vanadili kantitatif olarak vanadata yükseltgenir. Asitli çözeltide katalizör olarak gümüş nitrat (oldukça büyük miktarda) olmaksızın Cr(III)'ün Cr(VI)'ya yükseltgenmesi oldukça güçtür. Selen ve tellür bazik çözeltide kantitatif olarak ve asitli çözeltide kısmen selenat ile tellürat'a yükseltgenirler. Antimon ve arsenik hem asitli ve hemde bazik çözeltide Sb(V) ve As(V) basamağına yükseltgenirler. Civa(I) perklorat kolaylıkla civa(II) perklorata, $Co(OH)_2$ ve $Ni(OH)_2$ karşılık olan $Co(OH)_3$ ve $Ni(OH)_3$'e, nitrit nitrata, hipofosfit ve fosfit fosfata yükseltgenir. % 1 - 10 luk NaOH çözeltisinde iyodür kantitatif olarak periyodata yükseltgenir. Klorürün girişimi yoktur fakat bromür girişim yapar. Ozonun yükseltgen olarak kullanıldığı çeşitli kaynaklarda ayrıntılı olarak incelenmiştir.*

Kurşun(IV) oksit (PbO_2)

Asitli ortamda çeşitli yükseltgenme işlemleri için kullanılır.

Perklorat asidi ($HClO_4$)

Perklorat asidi bir onyükseltgen olarak çok kullanışlıdır. Bu onyükseltgenme asidinin azeotropik karışımıdır. Sıcak % 72 lik $HClO_4$ çok kuvvetli bir yükseltgendir.** Kromu Cr(VI)'ya ve vanadini V(V)'e yükseltger. Kükürt içeren örneklerdeki kükürt başka yükseltgenler durumunda ortaya çıkan buharlaşma kaybı olmaksızın sülfata yükseltgenir. Benzer biçimde, arsenik ve antimon içeren örneklerdeki arsenik ve antimon uçucu As(III) ve Sb(III) bileşikleri biçiminde kayıp olmaksızın hızla As(V) ve Sb(V) durumuna yükseltgenirler. Perklorat asidinin yükseltgenme kuvveti sıcaklık veya konsantrasyon azalması ile birlikte hızla düşer. Bunun sonucu olarak 25 °C de % 72 lik $HClO_4$ bile iyodürü yükseltgeyemez. Kaynar durumda fakat % 50 lik $HClO_4$ de demir(II)'yi çok yavaş olarak yükseltger.

Perklorat asidi bir onyükseltgen olarak çok kullanılışlıdır. Bu onyükseltgenme çözeltinin $HClO_4$ ile $HClO_4$ dumanları çıkmaya başlayıncaya kadar buharlaştırılmasıyla yapılır. $HClO_4$ dumanlarının çıkışı kuvvetli yükseltgen bileşim olan % 70'lik bileşime ulaşıldığını gösterir. Çözeltinin kısa bir süre kaynatılmasından sonra yükseltgenmiş olan tayin edilecek bileşen seryetlik $HClO_4$ ile reaksiyona girmeyen bir

* Willard, H.H. ve Mervin, L.L., *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **14**, 486 (1942).

** Smith, G.F., *Perchloric Acid*, 4th ed. G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1960.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

standart indirgen çözelti ile titre edilerek tayin edilir. Bir filizdeki krom bu yolla Cr(VI)'ya yükseltgenip seyreltildikten sonra standart $FeSO_4$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. Uygulamada, önindirgeme basamağında $HClO_4$ klora indirgendiğinden $FeSO_4$ ile titrasyondan önce seyreltilmiş çözeltinin klorun çıkması için kaynatılması gerekilidir.

Perklorat asidi özellikle organik örneklerin yükseltgenmesi için yararlıdır. İlk adım olarak organik madde başlıca elementlerin tayininden önce bilinen yöntemlerle parçalanır. Bu tür yöntemler *külleme işlemleri* olarak adlandırılır. *Kuru külleme* de organik örnek genellikle bir eritici ile kızdırılır. Burada eritici'nin görevi aranan elementleri tutmaktır.* *Islak (yaş) külleme* de örnek yükseltgen asitlerin karışımı ile ısıtılarak bozundurulur. Bu işlemin perklorat asidi içeren karışımlarla yapılması öteki asit karışımlarının kullanılmasına oranla işlemin daha yumuşak hızlı ve tam olmasını sağlar. Perklorat asidi patlamayı önlemek için başka asitlerle (H_2SO_4,H_3PO_4,HNO_3) karıştırılarak ve bazı durumlarda bozunma hızını arttırmak için katalizörler (O_5 veya V) ile birlikte kullanılmalıdır. Bu işlemler ile ilgili ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda bulunabilir.**

Perklorat asidi uygun önlemler alınarak kullanıldığında tehlikesizdir.*** Bununla birlikte, bu önlemlerin alınmaması durumunda tehlikeli ve zararlı reaktifler sınıfına girer. Seyreltik çözeltilerin basit buharlaştırılması yoluyla patlayıcı bileşime (% 85 $HClO_4$) ulaşılamamakla birlikte $HClO_4$ den kaynaklanan bir çok patlamalar asit eserlerinin organik maddelerle temasından ileri gelir. $HClO_4$ ile yapılan bazı yükseltgenlerin çok şiddetli yürümesi nedeniyle uygun önlemler alınmaksızın rutin işlemler için kullanılmamalıdır. Örneğin $HClO_4$ çözeltilerinin kapalı sistemlerde sürekli olarak buharlaştırılması borularda $HClO_4$ birikmesine ve organik tozlarla karışarak patlamalara neden olur.****

8.12. ÖNİNDİRGENLER

İndirgen metaller ve amalgamlar

İndirgen metaller ve amalgamlar çözünmezlikleri nedeniyle ortamda ayırıcı birikmeyen kullanışlı önindirgenlerdir. Metaller bir önindirgen olarak başlıca üç biçimde kullanılırlar.

1. İndirgeme işleminde kullanılan en yaygın yöntem çözeltinin metal tanecikleri içeren bir sütundan geçirilmesidir. *Jones indirgeni* iyi amalgamlanmış çinko tanecikleri ile doldurulmuş bir sütundur. (Şekil-52). Metalik çinko seyreltik asitlerle hidrojen gazı çıkararak reaksiyona girer. Amalgamlamanın amacı asitli çözeltilerde

* Parr bombasında Na_2O_2 ile yapılan ergiş kurukülleme işlemine örnektir.

** Diehl, H. ve Smith, G.F., *Talanta*, **2**, 209(1959).

*** The Society for Analytical Chemistry, Analytical Methods Committee, *Analyst*, **84**, 214(1959).

**** Burada sırdan sonlendirilen dolaşı öğrenci laboratuvarlarında $HClO_4$ ile yükseltgeme işlemleri yapılmalıdır.



Şekil 52 : Jones indirgeni: 1) amalgamlanmış çinko; 2) seyreltik ve indirgenmiş çözelti.

hidrojen gazı çıkış hızını azaltarak tayin edilecek maddenin indirgenmesini sağlamaktır. Çinko tanecikleri bir kaç dakika süreyle $HgCl_2$ çözeltisi ile çalkalanır. $HgCl_2$'ün indirgenmesi sonucu oluşan elementel cıva çinko taneciklerinin yüzeyini kaplar ve amalgam oluşturur. Jones indirgeninin hazırlanışı konusunda ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda bulunabilir.* Çinkonun kuvvetli bir indirgen olması nedeniyle etkisi selektif değildir. Ayrıca, çinkonun indirgen olarak kullanılmasının bir çok sınırlamaları vardır.(1) İndirgeme nitrat içeren çözeltilerde yapılmamalıdır. Bu durumda nitrat daha düşük yükseltgenme basamaklarının bir karışımına indirgenir. İndirgenme ürünlerinden biri olan hidroksilamin (NH_2OH) de iyi bir indirgendir ve titrasyonda kullanılan standart yükseltgen çözeltisi ile reaksiyona girerek hataya neden olur.(2) Hava oksijeni H_2O_2'e indirgenir ve bu da hidroksilamine benzer biçimde hataya neden olur. Bu nedenle indirgeme sırasında hava sütundan geçmemeli ve sıvı düzeyi sütundaki çinkonun üst yüzeyinin altına düşmemelidir.(3) HCl çözeltileri amalgamlanmış çinko ile yavaşça reaksiyona girerek hidrojen çıkarırlar ve bu nedenle H_2SO_4 çözeltilerinin kullanılması daha uygundur.(4) Bazı analizlerde ürünler hava oksijeni ile hızla reaksiyona girerler ve bu nedenle titrasyon işlemi inert atmosfer altında yapılmalıdır. Krom ve titan tayininde bunlar titrasyondan önce Cr(II) ve Ti(III) basamaklarına indirgendiklerinden bu sırada karşılaşılır. İnert atmosferde titrasyondan kaçınmak için hazır bir yöntem uygulanabilir. Kolondan geçen indirgenmiş çözelti akımı bir demir(III) tuzu çözeltisinin (örneğin $FeCl_3$) yüzeyinin altına gönderilir. Bu işlem kromun alt ucu çözeltinin içine biraz batırılarak

* Smith, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*, Prentice-Hall,Englewood Cliffs, N.J., 1970.
Vogel, A.I., *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed. Longmans, London, 1968.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yapılabilir. Tayin edilmek istenen ve indirgenmiş biçimde bulunan madde Fe(III) ile reaksiyona girerek eşdeğer miktarda Fe(II) oluşturur ve bu da bir standart yükseltgen çözelti ile titre edilir. Demir(II) hava oksijeni ile hızlı bir biçimde reaksiyon vermediğinden özel önlemlerin alınması gerekli değildir.

Daha zayıf bir indirgeme etkisi için çinkodan daha az aktif olan Cd, Pb, Bi ve Ag gibi metaller kullanılmalıdır. *Walden indirgeni* metalik-cıva ile doldurulmuş bir sütundur. Cıva tek başına zayıf bir indirgen olmakla birlikte, HCl çözeltilerinde oldukça etkindir fakat çinko kadar kuvvetli etkisi yoktur.*

2. Önindirgen olarak kullanılan aktif metal bazı durumlarda çubuk veya spiral tel biçiminde çözeltinin içine doğrudan daldırılır. Bu işlem bir kolon veya sıvı amalgam kullanılarak yapılana oranla daha kolay olmakla birlikte sıvı ve katı fazların temas yüzeyinin sınırlı olması nedeniyle daha az etkindir. Bir çinko tel demiri elementel olarak ayırmak için kullanılabilir.** Bazı durumlarda ince metal tozuyla çalkalanması ve ardından metalin süzülmesi daha uygundur. Buna örnek olarak demirin Ti(IV) varlığında bakır tozu ile demir(II) ye indirgenmesi verilebilir.*** Bazik çözeltide nitratların indirgenmesi için Devarda alaşımının kullanılması daha önce tanımlanmıştı.****

3. Aktif metal bir sıvı amalgam biçiminde kullanılır. Çalkalamakla çözelti ile amalgam arasında iyi bir temas sağlanır. Eğer çalkalama işlemi bir ayırma hunisinde yapılırsa indirgemeden sonra fazlar kolaylıkla ayrılabilir. Amalgamın indirgeme kuvveti büyük oranda metalin aktifliğine bağlıdır. Zn, Cd, Pb ve Bi amalgamları yaygın olarak kullanılır. Belirli bir amalgamın indirgeme kuvveti ortamın asitliğini ve sıcaklığını değiştirerek denetlenebilir. Sıvı amalgamların bir önindirgen olarak özellikleri Semerya tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.*****

Kükürt dioksit (SO_2)

Kükürt dioksit orta kuvvette bir indirgendir. Demir(III)'ü demir(II)'ye, vanadini sadece vanadin(IV)'e, arsenik ile antimonu üç değerliğe kadar indirger buna karşılık titan(IV)'ü indirgemez. SO_2 bombasından sağlanan gaz çözeltinin içinden geçirilir veya asitlendirilmiş çözeltiye Na_2SO_3 veya $NaHSO_3$ katılır. İşlemden sonra SO_2 aşırısı çözeltinin kaynatılması veya sırak çözeltiden CO_2 geçirilmesi yoluyla kolaylıkla uzaklaştırılabilir.******

* Walden, G.H., Hammett, L.P. ve Edmonds, S.M., *Journal of American Chemical Society*, **56**, 350 (1934).

** Willard, H.H.,Furman, N.H. ve Bricker, C.E., *Elements of Quantitative Analysis*. 4th ed. Van Nostrand, New York, 1956.

*** Bilterman, L., *Chemist-Analyst*, **33**, 8(1944).

**** Bak: sayfa - 85.

***** Semrya,K.,*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **169**, 293(1928).

****** Vogel, A.I.,*A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed. Longmans, London, 1968.

Kalay(II) klorür ($SnCl_2$)

Kalay(II) klorür demir tayininde çok yaygın olarak kullanılır. Demiri $SnCl_2$ ile önindirgemeden sonra standart permanganat çözeltisi ile titre edilir. Önde (Bölüm - 9) da $SnCl_2$ ile yapılan önindirgeme işlemi ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Çeşitli onyükseltgen ve önindirgenler (Çizelge-23) de toplu olarak gösterilmiştir.

ÇİZELGE — 23

Onyükseltgen ve önindirgenler

ONYÜKSELTGENLER	Yük sayısı artması ham elementlerin oluşturdukları yükseltgenme basamakları	Çözeltide orta nötrlerlerde kullanılan devresinde yükseltgenme E (Volt)	Ayrıntının gerçekleştirildiği veya indeksi durulan çözeltinin için uygulanan yöntem
MnO_4^-/Mn^{2+}(Seyrelt)	V → Cr → Ti → Mn → Fe	1,5	Bu bir çözelti. Kısa süreden çalışmada için kullanılır.
$K_2Cr_2O_7$ (asitli çözelti)	Ti → V → Cr → Mn → Fe → Co → Ni → Cu	1,3	Kullanılır.
çözelti,$AgNO_3$ katalizörlü	Cr → V → Mn → Co → Ni → Cu		
H_2O_2(asitli çözelti)	Cr → V	1,8	Kullanılır.
Ozon (asitli çözelti) $AgNO_3$ katalizörlü	V → Cr → Ti → Co → Mn → Fe → Ni	2,0	Kullanılır, ozon çözeltisinin nasıl yapıldığı.
$KMnO_4$(asitli çözeltisinde)	Cr → V → Mn → Co → Ni → Cu → Ti → Fe	1,7	$Hg_2(NO_3)_2$ veya $Hg(NO_3)_2$ katalizörlü çözelti.
$NaBiO_3$(asitli çözeltisinde)	Mn → V	1,9	Ayrıntısı yok.
PbO_2(asitli çözeltisinde)	Mn → V	1,7	Ayrıntısı yok.
H_5IO_6(asitli çözeltisinde)	Fe → Cr → Mn → V → I	1,6	Asitli çözeltide kararlı.
K_2MnO_4(asitli çözelti)		1,5	$HClO_4$ ile hazırlanır veya $NaMnO_4$ ile aynı.

ÖNİNDİRGENLER	Yükseltgenme basamağı	E (Volt)	Yöntem
Zn	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	−0,8	Kısmen veya tümüyle etkin.
Zn amalgam	Fe → Cr → Ti → V → U → Mo → Sn → Cr → Mn → Fe → Co → Ni → Mo → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	−0,8	Çözeltinin zinc amalgam içerir.
Cd amalgam	Fe → Cr → Ti → V → U → Cr → Mn → Fe → Co → Ni → Mo → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	−0,4	Çözeltinin cıva amalgam içerir.
Pb amalgam	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	−0,1	Çözeltinin cıva amalgam içerir.
Bi amalgam	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,2	Çözeltinin cıva amalgam içerir.
$SnCl_2$(HCl de)	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,1	$HgCl_2$ ile yükseltgenir.
SO_2	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,2	Kısmen veya tümüyle CO_2 geçir.
Ag (HCl de)	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,2	Kısmen veya tümüyle etkin.
H_3O^+ (% 30 H_2SO_4)	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,3	Kısmen veya tümüyle SO_2 geçir.
H_2 (HCl de)	Fe → Cr → Ti → V → U → Eu → Sn → Mo → Cu → Sb → Ge → Ag → Bi → Cd → Co → Ni → Pb → Fe → Sn → H → Cu → Sb → Bi → As → Ge → Mo → Re → Ag → Hg → Pd → Pt → Au	0,3	Çözeltinin H_2 içerir.

Çizelge ile ilgili notlar

(*) Çizelge *Blaedel ve Meloche*, sayfa 822 den alınmıştır. Burada söz konusu edilen maddeler için daha ayrıntılı bilgi aşağıdaki kaynaklarda bulunabilir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Scott, W.W., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5th ed. (N.H.Furman, ed.) Van Nostrand, New York, 1939

Smith, G.F., *Perchloric Acid*, 4th ed.G.F.Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1940

Smith, G.F., *Periodic Acid and Iodic Acid*, 5th ed.G.F.Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1950

Treadwell, F.P. ve Hall, W.T., *Analytical Chemistry*, 9th ed. Wiley, New York, 1937-42,2 cilt.

(a) Yükseltgenme tam değil.

(b) Reaksiyonun tersliği konusunda kaynaklarda bilgi yok; yükseltgenme kısmen tamamlanabilir.

(c) Düşük yükseltgenme basamağının sonu artan asitlikle birlikte artar. Düşük asitlikte V(IV) ve Mo(V) kantitatif olarak oluşur; daha ileri indirgenme yüksek asitlikte ortaya çıkar.

8.13. SEÇİMLİ İNDİRGEME

Bazı durumlarda önindirgenlerin seçimi yoluyla tayin edilecek madde karışımları ayırma işlemlerine gerek kalmaksızın analizlenebilir. Örnek olarak Fe ve Mo içeren bir çözeltiyi görünüme alalım. Bu çözeltiden alınan bir örnek bir Zn indirgenden geçirilerek Fe(II) ile Mo(III)'e ve alınan başka bir örnek de Ag indirgenden geçirilerek Fe(II) ile Mo(V)'e indirgenir. İndirgenmiş bu iki çözeltinin titrasyonu ile başlangıçtaki örneğin Fe ve Mo içeriği hesaplanabilir. Hesaplama yöntemi aşağıdaki örnekte gösterilmiştir. Başka karışımların seçimli indirgenmesi ve analizi de benzer yoldan yapılabilir. Bu konuda (Çizelge - 23)'de gerekli bilgiler verilmiştir.

ÖRNEK: Demir ve molibden içeren bir çözeltiden alınan 100,0 ml örnek (No.1) bir Zn indirgenden geçirildikten sonra 48,26 ml standart 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Alınan ikinci bir 100,0 ml lik örnek (No.2) bir Ag indirgenden geçirildikten sonra 42,24 ml standart $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltideki Fe ve Mo konsantrasyonlarını bulunuz.

Çözüm: Birinci örneğin (No. 1) standart $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonunda Fe(II) → Fe(III) ve Mo(III) → Mo(VI) olur. Buna göre,

$$\text{Titrasyonda kullanılan meq } KMnO_4 = 48,26 \cdot 0,1000 = 4,826 \text{ meq} = \text{(100,0 ml örnekteki mmol Fe + 3} \cdot \text{mmol Mo)} \quad \text{(a)}$$

olur. İkinci örneğin (No. 2) standart $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonunda Fe(II) → Fe(III) ve Mo(V) → Mo(VI) olur. Buna göre,

$$\text{Titrasyonda kullanılan meq } KMnO_4 = 42,24 \cdot 0,1000 = 4,224 \text{ meq} = \text{(100,0 ml örnekteki mmol Fe + mmol Mo)} \quad \text{(b)}$$

bulunur. (a) ve (b) eşitlikleri arasındaki farktan,

$$\text{(100,0 ml örnekteki 2} \cdot \text{mmol Mo)} = 4,826 - 4,224 = 0,602$$
$$\text{100,0 ml örnekteki mmol Mo} = 0,301 \quad \text{(c)}$$

bulunur. Buna göre, örnekteki Mo konsantrasyonu,

$$\text{Mo konsantrasyonu} = 0,301/100,0 = 0,00301 \text{ M}$$

olur. (b) ve (c) eşitlikleri arasındaki farktan,

$$100,0 \text{ ml örnekteki mmol Fe} = 4,224 - 0,301 = 3,923$$

ve Fe konsantrasyonu da,

$$\text{Fe konsantrasyonu} = 3,923/100,0 = 0,03923 \text{ M}$$

olarak bulunur.

8.14. ÖNYÜKSELTGEME VE ÖNİNDİRGEME ÜZERİNE REAKSİYON HIZLARININ VE YAN REAKSİYONLARIN ETKİSİ

(Çizelge - 23)'ün incelenmesi $HClO_4$ ve $K_2S_2O_8$ gibi bazı çok kuvvetli yükseltgenlerin Mn(II)'yi kantitatif olarak Mn(VII)'ye yükseltgeyememesine karşılık daha zayıf bir önyükseltgen olan KIO_4 tarafından bu işlemin yapıldığını gösterir. Mn(II)'yi kantitatif olarak permanganata yükseltgemede $HClO_4$'ün başarısızlığı davranışının karmaşıklığından kaynaklanır.* Sıcak ve derişik çözeltide,

$$10ClO_4^- + 14Mn^{2+} + 16H_2O \rightarrow 5Cl_2 + 14MnO_4^- + 32H^+ \quad (8.73)$$

yükseltgenme reaksiyonunun yanında $HClO_4$'ün bozunması ile ilgili olan,

$$4HClO_4 \rightarrow 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O \text{ (Belirleyici reaksiyon)} \quad (8.74)$$

$$2HClO_4 \rightarrow Cl_2 + 3O_2 + H_2O_2 \text{ (İkincil reaksiyon)} \quad (8.75)$$

reaksiyonları da ortaya çıkar. Kuvvetli yükseltgen çözelti içinde H_2O_2 oranı sıfır varlığını sürdürmez fakat sürekli olarak yenilenir. Herhangi bir anda ortamdaki H_2O_2 konsantrasyonu düşük olmakla birlikte oluşan permanganatın küçük bir bölümünün indirgenmesine ve indirgenmiş durumda kalmasına neden olur:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \quad (8.76)$$

Özetle, $HClO_4$'ün yükseltgeme kuvveti çok düşük olmamakla birlikte tam yükseltgenmeyi önleyen yan reaksiyonların ortaya çıkması nedeniyle Mn(II)'yi kantitatif olarak permanganata yükseltgeyemez.

Asitli çözeltide ara bozunma ürünlerinden birinin H_2O_2 olması nedeniyle $K_2S_2O_8$ de benzer biçimde davranır.**

8.15. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

8.1. Aktiflik etkilerinin (Şekil - 44) deki titrasyon eğrisi nasıl değiştireceğini açıklayınız. Eşdeğer nokta hacminin değişmemesine karşılık eşdeğer nokta gerilimının önemli oranda değişeceğini gösteriniz.

---

* Smith, G.F., *Mixed Perchloric, Sulfuric and Phosphoric Acids and Their Applications to Analysis*, 2nd ed. G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.

** Treadwell, F.P. ve Hall,W.T., *Analytical Chemistry*, 9th ed.Wiley, New York, 1937 - 42, 2 cilt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8.2. 0,0500 M $Fe_2(SO_4)_3$ içeren 0,1000 M $FeSO_4$ çözeltisi (Şekil - 44) deki koşullar altında titre ediliyor. Titrasyonun başlangıcındaki ve eşdeğer noktadaki gerilimleri hesaplayınız ve titrasyon eğrisini (Şekil - 44) deki ile karşılaştırınız.

(Cevap: E = 0,755 V ve E = 1,196 V)

8.3. Potasyum ferrosiyanür ve ferrisiyanür karışımlarının 100/1 , 10/1 , 1/1 , 1/10 ve 1/100 oranlarında bulunması durumunda çözeltinin yükseltgenme gerilimini hesaplayınız. (E° = 0,44 V). Aynı işlemi Sn(II)/Sn(IV) karışımları için tekrarlayınız.

8.4. Vanadat - vanadil sistemi,

$$VO_3^- + 6H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$$

için $[H^+]$ = 1 olması durumunda standart gerilimi E° = 1,2 V dur. Bu sistemde 30° de ve pH = 1 olduğunda $[VO_3^-] = [VO^{2+}]$ durumu için sistemin gerilimini hesaplayınız.

(Cevap: E = 0,8454V)

8.5. Demir(II) ile titrasyonda vanadatın eşdeğer ağırlığını bulunuz. Titrasyon denklemini iki yarım reaksiyon biçiminde yazarak denkleştiriniz.

8.6. VO_3^-/VO^{2+} sistemi için E° = 1,2 V ve VO^{2+}/V^{3+} sistemi için E° = 0,4 V dur. Demir(II) sülfat veya titan(III) klorür ile VO_3^-'nin sırasıyla VO^{2+} ve V^{3+}'ya indirgenmesi olanağını tartışınız. (Fe^{3+} / Fe^{2+} için E° = 0,76 V ve Ti^{4+} / Ti^{3+} sistemi için E° = − 0,04 V dur.

8.7. Aşağıdaki çözeltilerden alınan 50,00 ml lik örneklerin standart 0,1000 M $KMnO_4$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer nokta gerilimlerini bulunuz. Eşdeğer noktalar için $[H^+]$ = 1,00 M olarak alınacaktır. (a) 0,1000 M VCl_2 ; (b) 0,1000 M $MoCl_3$; (c) 0,1000 M UCl_3. Titrasyon eğrilerini çiziniz.

8.8. 50,0 ml 0,1000 M H_2MoO_4 çözeltisinin standart 0,1000 M $CrCl_2$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer nokta gerilimini hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz. Eşdeğer nokta için $[H^+]$ = 1,00 M olarak alınacaktır.

(Cevap: Başlangıç için E = 0,00 V ve eşdeğer nokta için E = − 0,13 V)

8.9. 5 mmol $FeSO_4$ 100 ml suda çözülüp standart 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor ve standart çözeltinin 0,10 ml aşırısı katılıyor.$[H^+]$ = 1,00 M olarak $KMnO_4$ ile reaksiyona girmeden kalan $FeSO_4$ miktarını bulunuz.

(Cevap: $1,65.10^{-8}$ mmol veya % $3,3.10^{-7}$)

8.10. 50,00 ml 0,100 N (0,1000 M) Fe(II) çözeltisi standart 0,100 N (0,020 M) $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. $[H^+]$ = 1,0 M olduğunu göz önüne alarak 0,10 ml $KMnO_4$ çözeltisi aşırısı katılması durumundaki Fe(II) konsantrasyonunu bulunuz.

8.11. 5 mmol Sn^{2+} asitli çözeltide ve aşağıdaki koşullarda titre ediliyor. Çözeltinin son hacmi = 100 ml; $[Sn^{4+}]$ = 0,05 (bütün Sn(II)'nin pratikçe yükseltgenmesi nedeniyle) ; $[Mn^{2+}]$ = 0,02 (5 mol Sn(IV) için 2 mol Mn(II) oluşması nedeniyle) ; $[Sn^{2+}]$ = X ; $[MnO_4^-]$ = 0,4 − X ; $[H^+]$ = 1,0 M.

(a) Eşdeğer noktadaki Sn^{2+} konsantrasyonunu hesaplayınız.

(b) Son noktasında 0,03 ml 0,02 M permanganat aşırısı bulunması durumunda Sn^{2+} konsantrasyonunu hesaplayınız.

(c) Bu titrasyonun son noktasını belirlemek için kullanılarak redoks indikatörünün gerçek gerilimi ne olmalıdır?

(Cevap: (a) $[Sn^{2+}] = 3,6.10^{-21}$ M)

8.12. 0,01000 M $K_2Cr_2O_7$ ile 0,05000 M $CuSO_4$ içeren bir çözeltiden alınan 50,00 ml örnek 0,1000 M $Ti_2(SO_4)_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Eşdeğer noktalarda $[H^+]$ = 1,00 M olduğunu varsayarak eşdeğer noktaların gerilimlerini hesaplayınız ve her iki eşdeğer nokta için uygun redoks indikatörlerini bulunuz.*

(Cevap: Cu(II) → Cu(I) için E = 0,1263 V ; Cr(VI) → Cr(III) için E = 1,1543 V)

8.13. 0,1000 M $V_2(SO_4)_3$ ile 0,1000 M $FeSO_4$ içeren bir çözelti standart 0,1000 M $KMnO_4$ çözeltisi ilevitre ediliyor. Titrasyon süresince $[H^+]$ = 1,00 M olduğunu varsayarak titrasyon eğrisinin eşdeğer noktaların üçü için de önemli bir düşüm vermediğini gösteriniz.

(Cevap: $V^{3+} \rightarrow VO^{2+}$ için E_1 = 1,3185 V ; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ için E_2 = 1,3868 V ; $VO^{2+} \rightarrow VO_3^-$ için E_3 = 1,425 V)

8.14. Standart gerilimleri E_A° ve E_B° ile gösterverek aşağıda denklemleri verilen titrasyonlar için eşdeğer nokta gerilimlerini hesaplayınız.

(a) $A^+ + 2B^{4+} \rightarrow A^{3+} + 2B^{3+}$

(b) $2A^+ + 3B^{4+} \rightarrow 2A^{4+} + 3B^{2+}$

(Cevap: (a) $E = (2E_A^\circ - E_B^\circ)/3$; (b) $E = (3E_A^\circ + 2E_B^\circ)/5$)

8.15. Aşağıda denkleşmemiş reaksiyon denklemleri verilen titrasyonların her biri için eşdeğer nokta gerilimlerini hesaplayınız. Parantez içindeki değerler çözeltilerin eşdeğer noktadaki asitliğini göstermektedir.

(a) $Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$ (pH = 2,3)

(b) $H_2SO_3 + Ce^{4+} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + Ce^{3+} + H^+$ ($[H^+] = 5,0.10^{-4}$)

(c) $H_3AsO_3 + MnO_4^- + H^+ \rightarrow H_3AsO_4 + Mn^{2+} + H_2O$ (pH = 4,00)

(Cevap : (a) E = 1,206V ; (b) E = 0,39 V ; (c) E = 0,90 V)

* Rao, B.K.S. ve Laddha, G.S., *Zeitschrift für analytische Chemie*, **174**, 329 (1960).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8.16. 0,888 g saf $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ örneği suda çözülüp asitlendirildikten sonra dikromat çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre ediliyor. Katılan dikromat hacmine karşılık aşağıdaki gerilimler elde ediliyor: 0,5 ml = 317 mV ; 2,50 ml = 363 ; 5,00 ml = 382 ; 7,50 ml = 390 ; 10,0 ml = 395 ; 15,0 ml = 423 ; 17,5 ml = 440 ; 20,0 ml = 575 ; 21,0 ml = 655 ; 22,0 ml = 680 ; 23,0 ml = 700 ; 24,0 ml = 710 ; 25,0 ml = 718 ; 30,0 ml = 733 ; 35,0 ml = 746.

Bir limonit örneğinden alınan 0,500 g tartımı klorür asidinde çözülüyor, $SnCl_2$ çözeltisinin hafif aşırısı katılarak demir indirgeniyor, kalay(II) aşırısı yükseltgendikten sonra yukarıdaki dikromat çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre ediliyor. Katılan dikromat hacmine karşılık aşağıdaki gerilimler elde ediliyor: 0,50 ml = 75 mV ; 1,00 ml = 92 ; 2,00 ml = 123 ; 2,50 ml = 132 ; 3,00 ml = 137 ; 4,00 ml = 160 ; 5,00 ml = 196 ; 6,00 ml = 301 ; 7,00 ml = 332 ; 8,00 ml = 348 ; 9,00 ml = 357 ; 10,0 ml = 365 ; 12,5 ml = 380 ; 15,0 ml = 391 ; 20,0 ml = 410 ; 22,5 ml = 418 ; 25,0 ml = 428 ; 27,0 ml = 457 ; 28,0 ml = 480 ; 29,0 ml = 535 ; 30,0 ml = 595 ; 31,0 ml = 612 ; 32,5 ml = 627 ; 35,0 ml = 636 ; 40,0 ml = 648 ; 45,0 ml = 657.

Limonit örneğindeki demir yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 26,46 Fe)

8.17. Bir $FeSO_4$ çözeltisinin $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyonunda (Pt ve kalomel elektrodlar ile) eşdeğer noktanın % 200 geçilmesi durumunda (örneğin eşdeğer nokta 40 ml de ise 120 ml de) voltmetrede okunan gerilim ne kadardır?

(Cevap: 1,34 V)

8.18. Kalay(II) ve mangan (II) içeren bir çözelti 0,1000 M Br_3^- çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre ediliyor. 50,00 ml örnek çözeltisine 40 ml Br_3^- çözeltisi katılmasından sonra gerilim artmaya başlıyor. Titrasyonun bu bölgesi için aşağıdaki değerler elde ediliyor:

Katılan Br_3^- (ml)	E (Volt)	Katılan Br_3^- (ml)	E (Volt)
40,80	+ 0,042	43,78	− 0,705
42,00	+ 0,033	43,82	− 0,716
43,00	+ 0,029	43,86	− 0,722
43,40	+ 0,010	43,96	− 0,730
43,60	− 0,001	44,16	− 0,739
43,70	− 0,013	44,56	− 0,748
43,74	− 0,093		

a) Gerilimin katılan Br_3^- hacmine karşılık değişimini gösteren titrasyon eğrisini çiziniz ve eğrinin eğimi en büyük noktasına karşılık olan eşdeğer nokta hacmini bulunuz.

b) Okunan aralıklı hacimler için $\Delta V = V_2 - V_1$ hacim değişimlerini, $\Delta E = E_2 - E_1$ gerilim değişimlerini ve $(V_1 + V_2)/2$ ortalama hacimleri hesaplayınız. Bulduğunuz değerler yardımıyla $\Delta E/\Delta V$ nin $(V_1 + V_2)/2$ ortalama hacimlerine karşı değişimini gösteren türev eğrisini çiziniz ve eğrinin tepe noktasına karşılık olan eşdeğer nokta hacmini bulunuz.

c) Bulunan aralıklı ortalama hacimler için yeni ortalamaları $[(V_a + V_b)/2 = (V_1 + 2V_2 + V_3)/4]$ ve bunlara karşılık olan $(\Delta E_2 - \Delta E_1)$ gerilim değişimlerini hesaplayınız. Gerilim değişimlerinin ortalama hacimlere karşı değişiminin grafiğini çiziniz. Bu grafikte $\Delta E_2 - \Delta E_1$ farkının en büyük pozitif değeri ile en büyük negatif değeri arasının bir doğru olduğunu ve eşdeğer nokta hacmine karşılık olan noktada $\Delta E_2 - \Delta E_1 = 0$ olduğunu gösteriniz. Bu yöntem, potansiyometrik titrasyonlarda özellikle gerilim değişimlerinin küçük olduğu durumlarda eşdeğer noktanın belirlenmesi için yararlıdır.

(Cevap: 43,76 ml)

8.19. Eşdeğer miktarlarda H_3AsO_3 ile $K_3Fe(CN)_6$ bir çözelti de karıştırılıyor.

a) Reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız.

b) pH = 1 ; pH = 5 ve pH = 9 için çözeltideki $[H_3AsO_3]/[H_2AsO_3^-]$ oranını bulunuz.

c) Bu reaksiyonun hangi koşullarda ve hangi yönde bir titrasyon reaksiyonu olarak kullanılabileceğini tartışınız.

8.20. 50,00 ml 0,1000 M $ZnCl_2$ çözeltisi 0,0500 M standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre ediliyor. Titrasyonun izlenebilmesi için ortama 0,00200 M olarak biçimde $K_3Fe(CN)_6$ katılıyor ve titrasyon süresince $[Fe(CN)_6^{3-}] / [Fe(CN)_6^{4-}]$ oranına bağlı olarak çözelti nin E gerilimin in değişimi ölçülüyor.

a) Potansiyometrik ölçümlerin yapılabilmesi için bir düzenek tasarlayınız.

b) Eşdeğer nokta bölgesinde 49, 90 ; 50,00 ve 50,10 ml $K_4Fe(CN)_6$ katılması durumunda çözeltinin E gerilimini hesaplayınız.

[Çünkü ferrosiyanür, $Zn_2Fe(CN)_6$ çökeltisinin oluştuğu varsayılacaktır: $K_{ç} = 4,1.10^{-16}$; $pK_{ç} = 15,39$ (25°C)]

(Cevap: (b) 50,00 ml için E = 0,50 V)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 9

PERMANGANİMETRİ

MANGANATOMETRİ, POTASYUM PERMANGANAT İLE TİTRASYON

9.1. POTASYUM PERMANGANAT İLE TİTRASYON YÖNTEMLERİ

Mangan, bileşiklerinde çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunur. Bunlar arasında en kararlı olanlar +2, +3, +4, +6 ve +7 dir. Bunların dışında +1 ve +5 yükseltgenme basamakları da vardır, fakat bunlar çok kararsız olduklarından analitik işlemlerin konusu dışındadır. Manganın çeşitli yükseltgenme basamaklarına karşılık olan bileşikleri konusunda (Çizelge - 24) de toplu bir bilgi verilmiştir.

ÇİZELGE - 24

Manganın çeşitli yükseltgenme basamakları

Değerlik		İyon	Bileşiklerin rengi	Oksit	Asit veya baz*
+2	mangan(II)	Mn^{2+}	açık pembe	MnO	$Mn(OH)_2$
+3	mangan(III)	Mn^{3+}	açık yeşil	Mn_2O_3	MnO(OH)
+4	manganat(IV) (manganür)	MnO_3^{4-}, MnO_4^{4-}	yeşil	MnO_2	$Mn(OH)_4$ veya H_4MnO_4, H_2MnO_3
+5	manganat(V) (hipomanganat)	MnO_4^{3-}	gök mavisi	—	H_3MnO_4
+6	manganat(VI) (manganat)	MnO_4^{2-}	zümrüt yeşili	—	H_2MnO_4
+7	manganat(VII) (permanganat)	MnO_4^-	koyu mor-menekşe	Mn_2O_7	$HMnO_4$

Kuvvetli bir yükseltgenme arzı olan potasyum permanganat ($KMnO_4$) bir çok maddenin doğrudan veya dolaylı titrasyonunda geniş ölçüde kullanılır.**

* Manganatlara karşılık olan asitlerden yalnız permanganat asidi ($HMnO_4$) serbest olarak bilinir. Koyu kırmızı renkli ve kararsız bir asittir. Oksit manganat asitlerinin yalnız tuzları bilinir.

** Potasyum permanganat ($KMnO_4$, potasit permanganat) koyu siyah-menekşe renkli rombik kristaller biçimindedir. $KMnO_4$ = 158,038 ; 1/3 $KMnO_4$ = 31,6075 ; 1/5 $KMnO_4$ = 32,6702. d = 2,703. Isıtıldığında 240 °C de oksijen çıkar ve bozunur. Sulu çözeltisi koyu mor-menekşe renklidir. 100 g suda 0 °C de 2,83 g ; 10 °C de 4,4 g ; 20 °C de 6,4 g ; 30 °C de 9,0 g ve 60 °C de 22,2 g çözünür.

Potasyum permanganat çok eskiden beri bilinen*, kullanma koşulları en iyi incelenmiş olan ve çok yaygın olarak kullanılan bir standart yükseltgendir. Manganatometrik tayin yöntemleri çok iyi bir biçimde incelenmiştir ve çoğu yüksek duyarlıklıdır. Potasyum permanganatın özel üstünlüğü kendisinin bir indikatör olarak görev yapmasıdır.** Son yıllarda belirli uygulamalar için potasyum permanganat yerine ara ve yan reaksiyonlar vermeyen seryum(IV) tuzları çözeltileri kullanılmaktadır.

Permanganat ile yapılan titrasyonların çoğu MnO_4^- iyonunun asitli çözeltide Mn^{2+} iyonuna indirgenmesine dayanır:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1,51\,V \qquad (9.1)$$

Bununla birlikte, bazı titrasyon yöntemleri MnO_4^- iyonunun nötral veya bazik ortamda MnO_2 den başka yükseltgenme basamaklarına indirgenmesine dayanır.

9.2. STANDART POTASYUM PERMANGANAT ÇÖZELTİLERİ

Kararlılık

Potasyum permanganat suda çözelti de kararlı değildir. Nötral çözelti de bozunmasa,

$$4[MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O] \quad ; \quad E^\circ = 1,70\,V \qquad (9.2)$$

$$3[\quad O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \quad] \quad ; \quad E^\circ = 1,23\,V \qquad (9.3)$$

$$4MnO_4^- + 4H^+ \rightleftharpoons 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O \qquad (9.4)$$

biçimindedir. Asitli çözeltideki bozunma ise,

$$4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + 5O_2 + 6H_2O \qquad (9.5)$$

denklemi uyarınca yürür. Bu bozunma reaksiyonlarının hızları çok küçük olduğundan bunlar $KMnO_4$ ile yapılan titrasyonlarda etkili olmazlar fakat ısı, ışık, asit, baz ve MnO_2 tarafından katalizlenerek hızlandırılırlar. Bu nedenle, $KMnO_4$ çözeltileri bu bozunmaların ortaya çıkmasını önleyecek biçimde gerekli önlemler alınarak dikkatle hazırlanmalı, saklanmalı ve kullanılmalıdır.

Hazırlama ve saklama

Standart $KMnO_4$ çözeltilerinin hazırlanmasında saf potasyum permanganat herhangi bir özel saflaştırma işlemine gerek olmaksızın kullanılır. Buna karşın bir birincil standart madde değildir ve hazırlanan çözeltilerin ayarlanması gereklidir.

Çözeltilerin hazırlanması sırasında gerek potasyum permanganatın safsızlığı olarak bulunan ve gerekse çözelti hazırlanmada kullanılan suyun içindeki safsızlıklar sonucu oluşan MnO_2 nin ortamdan giderilmesi gerekir.

* Potasyum permanganat yükseltgenlik sevaiinde ilk kez 1816 yılında Stromeyer(H) adlı bilimadamı sulu F Mangenezin tarafından hazırlanmıştır.

** Eşdeğer noktanın geçilmesinden sonra potasyum permanganatın küçük bir aşırısı ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ M) kahverenkte farkedilebilir bir pembe rengin ortaya çıkması için yeterlidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çünkü oluşan MnO_2, 1) permanganatın bozunmasını katalizler; 2) oldukça kuvvetli bir yükseltgendir ve 3) çökeltisi çözelti içinde homojen dağılmadığından çözeltinin normalitesi her noktada aynı değildir.

Potasyum permanganat çözeltileri organik maddelerden ve ışıktan korunarak, renkli şişelerde veya karanlıkta saklanmalıdır. Eğer çözeltilerin saklanması sırasında herhangi bir MnO_2 çökeltisi oluşursa çözelti süzülmeli ve yeniden ayarlanmalıdır. Duyarlı çalışmalarda çözelti sinterlenmiş cam süzgeç veya bazik ortamlarda uygun bir süreden fazla bırakılmamalıdır. Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ve seryum(IV) sülfat [$Ce(SO_4)_2$] çözeltileri potasyum permanganat çözeltilerine oranla daha kararlıdır. Potasyum permanganat çözeltilerinin kararlılıkları (Çizelge - 25) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 25

0,05 - 0,10 N $KMnO_4$ çözeltilerinin kararlılığı
(Bianchi ve Mishelis, s.434)

Deneme	Denemenin başlangıcındaki $KMnO_4$ çözeltisinin hazırlanma biçimi	İşlem süresi	Saklama biçimi	Normalite azalması (%)
1a 1b	Saf suda saf $KMnO_4$	7 ay	karanlıkta gün ışığında	0,2 0,9
2a 2b	Saf 1 N $KMnO_4$ çözeltisi süzülmeden seyreltilerek	7 ay	karanlıkta gün ışığında	1,3 6,0
3a 3b	Saf 1 N $KMnO_4$ çözeltisi seyreltilip süzülmeden süzülerek	7 ay	karanlıkta gün ışığında	0,3 3,2
4a 4b	(Deneme - 3) deki gibi, 0,02 m H_2SO_4 ortamında	7 ay	karanlıkta gün ışığında	9,3 16,0
5a 5b	(Deneme - 3) deki gibi, 1,0 M H_2SO_4 ortamında	7 ay	karanlıkta gün ışığında	26 85
6a 6b	(Deneme - 3) deki gibi, 0,04 M NaOH ortamında	7 ay	karanlıkta gün ışığında	2,9 10,3
7	Saf 0,10 N $KMnO_4$, 0,2 M H_2SO_4, 100°C de ısıtılmış	1 saat	—	0,6
8	(Deneme - 7) deki gibi, fakat 0,4 M H_2SO_4	1 saat	—	4,7
9	(Deneme - 7) deki gibi, fakat, 1,0 M H_2SO_4	1 saat	—	30

0,1 N $KMnO_4$ çözeltisinin hazırlanması: Yaklaşık 3,2 g saf potasyum permanganat tuzu bir beher veya kabında bir kısa damlık sada çözülür, sonra bir saat cam da kaynatılarak bir saat süreyle kaynatılır. Çözelti bir gece bekletilir. Daha sonra, indirgenmiş sonuca oluşan MnO_2 süzülerek uzaklaştırılır. Süzme işlemi sinterleşmiş camdan yapılmış süzgeç kullanılarak veya Gooch kullanılarak yapılır. Süzme işlemi için süzgeç kağıdı kullanılmamalıdır. ($KMnO_4$ = 158,038)

Hazırlanan çözeltinin kaynatılarak bekletilmesi işlemi kullanılan damıtık suyun içerdiği organik maddelerin giderilmesi amacıyla yapılır. Kaynatma sırasında bu gibi maddeler potasyum permanganat tarafından yükseltgenir. Hazırlanan çözeltinin 2 - 3 hafta süreyle bekletilmesi çok daha uygun ise de çoğu kez uygulanması ve bir gece beklemesi ile yetinilir. Gerek süzme ve gerekse saklama amacıyla kullanılan kapların son derece temiz olması gereklidir. Bu kaplar içine çözelti konulmadan önce süzülmüş permanganat çözeltisi ile bir kaç kez çalkalanmalıdır. Her çalkalama işlemi için 10 - 15 ml çözelti yeterlidir. Çalkalama çözeltileri atılır.

Çözeltilerin hazırlanması sırasında kullanılan cam kaplar hemen temizlenmelidir. Çünkü potasyum permanganat çözeltileri cam kapların yüzeyinde ince bir MnO_2 filmi bırakır. Yeni oluşmuş MnO_2 çökeltileri önce musluk suyu ve ardından sıcak $Na_2C_2O_4$ - H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanarak kolayca uzaklaştırılabilir. Kurumuş MnO_2 çökeltilerinin uzaklaştırılması çok daha güçtür. Aynı yıkama işlemi kullanılıktan sonra büretlere de uygulanmalıdır. Yıkama çözeltisi 10 ml derişik sülfat asidinin 40 ml suya yavaşça katılması ve ardından bu çözeltide 1 - 2 g sodyum oksalatın çözülmesiyle hazırlanır.

Ayarlama

Potasyum permanganat çözeltilerinin ayarlanmasında birincil standart olarak arsenik(III) oksit (As_2O_3), sodyum oksalat ($Na_2C_2O_4$), oksalik asit ($H_2C_2O_4.2H_2O$), potasyum tetraoksalat ($KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$), potasyum iyodür (KI), saf demir tel (Fe), susuz potasyum heksasiyanoferrat(II) ($K_4[Fe(CN)_6]$) ve demir(II) etilendiamonyum sülfat ($FeSO_4.C_2H_4(NH_3)_2SO_4.4H_2O$) kullanılabilir.

Arsenik(III) oksit ile ayarlama: Saf arsenik(III) oksit (% 99,9 veya daha yüksek oranda) daha fazla saflaştırmaya gerek olmaksızın birincil standart olarak kullanılabilir. Arsenik(III) oksit kolaylıkla kurutulabilir ve havada kararlıdır. Katı arsenik(III) oksidin klorür asidinde çok yavaş çözünmesi nedeniyle önce NaOH veya Na_2CO_3 çözeltisinde çözülür.

$$As_2O_3 + 4OH^- \rightarrow 2HAsO_3^{2-} + H_2O \qquad (9.6)$$

ve ardından sülfonditirerek potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

$$2MnO_4^- + 5H_3AsO_3 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5H_3AsO_4 + 3H_2O \qquad (9.7)$$

Bu reaksiyon yavaştır ve tam değildir. Bu nedenle ortama katalizör olarak eser miktarda iyot (herhangi bir yükseltgenme basamağındaki bir bileşiği biçiminde) katılır ve böylece reaksiyonun hızlı ve stokiyometrik olarak yürümesi sağlanır.

İyot önce iyot monoklorür'e (ICl) yükseltgenir ve ICl de hızla H_3AsO_3'ü H_3AsO_4'e yükseltger. Bu arada kendisi de iyodür indirgenir ve yeniden çevrime girer. Böylece, permanganat ile H_3AsO_3 arasında yavaş yürüyen reaksiyon her ikisi de hızlı yürüyen iki basamağa ayrılmış olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$5I_2 + 2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 10ICl + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (9.8)$$
(katalizör) (katalizör)

$$10ICl + 5H_3AsO_3 + 5H_2O \rightarrow 5I_2 + 5H_3AsO_4 + 10H^+ + 10Cl^- \quad (9.9)$$
(katalizör) (katalizör)

$$2MnO_4^- + 5H_3AsO_3 + 6H^+ \xrightarrow{\text{ICl katalizör}} 2Mn^{2+} + 5H_3AsO_4 + 3H_2O \quad (9.10)$$

ÖRNEK: Yukarıdaki yöntem uyarınca 0,1500 g As_2O_3'ün titrasyonu için 45,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre permanganat çözeltisinin normalitesi nedir?

Çözüm: Arsenğin etkime değeri 2 olduğunda As_2O_3'ün eşdeğer ağırlığı = 197,84/4 = 49,46 dır. Formülde yerine konularak,

$$T = \frac{197,84 \cdot 45,00 \cdot N}{4 \cdot 1000} = 0,1500 \text{ g}$$

ve $$N = \frac{0,1500 \cdot 4 \cdot 1000}{197,84 \cdot 45,00} = 0,0674$$

bulunur. Problemi eşdeğerlik ilkesinden giderek çözecek olursak,

$$\frac{0,1500}{49,46} \Big| \frac{1000}{45,00} = \Big| 0,0674 \text{ N}$$

→ 1 litre çözeltideki $KMnO_4$ eş sayısı

→ As_2O_3 eş sayısı = 45,00 ml deki $KMnO_4$ eş sayısı

İşlemin yapılışı: 105 - 110 °C de yaklaşık iki saat süreyle kurutulmuş As_2O_3'den dürtülerek bozunuğa kadar duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,2 g dolayında bir tartım alınır ve 250 ml lik bir erlene aktarılır. Üzerine 25 ml saf su ve ardından 6 ml 6N NaOH çözeltisi konulur ve erlen dikkatle çalkalanarak As_2O_3 çözülür. Ardından bu çözeltiye 25 ml saf su, 15 ml 6N HCl ve 1 damla % 0,5 lik KI çözeltisi katılarak $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon son permanganat damlasının verdiği pembe rengin ortamda 30 saniye kadar kalıcı olmasına kadar sürdürülür. Aynı işlem bir kaç kez tekrarlanır. Bulunan normaliteler arasındaki fark yaklaşık binde 1 - 2 dolayında olmalıdır. Daha iyi sonuç almak için bir tanık deneme yapılması gerekliliktir. Bunun için, As_2O_3 dışındaki maddelerden (nitrür bileşiği safsızlıkları) oluşan bir çözelti kullanılır ve permanganat çözeltisi ile renk verene kadar titre edilir. Bu örnekteki harcanan permanganat hacmi ilk titrasyonda harcanan permanganat hacminden çıkarılır ve elde yeşen düzeltilmiş hacim yardımıyla normalite hesaplanır.

Sodyum oksalat ile ayarlama: Oksalat ile permanganat arasındaki,

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (9.11)$$

reaksiyonunun hızı oda sıcaklığında düşüktür ve giderek 60 - 90 °C de bile permanganatın rengi kararlıdır. İlk katılan permanganatın renginin yavaş gitmesine karşın bundan sonra katılan çözeltinin rengi hızla gider. Bu durum reaksiyon ürünlerinden birinin reaksiyonu kataliziediğini gösterir (otokataliz). Bu reaksiyon manganın çeşitli yükseltgenme sayılarını kapsayan bir çok basamak üzerinden yürüyen çok karmaşık bir reaksiyondur. Otokatalitik türde olan bu reaksiyonun mangan(II) tarafından hızlandırıldığı saptanmıştır. Ortamda mangan(II) bulunmadığı zaman çeşitli yükseltgenme basamaklarındaki mangan iyonlarının birikmesine karşılık olan oldukça uzun bir indüksiyon periyodu vardır. Ortamda mangan(II) bulunduğunda reaksiyon anıden yürür. Mangan(II)'nin hızlandırıcı etkisi deneysel olarak saptanmıştır. Titrasyon koşullarının iyi denetlenemediği durumlarda ara basamakların hızlarında yan reaksiyonlar ortaya çıkar ve reaksiyonun stokiyometrisi bozulur. Başlıca hata kaynaklarından biri sıcak çözeltide permanganatın bozunmaya ve örneğin oksalatın hava oksijeni tarafından yükseltgenmesidir:

$$C_2O_4^{2-} + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2CO_2 + H_2O_2 \quad (9.12)$$

Bu hatalar zıt işaretlidir. Oluşan H_2O_2'nin oksalata eşdeğer olması nedeniyle bir hata ortaya çıkmaz. Fakat H_2O_2'nin sıcak çözeltiden kaçması veya kendiliğinden bozunması hataya neden olur.

Oksalat ile permanganat arasındaki reaksiyonun mekanizması yüzyılımızın başından beri incelenegelmiştir, fakat henüz tam olarak açıklanamamıştır. Ortaya atılmış olan çok sayıda katalitik reaksiyon mekanizmalarından en büyük olasılığa sahip iki tanesi aşağıda verilmiştir. Bunlardan birincisine göre reaksiyon aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür:*

$Mn(VII) + Mn(II)$	$\rightarrow$	$Mn(VI) + Mn(III)$	(9.13)
$Mn(VI) + Mn(II)$	$\rightarrow$	$2Mn(IV)$	(9.14)
$Mn(IV) + Mn(II)$	$\rightarrow$	$2Mn(III)$	(9.15)
$Mn(III) + C_2O_4^{2-}$	$\rightarrow$	$Mn(II) + CO_2 + CO_2^-$	(9.16)
$Mn(III) + CO_2^-$	$\rightarrow$	$Mn(II) + CO_2$	(9.17)

Titrasyonun başlangıcında olduğu gibi ortamda Mn(II)'nin çok az bulunması durumunda reaksiyonun hızı yavaştır. Eğer ortamda Mn(II) bulunuyorsa, bu Mn(VII) ile $C_2O_4^{2-}$ arasındaki reaksiyonun (9.13) - (9.17) basamaklarını katalizler ve bunların toplamı (9.11) stokiyometrik reaksiyonunu verir. Hava varlığında, hava oksijeni CO_2^- için Mn(III) ile yarışır ve (9.18) - (9.19) - (9.16) reaksiyon zincirine neden olur:

$$O_2 + CO_2^- \rightarrow O_2CO_2^- \quad (9.18)$$

$$Mn(II) + O_2CO_2^- + 2H^+ \rightarrow Mn(III) + CO_2 + H_2O_2 \quad (9.19)$$

Titrasyonun başlangıcında Mn(II) miktarı düşük olduğunda bu yükseltgenme reaksiyonu önde gider.

Bu mekanizmaya çok benzeyen başka bir mekanizma aşağıda verilmiştir.**

$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 16H^+ \rightleftharpoons 5Mn^{3+} + 8H_2O$	(hızlı)	(9.20)
$Mn^{3+} + Mn^{2+} \rightleftharpoons 2Mn^{2+}$	(hızlı)	(9.21)
$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2 + CO_2^-$	(ölçülebilir hızda)	(9.22)
$Mn^{3+} + CO_2^- \rightleftharpoons CO_2 + Mn^{2+}$	(hızlı)	(9.23)
$Mn^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Mn(C_2O_4)_2]^-$	(hızlı)	(9.24)
$Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_2 + CO_2^-$	(ölçülebilir hızda)	(9.25)

* Adler, S.J. ve Nonis, R.M., *Journal of the American Chemical Society*, **77**, 2036 (1955).

** Kolthoff, I.M., Belcher, R., Stenger, V.A. ve Matsuyama, G. *Volumetric Analysis*, Vol. III. Titration Methods, Oxidation - Reduction Reactions. New York, 1957.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + CO_3 \qquad \text{(hızlı, fakat (9.25) den daha yavaş)} \qquad (9.26)$$

Reaksiyonun (9.24) basamağında oluşan oksalat kompleksinden başka $Mn(III)$ iyonu $[Mn(C_2O_4)]^+$ ve $[Mn(C_2O_4)_2]^{3-}$ bileşiminde kompleksler oluşturur. Bu kompleksler düşünülebilir bir hızla bozunduklarından yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında gerilmeye neden olurlar.

İşlemin yapılışı: 105 - 110 °C de bir saat süreyle kurutulmuş saf $Na_2C_2O_4$ den dondürücü hassasiyete kadar duyarlı olarak tartılmış 1,5 - 1,5 g arasındaki bir tartım alınır, 250 ml lik bir ölçü balonunda ılık suda çözülüp 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50 ml lik bir örnek içinde 3-6 ml derişik sülfat asidi ve 30 ml su bulunan 250 ml lik bir erlene konulur. Daha sonra çözeltiye küçük bir $MnSO_4$ kristali atılarak permanganatın rengimin kaybolması sağlanır. Bu durumun ortaya çıkmasından sonra bu dumanın rengi tümüyle kaybolmadan ikinci dozlamaya başlanır. Pembe renk en az 30 saniye süreyle kalıcı olduğunda yeterli noktaya ulaşıldığı anlaşılır. Eşdeğer noktada bir permanganatın rengi en az 30 kalıcı olmayıp bir saat sonra kaybolur. Bunun bir nedeni kaplanın tam temiz olmaması ve bir nedeni de havadaki organik maddelerin yükseltgenmesidir. Genellikle yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanmış sodyum oksalat çözeltisinden alınan 50 ml lik örnek için 35 - 45 ml 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi gerekliliği.

Daha duyarlı sonuçlar elde etmek için hazırlanan sodyum oksalat çözeltisinden alınan 50 ml lik bir örnek yukarıda olduğu gibi sülfat asidi çözeltisine katılır ve bir termometre ile karıştırılarak 90 °C de titre edilir. (McBride yöntemi).* Daha sonra hazırlanan ikinci bir 50 ml lik sodyum oksalat örneğine McBride yöntemi ile elde edilen yaklaşık değerin % 95'i kadar permanganat çözeltisi katılır, rengin gitmesi beklenir ve arkadan 55 - 60 °C ye ısıtarak titrasyon tamamlanır. (Fowler ve Bright yöntemi).**

Bütün bu titrasyonlarda bir tanık deneme yapılarak bu denemede harcanan permanganat hacminin ana titrasyonda harcanan permanganat hacminden çıkarılması uygun olur. Sodyum oksalat çözeltisi çok kararlı olmadığından hazırlandıktan sonra birkaç gün içinde kullanılmalıdır. Ayrıca, sodyum oksalat çözeltilerini ağzı mıtmaktan kaçınmalıdır, çünkü bu durumda sodyum oksalat bozunur. Bunun yanında, permanganat çözeltisinin çok hızlı katılması yan reaksiyonlara ve dolayısı ile hataya neden olur.

Ayarlama işlemi üç kez tekrarlanır ve sonuçların ortalaması alınır. İki titrasyon arasındaki fark 0,05 ml den az olmalıdır.

Potasyum iyodür ile ayarlama: Potasyum permanganat çözeltilerinin ayarlanmasında KI de kullanılabilir. Oldukça derişik klorür asidi (4 M HCl) çözeltilerde iyodür permanganat tarafından serbest iyot üzerinden iyot monoklorür'e (ICl) yükseltgenir.

* McBride, R.S., *Journal of the American Chemical Society*, **34**, 393 (1912).

** Fowler, R.M., ve Bright, H.A., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **15**, 493 (1935).

$$5I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ + 5Cl^- \rightarrow 5ICl + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (9.27)$$

İyodürün permanganat ile titrasyonunda önce oluşan iyot, ICl eşdeğer noktasına yaklaşıldığında kaybolur. Titrasyonun son noktası potansiyometrik olarak veya ekstraksiyon yöntemiyle belirlenir. İndikatör olarak nişasta kullanılamaz. Potasyum iyodür genellikle KIO_3 içerdiğinden hataya neden olur ve bu hata tanık çözelti hazırlanıp titre edilerek giderilebilir.

ÖRNEK: 0,2930 g KI örneğini titre etmek için 23,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre permanganat çözeltisinin normalitesi nedir?

Çözüm:

$$\frac{200,00}{83,005} \left| \frac{1}{23,00} \right. \rightarrow 0,0964 \text{ N} \rightarrow \text{mg } KMnO_4/\text{ml}$$

$$\rightarrow \text{mg KI} = \text{mg } KMnO_4/25 \text{ ml}$$

9.3. POTASYUM PERMANGANAT İLE YAPILAN TAYİNLER

Çok sayıda indirgen madde standart potasyum permanganat çözeltisi ile doğrudan titre edilerek ve birçokları da dolaylı yoldan titre edilerek tayin edilebilir. Bunun yanında, indirgen veya yükseltgen olmayan maddeler ile bunlara permanganat ile titre edilebilen bir madde ile stokiyometrik olarak reaksiyona sokup dolaylı yoldan tayin edilebilirler.

Potasyum permanganat ile yapılan titrasyonlarda ortamı asitlendirmek için seyreltik sülfat asidi uygun bir asittir. Derişik sülfat asidi kullanılması durumunda potasyum permanganat,

$$4MnO_4^- + 6H_2SO_4 \rightarrow 4Mn^{2+} + 6SO_4^{2-} + 6H_2O + 5O_2 \qquad (9.28)$$

denklemi uyarınca ve klorür asidi kullanılması durumunda da,

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \qquad (9.29)$$

denklemi uyarınca bozunur.

ÖRNEK: 28,00 ml Na_3AsO_3 çözeltisi 56,00 ml 0,10 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Sodyum arsenit çözeltisinin normalitesini ve çözeltideki sodyum arsenit miktarını bulunuz.

Çözüm: Verilen değerleri $V_1N_1 = V_2N_2$ formülünde yerine koyarsak,

$$(0,10 \text{ eg/l}).(56,00 \text{ ml}) = N_{Na_3AsO_3}.(28,00 \text{ ml})$$

olur ve buradan,

$$N_{Na_3AsO_3} = (0,10 \text{ eg/l}).(56,00 \text{ ml})/(28,00 \text{ ml}) = 0,20 \text{ eg/l}$$

olarak bulunur. Çözeltideki Na_3AsO_3 miktarı da,

$$T_{Na_3AsO_3} = \frac{191,89 \cdot 56,00 \cdot 0,10}{2 \cdot 1000} = 0,5372 \text{ g}$$

olarak bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK: İçinde oksalik asit bulunan bir karışımdan alınan 1,20 g lık bir örnek 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi (F = 1,006) ile titre ediliyor. 20,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre, örnekteki oksalik asit yüzdesini $H_2C_2O_4.2H_2O$ cinsinden bulunuz.

Çözüm: Oksalik asidinin permanganata karşı etkime değeri 2 olduğundan verilen değerleri formülde yerine koyarak,

$$T = \frac{126{,}078 \cdot 0{,}10 \cdot 20{,}00 \cdot 1{,}006}{2 \cdot 1000} = 0{,}1268 \text{ g}$$

ve örnekteki oksalik asit yüzdesi de,

$(0{,}1268/1{,}20) \cdot 100 = \%\ 10{,}56\ H_2C_2O_4.2H_2O$

olarak bulunur. ($H_2C_2O_4.2H_2O = 126{,}078$).

ÖRNEK: 30,00 ml 0,5000 N NaOH çözeltisi tarafından nötralleştirilen potasyum tetraoksalatın titrasyonu için 40,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

Çözüm: Potasyum tetraoksalatın asit olarak etkime değeri 3 olduğundan 30,00 ml 0,5000 N NaOH çözeltisi tarafından nötralleştirilen tetraoksalat miktarı,

$$T_1 = \frac{KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O \cdot 30{,}00 \cdot 0{,}5000}{3 \cdot 1000} \text{ g}$$

olur. 40,00 ml X N $KMnO_4$ çözeltisi tarafından yükseltgenen tetraoksalat miktarı potasyum tetraoksalatın permanganata karşı etkime değeri 4 alınarak,

$$T_2 = \frac{KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O \cdot 40{,}00 \cdot X}{4 \cdot 1000} \text{ g}$$

olur. Her iki titrasyonda da titre edilen potasyum tetraoksalat miktarları birbirine eşit olduğundan $T_1 = T_2$ alınarak,

$$X = \frac{30{,}00 \cdot 0{,}5000 \cdot 4000}{40{,}00 \cdot 3000} = 0{,}5000 \text{ N}$$

bulunur.

ÖRNEK: $BaCl_2$ ve NaCl içeren bir maddeden alınan 2,000 g lık bir örnek suda çözülerek baryum, $BaCrO_4$ biçiminde çöktürülüyor. Süzülen ve yıkanan çökelti klorür asidinde çözülüyor ve 50,00 ml 0,1 N $FeSO_4$ çözeltisi katılıyor. Demir(II)'nin aşırısının titre etmek için 6,35 ml 0,15 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki $BaCl_2$ yüzdesi nedir?

Çözüm: Reaksiyon denklemleri,

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow BaCrO_4$$

$$2BaCrO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

olur. Bu denklemlerin incelenmesinden,

1 mol $BaCl_2$ = 1 mol CrO_4^{2-} = 1/2 mol $Cr_2O_7^{2-}$ veya (1/2).(6) eş

olduğu görülür. Buna göre, $BaCl_2$'ün eşdeğer ağırlığı = 208,25/3 = 69,42 olur.

(Belirli bir deneyim kazandıktan sonra eşdeğer ağırlığını bulmak için işlem sırasındaki reaksiyonların denkleşmiş denklemlerini yazmaya gerek kalmaz.)

$$\begin{pmatrix}\text{meq dikromat veya}\\ \text{meq } BaCl_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{katılan toplam}\\ \text{meq } FeSO_4\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{geri titrasyonda}\\ \text{kullanılan meq } KMnO_4\end{pmatrix}$$

$$= (0{,}1000 \cdot 50{,}00) - (0{,}1500 \cdot 6{,}35) = 4{,}040$$

$$4{,}048 \cdot 69{,}42 \cdot \frac{100}{2000} = \begin{cases}\% \ 14{,}05\ BaCl_2 \rightarrow \%\ BaCl_2\\ \text{meq } BaCl_2\\ \text{meq dikromat veya meq } BaCl_2\end{cases}$$

Standart potasyum permanganat çözeltileri kullanılarak yapılabilen doğrudan ve dolaylı tayinler ve bunların koşulları (Çizelge - 26) da toplıca gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 26

Standart potasyum permanganat çözeltisi ile yapılan doğrudan ve dolaylı tayinler
(Blaedel ve Meloche, S. 456)

A. Asitli çözeltide yapılan doğrudan titrasyonlar ($MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$)				
Tayin edilen madde ve değerlik değişimi			**Önindirgeme yöntemi**	**Özel durumlar**
Fe^{2+}	→	Fe^{3+}		Bak. sayfa - 203/208.
Cu^+	→	Cu^{2+}	(a) Ag indirgen	Bakır tuzlu derişiyor nötr gösteriyor
Sn^{2+}	→	Sn^{4+}	(a) Zn	
H_3AsO_3	→	H_3AsO_4	SO_2 içeriksiz	Bak. sayfa - 233/234.
H_2SO_3	→	H_2SO_4	SO_2 içeriksiz	$KMnO_4$ ile 10 °C nin altında titrasyon
Ti^{3+}	→	TiO^{2+}	(a) Zn indirgen	
U^{4+}	→	UO_2^{2+}	Zn indirgen	Hava akımı ile U(IV) U(IV)'ye yükseltgenir
VO^{2+}	→	VO_3^-	SO_2 veya H_2S	
V^{3+}	→	VO_2^+	(a) Zn indirgen	
W^{3+}	→	WO_4^{2-}	70 °C de derişik HCl ile Pt. indirgen	
Mo^{3+}	→	MoO_4^{2-}	(a) Zn indirgen	
HNO_2	→	HNO_3	(b)	Bak. sayfa - 267.
$Fe(CN)_6^{4-}$	→	$Fe(CN)_6^{3-}$		
H_2O_2	→	O_2		Bak. sayfa - 266/267.
$H_2C_2O_4$	→	CO_2		Bak. sayfa - 234/236.
I^-	→	IO_3^-		Bak. sayfa - 330/337.
SeO_3^{2-}	→	SeO_4^{2-}	(b)	
TeO_3^{2-}	→	TeO_4^{2-}	(b)	

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 28 (Devamı)

B. Asitli çözeltide yapılan dolaylı titrasyonlar ($MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$)	
Tayin edilen madde ve değerlik değişimi	Koşullar
MnO_4^- → Mn^{2+} MnO_2 → Mn^{2+}	(a) $NaBiO_3$, PbO_2 veya $(NH_4)_2S_2O_8$ ile oksitlenir. (b) Derişik HNO_3 içinde $KClO_3$ ile oksitlenir. MnO_2 önceden, (Ford – Williams yöntemi). Bak sayfa 307/308.
Cr^{3+} → Cr^{6+} CrO_2^- → CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$ → $2CrO_4^{2-}$	(a) $NaBiO_3$ veya $(NH_4)_2S_2O_8$ ile oksitlenir. (b) (c) Bak sayfa 302. Kromat bileşenleri çökeltiler oluşturan ve asit çözeltisinde çözünen diğerlerinden göre tayin edilir. Bak sayfa 320.
Fe^{2+} ve Pu^{3+}	Oksalatlar bulunmadığı sürelerde, nitrat, sülfat, klorür ve asit çözeltisinde çözünen diğerlerinden göre tayin edilir. $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilirler. (Bak: Cevher, 47. Bak sayfa: 260/261).
Co^{2+}, Ni^{2+}, Ru^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Cu^{2+}, Ln^{3+}, BiO^+, K^+	$K_3[Co(NO_2)_6]$ bileşiğinde çökeltilir, yıkanır ve asitte çözünerek HNO_2 gibi tayin edilir. Artık permanganat çözeltisinde $Co(III)$, $Co(II)$ ve indirgendiğinden $K_3[Co(NO_2)_6]$'nın miktarı değeri 14 dür (11 yaklaşımı). (Bak: Cevher – A).
Na^+	$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$ bileşiğinde çökeltilir, yıkanır ve seyreltik sülfat asitinde çözülerek UO_2^{2+} gibi tayin edilir. (Bak: Cevher – A).
PO_4^{3-}	$(NH_4)_3$ $PO_4.12MoO_3$ bileşiğinde çökeltilir, yıkanır, amonyakta çözülür, sülfat asidi ile asitlendirilir ve Mo gibi tayin edilir. (Bak: Cevher – A).

a) Ozonlaştırmadan sonra ve titrasyon sırasında havanın yükseltgen etkisinden korunabilmek için ozonlaştırmanın çözeltiye ayrı noktasında demir yapı katılabilir. Bu durumda oluşan demir(II) havada çok hızlı yükseltgenmediğinden doğrudan standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilebilir.

b) Değişkan titrasyon çevay ve/veya sağlıklı değildir. Ortama fazla miktarda standart potasyum permanganat çözeltisi katılır ve fazlası standart demir(II) sülfat çözeltisi veya başka bir indirgenle geri titre edilir.

c) Standart indirgene çözeltisinin (genellikle standart $FeSO_4$ fakat bazen $H_2C_2O_4$ veya $H_2AsO_2^-$) ayarı karşılır. Reaksiyondan sonra kalan indirgen ayarlı standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

9.4. ASİTLİ ORTAMDA YAPILAN TAYİNLER

Hidrojen peroksit tayini

Hidrojen peroksit $KMnO_4$ ile asitli ortamda,

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \qquad (9.30)$$

denklemi uyarınca reaksiyona girer. Bundan yararlanarak H_2O_2, alkali ve toprak alkali perokitleri ile perboratlar asitli ortamda standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilirler. Hidrojen peroksit çözeltilerine bunların kararlılığını sağlamak amacıyla asetanilid ve üre gibi bazı organik maddeler katılır. Permanganatın bu gibi maddelere karşı etkisi yavaş olduğundan titrasyonun eşdeğer noktasının saptanmasında dikkatli davranılmalıdır. Ayrıca, bu katkı maddeleri nedeniyle çoğu kez H_2O_2 miktarı fazla olarak bulunur. Titrasyon reaksiyonu başlangıçta oldukça yavaş olduğundan hızlandırılması amacıyla ortama 1 - 2 damla % 1 lik $MnSO_4$ çözeltisi katılır

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,001701 g H_2O_2

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 2 ml dolayında H_2O_2 çözeltisi ağzı kapaklı bir tartım kabında duyarlılığı basamağa kadar duyarlı olarak tartılır ve su ile 250 ml lik bir ölçü balonuna aktarılarak 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50 ml lik bir örnek içinde 75 ml % 3 lük sülfat asitli bulunan 250 ml lik bir erlene aktarılır. Üzerine 1 - 2 damla % 1 lik $MnSO_4$ çözeltisi katılarak standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sonunda permanganat pembe rengi en az 30 saniye süreyle kalıcı olmalıdır.

Ticari hidrojen peroksit çözeltilerindeki hidrojen peroksit miktarı genellikle "hacim kuvveti" olarak belirtilir. Hacim kuvveti 1 ml hidrojen peroksit çözeltisinin su tarafından bütünüyle bozundurulması durumunda açığa çıkan elementel oksijenin normal koşullardaki (0 °C ve 760 mm Hg) ml sayısı olarak tanımlanır. Örneğin, "10 - hacim"lık hidrojen peroksit çözeltisi, bu çözeltideki hidrojen peroksitin bütünüyle su tarafından bozundurulması durumunda 0 °C ve 760 mm basınçta çözeltinin hacminin 10 katı hacminde oksijen veren çözelti anlamına gelir. "10 - hacim"lık çözelti yaklaşık olarak % 3 H_2O_2 içerir. Hidrojen peroksit ticari olarak genellikle "10, 20, 40 ve 100 - hacim"lık dört farklı kuvvette satılır.

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (9.31)$$

(2.34,02 g) (22,4 litre ; normal koşullarda)

İşlemin yapılışı: 25,00 ml "10 - hacim" veya 12,5 ml "20 - hacim" örnek çözeltisi (örnek hacmi = V_1 ml) bir hacim yardımıyla 250 ml lik bir ölçü balonuna alınır ve su ile 250 ml ye tamamlanarak iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik bir örnek bir erlene alınarak en az 200 ml ye seyreltilir ve 20 ml seyreltik sülfat asiti (1:3) katılarak ilk kahve pembe rengin ortaya çıkmasına kadar standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. (Harcanan 0,1 N $KMnO_4$ hacmi = V_2 ml).

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 5,6 ml O_2 (Normal koşullarda)

Örneğin hacim kuvveti = $10,5,6.N_2/V_1$ (9.32)

Sodyum peroksit tayini

Sodyum peroksit tayininde aktif oksijen kaybını önlemek için ısıl ödünlerin alınması gereklidir. Bunun için, sodyum peroksit bağıl olarak daha kararlı olan perborata dönüştürülür.

İşlemin yapılışı: 100 ml ye, 5 ml derişik sülfat asiti ve 5 g saf borik asitin soğuk çözeltisi katılarak. Duyarlı olarak tartılan 0,5 g dolayında sodyum peroksit örneği bu karışıma katılıp şiddetle çalkalanır. Çözelti bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. İyice çalkalanır ve bu çözeltiden alınan 50 ml lik örnekler standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Bulunan değerler yardımıyla sodyum peroksit miktarı veya örneğin saflığı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,0039 g Na_2O_2

Baryum peroksit tayini

İşlemin yapılışı: Bayağı olarak tartılmış 1 g dolayında örnek 200 ml 3 N klorür asitli çözeltisinde çözülüp bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50 ml lik örnekler standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Bu durumda Zimmermann - Reinhardt çözeltisinin kullanılması gerekli değildir. (Bak: demir tayini).

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,00862 g BaO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Persülfatların tayini

Alkali persülfatlar (peroksidisülfatlar) çözeltilerine asitlendirilmiş standart demir(II) tuzu çözeltisinin bilinen aşırısı katılıp reaksiyona girmeyen kalan demir(II)'nin standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilmesiyle kolaylıkla tayin edilebilirler.

$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2HSO_4^- \qquad (9.35)$$

Ortama fosfat asidi veya fluorür asidi katılması durumunda indirgenme reaksiyonu oda sıcaklığında bir kaç dakikada tamamlanır.

Başka bir yönteme göre standart oksalik asit çözeltisi kullanılır. Bir persülfatın sülfat asidli çözeltisi katalizör olarak çok az miktarda gümüş sülfat varlığında standart oksalik asit çözeltisinin aşırısı ile reaksiyona sokulur ve oksalik asidin reaksiyona girmeden kalan aşırısı standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

$$H_2S_2O_8 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2H_2SO_4 + 2CO_2 \qquad (9.34)$$

İşlemin yapılışı: Yöntem - A: Yaklaşık 0,1 N demir amonyum sülfat çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Yaklaşık 0,3 g dolaysında potasyum persülfat duyarlı olarak tartılır ve bir erlende 50 ml suda çözülür. Bu çözeltiye 5 ml yoğun fosfat asidi veya 2,5 ml % 35 - 40 lık fluorür asidi, 10 ml 5 N sülfat asidi ve 50,00 ml yukarıdaki demir(II) çözeltisinden katılır. 5 dakika sonra demir(II)'nin reaksiyona girmeden kalan fazlası standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Tüm tayin üç kez daha tekrarlanır. 50 ml demir(II) çözeltisini yükseltgemek için harcanan standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisinin hacmi ile persülfat katılmasından sonra kalan demir(II) katlarını yükseltgemek için harcanan standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisinin hacmi arasındaki farktan ilmiktaki persülfat miktarı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,00806 g $S_2O_8^{2-}$ = 0,01352 g $K_2S_2O_8$

Yöntem - B: 0,1 N oksalik asit çözeltisi hazırlanır. Duyarlı olarak tartılmış 0,3 - 0,4 g dolaysında potasyum persülfat örneği 250 ml lik bir erlende bulunan 50 ml 0,1 N oksalik asit çözeltisine katılır ve hemen ardından 0,2 g gümüş sülfattır 20 ml % 10 luk sülfat asidindeki çözeltisi de bu karışıma katılır. Karışım bir su banyosunda karbon dioksit çıkışı bitinceye kadar (15 - 20 dakika) ısıtılır ve yaklaşık 80 °C de bulunayı sağlanır ve okzalik asidin reaksiyona girmeden kalan aşırısı standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Oksalik asit çözeltisi: 1,6 g analitik saflıkta $H_2C_2O_4.2H_2O$ bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik örnekler 150 ml yaklaşık 2 N sülfat asidi çözeltisi katılıp standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Demir amonyum sülfat çözeltisi: Yaklaşık 0,8 g analitik saflıkta Mohr tuzu ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$) duyarlı olarak tartılır, 250 ml lik bir ölçü balonunda 200 ml su ve 5 ml derişik sülfat asidinde (veya 200 ml 1 N sülfat asidi) çözünmeye kadar çalkalanır, ve ile 250 ml ye tamamlanır ve yeniden iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik örnek üzerine 25 ml 3 N sülfat asidi katılıp ilk kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Bir kaç ml pembe fosfat asidli karışıma son noktasındaki renk değişimi daha kolay görünür duruma getirilir. Bu durumda, titrasyon sırasında oluşan demir(III) iyonları fosfat asidi ile renksiz $[Fe(HPO_4)_2]^-$ komplekssini oluşturur. Titrasyon üç kez tekrarlanır. Titrasyonlar arasındaki fark 0,05 ml den çok olmamalıdır.

Demir tayini

Demir(II) asitli ortamda $KMnO_4$ ile,

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (9.35)$$

denklemi uyarınca reaksiyon verir. Permanganatın demir(II) tarafından indirgenmesi manganın çeşitli yükseltgenme basamaklarını kapsayan bir dizi ara reaksiyon üzerinden yürür. Bu konuda çeşitli reaksiyon mekanizmaları ileri sürülmüş ve bunların eleştirisel bir tartışması Laitinen* tarafından yapılmıştır. Aşağıda bu mekanizmalardan Kolthoff** tarafından bazı değişiklikler ile ileri sürülen bir tanesinin esasları verilmiştir.

Ortamda sadece demir(II) ile permanganatın bulunması durumunda, bir demir(II) iyonunun yalnız bir elektron vermesi nedeniyle manganın yükseltgenme sayısı basamak basamak inen ve reaksiyon sırasında ortamda manganın ara yükseltgenme basamakları da bulunur.

$$Mn(VII) + Fe(II) \rightarrow Mn(VI) + Fe(III) \qquad (9.36)$$

$$Mn(VI) + Fe(II) \rightarrow Mn(V) + Fe(III) \qquad (9.37)$$

$$Mn(III) + Fe(II) \rightarrow Mn(II) + Fe(III) \qquad (9.38)$$

Manganın bu ara yükseltgenme basamakları komplekleşmedikleri zaman kuvvetli yükseltgendirler ve kolaylıkla klorürü elementel klora yükseltgerler. Ortamda klorür bulunması durumunda, klorür manganın ara yükseltgenme basamaklarını kapsayan (9.37) - (9.38) denklemlerindeki demir(II) ile yarışa girer ve sonuçta demir(II) yerine klorürün yükseltgenmesi ortaya çıkar. Klorür iyonlarının yükseltgenmesi manganın farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan Mn(III), Mn(IV) ve Mn(V) gibi aktif ara ürünlerine bağlı olmakla birlikte sistemin yükseltgenme durumunu belirleyen Mn(III)/Mn(II) çiftinin gerilimidir. Manganın indirgenmesi Mn(III) basamağından geçmek zorunda olduğu göz önüne alınarak klorürün yükseltgenmesi ile ilgili olarak olasılığı en yüksek olan reaksiyon mekanizmalarından biri aşağıda verilmiştir.***

$$MnCl^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + Cl_2^- \qquad (9.39)$$

$$Cl_2^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2Cl^- \qquad (9.40)$$

$$Cl_2^- + Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + Cl_2 \qquad (9.41)$$

Potasyum permanganat ile indirgen maddelerin tayiminde ortamda klorür iyonlarının bulunması durumunda serbest klor oluşunu hatalara neden olur.

---

* Laitinen, H.A. ve Harris W.E., *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

** Kolthoff, I.M. ve Sandell, E.B., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd ed. Macmillan, New York, 1952.

*** Laitinen, H.A., yukarıda adı geçen kaynak.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ortama mangan(III) ile kompleks oluşturma yeteneğine sahip fosfat, sülfat, borat ve benzeri katılması durumunda kompleks oluşumu nedeniyle Mn(III)/Mn(II) sisteminin gerilimi düşer ve artık klorürü yükseltgeyemez.

Demir(II) iyonlarının klorürlü ortamda potasyum permanganat ile titrasyonu sırasında klorürün yükseltgenmesi nedeniyle hatalar ortaya çıkar.

$$2[MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O] \quad E^\circ = 1{,}51\ V \tag{9.42}$$

$$5[\quad Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \quad] \tag{9.43}$$

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O \tag{9.44}$$

Genellikle klorür konsantrasyonunun 1 M olan daha koçak olduğu durumlarda klorürün permanganat tarafından yükseltgenme hızı hataya neden olmayacak kadar azdır. Ortamda klorür iyonunun bulunmadığı durumlarda demir(II) örnekleri sülfat asitli ile asitlendirilerek standart potasyum permanganat çözeltisi ile doğrudan titre edilebilir. Bu gibi durumlarda demir(II) yanında bulunan demir(III)'ün reaksiyona girmediği göz önünde tutulmalıdır.

Ortamda fazla miktarda klorür iyonunun bulunduğu durumlarda permanganat ile demir tayini yapılırken iki yol izlenebilir. Bunlardan birincisinde ortamdaki klorür iyonları bütünüyle uzaklaştırılır. İkincisinde ise *Zimmermann - Reinhardt* yöntemine göre klorür iyonları yanında demir tayini yapılır. Biz burada ikinci yöntemi inceleyeceğiz.

Zimmermann-Reinhardt yöntemi ortamda fazla miktarda klorür iyonu bulunduğunda uygulanır.* Gerekli ayırmalar yapıldıktan sonra elde edilen örnekteki demir(III) iyonları derişik klorür asitli ortamda ve sıcakta $SnCl_2$ çözeltisiyle indirgenir.

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \tag{9.45}$$

İndirgenmenin bitişi çözeltisinin $FeCl_4^-$ kompleks iyonunun varlığından kaynaklanan sarı renginin gitmesiyle anlaşılır. Sarı renk fazla belirgin olmadığından her olasılığa karşı $SnCl_2$ çözeltisinin bir kaç damla aşırısı katılır. Daha sonra $SnCl_2$ aşırısı $HgCl_2$ çözeltisi ile yükseltgenir.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4 \tag{9.46}$$
(aşırı)

Bu işlem sırasında $HgCl_2$ çözeltisi ortama hızla katılmalı ve ortamda aşırı miktarda bulunması sağlanmalıdır. Karşıt durumda civa(I) elementel duruma kadar indirgenebilir.

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2\,Hg + SnCl_4 \tag{9.47}$$
(aşırı)

* Zimmermann, C., *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **14**, 779(1881). Reinhardt, C., *Stahl und Eisen*, **4**, 304(1884), *Chemikerzeitung*, **8**, 323(1884).

Oluşan suretlik civa titrasyon sırasında yükseltgenen demiri yeniden demir(II)'ye indirger ve hataya neden olur. Kalay(II) klorürün yükseltgenmesi sırasında oluşan civa(I) klorür suda pratikçe çözünmez ve ayrı bir faz oluşturarak titrasyona etki etmez. Yükseltgenme sırasında, oluşan Hg_2Cl_2 gri bir renk alırsa elementel civanın ayrılığı anlaşılır ve bu durumda örneği dökerek işlemi tekrarlamak gerekir.

Demirin indirgenmesi,

a) Çinko amalgam (Jones indirgeni) ile,

$$2Fe^{3+} + Zn \rightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+} \tag{9.48}$$

b) Sülfat asitli ortamda sülfit asidi çözeltisi ile,

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \tag{9.49}$$

c) Hidrojen sülfür ile,

d) Çinko ve sülfat asidi ile,

de yapılabilir.

İndirgenerek hazırlanan demir(II) çözeltisi üzerine Zimmermann-Reinhardt koruyucu çözeltisi katılarak titrasyon yapılır. Bu çözelti çok miktarda $MnSO_4$, H_2SO_4 ve H_2PO_4 içerir. Ortama katılan bol miktardaki Mn^{2+} iyonu permanganatın yükseltgenme gerilimini düşürür.

$$E = E^\circ + \frac{0{,}0591}{n}\log\frac{[Yük]}{[İnd]} = 1{,}510 + \frac{0{,}0591}{5}\log\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \tag{9.50}$$

Bu gerilim düşmesi sonucu,

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \tag{9.51}$$

reaksiyonu için $E^\circ = 1{,}36$ V olduğundan ortamda bulunan klorür iyonlarının yükseltgenmesi zorlaşır. Ortamda çok miktarda bulunan fosfat iyonları ile demir(III) iyonları ile renksiz bir kompleks oluşturur.

$$Fe^{3+} + 2PO_4^{3-} \rightleftharpoons [Fe(PO_4)_2]^{3-} \tag{9.52}$$

Bu kompleksin oluşumu sarı renkli $FeCl_4^-$ kompleksinin oluşumunu önler ve titrasyonun son noktasının kolaylıkla saptanmasını sağlar.

$$Fe^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons FeCl_4^- \tag{9.53}$$

İşlemin yapılışı: Alınan örnek çözeltisi üzerine sıcakta çözeltinin sarı rengi kayboluncaya kadar damla damla $SnCl_2$ çözeltisi katılır. Rengin kaybolmasından sonra bir kaç damla daha $SnCl_2$ çözeltisi konulur. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur ve üzerine 10 ml % 5'lik $HgCl_2$ çözeltisi hızla katılır ve bu sırada beyaz ipek parlaklığında Hg_2Cl_2 ortamdan ayrılır. Çökelti gri veya siyah bir renk alırsa örnek dökülür ve yeni bir örnek alınarak işlem tekrarlanır. Hazırlanan bu indirgenmiş örnek çözeltisi üzerine 25 ml Zimmermann-Reinhardt koruyucu çözeltisi ve 300 ml su katılarak bir behere aktarılarak standart 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun sonuna doğru permanganatın rengının kaybolması yavaşlar. Eşdeğer noktada permanganatın rengi 30 saniye süreyle kalıcı olmalıdır. Bu yöntemle yapılan titrasyonlarda ortama çeşitli iyonlar katıldığından hatalar artar. Bu nedenle titrasyon bir kaç kez tekrarlanmalı ve aradaki fark % 0,1 - 0,2 arasında olmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,005585 g Fe

Kalay(II) klorür çözeltisinin hazırlanması (0,67 M $SnCl_2$ – 6 M HCl): Duru içeresiye 12 g saf kalay veya 30 g analitik saflıkta kristalize kalay(II) klorür ($SnCl_2.2H_2O$) 100 ml derişik klorür asidinde çözülür ve su ile 200 ml ye seyreltilir. Hazırlanan çözelti ağzı iyi kapanan bir şişede yükseltgenmeye karşı içine bir kaç parça elementel kalay atılarak saklanır. Bununla birlikte çözelti çok uzun süre saklanmamalı ve daha iyisi gerektiğinde taze olarak hazırlanmalıdır.

Civa(II) klorür çözeltisinin hazırlanması: Civa(II) klorürün ($HgCl_2$) sudaki % 5 lik çözeltisi hazırlanır.

Zimmermann-Reinhardt koruyucu çözeltisinin hazırlanması: 50 g kristalize mangan(II) sülfat ($MnSO_4.4H_2O$) 250 ml suda çözülür. 100 ml derişik sülfat asidinden 300 ml sudaki soğutulmuş çözeltisine katılır ve ardından 100 ml gümüşü fosfat asidi eklenir.

Kalsiyum tayini

Kalsiyum oksalat biçiminde çöktürülüp permanganat çözeltisi ile titre edilerek dolaylı yoldan tayin edilebilir.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \qquad (9.54)$$

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4 \qquad (9.55)$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad (9.56)$$

ÖRNEK: Bir kireçtaşından alınan 5,00 g örnek asitte çözülüp gerekli işlemlerden sonra Ca^{2+} iyonları CaC_2O_4 biçiminde çöktürülüyor ve çökelti sülfat asidinde çözülerek 50,00 ml 0,20 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Kireçtaşındaki kalsiyum yüzdesini bulunuz.

Çözüm: Kalsiyumun permanganata karşı etkime değeri 2 dir. Buna göre örnekteki kalsiyum miktarı,

$$T = \frac{40,00 \cdot 50,00 \cdot 0,20}{2 \cdot 1000} = 0,2000 \text{ g}$$

ve kalsiyum yüzdesi de,

$$(0,2000/5,00).100 = \% 4,00$$

olarak bulunur.

İşlemin yapılışı: a) Çöktürme: 5 g $(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$ 100 ml suda çözülür ve süzülür. (Duruma çözelti elde edilmesi sözkonusu olduğundan bir miktar amonyum oksalat çözünmemiş olarak kalabilir). Hazırlanan bu çözelti 90 °C ye ısıtılır ve aynı sıcaklığa kadar ısıtılmış olup 400 ml lik bir beherde bulunan örnek çözeltisinin üzerine katılır. Karışım azcık durumdayken (yaklaşık 80 °C) 3 damla metiloranj indikatörü konulur ve ardından şiddetle karıştırılarak 6 M NH_3 çözeltisi pH = 3,7 – 4,3 olana kadar katılır. Amonyak katılması birkaç saniyede bir damla olacak bir hızla yapılmalıdır. Bu pH aralığı metiloranjın turuncu geçiş rengine karşılıkır. 150 ml pH = 4 tampon çözeltisine 3 damla metiloranj katarak renk karşılaştırması yapmak en iyi yoldur. Daha sonra çözelti 20 - 30 dakika süreyle kendi haline bırakılır. Ana çözelti aktarılır ve behere 20 ml soğuk 0,02 M $(NH_4)_2C_2O_4$ – 0,01 M $H_2C_2O_4$ yıkama çözeltisi konulur ve ardından süzgeç kefeninden süzülür. Aynı yıkama çözeltisi ile 20 şer ml lik bölümler biçiminde kandırak iki kez daha yıkanır ve ardından süzgeç kefeni 250 ml lik bir behere alınır.

b) Titrasyon: Behere 50 ml su katılır ve çökelti dağıtılır. Ardından 5 - 6 ml derişik sülfat asidi içeren 50 ml su kadarlık permanganat çözeltisi ile permanganatın $Na_2C_2O_4$ ile aralarındaki olduğu gibi titre edilir. Titrasyon iki kez tekrarlanır. İki titrasyonda bulunan sonuçlar arasındaki fark % 0,3 den büyük olmamalıdır. Bu işlemde uygulanan çökeltme aşaması kalsiyumun gravimetrik tayini ile aynıdır.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,002004 g Ca = 0,002804 g CaO

Nitrit tayini

Nitrit iyonu asitli ortamda permanganat ile,

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O \qquad (9.57)$$

denklemi uyarınca reaksiyona girer. Nitrit asitli ortamda kararlı olmadığından,

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + 3H_2O \qquad (9.58)$$

reaksiyonu uyarınca bozunur ve bu nedenle titrasyon özel önlemler alınarak yapılmalıdır. Bunun için belirli hacimde standart permanganat çözeltisi alınır, asitlendirilir ve nitrit çözeltisi ile titre edilir. Bu durumda bile nitritin bozunması söz konusu olabileceğinden elde edilen sonuçlar çok duyarlı değildir ve % 0,5 - 1 oranında hatalıdır.

Daha duyarlı bir sonuç alabilmek için 20 ml yaklaşık 0,1 N nitrit çözeltisi, 4 ml 5 N sülfat asidi ile 40 ml standart 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi içeren cam kapaklı bir şişeye konulur, ağzı kapatılarak 15 dakika süreyle hızla çalkalanır ve ardından ortama 20 ml % 10 luk KI çözeltisi katılır. Açığa çıkan iyod standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,002300 g NO_2^- = 0,004256 g KNO_2

İşlemin yapılışı: 400 ml lik bir behere 25 ml standart 0,1 N permanganat çözeltisi ile 300 ml 0,75N sülfat asidi çözeltisi konularak 80 °C ye ısıtılır. Nitrit örneği bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır ve türeti bu çözelti ile ölçülerek titrasyon yapılır. Titrasyon sırasında permanganat çözeltisi sürekli olarak karıştırılmalı ve türetilen azot çözeltiye dalıtılmalıdır. Eşdeğer nokta dolayında reaksiyon yavaşladığından işleme katılması çok yavaşlatılmalıdır.

Yüksek oksitlerin tayini

Yüksek metal oksitleri bir indirgen kullanılarak standart permanganat çözeltisi ile dolaylı yoldan tayin edilebilirler. Tayin edilmek istenilen oksidin belirli bir miktarı aşırı miktarda standart indirgen çözeltisi ile reaksiyona sokulur ve indirgenin aşırısı standart permanganat çözeltisi ile geri titre edilir. Bu yolla MnO_2, PbO_2, Pb_3O_4 ve kloratlar tayin edilebilir. İndirgen olarak demir(II), As_2O_3 ve $H_2C_2O_4$ kullanılabilir. İndirgeme sırasında uzun süre ısıtma oksalatın parçalanmasına neden olacağından dikkatli davranılmalıdır.

Mangan(IV) oksit tayini: Mangan(IV) oksit (mangan dioksit, MnO_2) doğada *pirolüzit* minerali olarak bulunur. Çok çeşitli amaçlarla MnO_2 miktar ve yüzdesinin bulunması gerekebilir. Tayin işlemi asitli çözeltide demir(II) sülfat, sodyum oksalat veya arsenik(III) oksit gibi bir indirgeme aracının aşırısı ile reaksiyona sokulup indirgeme aracının aşırısının standart permanganat çözeltisi ile titre ederek yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O \quad (9.59)$$

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O \quad (9.60)$$

$$2MnO_2 + 2H_3AsO_3 + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 2H_3AsO_4 + 2H_2O \quad (9.61)$$

Demir(III) tuzları kullanılması durumunda işlem bazen ortamda (örneğin CO_2 altında) yapılmalıdır. Karşıt durumda demir(II) tuzlarının hava oksijeni tarafından yükseltgenmesi söz konusu olur. Bu durum yöntemin körü yanıcı oluşturur.

Sodyum oksalat ve arsenik(III) oksit birer birincil standart olarak havada kararlıdırlar. Oksalik asidin yüksek sıcaklıklarda CO ve CO_2 vererek yavaşça bozunması ve bu bozunmanın da mangan(II) tuzları tarafından katalizlenmesi nedeniyle sodyum oksalat yerine arsenik(III) oksidin kullanılması daha doğru sonuçlar verir. Bununla birlikte, adi kuşkularda bozunma çok küçüktür.

İşlemin yapılışı: (Sodyum oksalat yöntemi): Yaklaşık 0,2 g dolayında ince toz edilmiş kuru piroloksit örneği duyarlı olarak tartılır ve bir erlende 20 ml civarındaki 0,1 N sodyum oksalat çözeltisi ve 30 ml 4N (yaklaşık % 10 luk) sülfat asidi katılır. Erlenin ağzına kısa bir huni yerleştirilir ve siyah tanecikler kalmayıncaya kadar dikkatle kaynatılır. Soğumaya bırakılır ve oksalat aşırısı standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. İşlem benzer şekilde başka iki örnekle tekrarlanır. Reaksiyonda kullanılan sodyum oksalat miktarından piroloksitteki MnO_2 yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 1 ml 0,1 N $Na_2C_2O_4$ = 0,004346 g MnO_2

Sodyum oksalat çözeltisinin hazırlanması: Duyarlı olarak tartılmış 1,7 g dolayında analitikçe saf sodyum oksalat 250 ml lik bir ölçü balonunda çözülür, 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden alınan 25 ml lik örnek üzerine 150 ml = 2N sülfat asidi karışımı oda sıcaklığında çözücünün rozetinde ilk pembe renk oluşu çıkıncaya kadar hızla titre edilir. Çözelti renklenişleşinceye kadar bekletilir ve 30 - 60 °C ye ısıtılarak kalıcı açık pembe renk oluşu çıkıncaya kadar titrasyon sürdürülür. Çözeltinin kesin normalitesi hesaplanır.

Sodyum oksalatın eşdeğer ağırlığı 67,01 dir. Buna göre:

1 ml 0,1 N $Na_2C_2O_4$ = 0,006701 g $Na_2C_2O_4$

olur. Oksalat çözeltilerinin zamla etkimesi nedeniyle hazırlanan çözeltiler bir kaç günden fazla saklanmamalıdır.

Kurşun (II,IV) oksit tayini: Yaklaşık 0,3 g dolayında kurşun(II,IV) oksit (Pb_3O_4, kırmızı kurşun) duyarlı olarak tartılır ve yaklaşık 30 ml 2N nitrat asidi ile ısıtılır. Aşağıdaki reaksiyon olur:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \quad (9.62)$$

Reaksiyon tamamlanınca 50 ml standart 0,1 N sodyum oksalat çözeltisi katılır ve ardından kahverengi sayılmayan ve renksiz oluncaya kadar kaynatılır. Bundan sonra oksalat aşırısı standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Pirofosfat varlığında yapılan titrasyonlar

Mangan(II) örnekleri Lingane - Karplus yöntemine göre pirofosfat varlığında standart permanganat çözeltisi ile titre edilebilir.*

* Lingane, J.J. ve Karplus, R., *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **18**, 191 (1946).

$$4Mn^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ + 15H_4P_2O_7^{2-} \rightarrow 5Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4H_2O \quad (9.63)$$

(bileşiği)

Mangan(III) kuvvetli bir yükseltgendir ve permanganat titrasyonlarında normal bir son ürün değildir. Bununla birlikte, pirofosfat ile sağlam bir kompleks oluşturması kararlılığını sağlar. Bu yöntemin Volhard yöntemine üstünlüğü herhangi bir çökeltinin oluşmamasıdır. Bu reaksiyonu V, Zn, Fe, Co, Cr, Ni, Cu, Mo, W, U, Mg ve Cd elementlerinin bozmadığı saptanmıştır. Bu yöntemden Hg(I), Tc(IV) Sc(IV) tayininde de yararlanılabilir. Reaksiyon sonucu oluşan kompleksin rengi pembe olduğundan son noktasının potansiyometrik olarak saptanması gereklidir.

9.5. NÖTRAL ORTAMDA YAPILAN TAYİNLER

Zayıf asitli veya zayıf bazik çözeltilerde (pH = 4 – 10) permanganatın başlıca indirgenme ürünü MnO_2 dir.

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1{,}70\ V \quad (9.64)$$

Bu reaksiyon üzerine temellenen tek örneğin titrasyon Volhard yöntemine göre Mn^{2+}'nin tayinidir.

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2 + 4H^+ \quad (9.65)$$

(bileşeyini) (standart)

Mangan(IV)'ün oksit hidratı veya hidroksidi amfoter özellik gösterir. Aşağıdaki dengede görüldüğü gibi bir asit veya bir baz olarak davranabilir.

$$MnO_2.2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_4 \begin{cases} \rightarrow Mn^{4+} + 4OH^- & \text{(baz)} \\ \rightarrow HMnO_3^- + H_2O + H^+ & \text{(asit)} \end{cases} \quad (9.66)$$

Ortamın asitliğinin düşük olduğu durumlarda bir asit olarak iyonlaşma öne geçer. Bir titrasyon ürünü olarak oluşan hidrojen manganit ($HMnO_3^-$) iyonu ortamda bulunan ve henüz yükseltgenmemiş Mn^{2+} iyonları ile az çözünen mangan(II) hidrojen manganit [$Mn(HMnO_3)_2$] çökeltisini oluşturur. Bu durumda çözeltide yükseltgenmemiş olarak bulunan Mn^{2+} iyonlarının bir bölümü çökeltiye geçeceğinden sonuçlar çok düşük bulunur. Ortamdaki ayrılan Mn^{2+} miktarı titrasyondan titrasyona değiştiğinden herhangi bir düzeltme yapma olanağı yoktur. Sağlıklı sonuçlar alınabilmesi için Mn^{2+} iyonunun manganit biçiminde çökmesi önlenmelidir. Bunun için ortama hidrojen manganit ile mangan(II) oxuna oranla daha az çözünen bir bileşik oluşturan Zn^{2+} iyonu katılır ve bu durumda $Zn(HMnO_3)_2$ çökeltisi oluşur.

Uygulamada, önce önce alkali ile nötralleştirilir, çinko sülfat çözeltisi ve çinko oksidin sulaklı süspansiyonu katılır. Bu durumda ortamın pH değeri ortamda bulunabilen demir(III), alüminyum(III) ve titan(IV) gibi katyonların oksit hidrat-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

hızı biçiminde çökmesini sağlayacak kadar artar. Bunun ardından mangan(II) içeren çözelti standart permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Titrasyon sırasında koyu kahverengi - siyah MnO_2 çökeltisinin oluşması son noktasının belirlenmesini güçleştirir. Bununla birlikte, eşdeğer noktaya yaklaşıldığında çökelti kolaylıkla koagüle olarak dibe oturur ve üstteki sıvıdaki çözeltide permanganat aşırısının pembe rengi görülebilir. Titrasyon kahverengi bir porselen kaserol kullanılırsa açık pembe renk beyaz zemine karşı çok daha kolaylıkla görülebilir. Genellikle örnek asitte çözüldükten sonra bir ölçü balonuna alınır, nötrleştirilir, çinko sülfat ile çinko oksit katılır, çözelti belirli hacme tamamlanır ve oluşan oksit hidratların dibe oturması beklenir. Üstteki sıvıdan çözeltiden belirli bir hacim alınır (eğer gerekli ise hacim ölçülmeden önce kuru bir süzgeçten süzülür) ve standart permanganat çözeltisi ile hızla titre edilerek yaklaşık son noktası belirlenir. Bunun ardından alınan örneklere birinci titrasyonda bulunan standart permanganat çözeltisi hacminin büyük bir bölümü hızla katılır ve ondan sonra son noktaya ulaşıncaya kadar yavaş ve dikkatli olarak titre edilir.

Ortamda bulunan MnO_2 nin verdiği bulanıklık nedeniyle bütün önlemlere karşın son noktasının saptanması güç olduğundan duyarlığı yüksek olmayan bir yöntemdir. Buna karşılık, titrasyon öncesinde manganın yükseltgenmesi gerekmediğinden V, Fe, Mo, W, U ve bunlar gibi daha önceden yükseltgenmesi gereken elementler yanında mangan tayini yapılabilir.

Manganın Volhard-Wolff yöntemi ile tayini: Analiz örneği bir behere alınır, yaklaşık 150 ml su katılır ve ardından ince çamur durumuna getirilmiş ZnO katılarak iyice çalkalanır. Daha sonra kaynayana kadar ısıtılır ve soğutulduktan sonra bir ölçü balonuna aktarılarak 250 ml ye tamamlanır. Çökeltinin dibe oturması beklenir ve süzülür. Süzüntüden alınan 50 ml lik bir örnek 400 ml lik bir behere aktarılır, üzerine 150 ml su ve 10 g çinko asetat katılır, bulanıklığın kaynatılarak bulanıklık buzlu sirke katılarak giderilir ve buzlu sirkenin 2 ml aşırısı eklenir. Daha sonra kaynayana kadar ısıtılan çözelti kuvvetli çalkalanarak standart 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sırasında çözelti kaynar durumda tutulur. Titrasyonun son noktası hâlâ eğik tutulan beherin üst sıvısında gözlenir. Bu sırada MnO_2 çökeltisinin dibe oturması için biraz beklemek gerekebilir.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,003540 g Mn = 0,005608 g MnO_2

ÖRNEK: % 0,90 oranında mangan içeren bir çelikten alınan 2,50 g lık bir örnek 0,0833 N $KMnO_4$ çözeltisi ile Volhard yöntemine göre titre ediliyor. Titrasyon için gerekli permanganat çözeltisinin hacmini bulunuz.

Çözüm: Titrasyon ZnO ile nötral tutulan ortamda doğrudan $KMnO_4$ çözeltisi ile yapılır:

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2\,ZnO \rightarrow 5MnO_2 + 2Zn^{2+} \qquad (9.67)$$

Titrasyon için gerekli standart $KMnO_4$ çözeltisinin hacmı X ml olsun. Permanganattaki manganın yükseltgenme sayısındaki değişme asitli çözeltide 5 olmasına karşın nötral çözeltide 3 dür. Başka bir deyimle, asitli ortamda permanganatın mangan(II)'ye indirgenmesine göre 0,0833 N olan çözeltinin nötral ortamdaki yükseltgenme kuvveti bunun 3/5'idir veya (3/5).(0,0833) N dir. Titre edilen manganın yükseltgenme sayısındaki değişimi de 2 dir. Buna göre,

$$\frac{Mn}{2} \times \frac{X\ (3/5)(0,0833)}{1000} = \frac{100}{2,50} \times 0,90$$

yazılır ve buradan,

$X = 16,4$ ml

olarak bulunur.

9.6. BAZİK ORTAMDA YAPILAN TAYİNLER

Permanganat kuvvetli bazik çözeltilerde yükseltgen olarak etkidiğinde manganata indirgenir.

$$\underset{\text{(mor)}}{MnO_4^-} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{(yeşil)}}{MnO_4^{2-}} \quad ; \quad E^\circ = 0,56\ V \qquad (9.68)$$

Eğer çözelti kuvvetli bazik değilse manganatın kendisi oksidoredüksiyona uğrar.

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 2MnO_4^- + 4OH^- \qquad (9.69)$$

Permanganatın kuvvetli bazik ortamda manganata indirgenmesiyle ilgili (9.68) denklemi asitli çözeltide yeterli hız ve/veya tamamlıkta yürümeyen hızlı tayinlere temel oluşturur. Bu tür tayinlerin kapsamına $I^- \rightarrow IO_3^-$, $C^- \rightarrow CNO^-$, $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ ve $\overset{|}{C}=O$, $-CHO$, $\overset{|}{C}=\overset{|}{C}$, C−OH ile C− NH_2 gruplarını içeren küçük molekülü bir çok organik bileşik girer.

$$S^{2-} + 8OH^- - 8e \rightarrow SO_4^{2-} + 4H_2O \qquad (9.70)$$

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O \qquad (9.71)$$

$$I^- + 6OH^- - 8e \rightarrow IO_3^- + 4H_2O \qquad (9.72)$$

$$CN^- + 2OH^- - 2e \rightarrow CNO^- + H_2O \qquad (9.73)$$

Yukarıda belirtilen anorganik maddelerin tayini için çok daha duyarlı başka yöntemler vardır. Bu yöntem özellikle organik maddelerin tayininde kullanılır.

Kuvvetli bazik çözeltilerde permanganatla yapılan tayinlerde örnek 1M NaOH çözeltisinde standart $KMnO_4$ çözeltisinin aşırısı ile oda sıcaklığında 10 dakika veya 40 °C de 5 dakika süreyle bekletilerek yükseltgenir. Daha uzun sürelerde bekletme permanganatın MnO_2 vererek yavaşça bozunması nedeniyle zararlıdır. Daha sonra ortama $BaCl_2$ katılarak manganat $BaMnO_4$ biçiminde çöktürülür ve böylece son noktasının görülmesini engelleyen yeşil renkli manganat ortamdan giderilmiş olur. Bu sırada baryum permanganat, $Ba(MnO_4)_2$, çökmez. Bunun yanında, manganatın ortamdan giderilmesi (9.69) reaksiyonu uyarınca oksidoredüksiyona uğrayarak titrasyonda hataya neden olmasını önler. Bu işlemin ardından permanganat aşırısı standart sodyum formiyat (HCOONa) çözeltisi ile bazik çözeltide titre edilir. Titrasyonun son noktası permanganatın pembe renginin kaybolmasıyla anlaşılır.

Bu yönteme göre formaldehit tayininin denklemleri aşağıda verilmiştir:

$$\underset{\text{(bilinmeyen)}}{HCHO} + 4MnO_4^- + 6OH^- \rightarrow \underset{\text{(ölçülmüş aşırı)}}{CO_3^{2-}} + 4MnO_4^{2-} + 4H_2O \qquad (9.74)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$2MnO_4^- + HCOO^- + 3OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O \qquad (9.75)$$

(fazla sayıda) (standart)

Bazı organik maddeler (şekerler, polihidrik alkoller vb.) kantitatif olarak karbonata yükseltgenmezler, buna karşılık oksalat verirler. Böyle durumlarda çözelti asitlendirilir ve standart $H_2C_2O_4$ çözeltisinin aşırısı katılır. Katılan miktar ortamdaki manganat ve permanganatın bütününü mangan(II)'ye indirgemeye yetecek kadar olmalıdır. Standart oksalik asit çözeltisinin aşırısı asitli çözeltide standart permanganat çözeltisi ile titre edilir. Bu yolla başlangıçtaki bileşiğin bütünü CO_2'ye yükseltgenmiş ve permanganatın bütünü de mangan(II)'ye indirgenmiş olur.

$$\begin{pmatrix}\text{Organik bileşiğin}\\ \text{eş sayısı}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Yükseltgenmeden}\\ \text{önce katılan}\\ KMnO_4 \text{ eş sayısı}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Titrasyonda}\\ \text{kullanılan}\\ KMnO_4 \text{ eş}\\ \text{sayısı}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Titrasyonda}\\ \text{artık katılan}\\ \text{oksalat eş}\\ \text{sayısı}\end{pmatrix} \qquad (9.76)$$

Bu işlemin hatası % 0,5 – 1 dolayındadır ve başlıca hata kaynağı potasyum permanganatın bazik çözeltide bozunmasıdır. Bu yöntem Walton tarafından ayrıntılı bir biçimde tanımlanmıştır.*

Formiyat ve formik asit tayini

Potasyum permanganat asitli çözeltide ve soğukta formik asit ile yavaşça reaksiyona girer. Buna karşılık sıcak çözeltilerde ise buharlaşma kayıpları ortaya çıkar. Formiyatlar örneğin sodyum veya potasyum karbonat gibi bir alkali karbonat varlığında potasyum permanganat ile kantitatif olarak reaksiyon verirler:

$$2KMnO_4 + 3HCOOK \rightarrow KHCO_3 + 2K_2CO_3 + 2MnO_2 + H_2O \qquad (9.77)$$

Bu reaksiyon potasyum permanganatın formül ağırlığının 1/3'üne eşit eşdeğer ağırlığa sahip olduğu seyrek rastlanan örneklerden biridir:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \qquad (9.78)$$

Bu yöntemde formik asit veya formiyat sodyum karbonat aşırısı ile işleme sokulur ve ardından çökeltinin üzerindeki sıvıdan ve sıcak formiyat çözeltisi pembe renk alana kadar potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Kalvererngi çökeltinin varlığında kesin bir son noktasının belirlenmesi bazı güçlükler gösterir. Çözeltinin pembe renk almasından sonra seyreltik sülfat asidi ile kuvvetlic asitlendirilir ve yaklaşık 0,1 N standart sodyum oksalat çözeltisinin bilinen aşırısı katılır. Çökelti çözününceye kadar ısıtılır. Oksalat aşırısı standart potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Değiştirilmiş yöntemde son noktası asitli çözeltide oluşturulur. Kimyasal reaksiyonun son ürünleri ara basamaklardan bağımsızdır ve permanganat mangan(II)'ye indirgenir. Buna karşılık formik asit de CO_2'ye yükseltgenir. Bu yöntem fazla klorür varlığında güvenilir değildir.

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,002301 g HCOOH

* Walton, H.F., *Principles and Methods of Chemical Analysis*. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 1,7 g dolayında sodyum formiyat örneği standart olarak tartılır, bir ölçü balonunda 500 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden alınan ve bir erlene aktarılan 25,0 ml örnek üzerine sodyum karbonat çözeltisinin aşırısı katılır, sıvılar ve çözelti açığa pembe renk alıncaya kadar bir bunzen kamboniyle sıcak çözeltiye standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi katılır. Seyreltik sülfat asidi ile kuvvetle asitlendirilip 25,0 ml yaklaşık 0,1 N sodyum oksalat çözeltisi katılır, çökelti çözünene ve permanganatın rengi kaybolana kadar ısıtılır. Oksalatın aşırısı standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Kullanılan sodyum oksalat çözeltisinden alınan 25,0 ml lik bir örnek standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi ile titre edilir. Bu oksalat titrasyonunda harcanan permanganat çözeltisi arasındaki fark formiyatın yükseltgenmesi için harcanan permanganat miktarını verir. İşlem başka iki 25,0 ml lik örnekle örneğin eşlenmesi için tekrarlanır.

9.7. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Standart potasyum permanganat çözeltileri

9.1. Bir permanganat çözeltisinin normalitesi 0,02200 dir. Bu çözeltinin $H_2C_2O_4$, Fe ve H_2O_2 eşdeğerini hesaplayınız.

(Cevap: 0,0029904 g/ml $H_2C_2O_4$; 0,0012286 g/ml Fe ; 0,0003742 g/ml H_2O_2)

9.2. Demir eşdeğeri 6,93 mg/ml olan bir $KMnO_4$ çözeltisinin As_2O_3 eşdeğeri nedir?
(Cevap: 6,17 mg/ml)

9.3. 46,65 ml 0,1080 N $KMnO_4$ çözeltisi ile ne kadar % 98,5 saflıkta $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ titre edilebilir?
(Cevap: 2,1606 g)

İyodür tayini

9.4. HI ve HCl içeren bir çözeltinin 10,00 ml sini nötralleştirmek için 45,70 ml 0,2000 N NaOH çözeltisi ve yükseltgemek için de 36,25 ml 0,2500 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre her iki asidin molar konsantrasyonlarını bulunuz.

(Cevap: 0,4544 M HI ve 0,4596 M HCl)

9.5. Saf KIO_3 dan alınan 1,0570 g örnek nötleşir ve KI verecek bozunuyor. Elde geçen kütle soda çözülüyor, asitlendiriliyor ve 36,60 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile iyoda kadar titre ediliyor. Potasyum permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz. (Bir ara ürün olarak oluşan KI miktarının hesaplanmasına gerek yoktur).
(Cevap: 0,2356 N)

Arsenik tayini

9.6. 0,2471 g birincil standart As_2O_3'ün titrasyonu için 40,30 ml $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1225 N)

9.7. Arsenik içeren bir numuneden alınan 1,0000 g örnek asitte çözülüp 40,08 ml 0,0100 M $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki As_2O_3 yüzdesini hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Cevap: % 9,91)

9.8. % 32,36 oranında Sb_2S_3 içeren stibnit filizinden alınan 1,0080 g örnekteki $HSbO_2$ nin titrasyonu için kaç ml 0,1062 N $KMnO_4$ çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 35,88 ml)

9.9. Yalnız Na_3AsO_3, Na_2CO_3 ve NaCl içeren bir karışımdan alınan 3,50 g örnek metiloranj indikatörlüğünde 0,2 M HCl çözeltisiyle titre ediliyor ve 38,76 ml harcanıyor. Aynı örnek aşırı asit katıldıktan sonra 21,63 ml 0,15 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edildiğine göre örneğin bileşimini bulunuz.

(Cevap: % 11,74 Na_2CO_3 ve % 8,89 Na_3AsO_3)

Peroksitlerin tayini

9.10. Bir çeliktaki manganın tayini için 0,3000 g örnek asitte çözülüp $AgNO_3$ katalizörlüğünde $(NH_4)_2S_2O_8$ çözeltisi ile yükseltgeniyor. Çeliğin asitte çözülmesi sırasında oluşan $MnSO_4$ bu yolla $HMnO_4$'e yükseltgendikten sonra 12,80 ml Na_3AsO_3 çözeltisi ile (1 ml = 0,0001310 g Mn) titre ediliyor. Çelik örneğindeki mangan yüzdesini bulunuz.

(Cevap: ~ % 0,64 Mn)

9.11. Seyreltik bir H_2O_2 çözeltisinin (d = 1,010 g/ml) 10 ml sini titre etmek için 40,50 ml 0,1107 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre hidrojen peroksit çözeltisinin molaritesini ve ağırlık yüzdesini bulunuz.

(Cevap: 0,22416 M ve % 0,755 H_2O_2)

9.12. 20,00 ml hidrojen peroksit çözeltisi 250,0 ml ye seyreltiliyor ve buradan alınan 25,0 ml örnek 35,50 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Hidrojen peroksit çözeltisinin H_2O_2 içeriğini ağırlık - hacım yüzdesi cinsinden bulunuz ve 10,0 ml sinin bozunması sonucu ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$) oluşan oksijen gazının normal koşullardaki hacmını hesaplayınız.

9.13. 0,4222 g baryum perokait örneği sülfat asidi ile asitlendirilmiş 50,00 ml 0,1080 N $KMnO_4$ çözeltisinde çözülüyor. Gaz çıkışı bittikten sonra $KMnO_4$ aşırısı 22,40 ml 0,0555 N $FeSO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki BaO_2 yüzdesini bulunuz.

9.14. Sadece $Na_2S_2O_3$ ile Na_2SO_4 içeren bir karışımdan alınan 4,00 g örnek (Çizelge - 26) daki yönteme göre çalışarak asitlendirilip 50,00 ml 0,1000 N $FeSO_4$ çözeltisi katılıyor ve demir(II)'nin aşırısı 27,93 ml 0,0500 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki $Na_2S_2O_3$ yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 10,73)

Nitrit tayini

9.15. Bir nitrit çözeltisi potasyum permanganat ile doğrudan titre edilerek ayarlanıyor. 25,00 ml 0,0200 M $KMnO_4$ çözeltisi için 21,45 ml nitrit çözeltisi harcandığına göre nitrit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1166 N)

9.16. 0,0750 N $KMnO_4$ çözeltisinin bir ml sinin örnekteki % 0,50 azotu göstermesi için saf olmayan potasyum nitritten ne kadar örnek alınmalıdır?

(Cevap: 0,105 g)

9.17. Yalnız $NaNO_2$ ile $RbNO_2$ içeren bir karışımdan alınan 0,1750 g örneğin titrasyonu için 46,85 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre örneğin bileşimini bulunuz.

9.18. Potasyumun volumetrik tayininde kullanılan aşağıdaki reaksiyonun denkleştiriniz.

$$K_2Na[Co(NO_2)_6] + MnO_4^- + H^+ \rightarrow K^+ + Na^+ + Co^{2+} + NO_3^- + Mn^{2+} + H_2O$$

Bu reaksiyon uyarınca yapılan bir titrasyonda 1 ml $KMnO_4$ çözeltisinin (1 ml = 0,0080 g Fe_2O_3) kaç gram potasyuma eşdeğer olduğunu bulunuz.

(Cevap: 0,00071 g)

Oksalat ve kalsiyum tayini

9.19. 0,5378 g saf sodyum oksalatın titrasyonu için 43,45 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

9.20. 0,3000 g lık bir $Na_2C_2O_4$ örneği 27,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edildiğine göre aynı permanganat çözeltisinin 49,20 ml si ile kaç mg As_2O_3 titre edilebilir?

9.21. Bir $Na_2C_2O_4$ örneğinin (X) gramını titre etmek için (Y) ml $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre, permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 14,925 X/Y N)

9.22. $H_2C_2O_4.2H_2O$, $KHC_2O_4.H_2O$ ve bir inert madde içeren bir karışımdan alınan 1,200 g örnek 37,80 ml 0,2500 N NaOH çözeltisi ile, alınan 0,4000 g lık başka bir örnek de 43,10 ml 0,1250 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Karışımdaki bileşenlerin yüzdelerini bulunuz.

9.23. Yalnız CaC_2O_4 ile PbC_2O_4 içeren bir karışımdan alınan 0,8000 g lık örneğin titrasyonu için 70,00 ml 0,1260 N $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre karışımın bileşimini bulunuz.

(Cevap: 0,4153 g PbC_2O_4 ve 0,3847 g CaC_2O_4)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.24. Bir $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$ çözeltisi asit olarak 0,1200 N dir. Bu çözeltinin 36,00 ml sinin titrasyonu için 40,00 ml $KMnO_4$ çözeltisi gerektiğine göre permanganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

9.25. İndirgen olarak normalitesi asit olarak normalitesinin iki katı olması için $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$ ile $Na_2C_2O_4$ hangi ağırlık oranında karıştırılmalıdır?

(Cevap: 1,8930 g $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$/1,000 g $Na_2C_2O_4$)

9.26. KHC_2O_4 içeren bir çözeltinin 25,00 ml sini titre etmek için 32,52 ml 0,1057 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre aynı çözeltinin 35,00 ml sinin titrasyonu için kaç ml 0,1293 N baz çözeltisine gerek vardır? Eğer çözelti KHC_2O_4 yerine $KHC_2O_4.H_2C_2O_4$ içerseydi sonuç ne olurdu?

9.27. Aynı miktarda potasyum tetraoksalat dihidratın titrasyonu için eşit hacımlarda $Ba(OH)_2$ ve $KMnO_4$ çözeltileri harcandığına göre bu çözeltilerin normalitelerinin oranını bulunuz.

9.28. Bir kireçtaşından alınan 0,8000 g örnek asitte çözülüyor, kalsiyum oksalat biçiminde çöktürülüyor, çökelti sülfat asidinde çözülüyor ve 40,45 ml 0,3614 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Tanık çözeltinin titrasyonunda 0,45 ml harcandığına göre örnekteki CaO yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 51,05 CaO)

9.29. 1 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisinin Ca, CaO ve $CaCO_3$ cinsinden eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: 0,002004 g/ml Ca ; 0,002804 g/ml CaO ; 0,005004 g/ml $CaCO_3$)

9.30. 0,2003 g saf olmayan $H_2C_2O_4.2H_2O$ örneğinin titrasyonu için 29,30 ml $KMnO_4$ çözeltisi (1 ml $KMnO_4$ = 0,006023 g Fe) harcandığına göre örneğin safllığını bulunuz.

(Cevap: % 99,44)

9.31. Bir $CaCl_2$ örneği 250,0 ml ye çözülüp buradan alınan 25,0 ml örnek üzerine 40,00 ml 0,1000 N $(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisi katılıp oluşan CaC_2O_4 çökeltisi ayrıldıktan sonra amonyum oksalatın aşırısı 15,00 ml 0,02000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. İlk örnekteki $CaCl_2$ miktarını bulunuz.

(Cevap: 2,0533 g $CaCl_2$)

Demir tayini

9.32. 0,2290 g saf demir tel sülfat asidinde çözülüp 41,50 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. $KMnO_4$ çözeltisinin normalitesini bulunuz.

9.33. 0,600 g örnekteki demir(II)'nin titre edilmesi durumunda kullanılan $KMnO_4$ çözeltisinin bir ml sinin % 1 FeO'e karşılık olması için normalitesi ne olmalıdır?

9.34. Birincil standart olarak 0,2500 g demir tel indirgen koşullarda asitte çözülerek 44,46 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Tanık çözeltinin titrasyonu için 0,10 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre, (a) $KMnO_4$ çözeltisinin normalitesini bulunuz ve (b) birincil standart olarak alınan demirin ağırlığının % 1,00'i oranında Fe_2O_3 içermesi durumunda $KMnO_4$ çözeltisinin gerçek normalitesini hesaplayınız. (Fe_2O_3 asidde çözündüğünde Fe^{3+} oluşur ve bu da metalik demir ile reaksiyona girer. $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$)

(Cevap: (a) 0,1009 N ; (b) 0,1006 N)

9.35. 1,400 g demir teli indirgen koşullarda sülfat asidinde çözülmesiyle elde geçen demir(II) çözeltisinin titrasyonu için 24,85 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki demir yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 99,15)

9.36. 1,5560 g Mohr tuzu [$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$] örneğinin titrasyonu için 38,33 ml 0,1033 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre Mohr tuzunun safllığını hesaplayınız.

9.37. Bir demir mineralinden alınan 0,2500 g örnek HCl de çözüldükten sonra 28,00 ml 0,09950 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Mineraldeki demir yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 62,24)

9.38. Bir magnezit mineralinden alınan 0,5000 g örnek asitte çözülüyor. $Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$. Çözeltinin titrasyonu için 15,00 ml 0,1200 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre mineraldeki Fe_3O_4 yüzdesini bulunuz. Demirin tayini için Zimmermann-Reinhardt yönteminin uygulanması durumunda gerekli $KMnO_4$ hacmini hesaplayınız.

(Cevap: 45,00 ml)

9.39. $FeSO_4$ ile $Fe_2(SO_4)_3$ içeren bir karışımdan alınan 2,000 g lık örnek seyreltik sülfat asidinde çözülüp 250,0 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 50,00 ml lik bir örneğin titrasyonu için 32,93 ml 0,03338 N $KMnO_4$ çözeltisi harcanıyor. Alınan başka bir 50,00 ml lik örnek önce çinko ile indirgenip ardından aynı permanganat çözeltisinin 47,26 ml si ile titre ediliyor. Örnekteki demir(II) ve demir(III) sülfat yüzdelerini bulunuz.

(Cevap: % 44,25 $FeSO_4$ ve % 25,34 $Fe_2(SO_4)_3$)

9.40. Bir demir mineralinden alınan 0,7500 g örnek çözülüyor, indirgeniyor ve 33,70 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyonda kullanılan $KMnO_4$ çözeltisinin 47,04 ml si % 14,25 demir içeren 1,5000 g Mohr tuzunu titre ettiğine göre örnekteki Fe_2O_3 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 30,41)

9.41. Metalik demir, Fe_2O_3 ve inert madde içeren bir karışımdan alınan 0,2000 g örnek demir yapısını aşırı ile reaksiyona sokulup ($Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$) 40,60

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ml 0,2060 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Karışımdan alınan başka bir 0,2000 g örnek asitte çözülüp Jones indirgeyicisinden geçiriliyor ve aynı $KMnO_4$ çözeltisinin 15,30 ml si ile titre ediliyor. Karışımdaki metalik demir ve Fe_2O_3 yüzdelerini bulunuz.

(Cevap: % 27,83 Fe ve % 14,56 Fe_2O_3)

Metal oksitlerin tayini

9.42. Saf bir Mn_3O_4 (=2MnO.MnO_2) örneği seyreltik sülfat asidinde çözülüp 50 ml 0,2016 N $H_2C_2O_4$ çözeltisi katılıyor. Oksalatın manganın tümünü Mn(II)'ye indirgemesinden sonra oksalat aşırısı 10,15 ml $KMnO_4$ çözeltisi (1 ml = 0,01000 g Fe) ile titre ediliyor. Örnekteki Mn(IV) miktarını bulunuz.

9.43. Bir mangan oksitinden alınan 0,4580 g örnek seyreltik sülfat asidinde çözülüp 50,00 ml 0,1000 N $FeSO_4$ çözeltisi katılıyor. Manganın tümü Mn(II)'ye indirgendikten sonra Fe(II)'nin aşırısı 30,00 ml 0,0333 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bu mangan oksitin formülünü bulunuz.

9.44. Bir MnO_2 mineralinden alınan 0,2000 g örnek üzerine sülfat asitli ortamda 25,00 ml $H_2C_2O_4$ çözeltisi katılıp oksalik asit aşırısı 20,00 ml 0,02000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. 25,00 ml $H_2C_2O_4$ çözeltisi 45,00 ml $KMnO_4$ çözeltisine eşdeğer olduğuna göre örnekteki mangan yüzdesini bulunuz.
(Cevap: % 6,87)

Volhard yöntemi ile mangan tayini

9.45. Bir örneğin mangan içeriği Volhard yöntemine göre tayin ediliyor. 2,2500 g örnek 500,0 ml ye çözülüyor ve buradan alınan 100,0 ml örnek çözeltisi asitli ortamda oksalata karşı 0,1150 N olan 42,40 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki MnO_2 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 28,26 MnO_2)

9.46. Mangan içeren 0,2000 g örnek çözündürgenden sonra 45,90 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile Volhard yöntemine göre titre ediliyor. Örneğin mangan içeriğini % MnO_2 cinsinden hesaplayınız.

9.47. Manganın Volhard yöntemine göre tayininde 0,100 M $KMnO_4$ çözeltisinin normalitesini bulunuz. Titrasyondan önce bütün manganın Mn(II)'ye indirgenmesi durumunda Mn_3O_4'ün eşdeğer ağırlığını hesaplayınız. Bu problemi Lingane-Karplus yöntemi için tekrarlayınız.

(Cevap: Volhard yöntemi için 0,300 N ve 38,1353)

9.48. Bir $MnSO_4$ çözeltisinin mangan içeriği Volhard yöntemine göre tayin ediliyor. Titrasyon için 42,00 ml 0,02500 N (asitli ortamda titrasyona göre) $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki mangan miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,01730 g)

9.49. % 0,620 oranında mangan içeren bir çelikten alınan 2,20 g örnek çözülüyor ve nötral ortamda Volhard yöntemine göre titre ediliyor. Titrasyonda 8,08 ml $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre kullanılan $KMnO_4$ çözeltisinin 1 ml si kaç gram $H_2C_2O_4.2H_2O$ ve As_2O_3'e eşdeğerdir?

(Cevap: 0,00758 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ ve 0,00594 g As_2O_3)

Asitli ortamda yapılan çeşitli tayinler

9.50. Bir krom mineralinden alınan 2,000 g örnekteki krom $(NH_4)_2S_2O_8$ ile dikromata yükseltgeniyor, kaynatılarak amonyum persülfatın aşırısı boyundurulduruluyor ve bir ölçü balonunda 100,0 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 20,00 ml örnek üzerine 25,00 ml $FeSO_4$ çözeltisi katılıyor ve $FeSO_4$ aşırısı 15,00 ml 0,04500 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. 25,00 ml $FeSO_4$ çözeltisi 33,00 ml $KMnO_4$ çözeltisine eşdeğer olduğuna göre örnekteki krom yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 3,90)

9.51. 0,4000 g saf gümüş demir yapı çözeltisinin aşırısında çözülüyor ve oluşan Fe(II) iyonları 39,45 ml $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. $KMnO_4$ çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,094 N)

9.52. 2,00 g Ag ve Ag_2O karışımı 0,5 M H_2SO_4 içindeki 0,2 M $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinin aşırısına katılıyor. Ele geçen çözelti 41,53 ml 0,2000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Karışımın bileşimini bulunuz. Yöntemin ana çizgilerini denklemleri ile belirtiniz ve demir(III) sülfatın görevini açıklayınız.

9.53. 4,00 uran örneğinin (Çizelge - 26) daki yönteme göre yapılan analizinde 30,76 ml 0,15 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre örneğin uran içeriğini % UO_3 cinsinden hesaplayınız.
(Cevap: % 16,50 UO_3)

9.54. (Çizelge - 26) daki yönteme göre yapılan molibden tayisinde 27,43 ml 0,2 N $KMnO_4$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki molibden miktarını bulunuz.
(Cevap: 0,1754 g Mo)

9.55. Ti ve V içeren 25,00 ml çözelti Zn amalgam ile indirgenip 38,25 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Aynı çözeltinin 50,00 ml lik başka bir örneği Ag indirgenden geçirildikten sonra 6,25 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltideki Ti ve V miktarını g/l cinsinden hesaplayınız.
(Cevap: 0,6568 g/l V ve 3,3324 g/l Ti)

9.56. (Problem - 9.55) deki işlemde Zn ve Ag ile indirgemeden sonra sırasıyla V_1 ve V_2 ml n N $KMnO_4$ çözeltisi kullanıldığını göz önüne alarak sonuçları V_1, V_2 ve n cinsinden hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.57. Yükseltgenme basamakları bilinmeyen Fe ve U içeren 25,00 ml örnek çözeltisi Zn amalgam ile indirgenip 35,20 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Başka bir 25,00 ml örnek Ag indirgendcn geçirildikten sonra 29,65 ml 0,1000 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Çinkonun sıvısı kantitatif olarak U(III) basamağına indirgediğini varsayarak çözeltinin Fe ve U içeriğini (a) mol/l ; (b) gram Fe_2O_3/l ve gram U_3O_8/l cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: (a) 0,07420 M Fe ve 0,02220 M U)

9.58. 0,2500 g pirit (FeS_2) örneği kavrılarak Fe_2O_3 ve SO_2'ye dönüştürülüyor. Oluşan SO_2 gazı 50,00 ml 0,1100 N $KMnO_4$ çözeltisinden geçirliyor. 0,1675 g saf sodyum oksalat katılıyor ve aynı $KMnO_4$ çözeltisinin 22,50 ml si ile titre ediliyor. Örnekteki FeS_2 yüzdesini hesaplayınız. Örnekten elde geçen Fe_2O_3 kalıntısının Zimmermann-Reinhard yöntemine göre tayininde harcanacak olan 0,1100 N $KMnO_4$ hacmini hesaplayınız.

(Cevap: % 65,685 FeS_2 ve 12,44 ml 0,1100 N $KMnO_4$)

Bazik ortamda organik maddelerin tayini

9.59. Bazik ortamda $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilen metanol (CH_3OH) karbonata yükseltgenir. Reaksiyon denklemini yazarak denkleştiriniz ve bir örnekteki metanol miktarının tayiminde permanganatın etkime değerini hesaplayınız.

(Cevap: 6)

9.60. Bazik çözeltide $KMnO_4$ ile yapılan tayinde bir mol formaldehit ve formiyat için permanganatın etkime değerini bulunuz.

(Cevap: 4 ve 2)

9.61. Formik asit (HCOOH) ile sülfat asidi (H_2SO_4) içeren bir sulu çözeltiden alınan 20,00 ml örnek fenolftalein indikatörlüğünde 45,05 ml 0,1000 N baz çözeltisi ile nötralleştiriliyor. Çözeltinin bazik yapılmasından sonra formik asidi titre etmek için 30,72 ml MnO_2 ye indirgenmesine göre 0,2000 N olan $KMnO_4$ çözeltisi harcanıyor. Örneğin bileşimini bulunuz.

(Cevap: 0,0512 M HCOOH ve 0,0614 M H_2SO_4)

Çeşitli problemler

9.62. Asitli çözeltide permanganatın hafifçe bozunması ile ilgili,

$$4MnO_4^- + 4H^+ \rightleftharpoons 4MnO_2(s) + 2H_2O + 3O_2(g)$$

reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız. $[H^+] = 1,0$ M olması durumunda 0,0010 M $KMnO_4$ çözeltisi üzerindeki oksijenin denge basıncını bulunuz.

9.63. Asitli çözeltide Mn^{2+} ile MnO_4^- arasındaki reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız. Sonucun ışığında son noktasında permanganatın rengini vermek için ne kadar MnO_4^- fazlasının yeterli olduğunu tartışınız.

(Cevap: K = $1,6.10^{47}$)

BÖLÜM – 10

REDOKS İNDİKATÖRLERİ

10.1. REDOKS İNDİKATÖRLERİ

Redoks indikatörleri renkleri farklı olan bir indirgenmiş ve bir de yükseltgenmiş biçimde bulunabilen organik maddelerdir. Bunlar titre edilen çözeltinin içine katılarak kullanılırlar ve bu nedenle iç redoks *indikatörleri* olarak da adlandırılırlar. Redoks indikatörleri, redoks titrasyonlarının son noktasının belirlenmesinde kullanılan ve titrasyon ortamındaki yükseltgen/indirgen çiftinin biri ile reaksiyona girerek yükseltgenen veya indirgenen ve yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerinin renkleri farklı olan maddelerdir.

$$In_{Ox} + \ldots + ne^- \rightleftharpoons In_{Red} + \ldots \qquad (10.1)$$

(In_{Ox}: Yükseltgenmiş biçimin rengi; In_{Red}: İndirgenmiş biçimin rengi)

Renk değişiminin mekanizması

Redoks indikatörlerinin rengi, asit-baz indikatörlerinde olduğu gibi, molekülde çok sayıda konjuge çift bağın bulunmasına bağlıdır. Böyle bir molekül iyonun olmayan bir biçimde parçalanmadan orta derecede yükseltgenir veya indirgenirse bazı durumlarda bağların elektron düzeni yeniden düzenlenir ve bunun sonucu olarak da renk değişimi ortaya çıkar. Çok bilinen iki indikatör olan difenilamin sülfat asidi ile ferroin için renk oluşumunun mekanizması aşağıda verilmiş, yapıları ve özellikleri ayrıntılı bir biçiminde açıklanmıştır.

Tersinir olarak indirgenebilen ve yükseltgenebilen iç redoks indikatörleri anorganik maddelerde olduğu gibi bir standart gerilim (E°) ile karakterize edilirler. Bununla birlikte, redoks mekanizması karmaşıktır ve proton aktarımı ile bağların yeniden düzenlenmesini kapsayan bir çok basamakları içerir. Ayrıca, bazı redoks indikatörleri zayıf asit veya bazdırlar ve iyonlaşma dereceleri ortamın pH'ına bağlı olarak değişir. Bu nedenlerle,bileşimin bir fonksiyonu olarak E gerilimünün ifadesi karmaşıktır, indikatörün davranışı ışık bir basit yarım reaksiyon ile tam olarak tanımlanamaz ve bunun sonucu olarak da E gerilimi basit Nernst denklemi ile hesaplanamaz. Bununla birlikte, değişimce olarak tutulan koşullarda bir indikatörün

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimlerini içeren bir çözelti için E gerilimi belirlidir ve ölçülebilir. Karşıt olarak, eğer E gerilimi başka yükseltgen ve indirgenlerin makrokonsantrasyonları tarafından denetlenen ve belirlenen bir çözeltiye herhangi bir redoks indikatöründen eser miktarda katılırsa, indirgenmiş biçimin renginin yükseltgenmiş biçiminin rengine oranı sabit ve belirlidir ve çözeltinin E gerilimlerinin artmasıyla yükseltgenmiş biçimin renginin oranı da artar.

10.2. REDOKS İNDİKATÖRLERİNİN GEÇİŞ ARALIĞI

Bir redoks indikatörünün davranışı, geçiş *gerilimi* ve geçiş *aralığı* ile tanımlanır. Bir redoks indikatörünün % 50'sinin yükseltgenmiş ve % 50'sinin de indirgenmiş biçimde bulunduğu bir çözeltinin E gerilimi indikatörün *geçiş gerilimi* olarak tanımlanır. Bu gerilimin asitlik, iyonik kuvvet ve indikatör konsantrasyonuna bağımlı olması nedeniyle geçiş geriliminin değeri çözeltinin bileşimi ile birlikte verilir.

Bir iç redoks indikatörünün aşağıdaki biçimde davrandığını varsayalım:

$$In_{Yk} + H^+ + e \rightleftharpoons In_{Ind} \quad ; \quad E = E^\circ + 0{,}0591 \log \frac{[In_{Yk}][H^+]}{[In_{Ind}]} \tag{10.2}$$

Ortamda $[In_{Yk}] = [In_{Ind}]$ olduğunda E gerilimini *geçiş gerilimi* (E_t) olarak adlandırılır.

$$E_t = E^\circ + 0{,}0591 \log[H^+] = E^\circ - 0{,}0591(pH) \tag{10.3}$$

Buna göre, geçiş gerilimi ortamın pH'sına doğrudan bağımlıdır. Geçiş aralığının büyüklüğünü belirlemek için asit-baz indikatörlerinde olduğu gibi, yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimlerin renklerinin farkedilebilir bir biçimde varolabilmesi için sırasıyla,

$$[In_{Yk}]/[In_{Ind}] \geq 10 \text{ ve } [In_{Yk}]/[In_{Ind}] \leq 0{,}1 \tag{10.4}$$

olması gerektiğini göz önüne alırsak,

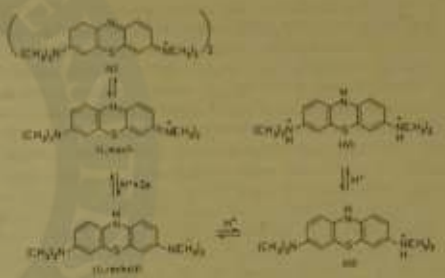
$$E_{Yk\,rengi} = E^\circ + 0{,}0591 \log 10[H^+] = E_t + 0{,}0591 \tag{10.5}$$

$$E_{Ind\,rengi} = E^\circ + 0{,}0591 \log 0{,}1[H^+] = E_t - 0{,}0591 \tag{10.6}$$

olarak bulunur. Böylece, yükseltgenmiş biçimin renginden indirgenmiş biçimin rengine geçiş ± 0,059 V luk bir aralıkta olur ve bu aralığa geçiş *aralığı* adı verilir. Geçiş aralığının büyüklüğü (0,118 V) redoks indikatörlerinin çoğu için aynı olup pH dan bağımsızdır.* Bununla birlikte, bir çok indikatör bu kadar basit olarak davranmaz ve bazı durumlarda geçiş gerilimi ile geçiş aralığı pH yanında indikatör

* Geçiş aralığına karşılık olan gerilim farkı $\Delta E = E_t \pm 0{,}0591$ V olarak gösterilebilir. Buna göre, yükseltgenmiş biçimin renginden indirgenmiş biçimin rengine geçiş E_t geçiş gerilimlerinin ortasında bulunduğu 0,118 V luk bir gerilim aralığı içinde ortaya çıkar.

konsantrasyonuna da bağımlıdır. Bunun bir örneği metilen mavisidir. Metilen mavisinin davranışı aşağıdaki denge ile gösterilir:*



(10.7)

Düşük pH larda(IV) biçimi ortamda bulunan başlıca indirgenmiş türdür ve E gerilimi $[H^+]$'nın üçüncü kuvvetine bağımlı olarak değişir. Yüksek pH larda(II) biçimi ortamda bulunan başlıca indirgenmiş türdür ve E gerilimi $[H^+]$'ya doğrusal olarak bağımlıdır. Yakın zamanlarda, yükseltgenmiş biçimin dimerize olduğu ve böylece çözeltinin E gerilimlerinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş biçimlerin oranından çok toplam indikatör konsantrasyonuna bağımlı olduğu gösterilmiştir. Çözeltinin E gerilimi için aşağıda verilen bağıntı düşük pH değerleri için türetilmiştir.

$$E = E^\circ + 0{,}0591 \log \frac{[In_{Yk}]}{[In_{Ind}]} + 0{,}0591 \log [H^+]^2 \frac{\sqrt{1 + 8K[In_{Yk}]} - 1}{4K[In_{Yk}]} \tag{10.8}$$

Burada, K = dimerleşme sabiti ve $[In_{Yk}]$ = ortamda yükseltgenmiş biçimde bulunan toplam (monomer ve dimer) indikatör konsantrasyonudur.

10.3. REDOKS İNDİKATÖRLERİNDE ARANAN ÖZELLİKLER

Bir maddenin redoks indikatörü olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir.

1. İndikatörün renklerinden en az bir tanesi çok şiddetli olmalı ve böylece son noktadaki renk değişimini gözleyebilmek için eser miktarda indikatör yeterli olmalıdır. Öte yandan, indikatörün kendisinin yükseltgenmesi veya indirgenmesi (renk değiştirmesi) için gerekli titrasyon çözeltisinin hacmı ihmal edilebilir düzeyde

* Clark, W. M., *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1960.

Venter, K. J. ve Burdekken, J., *Zeitschrift für Elektrochemie*, **61**, 1359(1957).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olmalıdır. İndikatör çözeltileri oldukça seyreltiktir (çoğu durumlarda % 0,1 lik çözeltiler kullanılır) ve genellikle bir titrasyon için sadece bir kaç damla yeterlidir.

2. Renk değişimi keskin olmalıdır. Bu gereksinmeyi karşılamak için indikatörün çeşitli özelliklere sahip olması gereklidir. Birinci olarak indikatör reaksiyonu tersinir olmalıdır. İndikatör reaksiyonunun tersinir olmaması durumunda, eşdeğer noktaya ulaşılmadan önce titrasyon çözeltisinin yerel olarak yüksek konsantrasyon oluşturması indikatörün renginin dönmesi ve bunun sonucu olarak son noktasının zamanından önce ortaya çıkmasına neden olur. Tersinirlik gereksinmesi nedeniyle yararlı redoks indikatörlerinin sayısı asit-baz indikatörlerinin sayısına oranla çok daha azdır. Organik moleküllerin çoğu yükseltgenler tarafından tersinir olmayan bir biçimde yükseltgenirler ve birbirleriyle yeniden birleşemeyecek parçalara ayrılırlar. Günümüzde kullanılan redoks indikatörlerinin büyük çoğunluğu 1940'lardan sonra ortaya çıkmıştır. Çok sayıda maddenin standart potasyum permanganat çözeltisi ile (rengi kendisinin indikatörüdür) veya iyodometrik (dolaylı yoldan) yeterli bir indikatördür; olarak tayin edilebilmesi daha önceki yıllarda iç redoks indikatörlerinin araştırılması üzerine ilgiyi yükseltmiştir. Tersinir değişmenin bir başka üstünlüğü de son noktasının geçilmesi durumunda geri titrasyona olanak sağlamasıdır. Keskin bir renk değişimi için ikinci gereksinme indikatörün titre edilen sistem içinde kararlı olması ve yan reaksiyonlar vermemesidir. Ayrıca indikatör havanın yükseltgen etkisine karşı dirençli olmalıdır. Yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin renkleri yükseltgen ve indirgenen ajanın varlığında kararlı olmalı ve bu reaktiflerle rengini kaybolması veya açılması ile sonuçlanan daha ileri reaksiyonlar vererek son noktasının zayıflamasına neden olmamalıdır.

3. İndikatörün geçiş gerilimi pH değişmelerine duyarlı olmamalıdır. Eğer geçiş gerilimi ortamın pH'ına önemli ölçüde bağımlı ise ortamın pH'ı sıkı bir biçimde denetlenmelidir. Redoks titrasyonları sırasında ortamın pH'ının duyarlı bir biçimde denetlenmesi her zaman kolay değildir. Titrasyon sırasında hacim ve iyonik kuvvetin değişmesi yanında ortamdaki asidin kullanılması veya reaksiyon sonucunda bir asidin oluşumu bu denetlemeyi güçleştirir.

4. İndikatör suda veya seyreltik asit çözeltilerinde çözünmeli ve bu çözeltiler saklama sırasında kararlı olmalıdır. Bazı indikatörler suda çok çözünmez fakat asitlerde çözünebilir. Redoks indikatörlerinin organik çözücülerde çözülmesi yoluna gitmelikle başvurulmaz. Bu tür çözücüler veya bunların içinde bulunan safsızlıklar titrasyonda kullanılan yükseltgen ile reaksiyona girerek hatalı sonuçlara neden olurlar.

10.4. ÖNEMLİ REDOKS İNDİKATÖRLERİ

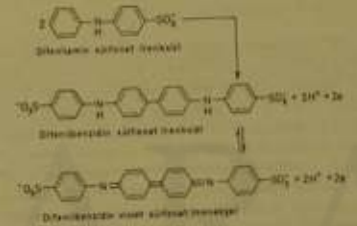
Difenilamin ve türevleri

Difenilamin'in* derişik sülfat asidindeki % 1 lik çözeltisi bir iç redoks indikatörü olarak ilk kez 1924 yılında J. Knop tarafından demir(II)'nin standart potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilerek tayininde kullanılmıştır. Daha sonraları difenilaminin derişik sülfat asidindeki çözeltisi yerine difenilbenzidin'in* derişik sülfat asidindeki % 1 lik çözeltisi ve sodyum difenilamin sülfonat'ın sudaki % 0,2 lik çözeltisi kullanılmıştır. Bu üç indikatörün kullanılması durumunda ortama fosfat asidi katılmalıdır. Fosfat asidi demir(II)'nin titrasyonu sırasında oluşan demir(III) iyonları ile $[Fe(HPO_4)_2]^-$ kompleksini oluşturarak demir(III)/demir(II) sisteminin yükseltgenme gerilimini düşürür. Bu indikatörler demir(II)'li çözelide yeşil bir renk verirler ve bu renk titrasyonun son noktasına ulaşılmadan az önce mavi-yeşil'e dönüşür ve son noktasında çalkalamadan sonra kalıcı olan şiddetli mor veya mavi-menekşe'ye dönüşür.**

Difenilamin sülfon asidi

Difenilamin sülfon asidi bir çok redoks titrasyonları için yetkin bir indikatördür. Difenilamin'in suda çözünmemesine karşılık difenilamin sülfon asidinin sodyum ve baryum tuzları suda çözünürler ve sulu çözeltileri kararlıdır. Difenilamin sülfon asidi asitli çözelide $KMnO_4$ ve $Ce(SO_4)_2$ ile hızla reaksiyona girer, fakat $K_2Cr_2O_7$ ile olan reaksiyon yavaştır. Buna karşılık iyi bir rastlantı sonucu $K_2Cr_2O_7$ ile olan reaksiyon düşük demir(II) konsantrasyonları tarafından katalizlenir ve böylece bu indikatör demir(II) – dikromat titrasyonlarında kullanılabilir.

İndikatör etkisi bir çok basamaklar üzerinden ortaya çıkar. Önce asitli çözelide difenilamin sülfon asidi kolaylıkla ve tersinir olmayan bir biçimde renksiz difenilbenzidin sülfonat'a yükseltgenir. Bu ise ikinci basamakta asitli çözelide tersinir olarak rengini kinoid yapısından alan difenilbenzidin violet sülfonat'a yükseltgenir.***



(10.9)

* **Difenilamin:** $C_{12}H_{11}N$ = 169,22, d = 1,16, E.N. = 51 – 54°C, K.N. = 302°C. Işıkta bozunur. Suda çözünmez, asitlerde az çözünür. 1 g difenilamin 2,2 ml alkolde ve 4,3 ml propil alkolde çözünür. Benzen, eter, hafif sıcak su ve borhan difenilde iyi çözünür.

* **N,N'- Difenilbenzidin:** $C_{24}H_{20}N_2$ = 336,42 ; E.N. = 242 °C. Suda çözünmez, alkol ve asetonda hafifçe çözünür, kloroz sadece sıcak ve etil asetat da iyi çözünür.

** Difenilamine p-nitrodifenilamin, p-aminodifenilamin ve difenilamin sülfon asidi gibi türevleri de farklı E° değerleri olan redoks indikatörleri olarak etkiler.

*** Difenilamin kendisi ve başka türevleri de aynı reaksiyon mekanizmasını izleyerek renk verirler. İndikatör olarak difenilbenzidin kullanılması durumunda reaksiyonun yalnızca ikinci basamağı söz konusudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Menekşe renkli ürün çok kararlı değildir ve yükseltgenin ayrışmını katılması durumunda oldukça kolaylıkla daha ileri derecede yükseltgenerek bileşimi kesin olarak bilinmeyen kırmızı ve sarı renkli ürünler verir. Bunun sonucu olarak standart yükseltgenin ayrışmını katılması durumunda son noktasının keskinliği azalır. Bununla birlikte, rengin gidişi yavaştır ve son noktası iyi bir biçimde belirlenebilir. Yukarda verilen indikatör reaksiyonları standart yükseltgenin harcanmasına neden olduğundan tanık deneme yapılması zorunludur.*

1,10 - Fenantrolin ve türevleri

Bir organik bileşik olan 1,10-fenantrolin (o-fenantrolin)** demir(II) iyonu ile çok kararlı ve koyu kırmızı renkli bir kompleks oluşturur. Bu kompleksa *ferroin* adı verilir. Ferroin'deki demirin demir(III)'e yükseltgenmesi durumunda renk soluk mavi olur ve oluşan kompleks *ferrin* olarak adlandırılır. Kompleksin yükseltgenme ve indirgenmesi tersinir olarak ve hızla ortaya çıkar:

$$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+} \qquad (10.10)$$

Soluk mavi — Koyu kırmızı



veya $(Phen)_3\ Fe^{2+}$ (10.11)

Standart redüks gerilimi $E^\circ = 1,14$ V ve formal gerilimi 1 M HCl veya 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde $E_f = 1,06$ V dur. Bununla birlikte, indirgenmiş biçimin renginin (koyu kırmızı) yükseltgenmiş biçimin renginden (soluk mavi) çok daha şiddetli olması nedeniyle renk değişimi yaklaşık 1,12 V da ortaya çıkar. 1,10-Fenantrolinin demir(II) iyonları ile oluşturduğu koyu kırmızı renkli kompleks içindeki demir(II) kuvvetli yükseltgenler tarafından demir(III)'e yükseltgenir ve bunun sonucunda demir(III)'ün 1,10-fenantrolin ile verdiği soluk mavi renkli kompleks oluşur. Ferroinin yükseltgenmiş biçimi standart yükseltgenlerin ayrışına karşı dayanıklıdır. Ferroinin geçiş gerilimi oldukça yüksektir ve kuvvetli yükseltgen çözeltiler ile yapılan titrasyonlar için verimli bir indikatördür. Ferroin, standart seryum(IV) çözeltileri ile yapılan titrasyonlar için geliştirilmiştir ve başlıca bu tür titrasyonlarda kullanılır. Kompleks molekülün organik bölümünün yükseltgenmeden etkilenmemesi ve yalnız

* Kolthoff, I.M. ve Stenger,V.A., *Volumetric Analysis*, 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 1957. 3 cilt.

** **1,10 - Fenantrolin (o-fenantrolin):** $C_{12}H_8N_2$ = 180,20; E.N. = 117 °C ; monohidratı ($C_{12}H_8N_2.H_2O$ = 198,1) beyaz kristaller toz, E.N. = 93 - 94 °C ; 1 kısım 1,10 - fenantrolin 300 kısım suda ve 70 kısım benzende çözünür ; alkol ve asetonda çözünür.

demirin yükseltgenme sayısının değişmesi nedeniyle indikatörün davranışı Nernst ifadesini ile yaklaşık olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte, yukardaki yarım reaksiyonun görünür basitliğine karşın geçiş geriliminin asitlikten etkilenmesi reaksiyon mekanizmasının H_3O^+ iyonunu kapsadığını gösterir.

Ferroin'in özellikleri Walden, Hammett ve Chapman tarafından incelenmiştir.* Demir(II) kompleksi kuvvetli asitler veya 1,10-fenantrolin ile kararlı kompleksler oluşturan Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) gibi metal iyonlarının varlığında yavaşça bozunur. 1,10-fenantrolinin kuvvetli asitli çözeltilerine demir(II) iyonu katıldığında kompleks oluşmaz veya kompleks oluşumu çok yavaşır. Ferroinde merkezi demir(II) iyonunu fenantrolin molekülleri tarafından bütünüyle sarılmış olmasının nedeniyle Ce(IV) gibi bir yükseltgenin merkezindeki demir(II) iyonu ile doğrudan karşılaşma olanağının olmaması sonucu yükseltgenmenin yavaş yürümesi beklenir. Ayrıca, ferroinin disosiyasyon hızı düşüktür ve çözeltideki demir(II) iyonları ile komplekslerdeki demir(II) iyonları arasındaki değişim de hızlı değildir. Bütün bunlara karşılık ferroinin yükseltgenmesi hızlıdır. Bu durumun yakın yıllarda yapılan bir açıklamasına göre, yüksek oranda konjuge olan sistem merkezdeki demir(II) iyonunun elektronunu kompleksin dış bölgesine iletir ve burada yükseltgen ile reaksiyona girer. Bu durumda yükseltgenin merkezdeki demir(II) ile doğrudan karşılaşmasına gerek yoktur.

Ferroinin renk değişimi kırmızıdan soluk maviye olmakla birlikte indikatörün çok küçük miktarları ile çalışıldığından görünür renk değişimi kırmızıdan renksize doğrudur ve tek renk indikatörü gibi davranır. İndikatörün 0,025 M çözeltisinden bir damla katılması durumunda görünür renk değişimi (kırmızıdan renksize) indikatörün % 90'ının yükseltgenmesine karşılıktır. Bu renk değişiminin ortaya çıktığı gerilim 1,11 V dur** ve bu gerilim difenilbenzidin indikatörlerinin gerilimlerinden çok daha yüksektir.

Ferroin, seryum(IV) sülfat ile yapılan titrasyonlarda (örneğin demir(II), ferrosiyanür ve vanadil iyonlarının titrasyonunda) çok kullanışlıdır ve büyük öneme sahiptir. Bununla birlikte, potasyum dikromat ile yapılan titrasyonlarda difenilamin sülfon asidi daha çok tercih edilir.

İndikatör olarak kullanılması için ferroinin 0,025 M lik çözeltisi uygundur. İndikatör çözeltisi ticari olarak sağlanabilen fenantrolin monohidratın (198,1) hesaplanan miktarının 0,025 M asitsiz demir(II) sülfat çözeltisinde çözülmesiyle hazırlanır. 300 ml ye kadar olan titrek çözeltileri için hazırlanan bu indikatör çözeltisinden bir damla katılması yeterlidir. Bu indikatör miktarı 0,1 N yükseltgenin 0,01 ml sinden daha azına eşdeğerdir ve bu konsantrasyondaki standart çözeltiler durumunda indikatör için harcanan standart çözelti hacmi ihmal edilebilir düzeydedir. Daha seyreltik standart çözeltilerin kullanılması durumunda indikatör için tanık deneme yapılması gerekliidir. İndikatör çözeltileri herhangi bir değişime uğramadan

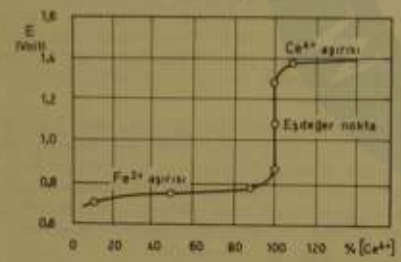
* Walden, G.H., Hammett, L.P. ve Chapman, R.P., *Journal of the American Chemical Society*, **55**, 2649 (1933).

** Hume, D.N. ve Kolthoff, I.M., *Journal of the American Chemical Society*, **65**, 1895 (1943).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

en az bir yıl süreyle saklanabilir. Çok iyi bir indikatör olan ferroinin tek kötü yanı pahalı olmasıdır. Bir çok titrasyonlarda bunun yerine daha ucuz olan N - fenilantranil asidi kullanılabilir. Diğer fenantrolinler ve fenantrolin türevleri de geçiş gerilimleri ferroininden farklı olan redoks indikatörlerdir. Özellikle nitroferroin geçiş gerilimlerinin yüksek olması nedeniyle kuvvetli yükseltgenler ile yapılan titrasyonlarda yararlıdır.

0,1 N demir(II) çözeltisinin 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titrasyonunun titrasyon eğrisi (Şekil-53) de verilmiştir. Eşdeğer nokta gerilimi iki standart indirgenme geriliminin ortalaması olup 1,10 V dur. Ferroinin kırmızıdan soluk maviye geçiş gerilimi 1,12 V dur. Titrasyonun başlangıcında ortamdaki indikatör kırmızı renkli indirgenmiş biçimdedir. Eşdeğer noktadan sonra seryum(IV) sülfat çözeltisinin % 0,1 aşırısının katılması durumunda gerilim 1,27 V'a yükselir ve indikatör de açık mavi duruma yükseltgenir. Titrasyon eğrisinin incelenmesinden görüldüğü gibi titrasyon hatası ihmal edilebilecek kadar küçüktür.



Şekil 53 : 0,1 N demir(II) çözeltisinin H_2SO_4 lü ortamda 0,1 N seryum(IV) çözeltisi ile titrasyonunun titrasyon eğrisi. (Alimarin, s.179).

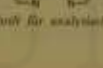
Demir(II) dipiridil

Demir(II) iyonları 2,2'- dipiridil* ile ferroine benzer biçimde $Fe(C_{10}H_8N_2)_3^{2+}$ bileşiminde bir kompleks oluşturur. Bu kompleksin ferroine benzer biçimde indikatör etkisi vardır. Renk değişimi koyu kırmızıdan soluk maviyedir.

Erioglaucine A ve Eriogreen B**

Erioglaucine % 0,1 lik sulu çözeltisi biçiminde kullanılır ve bu çözelti mavi renklidir. Kuvvetli asitli ortamda sarı ve 0,3 - 0,4 N asitli ortamda yeşil renklidir.

* 2,2'- (veya α , α '-) dipiridil (bipiridil, dipiridin veya bipiridin): $C_{10}H_8N_2$ = 156,18 ; E.N. = 69,3 °C ; K.N. = 272 – 273 °C. Alkol, eter, benzen, kloroform ve petrol eterinde çok çözünür. 200 kısım suda 1 kısım çözünür.



** Knop, J., *Zeitschrift für analytische Chemie*, **77**, 111 (1929).

Eser miktarda permanganat veya seryum(IV) sülfat katılması durumunda renk yeşilimsiden mavimsi kırmızıya değişir. Eriogreen'in % 0,1 lik sulu çözeltisi 0,3 - 0,5 N asitli ortamda mavimsi yeşil renklidir ve eser miktarda permanganat veya seryum(IV) sülfat katılması durumunda turuncu-sarıya değişir. Renk değişimi erioglaucine için 0,71 V da ve eriogreen için de 0,72 V ortaya çıkar. İndikatör hatası ihmal edilebilir düzeydedir ve tanık deneme yapılması gerekmez. 200 - 400 ml örnek çözeltisine bir kaç damla indikatör çözeltisi katıldığında 0,1 ml 0,01 N permanganat veya seryum(IV) sülfat ile keskin bir renk dönümü elde edilir. Bu indikatörlerin kötü yanı bunların yükseltgenmiş biçimlerinin özellikle yükseltgenin aşırısı durumunda oldukça kararsız olması ve kuvvetli asitli ortamda renk değişimlerinin farklı olmasıdır. Böylece, bunların yerine ferroin daha çok tercih edilir.

Çeşitli redoks indikatörlerinin özellikleri, renk değişimleri ve geçiş gerilimleri (Çizelge – E5) de toplu olarak verilmiştir. Daha fazla bilgi için örgün kaynaklara başvurulmalıdır.*

10.5. REDOKS İNDİKATÖRLERİNİN SEÇİMİ

Bir titrasyon için seçilecek redoks indikatörü iki koşulu sağlamalıdır: (1) Tayin edilen maddenin bütünü reaksiyona girmeden titrasyon çözeltisi ile reaksiyona girmemelidir. Yani, titrasyon çözeltisi ile tayin edilen madde arasındaki reaksiyonun eğilimi titrasyon çözeltisi ile indikatör arasındaki reaksiyonun eğiliminden büyük olmalıdır. Karşıt durumda son noktası eşdeğer noktadan önce veya sonra ortaya çıkar ve titrasyon hatası büyük boyutlara ulaşır.(2) İndikatör ile titrasyon çözeltisi arasındaki reaksiyon eğilimi büyük olmalıdır. Böylece, eşdeğer nokta, geçildikten sonra titrasyon çözeltisinin çok küçük bir aşırısı renk değişimi için yeterli olmalıdır.

İndikatörün geçiş aralığının büyük bir bölümü titrasyon eğrisinin eşdeğer noktadan % 0,1 öncesinden % 0,1 sonrasına kadar olan bölümü ile çakışmalıdır. (% 0,1 bağıl standart sapmanın kabul edilebilir olması durumunda). Böyle bir durumda indikatörün geçişi uygun bir aralık içinde tamamlanır. İndikatörün geçiş gerilimi eşdeğer nokta gerilimine olanak oranında yakın olmalıdır. Bu durumda son nokta değişimi keskin ve duyarlı olur. Böylece, (Şekil - 53) de verilen titrasyon için geçiş aralığı 0,95 - 1,43 V arasında olan bir indikatör kullanılabilir. Bu titrasyon için % 0,1 hata düzeyi içinde hem ferroin (0,5 M H_2SO_4 içinde) ve hem de nitroferroin kullanılabilir.

Geçiş aralığının bir bölümü eşdeğer noktanın ± % 0,1 aralığının dışında kalan bir indikatörün seçilmesi durumunda titrasyon indikatörün belirli bir renk tonu göz önüne alınarak yapılabilir. Eğer titrasyon eğrisi eşdeğer nokta bölgesinde yeterli derecede dikse yukarıdaki gereksinmeleri karşılayan oldukça çok sayıda indikatörden yararlanılabilir. Titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta bölgesinde yeterli derecede dik olmaması durumunda redoks indikatörleri yukarıda belirtilen gereksinimleri sağlayamazlar ve titrasyonun potansiyometrik olarak yapılması daha uygundur.

* Kolthoff, I.M. ve Sandell,E.A., *Volumetric Analysis*. 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 1957. 2 cilt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK: Demir(II) içeren bir örneğin bir yükseltgen ile titrasyonunda demir(II)'nin % 99,9'u yükseltgendiğinde indikatörün renk değiştirmesi için kullanılacak indikatörün geçiş gerilimi ne olmalıdır?

Çözüm: Demir(II)-demir(III) sisteminde demir(II)'nin % 99,9'u yükseltgendiğinde sistemin gerilimi,

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

denklemi ile hesaplanır. Burada, $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ için $E^\circ = 0,77$ V alınarak,

$$E = 0,77 + 0,059 \log \frac{99,9}{0,1} = 0,77 + 0,059 \log 999 = 0,95 \text{ V}$$

bulunur. (Çizelge - E.5)'in incelenmesi sonucu geçiş gerilimi bulunan değer ile uyuşan difenilamin sülfon asidi ($E_\circ = 0,84$ V ve ferroinin ($E_\circ = 1,14$) bu titrasyonda aranılan koşulları sağladığı görülür.

Belirli bir titrasyon için indikatör seçimini bir örnek üzerinde daha ayrıntılı olarak inceleyelim. Dikromat ile ilgili,

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (10.12)$$

yarım reaksiyonunun standart gerilimi 1,33 V dur. Bu standart gerilim yükseltgenmiş ve indirgenmiş türler ile hidrojen iyonunun birim aktiflikte bulunduğu durumdaki gerilimdir. Uygulamada formal gerilimler göz önüne alınmalıdır. Bir redoks sisteminin formal gerilimi birim konsantrasyondaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin belirli bir asit konsantrasyonunda oluşturduğu gerilimdir. Buna göre, formal gerilim ortamın asitliği ile birlikte değişmektedir. Demir(II)'nin dikromat çözeltisi ile titrasyonu için uygun indikatör seçiminde $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ve Fe^{3+}/Fe^{2+} sistemlerinin formal gerilimleri göz önüne alınmalıdır. Bu sistemlerin formal gerilimleri ile ilgili bazı değerler (Çizelge - 27) de verilmiştir. Bir redoks dengesi iki yarım reaksiyonun toplamı olarak aşağıdaki biçimde gösterilebilir:

$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1 \qquad \text{Formal gerilim} = E_1^\circ \qquad (10.13)$$

$$Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Red_2 \qquad \text{Formal gerilim} = E_2^\circ \qquad (10.14)$$

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftharpoons n_1Ox_2 + n_2Red_1 \qquad (10.15)$$

Eğer bir indikatörün son noktasının ± % 0,1 sınırı içinde renk değiştirmesi isteniliyorsa, indikatörün formal gerilimi (E_{In}°) aşağıdaki sınırlar arasında bulunmalıdır:

$$E_1^\circ - \frac{3.0,059}{n_1} > E_{In}^\circ > E_2^\circ + \frac{3.0,059}{n_2} \qquad (10.16)$$

Bu formülün difenilamin difenilbenzidin, N-metildifenilamin-p-sülfon asidi, difenilamin-p-sülfon asidi, difenilbenzidin sülfon asidi ve 3,4,7,8- tetrametilferroin'e uygulanması bunların demir(II)- dikromat titrasyonları için uygun indikatörler olmadığını gösterir. Ortama fosfat asidi katılması durumunda kompleks oluşumu nedeniyle Fe(III)/Fe(II) sisteminin gerilimi azalır ve bunun sonucu olarak uygun bir son noktası elde edilir. 4,7-dimetilferroin ile 5,6-dimetilferroin çok keskin bir son noktası verirler ve ortama fosfat asidi katılmasına gerek yoktur. Kuramsal olarak ferroin demir(II) iyonunun dikromat ile titrasyonunda kullanılamaz, fakat 2 N sülfat asidli çözeltilerde uygun sonuçlar elde edilebilir. Bununla birlikte, ters titrasyonda (dikromatın demir(II) ile titrasyonunda) son nokta gerilimi 1,22-0,85 V arasında kaldığından yeter derecede yüksek asitli çözeltilerde doyurucu sonuçlar elde edilir. İndikatörlerin normal gerilimlerinin ortamdaki asit konsantrasyonuna bağlı olarak biraz değiştiği daima göz önünde tutulmalıdır. Çünkü gerilimdeki bu hafif değişme farkedilebilir bir etkiye ve dolayısıyla son noktasının yanlış olarak saptanmasına neden olabilir.

ÇİZELGE - 27

Dikromat ve demir sistemlerinin formal gerilimleri

(Vogel, s.306)

Ortamdaki asit	E° (Volt)	
	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}
0,1 M HCl	0,93	0,73
0,5 M HCl	1,00	0,72
1,0 M HCl	1,00	0,70
2,0 M HCl	1,05	0,69
3,0 M HCl	1,08	0,68
4,0 M HCl	1,10	0,66
0,1 M H_2SO_4	0,92	0,68
0,5 M H_2SO_4	1,08	0,68
1,0 M H_2SO_4	1,09	0,68
2,0 M H_2SO_4	1,11	0,68
4,0 M H_2SO_4	1,15	0,65
6,0 M H_2SO_4	1,35	0,66
0,1 M $HClO_4$	0,84	0,74
1,0 M $HClO_4$	1,03	0,74

10.6. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

10.1. Bir redoks indikatörünün davranışı aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır:

$$I_{Ox} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_{Red} \; ; \; E = 0,52 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[I_{Ox}][H^+]^2}{[I_{Red}]}$$

(a) $[H^+] = 1,0$ M ve $[H^+] = 0,010$ M durumları için indikatörün geçiş gerilimini bulunuz. (b) Belirli bir $[H^+]$ değeri için bir çözeltideki geçiş aralığının büyüklüğünü belirleyiniz.

(Cevap: (a) 0,52 V , 0,40 V ; (b) 0,0591 V)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

10.2. Bir redoks indikatörünün davranışı aşağıdaki biçimde tanımlanmaktadır:

$$I_{Ox} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2I_{Red} \; ; \; E = 0{,}80 + \frac{0{,}0591}{2} \log \frac{[I_{Ox}][H^+]^2}{[I_{Red}]^2}$$

(a) $[H^+]$ = 1,0 M olması durumunda toplam indikatör konsantrasyonu 0,0010 M ve 0,00010 M için geçiş gerilimlerini bulunuz. (b) Her iki durum için geçiş aralıklarının büyüklüklerini belirleyiniz ve sonuçları (Problem–10.1) deki sonuçlar ile karşılaştırınız.

10.3. A_{Ox} ile B_{Red} titrasyonu için bir indikatör seçilmesi gerekiyor.

$$A_{Ox} + e \rightleftharpoons A_{Red} \; ; \; B_{Ox} + e \rightleftharpoons B_{Red}$$

İndikatör geçişinin eşdeğer noktadan % 0,01 öncesinden eşdeğer noktadan % 0,01 sonrasına kadar olan aralık içinde bütünüyle tamamlanması için indikatörün geçiş aralığının hangi sınırlar içinde bulunması gerektiğini E_ζ° ve E_ξ° cinsinden gösteriniz.

(Cevap: $(E_\zeta^\circ - 0{,}236)$ V ile $(E_\xi^\circ + 0{,}236)$ V arasında)

10.4. (a) Fe (II) – Ce(IV) titrasyonu için bir elektron alan ve % 50 si yükseltgenmiş biçime geçtiğinde renk değişimi gösteren uygun bir indikatörün E° geçiş gerilimini bulunuz. (b) (Çizelge - E5) den bu koşullara uyan bir indikatör seçiniz. (c) Bu titrasyonda indikatör olarak 2,2'- dipiridil demir(II) sülfat kullanılması durumunda son noktası eşdeğer noktadan öncemi yoksa sonrasına gelir? Bu indikatörün kullanılması durumunda titrasyon hatasını hesaplayınız. (d) İndikatör olarak difenilamin sülfon asidi kullanılması durumunda (c) deki soruları bu indikatör için tekrarlayınız. (İki elektron değişimi olduğunu göz önüne alınız).

10.5. İki elektron değişimi yapan ve % 40'ı yükseltgenmiş biçime geçtiğinde yükseltgenmiş biçimin rengini gösteren bir redoks indikatörünün $Fe(CN)_6^{4-}$ nin Ce(IV) ile titrasyonunda uygun bir indikatör olarak kullanılabilmesi için E° geçiş gerilimi ne olmalıdır?

(Cevap: E° = 0,903 V)

10.6. Kalay(II) klorürün demir(III) sülfat ile titrasyonunda eşdeğer ağırlığı nedir? Bu reaksiyon eşdeğer noktada kantitatifmidir? Bu titrasyonda kullanılabilecek indikatörün geçiş gerilimi ne olmalıdır? İndikatör olarak ferroin kullanılabilirmi? (Ferroinin açıkca renk değiştirme gerilimi = 1,11 V ; E° (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15 V ; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0,771 V)

BÖLÜM – 11

KROMATOMETRİ

POTASYUM DİKROMAT İLE TİTRASYON

11.1. POTASYUM DİKROMAT ÇÖZELTİSİ İLE YAPILAN TİTRASYONLAR

Potasyum dikromat* potasyum permanganat kadar kuvvetli bir yükseltgen değildir fakat permanganata oranla bir çok üstünlüğü vardır. Potasyum dikromat yalnız asitli çözeltide ve tek bir biçimde reaksiyon vererek oda sıcaklığında hızla yeşil renkli krom(III) tuzuna indirgenir:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1{,}36\,V \qquad (11.1)$$

Bu reaksiyonda kromun yükseltgenme basamağı +6 dan +3'e değişir ve bir formül birimi dikromatta iki tane krom atomu bulunduğundan dikromatın etkime değeri 6 dır. Buna göre, eşdeğer ağırlığı mol ağırlığının 1/6'sıdır: 294, 192/6 = 49,032. Böylece 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi litrede 4,9032 g maddi içerir.

Standart dikromat çözeltileri ile en yaygın olarak yapılan titrasyonlar asitli ortamda demir(II) iyonunun doğrudan tayini ve demir(II) yi yükseltgeyen yükseltgenlerin dolaylı tayinidir.

Potasyum dikromat çözeltilerinin potasyum permanganat çözeltilerine üstünlükleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Standart çözeltiler bir birincil standart olan $K_2Cr_2O_7$ den doğrudan hazırlanabilir. Tam $K_2Cr_2O_7$ formülüne karşılık olan saf madde sudan iki kez kristallendirilip 150-200 °C de kurutularak kolaylıkla elde edilebilir. Kimyasal olarak saf olan kuru maddeyi uygun hacimde suda çözerek tam istenilen konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlanabilir. Bu özellik konvansiyonal çözeltilerin hazırlanması için büyük bir kolaylık sağlar.

* **Potasyum dikromat:** $K_2Cr_2O_7$ = 294,192 ; 1/6 $K_2Cr_2O_7$ = 49,032 ; d = 2,676 ; E.N. = 398 °C ; 360 °C de bozunur. Parlak turuncu-sarı kristaller biçimindedir. Triklinik piramidal olan kristal yapısı 241,6 °C de monoklinik biçimine dönüşür. Nem çekici değildir, buna karşılık sodyum tuzu nem çekicidir. 100 g suda 0 °C de 5,0 g ; 10 °C de 8,5 g ; 20 °C de 13,1 g ; 30 °C de 18,2 g ; 50 °C de 37,0 g ve 100 °C de 102,0 g çözünür. % 1 lik sulu çözelide pH = 4,04 ve % 10 luk sulu çözelide p = 3,51 dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Standart çözeltiler kapalı kapta saklanarak buharlaşma kayıplarından ve organik maddelerin etkisinden sakınmak koşuluyla çok uzun süre kesinlikle kararlıdır ve ayarları değişmez.

3. Sulu dikromat çözeltileri seyreltik sülfat, perklorat veya klorür asitli ortamda kararlıdır ve kaynatma durumunda bile bozunarak ayarı değişmez. Bu özelliği nedeniyle dikromat çözeltileri ısıtmayı gerektiren yükseltgeme işlemlerinde de kullanılabilir.

4. Potasyum dikromat orta kuvvette bir yükseltgendir ve konsantrasyonu 1 - 2 N den büyük olmamak koşuluyla soğukta klorür asidini yükseltgeyemez. Derişik klorür asidi ile kaynatıldığında elementel klor çıkışı olur. $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ sisteminin yükseltgeme gerilimi (E° = 1,36 V) MnO_4^-/Mn^{2+} sisteminin yükseltgeme gerilimin-den (E° = 1,51 V) biraz küçüktür ve $Cl_2/2Cl^-$ sisteminin yükseltgeme gerilimine (E° = 1,36 V) eşittir. Bu durum klorür asitli ortamda klorür iyonlarının yükseltgenmesi söz konusu olmaksızın standart dikromat çözeltileri ile çeşitli titrasyonların yapılabilmesine olanak sağlaması bakımından önemlidir. Bununla birlikte, yukarıda belirtildiği gibi 2 N den büyük HCl konsantrasyonlarında ve ayrıca kaynatma durumunda dikromat Cl^- iyonlarının elementel klora yükseltger. Klorür asitli ortamda dikromat çözeltisi ile titrasyon yapılabilmesi özel bir öneme sahiptir. Demir filizleri klorür asidinde çözülüp demir(III) iyonları $SnCl_2$ çözeltisi yardımıyla demir(II) iyonlarına indirgenir ve standart potasyum dikromat çözeltisi ile doğrudan titre edilir.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (11.2)$$

$$6[Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}] \qquad (11.3)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (11.4)$$

Böyle bir titrasyonun permanganat çözeltisi ile yapılması durumunda klorür asidinin girişiminin giderilmesi için özel önlemlerin alınması gereklidir. Bunların sonucu olarak demir filizlerinde demir tayininde potasyum dikromat ile titrasyonun özel bir önemi vardır ve demir tayini dikromatın başlıca kullanım alanını oluşturur.

5. Potasyum dikromat çözeltileri permanganat çözeltilerine oranla organik maddeler tarafından daha güç indirgenir ve ayrıca ışığa karşı kararlıdır.

6. Potasyum dikromatın yükseltgenme gerilimının düşük olması bir çok iç redoks indikatörünün uygun bir biçimde kullanılabilmesini sağlar.

Potasyum dikromat ile yapılan titrasyonlarda son noktası (1) bir dış indikatör kullanılarak, (2) uygun bir iç redoks indikatörü kullanılarak ve (3) potansiyometrik olarak belirlenebilir. Bununla birlikte, titrasyon sırasında indirgenme ürünü olarak oluşan krom(III) iyonunun yeşil rengi son noktasının belirlenmesinde çeşitli güçlüklere neden olur.

Bir çok indirgenin potasyum dikromat dışında bir yükseltgen ile titrasyonu, potasyum dikromat ile doğrudan titrasyonda katalizlenmemiş reaksiyon hızlarının doğrudan titrasyon için çok yavaş olması nedeniyle daha uygundur. Dikromat

organik maddelerin yükseltgenmesinde $HClO_4$ ve Ce(IV) gibi kullanılırsa da reaksiyonlar daha az stokiyometriktir. Bu çok yükseltgenler standart Fe(II) çözeltisinin ölçülmüş aşırısı ile reaksiyona sokulup ardından Fe(II) aşırısı standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. Bununla birlikte, standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinin öteki standart yükseltgenlere özel bir üstünlüğü yoktur.

11.2. STANDART POTASYUM DİKROMAT ÇÖZELTİLERİ

0,1 N potasyum dikromat çözeltisinin hazırlanması

Daha önce de belirtildiği gibi, standart potasyum dikromat çözeltileri saf kuru tuzdan gerekli miktarda tartılıp suda çözülerek hazırlanabilir. Bununla birlikte bazı durumlarda hazırlanan çözeltinin ayarlanması gerekebilir. Potasyum dikromat kristal suyu içermez ve yüksek bir saflıkta elde edilebilir. Eğer eldeki tuz yeterli saflıkta değilse veya saflığından kuşku duyuluyorsa aşağıdaki yöntemle saflaştırılır.

Saflaştırma işlemi: Potasyum dikromatın sıcak sudaki derişik çözeltisi hazırlanır ve süzülür. Çözelti soğumaya bırakılır ve ayrılan kristaller bir süzgeçteki süzülür ve kuruyana kadar emilir. Kristaller yeniden aynı biçimde kristallendirilir. İkinci kristallendirmeden elde edilen kristaller 180 - 200 °C de kurutulur, bir cam veya agat havanda iyice toz edilir ve yeniden 140 - 150 °C de sabit ağırlığa kadar kurutulur.

0,1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin hazırlanması: Analitiksel saf (saflığı % 99,9 dan az olmamalıdır) potasyum dikromattan alınan 6 g dolayında madde bir cam veya agat havanda iyice toz edilir ve 1 - 2 saat süreyle 150 - 160 °C de kurutulur. Kapalı bir kapta ve bir desikatör içinde soğutulur. Bu kuru potasyum dikromattan 4,9 g dolayında duyarlı olarak alınan tartım küçük bir kuru huni yardımıyla 1 litrelik bir ölçü balonuna aktarılır, suda çözülür, hacme tamamlanır ve iyice çalkalanır. Tartım kabındaki dikromatın tam olarak ölçü balonuna aktarılmak üzere tartım kabına 4,9 g dan biraz fazla potasyum dikromat konulup tartılır, ölçü balonuna aktarılır ve tartım kabı yeniden tartılarak aradaki fark alınabilir. Tartılan potasyum dikromat miktarı yardımıyla çözeltinin tam normalitesi hesaplanır. Tam 0,1000 N çözelti elde edilebilmesi için 4,904 g potasyum dikromat litreye çözülmelidir.

Potasyum dikromat çözeltisinin ayarlanması

Kullanılan potasyum dikromatın yeterli saflıkta olmaması veya kullanılan ölçü balonunun uygun olmaması gibi nedenlerle hazırlanan çözeltilerin ayarlanması gerekebilir. Ayarlama işlemi en iyi olarak % 99,9 saflıkta demir tele karşı yapılır. Orta derecede duyarlık istenilen durumlarda Mohr tuzu veya daha iyisi demir(II) etilendiamonyum sülfat kullanılabilir.

İşlemin yapılışı: Önceden iyice temizlenmiş saf demir telden 0,20 - 0,25 g dolayında üç tartım alınır ve her biri 100 ml lik bir erlene konulur. Tartım sırasında demir tel elle tutulmamalı, bir pens veya süzgeç kağıtı ile tutulmalıdır. Erlenlerin her birine 10 ml derişik HCl konulur ve ağızlarına kısa saplı bir huni veya saat camı yerleştirilir. Asitinden çözünmeyi hızlandırmak için sıcak bir çözücüde tamamlandıktan sonra 5 - 10 ml HCl daha katılır. Çözeltiler kaynayana kadar ısıtılır, $FeCl_3$ den kaynaklanan sarı renk kaybolmaya kadar damla damla $SnCl_2$ çözeltisi katılır ve 1 - 2 damla aşırısı eklenir. 150 ml ye seyreltilir, süzer karşılarda ve karıştırarak hızlı bir biçimde 15 ml % 5 lik $HgCl_2$ çözeltisi katılır. Ağzı iyice kapatılıp 5 dakika beklendikten sonra potasyum dikromat çözeltisi ile hızlı titre edilir. Titrasyon için musluk suyu altında soğutulan çözeltiye 6 - 8 damla sodyum difenilaminsülfonat indikatörü ve ardından 15 ml derişik H_3PO_4 katılır ve yeniden aynı biçimde soğutulur. Daha sonra iyice

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kaybolacak dikromat çözeltisi ile indikatörün yeşil rengi gri-yeşile değişene kadar yavaşça titre edilir. Bu sudan sonra dikromat çözeltisi ile çalkalamakla kalıcı olan ilk mavi - menekşe renk tonuna kadar damla damla titre edilir. İndikatör olarak N-fenilantranilik asit kullanılırsa, indirgenmiş çözeltiye 200 ml 2 N sülfat asidi çözeltisi ile 0,5 ml indikatör çözeltisi katılıp çalkalayarak renk yeşilden menekşe kırmızıya dönünceye kadar dikromat çözeltisi ile titre edilir. Bulunan yöntem yardımıyla dikromat çözeltisinin normalitesi veya demir eşdeğeri hesaplanır ve üç yöntem arasındaki ilişki gösterilir.

1 ml 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ = 0,005585 g Fe

Orta duyarlıktaki çalışmalar için analitik saflıkta demir(II) etilendiamonyum sülfat veya Mohr tuzundan ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$) 9,8 g dolayında duyarlı tartımlar alınıp 250 ml'lik bir ölçü balonunda % 5 lik sülfat asidi çözeltisinde çözülür. Elde geçen çözelti her iki madde durumunda da yaklaşık 0,1 N dür. Hidrolizi ve bazik tuzların çökmesini önlemek için su yerine seyreltik sülfat asidinde çözülürler. Hazırlanan bu çözeltiden alınan örnekler sodyum difenilamin sülfonat, N-fenilantranilik asit veya 4,7-dimetilferroin indikatörlüğünde dikromat çözeltisi ile yavaşça titre edilir.

Yukarıda anlatılan ayarlama yöntemlerine karşın biraz emek harcayarak bilinen normalitede potasyum dikromat çözeltilerinin hazırlanması en iyi yoldur.

Potasyum dikromatın bulunmadığı durumlarda bunun yerine potasyum dikromat gibi çok saf olarak elde edilebilen potasyum kromat (K_2CrO_4) kullanılabilir. Potasyum kromat sarı bir çözelti verecek suda çözünür. Bu çözeltinin asitlendirilmesi durumunda asitli ortamda kromat iyonları kararlı olmadığından ve dikromata dönüştüğünden çözeltinin rengi turuncuya döner. Kromatın dikromata dönüşmesi kantitatiftir:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O \qquad (11.5)$$

Oluşan potasyum sülfatın titrasyonlarda herhangi bir girişimi yoktur. Hazırlanan sülfat asitli dikromat çözeltisi yukarıda belirtilen yöntemlerden herhangi biri ile ayarlanabilir. Yukarıdaki denklemde göre, $2K_2CrO_4 = K_2Cr_2O_7$ olduğundan potasyum kromatın eşdeğer ağırlığı = (2.194,21)/6 = 64,73 dür. Buna göre 64,73 g potasyum kromatın sülfat asitli ile asitlendirilerek litreye çözülmesiyle ele geçen standart çözelti 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi gibi davranır.

11.3. STANDART POTASYUM DİKROMAT ÇÖZELTİSİ İLE DEMİR TAYİNİ

Demir(II) nin doğrudan titrasyonu

Cr(VI) ile Fe(II) arasındaki reaksiyonun mekanizmasının kesin olarak bilinmemektedir. Bu konuda bilinenler Laitinen* tarafından özetlenmiştir. Reaksiyon mekanizması kesin olarak bilinmemekle birlikte denge koşulları göz önüne alınarak titrasyon koşulları belirlenebilir. Aşağıdaki reaksiyonları ve E değerlerini göz önüne alalım:

$$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^- \qquad E^\circ = 1,36\,V \qquad (11.6)$$

* Laitinen, H.A., ve Harris, W.E., *Chemical Analysis*. 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \text{ (1 M HCl)} \qquad E^\circ = 1,00\,V \qquad (11.7)$$

$$\text{Ferroin (pH = 0)} \qquad E_s = 1,06\,V \qquad (11.8)$$

$$\text{Sodyum difenilamin sülfonat (pH = 0)} \qquad E_s = 0,85\,V \qquad (11.9)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \text{ (1 M HCl)} \qquad E^\circ = 0,70\,V \qquad (11.10)$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+} \text{ (1 M } H_2SO_4 \text{ ve 0,5 } H_3PO_4) \qquad E^\circ = 0,61\,V \qquad (11.11)$$

Bu gerilimlerin incelenmesi dikromatın 1 M HCl çözeltisinde önemsenecek düzeyde kloürün yükseltgenmesi olmaksızın Fe(II)'yi kantitatif olarak yükseltgeyebileceğini gösterir. Geçiş gerilimi, 1 M HCl deki $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+} çiftinin formal gerilimine çok yakın olan ferroin uygun bir indikatör değildir. Geçiş gerilimi seyreltik derişimde uzak olan sodyum difenilamin sülfonat ise uygun bir indikatördür. Ortama H_3PO_4 katılması Fe(III)/Fe(II) çiftinin gerilimini düşürür ve son noktasının keskinliğinin artmasını sağlar. Bununla birlikte, H_3PO_4 varlığında bile Fe(II) - dikromat titrasyonunda sodyum difenilamin sülfonatın eşdeğer noktadaki renk değişimi çok duyarlı değildir ve indikatör hatası önemsenecek düzeydedir. İndikatör hatasının giderilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltilerinin aynı indikatör kullanılarak demir tele karşı ayarlanmasıdır. Son noktasının belirlenmesinde en iyi yöntem kuşkusuz potansiyometrik titrasyon yöntemidir. Platin indikatör elektrodun kuvvetli bir yükseltgenin ayrımını içeren çözeltilerle kısa sürede dengeye ulaşmaması nedeniyle Fe(II) nin $K_2Cr_2O_7$ ile potansiyometrik titrasyonunda iyi bir dönüm elde edilmesine karşılık karşı titrasyonda yani $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin Fe(II) ile titrasyonunda iyi bir dönüm elde edilemez. Ortama Fe(II) katıldıkça eşdeğer noktaya kadar yavaş yavaş artan gerilim burada ani bir düşme gösterir. Eşdeğer noktaya yaklaşıldığında her bir Fe(II) çözeltisi katılmasından sonra gerilimi okumadan önce dakikalarca beklemek gerekir.

Demir tayiminde önindirgen olarak $SnCl_2$ kullanıldığında titrasyon potansiyometrik yöntemde yapılacakan $SnCl_2$ aşırısının ortamdan alınmasına gerek yoktur. Fe(II)'ye oranla önemli oranda daha kuvvetli bir indirgen olan Sn(II) birinci eşdeğer noktaya kadar titre edilir. Bu noktadan sonra katılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi Fe(II) ile reaksiyona girer ve ikinci eşdeğer noktaya ulaşılır. Birinci ve ikinci son noktalar arasındaki fark örnekteki Fe(II) için harcanan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine karşılıktır. Bu titrasyonda Sn(II) ile birinci son noktasından önce herhangi bir noktada ortamda oluşan Fe(III) arasındaki reaksiyon yavaştır. Titrasyon sıcakta, kuvvetli asitli çözeltide ve havasız ortamda yapılmalıdır. Bu tür titrasyonlarla ilgili tipik titrasyon eğrileri Rieman ve arkadaşları tarafından verilmiştir.*

ÖRNEK: Bir demir filizinden alınan tam 2 g lık örnek çözündükten sonra demir(III)- demir(II)'ye indirgenmiştir ve 35,5 ml 0,40 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edilmiştir. Örnekteki demir yüzdesini bulunuz.

* Rieman, W., Neuss, J.D. ve Naiman, B., *Quantitative Analysis: A Theoretical Approach*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1951.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Reaksiyon sırasında demirin yükseltgenme sayısındaki değişim birdir ve harcanan dikromatın eşdeğer gram sayısı örnekteki demirin eşdeğer gram sayısına eşittir. Buna göre,

$$53,5 \cdot 0,40 \Big| \cdot 55,85 \Big| \cdot \frac{100}{2000} = \% \ 59,76 \ Fe$$

mg Fe

mg $K_2Cr_2O_7$ = mg Fe

bulunur. Aynı sonuç titrasyon formülü kullanılarak da bulunabilir:

$$\frac{55,85 \cdot 53,5 \cdot 0,40}{1000} \cdot \frac{100}{2,0} = \% \ 59,76 \ Fe$$

ÖRNEK: Bir demir mineralinden alınan 0,500 g örnek çözülüp gerişim yapan elementlerin uzaklaştırılmasından sonra önindirgenme yapılarak Fe(II)'ye indirgenip 27,13 ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Mineralin demir içeriğini % kalkopirit ($CuFeS_2$) cinsinden bulunuz.

Çözüm: $CuFeS_2$ = Fe(II) olduğu göz önüne alınarak,

$$27,13 \cdot 0,1000 \Big| \cdot 183,52 \Big| \cdot \frac{100}{500} = \% \ 99,6 \ CuFeS_2$$

mg $CuFeS_2$

mmg $K_2Cr_2O_7$ = mmg $CuFeS_2$

bulunur.

Demir(II) tayini

Aşağıda demir(II) tayinine örnek olarak demir(II) sülfatta ($FeSO_4.7H_2O$) demir yüzdesi tayini verilmiştir.

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 14 g dolayında kristalize demir(II) sülfat duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda 450 ml % 5 lik sülfat asidi çözeltisinde çözülüp damıtık su ile 500 ml ye tamamlanır. İyice çalkalanan çözeltiden alınan 25,0 ml lik örnekler standart potasyum dikromat çözeltisi ile sodyum difenilamin sülfonat* veya N-fenilantranilik asit gibi bir iç redoks indikatörü veya dış indikatörlere bir örnek olarak potasyum ferrisiyanür kullanılarak titre edilir. Örnek üzerine 8 damla (0,4 ml) sodyum difenilamin sülfonat çözeltisi, 200 ml % 2,3 lük sülfat asidi çözeltisi ve 3 ml 85 lik fosfat asidi çözeltisi katılıp sürekli karıştırarak standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Eşdeğer noktaya yaklaşıldığında renk mavimsi yeşil veya grimsi mavi olur ve bu andan sonra dikromat çözeltisi bir kaç saniyede bir damla olacak biçimde damla damla katılır ve çalkalamakla karışması ve dikromatın aşırısının kaolmasından etkilenmeyen mor veya menekşe mavi bir rengin ortaya çıkışı son noktasını gösterir. Titrasyon iki veya üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasındaki fark 0,1 ml den çok olmamalıdır.

* Bunun yerine, difenilamin veya difenilbenzidinin derişik sülfat asitindeki % 1 lik çözeltisinden 3 damla kullanılabilir.

İndikatör olarak N-fenilantranilik asit kullanılması durumunda örnek çözeltisine 0,3 ml indikatör çözeltisi ve 200 ml 2 N sülfat asidi çözeltisi katılıp renk yeşilden menekşe-kırmızıya dönüşünceye kadar standart 0,1 N) potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon iki veya üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasındaki fark 0,05 ml den çok olmamalıdır.

Bir dış indikatör kullanarak demir(II)'ye titre etmek için 25,0 ml örnek çözeltisi üzerine 100 ml 4 N (yaklaşık % 2,3) sülfat asidi çözeltisi katılıp daha önce (Bölüm - 8.9) da tanımlandığı biçimde standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Aynı titrasyon üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,1 ml den çok fark olmamalıdır.

Farklı indikatörler kullanılarak yapılan üç titrasyonun sonuçlarının ortalamaları karşılaştırılır. Bu sonuçlar 0,1 ml den fazla farklı olmamalıdır. Bulunan değerler yardımıyla kütlece demir(II) sülfatta demir yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ = 0,005585 g Fe

Demir(III) tayini

Aşağıda demir(III) tayinine bir örnek olarak amonyum demir şapında demir tayini verilmiştir. Bu tayinde titrasyondan önce demirin demir(II)'ye indirgenmesi gereklidir. Bunun için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar arasında $SnCl_2$ ile indirgenme, metallerle indirgenme ve amalgamlarla indirgenme sayılabilir. Burada en uygun yol $SnCl_2$ kullanılmasıdır.

İşlemin yapılışı: 12 g dolayında amonyum demir şapı, $(NH_4)_2SO_4.Fe_2(SO_4)_3.24H_2O$, duyarlı olarak tartılır, 250 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır, 50 ml 2 N (yaklaşık % 5 lik) sülfat asidi çözeltisi içeren suda çözülür, damıtık su ile 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden alınan 25,0 ml örnek $SnCl_2$ ile indirgenir, 200 ml % 2,3 lük sülfat asidi çözeltisi, 3 ml yoğunluğu fosfat asidi ve 0,3 - 0,4 ml sodyum difenilamin sülfonat indikatör çözeltisi (bunun yerine 3 damla difenilamin veya difenilbenzidin indikatör çözeltisi de kullanılabilir) katılır. Ardından sürekli karıştırarak ve bazı ilk kahve menekşe-mavi renk ortaya çıkıncaya kadar standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon iki kez daha tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır. Sonuçların ortalamasından yapraklı demir yüzdesi hesaplanır.

Yanyana demir(II) ve demir(III) tayini

İçinde Fe(II) ve Fe(III) bulunan çözeltiden alınan belirli hacimdeki bir örnek doğrudan doğruya standart potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Bu titrasyonda harcanan standart çözelti hacmi (V_1) örnekteki Fe(II)'ye karşılıktır ve buradan çözeltideki Fe(II) miktarı hesaplanır. Çözeltiden alınan aynı hacimdeki ikinci bir örnekteki demirin tümü Fe(II)'ye indirgenir ve sonra standart potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Bu titrasyonda harcanan standart çözelti hacmi (V_2) örnekteki demirin hürününe karşılıktır. İki titrasyonda harcanan standart çözeltiler arasındaki ($V_2 - V_1$) farkı örnekteki Fe(III)'e karşılıktır ve buradan Fe(III) miktarı hesaplanır.

Bir mineralde demir tayini

Bir mineraldeki demirin tayini üç basamak üzerinden gerçekleştirilir: (1) ekstraksiyon, (2) önindirgenme ve (3) titrasyon. Her bir basamak için çeşitli yöntemler söz konusudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ekstraksiyon: Başlıca demir mineralleri *hematit* (Fe_2O_3), *limonit* (hidrate Fe_2O_3) ve *magnetit* (Fe_3O_4) dir. Demir bu minerallerden sıcak ve derişik klorür asidi ile etkili bir biçimde ekstrakte edilebilir fakat derişik H_2SO_4 veya HNO_3 ile bu işlem gerçekleştirilemez. Klorür asidi ile yapılan ekstraksiyonun etkinliği demir(III) klorür komplekslerinin oluşumuna dayanır. Mineraller SiO_2 ve silikatlar biçiminde silisyum da içerirler. Demir bazı tür silikatlardan örneğin inert özütülmüş olması koşuluyla ekstrakte edilebilir fakat işlem yavaştır. $SnCl_2$, Fe(III)'ü Fe(II)'ye indirgeyerek ekstarksiyon hızını arttırır ve özellikle hematitler ile magnetitler üzerine etkilidir.

Oksitlerin ve silikatların bazı türleri derişik HCl ile ekstrakte edilemez. Eğer derişik klorür asidi ile işlemden sonra geriye koyu renkli bir artık kalırsa ana çözeltiden süzülerek ayrılır, yakılır ve bir platin krozede kızdırılır. Daha sonra kalıntı Na_2CO_3 ile eritilerek çözünmez silikatlar bozundurulur.

$$\underset{\text{Çözünmez silikatlar}}{SiO_2 \cdot xFe_2O_3} + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{çözünür silikat}}{Na_2SiO_3} + CO_2 + \left(\begin{matrix}\text{Çözünmez bazik}\\ \text{demir(III) karbonatlar}\end{matrix}\right) \tag{11.12}$$

Klorür asidi ile asitlendirilince hidrate SiO_2 çöker ve demir çözünür geçer. Bu asitli çözelti ana ekstrakt ile birleştirilir.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow \tag{11.13}$$

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3 \tag{11.14}$$

$$\left(\begin{matrix}\text{Çözünmez bazik}\\ \text{demir(III) karbonatlar}\end{matrix}\right) + H^+ + Cl^- \rightarrow FeCl_3 + H_2O + CO_2 \uparrow \tag{11.15}$$

Çözünmeyen kalıntı HF ile ısıtılarak da çözülebilir. Bu durumda silisyum SiF_4 biçiminde buharlaşır.

$$SiO_2 \cdot xFe_2O_3 + HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + FeF_3 + H_2O \tag{11.16}$$

Daha sonra derişik H_2SO_4 ile buharlaştırılarak FeF_3 bileşiği $Fe_2(SO_4)_3$'e dönüştürülür ve çözelti ana ekstrakta katılır.

Bazı analiz yöntemlerinde klorür girişimi yapar. Böyle durumlarda derişik H_2SO_4 ile beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılarak klorür HCl biçiminde uçurulur. Bu uzun zaman gerektiren bir yoldur ve genellikle klorür yarığından etkilenmeyen yöntemler kullanılır. Ekstraksiyon işlemi için 1/1 oranında $HClO_4 - H_3PO_4$ karışımının HCl'e oranla daha iyi sonuçlar verdiği ve HCl ile güçlükle ekstrakte edilen minerallerdeki demiri ekstrakte edebildiği bilinmektedir.*

İşlemin yapılışı: İyice toz edilmiş demir numunesi 100 - 105 °C de 2 saat süreyle kurutulur. Kurutulmuş numunelerin bir saat süre üzerinde 2 g dolayında (demir miktarı düşük numunelerde daha çok) örnek tartılır. Tartım 400 ml lik bir behere aktarılır ve tartım yapılan saat camı birkaç seyreltik klorür asidi ile behere içine yıkanır. Örnek üzerine 25 ml derişik klorür asidi konulur ve ağzı bir saat camıyla kapatılır. Daha sonra beherin dibindeki koyu renkli tanecikler kaybolup beyaz silis tanecikleri kalıncaya kadar uygun bir ateş veya bir kum banyosu yardımıyla dikkatle ısıtılır. Genellikle 20 dakikalık bir süre yeterlidir. Isıtma işlemi sırasında kaynamanın kaçınılmalıdır. Çözünme kaybının durumunda bir miktar $FeCl_3$ buharlaşabilir. İşlem sırasında çözelti sarı bir renk alır. Çökeltiyi daha oturduğunda çözelti neredeyse görülmezdir. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve süzülür. Beherin soğutulduktan sonra camı ve behere yan kısımları su ile süzgeç üzerine yıkanır. Ardından süzgeç seyreltik klorür asidi ile bir kaç kez sıcak su ile yıkanır. Süzüntü ile klorür yıkama suları 250 ml lik bir ölçü balonunda toplanarak önerilen kaynatılmış su ile 250 ml ye tamamlanıp iyice çalkalanır.

Önindirgeme: Demir mineralleri Mn, P (fosfatlar biçiminde), Al, Ca, Mg, Na, K, S, Ti, Cr ve V de içerebilirler. Bu nedenle, girişimlerden kaçınmak için uygun bir önindirgen seçilmelidir. Minerallerde bulunabilen Ti, Cr ve V daha düşük yükseltgenme basamaklarına indirgenebilirler ve standart çözelti ile reaksiyona girerek hataya neden olurlar. Çünkü amalgam gibi kuvvetli indirgenlerden kaçınılmalıdır. Bunlar Ti, Cr ve V'ı Ti(III), Cr(II) ve V(II)'ye indirgerler. Bu iyonlar standart yükseltgen ile Fe(II) den daha kolaylıkla reaksiyona girerler. Çünkü indirgenin başka bir kötü yanı da klorür asitli ortamda indirgen gazı çıkarması ve artıklarının çözeltiden alınmasının gerekli olmasıdır. $SnCl_2$ ve Ag indirgen Ti(IV)'ü indirgemez. Krom, Cr(III)'e indirgenmekle birlikte asitli çözeltide standart yükseltgenler ile önemsenmeyecek bir hızda yükseltgenmesi ve hataya neden olmaz. Vanadin, V(IV)'e indirgenir ve bu $KMnO_4$ tarafından yükseltgenmekle birlikte $K_2Cr_2O_7$ ve $Ce(SO_4)_2$ tarafından yükseltgenmez.

İşlemin yapılışı: Klorür asidinde çözülerek hazırlanmış örnekten alınan 25,0 ml çözelti 250 ml lik bir erlene aktarılır, 2 ml derişik klorür asidi katılır ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. Sıcak çözeltiye bir pipet yardımıyla sarı renk kaybolduğuna kadar damla damla $SnCl_2$ çözeltisi katılır. Ardından 1-2 damla aşırısı katılıp çözelti hızla soğutulur ve kalan(II) tamın 2-3 ml % 5 lik $HgCl_2$ çözeltisi katılarak çöktürülür.

İndirgenin işlemi çinko ile de yapılabilir. Bu durumda 250 ml lik bir erlene alınan 25,0 ml örnek çözeltisi üzeri çinko tanecikleri örtülü, erlenin ağzına bir hava serbestliği ve sarı renk kaybolmaya kadar ısıtılır. Kullanılan çinko potasyum dikromat tarafından yükseltgenebilecek safsızlıklar içermemelidir. Çözeltinin sarı rengenin kaybolması demirin tümünün indirgendiğine işaret eder. Sarı rengin bütünüyle gözlenmesi durumunda birkaç daha çinko tanesi atılır. Çözelti içinde beyaz bir çökeltinin (veya bulanıklığın) oluşması bazik çinko tuzlarının çöktüğünü gösterir. Ortama birkaç klorür asidi katılarak çözelti çözülür. Çözelti bütünüyle renksiz olana kadar soğuk suyla soğutulur, erlenin ağzındaki hava cıvalı içine yıkanır ve alınır. Çözelti bir huniye yerleştirilmiş pamuktan süzülür ve pamuk bir çok kez su ile yıkanır.

$$2Fe^{3+} + Zn \rightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+} \tag{11.17}$$

İndirgenin için gümüş indirgen kullanılması durumunda 30,0 ml örnek çözeltisi 75 ml ve seyreltilir ve dikkatle 25 ml lik bir balla gümüş redüktöründen geçirilir. Çözelti 500 ml lik bir erlende toplanır. Ardından gümüş altı kez 25 ml seyreltik klorür asidi (1:10) ile yıkanır. Bu yıkama çözeltisinin son dörtte gümüşün her düzeyinin 5 mm altına düşünce kolonun musluğu kapanır ve süzgeç yıkama çözeltisi kendi ve işlem tuz biçimde süzülebilir.

Titrasyon: Önindirgemeden sonra örnek çözeltisi standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile uygun bir redoks indikatörü kullanılarak daha önce demir tayininde açıklandığı biçimde titre edilir. Titrasyon standart $KMnO_4$ veya $Ce(SO_4)_2$ çözeltileri kullanılarak da yapılabilir.

* Goetz, C.A. ve Wadsworth, E.P., *Analytical Chemistry*, **28**, 373 (1956).

T.C.
Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Daire Başkanlığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir mineralde demir(II) ve demir(III) tayini

Önce mineralin toplam demir içeriği yukarıda anlatılan biçimde tayin edilir. Daha sonra demir(II) aşağıda anlatılan biçimde tayin edilir ve toplam demir miktarından (veya yüzdesinden demir(II) miktarı (veya yüzdesi) çıkartılarak demir(III) miktarı (veya yüzdesi) bulunur.

İşlemin yapılışı: İyice toz edilmiş mineralden duyarlı olarak tartılan 0,4 g dolayında örnek 250 ml lik tarya duyarlılı bir yıkama şişesine alınır.Kabın içindeki hava Kipp cihazından sağlanan CO_2 ile çıkarılır, kaşık sonra çıkarılıp 30 ml seyreltik klorür asidi (1:1) katılır ve kaşık yerine takılır. Daha sonra yavaş bir karbon dioksit akımında mineralin tümü çözününceye kadar ısıtılır. Çoğu durumda gerçek beyazımsı silis kalır. Karbon dioksit akımı kesilmeden soğutulur, kaşık ve kabın boyun soğuk ve üzerden kaynatılmış su ile yıkanır. Seyreltme kaynatılmış su ile hazırlanmış 200 ml % 2,5 lik sülfat asidi çözeltisi ile sağlanır ve 5 ml çinkoya bulut asidi ile 0,3 - 0,4 ml sodyum difenilamin sülfonat indikatörü katılır. Sürekli karıştırarak yavaşça standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile ilk kalıcı menekşe - mavi renge kadar titre edilir. İşlem beyaz numunedeki mineral örnekleri ile iki kez daha tekrarlanır.

11.4. STANDART POTASYUM DİKROMAT ÇÖZELTİSİ İLE KROM TAYİNİ

Krom(III) tuzlarında krom tayini

Krom(III) tuzları katalizör olarak biraz gümüş nitrat varlığında persülfat çözeltisinin aşırısı ile kaynatılarak dikromata yükseltgenmenin tamamlanmasından sonra persülfat aşırısı çözelti kısa süre kaynatılarak parçalanır. Çözeltinin dikromat içeriği standart demir(II) çözeltisinin aşırısı katılıp bunun reaksiyona girmeden kalan bölümü standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O \xrightarrow{(AgSO_4)} Cr_2O_7^{2-} + 6HSO_4^- + 8H^+ \qquad (11.18)$$

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4HSO_4^- + O_2\uparrow \qquad (11.19)$$

İşlemin yapılışı: 2,5 g dolayında krom şapı ($K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O$) duyarlı olarak tartılır ve 50 ml damıtık suda çözülür. 20 ml yaklaşık 0,1 N gümüş nitrat çözeltisi ve ardından 30 ml % 10 luk amonyum veya potasyum persülfat çözeltisi katılıp 20 dakika süreyle dikkatlı kaynatılır. Soğutulan çözelti bir ölçü balonuna aktarılıp 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50,0 ml örnek üzerine 50 ml standart 0,1 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi, 250 ml 2 N sülfat asidi çözeltisi ve 0,5 ml N-fenilantranilik asit indikatörü konulur. Demir(II) aşırısı standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile yeşilden menekşe-kırmızıya dönüşünceye kadar titre edilir. Titrasyon başka bir uygun indikatör kullanılarak da yapılabilir. Önceki dikromat tarafından yükseltgenen demir(II) miktarı vardımıyla krom yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N Fe(II) = 0,001733 g Cr

Standart demir(II) çözeltisinin hazırlanması: 20 g demir(II) sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) veya 40 g Mohr tuzu ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$, demir(II) amonyum sülfat) üzerine bidistile ve bazik tuzlarını çökmesini önlemek için 20 ml 6 N sülfat asidi çözeltisi katılır ve bir ölçü balonunda su ile üreye tamamlanıp işine çalışılır. Hazırlanan demir(II) çözeltisi indikatör olarak N-fenilantranilik asit kullanılarak standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi titre edilir ve standardını yapılır.

Kurşun ve baryum tayini

Az çözünen kromatlar oluşturan kurşun ile baryum kromatları biçiminde çöktürülür, çökelti süzülür, yıkanır ve seyreltik sülfat asidinde çözülür. Çözeltiye standart demir(II) çözeltisinin bilinen aşırısı katılıp reaksiyona girmeden kalan bölümü standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir.

$$2PbCrO_4 + 2H^+ \rightarrow 2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (11.20)$$

Kromit mineralinde krom tayini

Krom doğada başlıca kromit mineralı biçiminde bulunur. Kromitin bileşimi $FeO.Cr_2O_3$ dür. Formül $Fe(CrO_2)_2$ biçiminde yazılırsa demir(II) kromit olarak adlandırılabilir. Krom mineralleri (ve Cr_2O_3) asitlerde çözünmez. Bu nedenle kromu çözeltiye geçirebilmek için bir yükseltgen eritici ile çözünürleştirme yapılması gereklidir. Bir yükseltgen eritici olan sodyum peroksit (Na_2O_2) kromitteki kromu suda çözünen sodyum kromata yükseltger. Çözünürleştirme işlemi için kromit önce iyi sodyum peroksit ile eritilir. Eritme sırasında örnekteki demir, demir(III)'e ve krom da krom(VI) ya yükseltgenir.

$$FeO.Cr_2O_3 + 5Na_2O_2 \xrightarrow{\Delta} Na_2FeO_4 + 2Na_2CrO_4 + 2Na_2O \qquad (11.21)$$

Soğutulan kütle su ile reaksiyona sokulur ve bu bazik çözelti kaynatılarak sodyum peroksidin aşırısı parçalanır.

$$4Na_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8NaOH \qquad (11.22)$$

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH \qquad (11.23)$$

$$2Na_2O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} 4NaOH + O_2 \qquad (11.24)$$

Ardından çözelti asitlendirilir. Asitli çözeltide kromat dikromata dönüşür ve çökeltideki demir(III) hidroksit de çözünür.

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (11.25)$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (11.26)$$

Oluşan dikromatın tayini için asitli çözeltiye standart demir(II) çözeltisinin aşırısı katılır ve reaksiyona girmeden kalan aşırısı standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \qquad (11.27)$$

Çeliklerdeki kromun tayini için çelik örneği seyreltik sülfat asidinde çözülür, demir ve karbonlu maddeler nitrat asidi ile yükseltgenir. Çözeltideki krom, krom(VI)'ya yükseltgenir. Yaygın olarak kullanılan yükseltgenler $K_2S_2O_8$ (Ag^+ katalizör), sıcak ve derişik $HClO_4$, PbO_2 ve $KMnO_4$ dür. Üç yükseltgenin aşırısının giderilmesinden sonra standart $FeSO_4$ çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılıp reaksiyona girmeden kalan bölümü standart 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre edilir.

ÖRNEK: Bir krom mineralinden alınan 0,5000 g örnek yukarıda anlatıldığı gibi analizleniyor. 50,00 ml 0,1052 N $FeSO_4$ çözeltisi katıldıktan sonra geri titrasyon için 5,60 ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcandığına göre örneğin krom içeriğini kromit ($FeO.Cr_2O_3$) cinsinden hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Kromürtcki Fe(II) önyükseltgenme sırasında Fe(III)'e yükseltgenir ve titrasyona girişim yapmaz. Buna göre, $1FeO.Cr_2O_3 = 2Cr(VI)$ dır.

$$\begin{pmatrix}\text{Örnekteki Cr(VI)}\\ \text{ile reaksiyona giren}\\ \text{meq Fe(II)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Katılan toplam}\\ \text{meq Fe(II)}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Geri titrasyonda}\\ \text{kullanılan meq}\\ \text{standart } K_2Cr_2O_7\end{pmatrix}$$

$$= (0{,}1052 \cdot 50{,}00) - (0{,}1060 \cdot 5{,}60)$$
$$= 4{,}700 \text{ meq}$$

$$4{,}700 \left| \frac{\frac{223{,}84}{6}}{\rightarrow \text{meq } FeO.Cr_2O_3} \right| \frac{100}{500} = \%\ 33{,}1\ FeO.Cr_2O_3$$

→ Örnekteki Cr(VI) ile reaksiyona giren meq Fe(II) = meq $FeO.Cr_2O_3$

ÖRNEK: Bir kromit mineralinden alınan 0,500 g örnek gerekli işlemlerden geçirildiği üzerine 50,00 ml 0,1200 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi katılıp aşırısı 15,05 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (1,000 ml = 0,0060 g Fe) ile titre ediliyor. Örneğin krom içeriğini Cr ve Cr_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

Çözüm: Önce potasyum dikromat çözeltisinin normalitesini hesaplayalım:

$$K_2Cr_2O_7 \text{ çözeltisinin normalitesi} = \frac{0{,}0060}{1{,}000 \cdot Fe/1000} = 0{,}1074\ N$$

Örnekteki dikromat tarafından harcanan meq Fe(II) =

$$= (50{,}00 \cdot 0{,}1200) - (15{,}05 \cdot 0{,}1074) =$$
$$= 6{,}000 - 1{,}616 = 4{,}384 \text{ meq}$$

$$4{,}384 \cdot Cr \cdot \frac{100}{500} = \%\ 15{,}20\ Cr$$

$$4{,}384 \cdot Cr_2O_3 \cdot \frac{100}{500} = \%\ 22{,}21\ Cr_2O_3$$

İşlemin yapılışı: Çok ince toz edilmiş kromit mineralinden alınan 0,5 g dolayında duyarlı olarak tartılmış örnek 30 - 35 ml hacminde bir nikel veya kalın cidarlı porselen kütleye konulur, 6 g dolayında sodyum peroksit katılır ve kalın bir cam çubuk ile iyice karıştırılır. Cam çubuğa yapışan sıvılar çubuk 1 g dolayında sodyum peroksit içinde dondurulacak olursa ve bu peroksit kütleye katılır. Kütle kapalı bir çeker ocakta ufak bir alev ile kütlenin sıvı durumuna gelinceye kadar (yaklaşık 10 dakika) nazikçe ısıtılır. Bundan sonra 10 dakika süreyle donuk kırmızı renklikten sönderilir. Soğumaya bırakılır ve ocağın yüzeyinde kabuk oluşmaya başlayınca 4 g sodyum peroksit katılarak 10 dakika süreyle kırmızı kızıncaya kadar ısıtılır. Soğumaya bırakılan kütle soğuduktan sonra içindeki bir miktar damlık su bulunan veya duyarlı olarak 600 ml lik bir beherin kenarına, beher bir saat camı ile kapatılır ve biraz daha su katılır. Şiddetli reaksiyonun durmasından sonra kalan beherin içine iyice yıkanır. Çözelti porselen tepsinin bulunması için, ağzı kapalı olarak 30 dakika kaynatılır, 250 ml kavanoz su katılır, çökeltinin dibe oturması beklenir, süzülür ve kabının kaynar su ile iyice yıkanır. Yıkama suları ana çözeltiye eklenir. Süzgeç üzerindeki kalıntı derişik klorür asitinde bütünüyle çözünmüş ve gereiye sıcak seyreltik

asitvitiler kalmamalıdır. Böyle bir durumda çözünürleşmeyen yerdeki örnek alınarak tekrarlanmalıdır. Hacmini 200 ml kadarına kadar buharlaştırılır, soğutulur ve azot molluk çözeltisinden kaçar dikkatle 0 N sülfat asitli katılır. Çözelti bir süre bekletilmeden aktarılır ve su ile 250 ml ye tamamlanır. İyice karıştırılan çözeltiden alınan 50,0 ml örnek üzerine 25,0 ml standart 0,1 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi, 200 ml 2 N sülfat asitli çözeltisi ve 0,3 ml N-fenilantranilik asit indikatörü katılır ve standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile renk yeşilden menekşe - kırmızıya dönüşmeye kadar titre edilir. Başka bir yol olarak 50,0 ml örnek çözeltisine 50,0 ml standart 0,1 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi, 5 ml fosforik asitli ve 0,4 ml sodyum difenilamin sülfonat indikatörü konulup 200 ml ye seyreltilir. Artıktan standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile renk yeşilden menekşe - morötesi dönüşmeye kadar titre edilir. Titrasyon sırasında iki titrasyon arasında 0,1 ml fark oluncaya kadar tekrarlanır. Demir(II) amonyum sülfat çözeltisi titrasyonda kullanılarak indikatör ile ayarlanmalıdır. Bulunan değer yardımıyla örnekteki dikromat tarafından yükseltgenen demir(II) miktarı hesaplanıp buradan krom miktarına geçilir.

1 ml 0,1 N Fe(II) = 1 ml 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ = 0,002339 g Cr_2O_3 = = 0,001734 g Cr

11.5. STANDART POTASYUM DİKROMAT ÇÖZELTİSİ İLE YAPILAN ÇEŞİTLİ TAYİNLER

Uranyum ve sodyum tayini

Yükseltgenme basamağı altı olan uranyum (uranil) Jones indirgeninden geçirildiğinde U(III) ve U(IV) karışımına indirgenir ve bu karışımın havalandırılması sonucu uranyumun bütünü U(IV) basamağına yükseltgenir. Çözeltideki U(IV) katalizör olarak Fe(III) kullanılarak difenilamin veya difenilbenzidin veya difenilamin sülfonat indikatörlüğünde standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir.

$$3UO^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3UO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O \qquad (11.28)$$

Ortamda Fe(III) bulunmadığı zaman iyi bir son noktası elde edilemez. U(IV) ile dikromat oldukça yavaş reaksiyon verir. Buna karşılık, Fe(III) uyarısı U(IV) ile hızlı reaksiyon verir ve bunun sonucu olarak titrasyonun yürüyüşü başlar.

$$UO^{2+} + 2Fe^{3+} + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 2H^+ \qquad (11.29)$$

Sodyum gravimetrik olarak $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$ biçiminde çöktürülerek tayin edilir. Sodyum için bu çökeltideki uranyumun tayinine dayanan bir volumetrik tayin yöntemi uygulanabilir. Çökelti seyreltik sülfat asidinde çözülür, Jones indirgeninden geçirilir ve indirgenmiş çözelti standart potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir. Çökeltideki uranyum ve sodyum oranı yahut oldukları bilinen titrasyonda bulunan uranyum miktarından sodyum miktarına geçilebilir. Bu volumetrik yöntemin önemi çok küçük miktarlarda (1 mg dan az) sodyumun tayinine olanak sağlamasıdır. Bu kadar az sodyumdan elde edilen çökelti gravimetrik tayin için duyarlı olarak tartılamayacak kadar azdır.

İşlemin yapılışı:* Örnekteki sodyum, sodyum çinko uranil asetat biçiminde çöktürülür, 250 ml lik bir erlene sıkılmış süzgeç kâğıdından süzerek süzülür. Süzgeç üzerine 40 - 75 ml 2 N

* Kolthoff, I.M. ve Langmn, J.J., *Journal of the American Chemical Society*, **55**, 1071, (1933).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sülfat asidi çözeltisi küçük hüninin biçiminde ve halil bir esmer ile katılır ve arıtılmış süzgeç su ile yıkanır. Cüzeltı 100 ml ye seyreltilir ve yeterli miktarda 6 N sülfat asidi çözeltisi katılarak sıvının asit konsantrasyonu yaklaşık 2 N yapılır. Çözelti Jones indirgeyicisinde indirgenir. İndirgenmiş çözelti U(III)'ün kendine özgü olan koyu eşitsiz yeşili bir renk göstermelidir. Çözelti içine azot bir cam boru konularak 5 - 10 dakika süreyle hava geçirilir.* Bu sırada U(III), U(IV)'e yükseltgenir ve yükseltgenmenin bitişi çözeltinin açık yeşili dönüşmesinden anlaşılır. Hava geçirmekte kullanılan boru biraz su ile yıkanır. Çözeltiye 40 ml % 2 lik demir(III) klorür çözeltisi, 15 ml % 85 lik fosfat asidi ve 6 - 9 damla difenilamin sülfonat indikatörü katılarak standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilir.

Klorat tayini

Klorat iyonu oldukça yüksek konsantrasyonda sülfat asidi içeren ortamda demir(II) iyonu aşırısı ile istendiğinde indirgenir:

$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 6Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (11.30)$$

Demir(III) iyonlarının aşırısı bilinen yoldan standart potasyum dikromat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

İşlemin yapılışı: Analitikçe saf tuzdan 0,02 M potasyum klorat çözeltisi hazırlanır. Bundan alınan 25,0 ml çözelti 250 - 350 ml lik bir erlene aktarılır, demir(II) amonyum sülfatın 4 N sülfat asitliğindeki 0,2 N çözeltisinden 25,0 ml ve dikkatle 12 ml derişik sülfat asidi katılır. indirgenmenin tamamlanmasından emin olmak için kaynayana kadar ısıtılır ve musluk suyu altında oda sıcaklığına kadar soğutulur. 20 ml fosfat asidi (7:1) ve ardından 0,5 ml sodyum difenilamin sülfonat indikatörü katılarak demir(II) iyonunun aşırısı standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile karıştırmakla kalıcı olan ilk mor renge kadar titre edilir. Titrasyon tekrarlanır. Demir(II) amonyum sülfat çözeltisi klorat yerine 25 ml su alınıp işlem tekrarlanarak ayarlanır. Her iki titrasyon arasındaki potasyum dikromat hacmi farkı örnekteki potasyum klorata karşılıktır.

11.6. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Potasyum dikromat çözeltileri

11.1. Potasyum dikromat çözeltisinin bir standart baz çözeltisine karşı ayarlanması için bir yöntem düşününüz.

11.2. Bir mililitresi 39,6 mg Fe_2O_3'e eşdeğer olan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin molaritesini bulunuz.

(Cevap: 0,0828 M)

11.3. 0,01690 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 cinsinden eşdeğerini bulunuz.

11.4. Eşit miktarlarda $K_2Cr_2O_7$ ile K_2CrO_4 çözülerek birer litre çözelti hazırlanıyor. Bu çözeltilerin normaliteleri arasındaki oranı bulunuz.

(Cevap: 1,3202)

* Eğer tasarıcılı hava bulunmuyorsa veya sentetik hava geçirme olanağı yoksa çözelti bir behere aktarılır ve 5 - 10 dakika süreyle açık pişil renk alıncaya kadar şiddetle kaynatılır.

11.5. 30,00 ml $FeCl_3$ çözeltisi önindirgemeden sonra 28,25 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. $FeCl_3$ çözeltisi litrede 10,000 g Fe içerdiğine göre $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin normalitesini ve demir eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: 0,3061 N ; 17,09 mg/ml)

11.6. 0,2650 g demir tel çözülüyor ve önindirgetme işlemi uygulanıyor. Bu örneğin titrasyonu için kaç ml 0,1500 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 31,63 ml)

11.7. 5,652 g birincil standart $K_2Cr_2O_7$ dan kaç ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi hazırlanabilir?

(Cevap: 745 ml)

11.8. 0,2000 g saf $K_2Cr_2O_7$ nin titrasyonu için 36,85 ml demir(II) amonyum sülfat çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1107 N)

11.9. 43,142 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ içeren bir litre çözeltiye litresinde 4,904 g $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltiden her iki çözeltinin normalitesinin aynı olması için kaç ml katılmalıdır?

11.10. Belirli bir $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin normalitesinin, 20,00 ml 0,1200 N Fe^{2+} ile 30,00 ml 0,00800 N $HAsO_2$ çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilen indirgen çözeltinin normalitesine eşit olması için litresinde kaç gram $K_2Cr_2O_7$ içermelidir?

(Cevap: 4,707 g/l)

11.11. Aşağıdaki çözeltilerin hazırlanması için gerekli saf $K_2Cr_2O_7$ miktarlarını bulunuz: (a) 1,000 litre 0,1200 N çözelti ; (b) 500,0 ml 0,0800 N çözelti ; (c) ml si 5,585 mg demire eşdeğer 500,0 ml çözelti ; (d) ml si 5,000 mg Fe_2O_3'e eşdeğer 500,0 ml çözelti ; (e) ml si 9,89 mg As_2O_3'e eşdeğer 500,0 ml çözelti.

Demir tayini

11.12. 35,50 ml si 0,4162 g % 99,7 saflıkta demire eşdeğer olan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin normalitesini bulunuz.

11.13. 0,500 g demir örneğinin analizinde kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin 1 ml sinin örnekteki % 1 demire karşılık olması için normalitesi ne olmalıdır? Eğer bu çözelti 0,7500 g örneğin analizinde kullanılırsa çözeltinin hacmi ile örnekteki demir yüzdesi arasındaki ilişki nasıl olur?

11.14. 0,2200 g % 99,85 saflıkta demir tel klorür asidinde çözülüyor ve 42,42 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi katılıyor. Geri titrasyon için 3,27 ml 0,1011 N $FeSO_4$ çözeltisi harcandığına göre $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin normalitesini bulunuz.
(Cevap: 0,1005 N)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11.15. Bir demir mineralinden alınan 2,000 g örnek çözülüyor ve demirin indirgenmesinden sonra 36,25 ml 0,1265 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örneğin demir içeriğini % Fe_3O_4 cinsinden bulunuz.

(Cevap: % 17,70)

11.16. Bir demir mineralinden alınan 1,023 g örnek çözülüyor ve önindirgemeden sonra 46,61 ml 0,1123 N $K_2Cr_2O_7$ ile titre ediliyor. Son noktası geçildiğinden 1,37 ml 0,1000 N $FeSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon yapılıyor. Örneğin demir içeriğini % FeS_2 cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 39,20 FeS_2)

11.17. Bir demir minerali % 40 - 50 Fe_2O_3 içermektedir. Tayin sırasında 25 - 50 ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcanması için ne kadar örnek alınmalıdır?

11.18. Bir demir mineralinden alınan 0,673 g örneğin titrasyonu için 29,76 ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki Fe_2O_3 yüzdesini bulunuz. Eğer kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin demir eşdeğeri 5,123 mg/ml olsaydı sonuç ne olurdu?

(Cevap: % 35,3 ve % 22,65 Fe_2O_3)

11.19. Bir demir mineralinden alınan 0,6238 g örnek çözülüyor, indirgeniyor ve $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin 1 ml sinin örnekteki % 0,500 demire karşılık olması için normalitesi ne olmalıdır?

11.20. Bir saf demir oksidinden alınan 0,3600 g örnek çözülüyor, indirgeniyor ve 44,40 ml 0,1030 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bu oksidin formülünü bulunuz.

(Cevap: Fe_3O_4)

11.21. Bir demir mineralinden alınan 0,6000 g örnek asitte çözülüyor, indirgeniyor ve 41,48 ml 0,1030 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örneğin demir içeriğini % Fe ve % Fe_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

11.22. Fe_2O_3 içeren bir demir mineralinden alınan örnek klorür asidinde çözülüyor, çünkü ile indirgeniyor ve elde geçen $FeCl_2$ çözeltisi 0,02 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyon çözeltisinin bir ml sinin % 1 Fe_2O_3'e eşdeğer olması için ne kadar örnek alınmalıdır?

(Cevap: 0,1597 g)

11.23. Bir limonit mineralinden alınan 0,4216 örnek gerekli işlemlerden sonra 43,16 ml 0,01687 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki demir yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 57,86)

11.24. Bir limonit mineralinden alınan 0,6170 g örnek gerekli işlemlerden sonra 47,56 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Son noktası geçildiğinden 2,85 ml $FeSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon yapılıyor. 1,000 ml $FeSO_4$ = 1,021 ml $K_2Cr_2O_7$ ve 1,000 ml $K_2Cr_2O_7$ = 6,299 mg Fe olduğuna göre örnekteki demir ve Fe_2O_3 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 45,58 Fe ve % 65,17 Fe_2O_3)

11.25. 0,4000 g limonit örneğinin titrasyonunda kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin 1 ml sinin % 1 Fe_2O_3'e eşdeğer olması için demir eşleğeri ne olmalıdır?

(Cevap: 1 ml $K_2Cr_2O_7$ = 0,002798 g Fe)

11.26. Bir limonit örneğinin analizinde harcanan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin (1,000 ml = 0,01117 g Fe harcının dört ile çarpılması sonucu) örnekteki Fe_2O_3 yüzdesinin elde edilebilmesi için ne kadar örnek alınmalıdır? Kullanılan dikromat çözeltisinin ml sinde kaç gram $K_2Cr_2O_7$ vardır?

(Cevap: 0,3992 g örnek alınmalıdır ; 0,009808 g/ml $K_2Cr_2O_7$)

11.27. Saf bir demir oksidinden alınan 1,000 g örnek $K_2Cr_2O_7$ ile eritiliyor ve elde geçen kütle asitte çözülüyor. Çözeltideki Fe(III) iyonları $SnCl_2$ ile indirgeniyor ve 12,96 ml 1,000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Demir oksidin formülünü bulunuz.

(Cevap: Fe_3O_4)

Krom tayini

11.28. Bir krom mineralinden alınan 1,800 g örnek gerekli işlemlerden geçirildikten sonra 50,00 ml 0,1000 N $FeSO_4$ çözeltisi katılıyor ve Fe(II) nin aşırısının titrasyonu için 5,02 ml 0,1300 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcanıyor. Örneğin krom içeriğini % Cr_2O_3 cinsinden bulunuz.

(Cevap: % 5,97 Cr_2O_3)

11.29. Bir krom mineralinden alınan 0,250 g örnek Na_2O_2 ile eritilerek Cr_2O_3 yükseltgenip Na_2CrO_4'e dönüştürülüyor. Erimiş kütle suda çözülüyor, Na_2O_2 aşırısı bozundurulduyor ve asitlendirilen çözelti 20,72 ml 0,1000 N $FeSO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örneğin krom içeriğini % Cr_2O_3 cinsinden bulunuz.

(Cevap: % 21,6)

11.30. Bir kromit mineralinden alınan 0,4000 g örnek Na_2O_2 ile eritiliyor. Suda çözülen kütlenin kaynatılıp asitlendirilmesinden sonra 1,7500 g saf Mohr tuzu katılıp 24,60 ml 0,0840 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örneğin krom içeriğini % Cr ve % Cr_2O_3 cinsinden bulunuz.

11.31. % 6,00 oranında Cr_2O_3 içeren bir kromit mineralinin 1,000 gramının analizinde geri titrasyonda 32,00 ml 0,0963 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcanması için ne kadar Mohr tuzu katılmalıdır?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11.32. % 30,00 oranında Cr_2O_3 içeren bir kromit mineralinden alınan 0,2000 g örnek Na_2O_2 ile eritiliyor, suda çözülüyor ve asitlendiriliyor. Demir(II) iyonlarının aşırısının titrasyonunda ml sinde 0,2000 mmol Cr içeren 15,00 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi harcanması için ortama kaç gram Mohr tuzu ($FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$) katılmalıdır?

(Cevap: 4,458 g)

11.33. Bir kromit mineralinden alınan 0,500 g örnek Na_2O_2 ile eritiliyor, suda çözülüyor, asitlendiriliyor ve 2,78 g $FeSO_4.7H_2O$ katılıyor. Demir(II) aşırısının titrasyonu için 10,0 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (1,00 ml = 0,0160 g Fe_2O_3) harcandığına göre örnekteki krom yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 27,72 Cr)

11.34. Bir kromit mineralinden alınan 0,2000 g örnek Na_2O_2 ile yükseltgenip asitlendirildikten sonra 5,000 mmol $FeSO_4$ katılıyor. Demir(II) nin aşırısının titrasyonu için 0,1666 mmol $K_2Cr_2O_7$ gerektiğine göre örnekteki krom yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 34,68)

11.35. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla bir kromit mineralinin krom içeriğini % Cr ve % Cr_2O_3 cinsinden hesaplayınız: alınan örnek= 0,2500 g ; kullanılan $FeSO_4$ çözeltisi = 53,40 ml ; kullanılan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi = 8,00 ml ; 100,0 ml $FeSO_4$ = 80,00 ml $K_2Cr_2O_7$; % 79,85 oranında Fe_2O_3 içeren 0,5000 g limonit örneğinin titrasyonu için gerekli $K_2Cr_2O_7$ = 40,00 ml

(Cevap: % 30,10 Cr ; % 43,98 Cr_2O_3)

11.36. Bir kromit mineralinden alınan 0,2620 g örnek gerekli işlemlerden geçirildikten sonra 49,21 ml 0,1422 N $FeSO_4$ çözeltisi katılıp 4,08 ml 0,0711 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki krom yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 44,3 Cr)

11.37. Bir kromit filizinden alınan 0,2000 g örnek Na_2O_2 ile eritiliyor, suda çözülüyor, asitlendiriliyor ve ortamdaki Cr(VI) nın indirgenmesi için belirli miktarda $FeSO_4.7H_2O$ katılıyor. $FeSO_4$ aşırısının titrasyonu için 10,10 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi (1,000 ml = 0,005585 g Fe) harcanıyor ve son noktası geçilmiş olduğundan litresinde 19,60 g $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ içeren çözeltinin 0,20 ml si ile geri titre ediliyor. Örnekte % 50,66 oranında Cr_2O_3 bulunduğuna göre katılan $FeSO_4.7H_2O$ miktarı ne kadardır?

(Cevap: 1,390 g)

11.38. % 8,00 oranında krom içeren bir krom çeliğinden alınan 0,5000 g örnek sıcak derişik perklorat asidinde çözülüyor. Soğutulduktan sonra seyreltiliyor ve

belirli miktarda Mohr tuzu katılıp Fe(II) nin aşırısı 27,75 ml 0,1000 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Katılan Mohr tuzunun miktarını bulunuz.

11.39. % 0,48 oranında vanadyum içeren bir krom-vanadyum çeliğinden alınan 0,1500 g örnek çözülüyor ve perokaidisülfat yardımıyla krom ve vanadyum $Cr_2O_7^{2-}$ ve VO_3^- biçimine yükseltgeniyor. Her iki iyonun Cr^{3+} ve VO^{2+} biçimine indirgenmesi için 36,60 ml 0,0824 N Fe(II) çözeltisi gerektiğine göre çelikteki krom yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 3,327)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 12

SERİMETRİ

SERYUM(IV) ÇÖZELTİSİ İLE TİTRASYON

12.1. SERYUM(IV) ÇÖZELTİLERİNİN ÖZELLİKLERİ

Yükseltgeme kuvveti

Seryum(IV) sülfat kuvvetli bir yükseltgendir. İndirgenme gerilimi 25°C de ye 1 - 8 N sülfat asitli ortamda 1,43 ± 0,05 V dur. Seryum(IV) tuzları koyu sarı-turuncu renklidir ve renksiz seryum(III) tuzlarına indirgenirler. Seryum(IV) tuzları asitli ortamda potasyum permanganat kadar kuvvetli yükseltgendir, buna karşılık yükseltgenme sayısı değişimi için tek bir yol vardır ve reaksiyon permanganata oranla çok daha basittir:

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad (12.1)$$

Seryum(IV) iyonu sulu çözeltide oldukça karmaşık biçimde davranır ve $Ce(SO_4)_5^{3-}$, $CeCl_6^{2-}$ ve $Ce(NO_3)_6^{2-}$ gibi anyonik komplekler oluşturur. Öte yandan, orta asitlikteki çözeltilerde Ce(IV) iyonu kuvvetle hidrolizlenir ve büyük bir bölümü $Ce(OH)^{3+}$ ve $Ce(OH)_2^{2+}$ biçiminde bulunur.* Çok kuvvetli asitli çözeltilerde önemsenecek oranda Ce^{4+} iyonu bulunabilir. Seryum(IV) iyonunun asitli çözeltilerde kompleks anyon oluşturma eğiliminin sonucu olarak seryum(IV) iyonunun yükseltgeme kuvveti ortamda bulunan asidin cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Çeşitli asitlerin farklı konsantrasyonları için 0,025 M Ce(IV) ve 0,025 M Ce(III) içeren çözeltilerin formal gerilimleri (Çizelge - 28) de verilmiştir.

* Sherrill, M.S., King, C.B. ve Spooner, R.C., Journal of the American Chemical Society, **83**, 170 (1943).

ÇİZELGE - 28

Ce(IV) - Ce(III) çiftinin formal gerilimleri
(Vogel, s.333)

Asit konsantrasyonu (N)	Formal gerilim (Volt)		
	H_2SO_4	HNO_3	$HClO_4$
1	1,44	1,61	1,70
2	1,44	1,62	1,71
4	1,44	1,61	1,73
6	—	—	1,82
8	1,82	1,56	1,87

Çizelgeden görüldüğü gibi, seryum(IV) çok kullanışlı bir yükseltgendir ve yükseltgeme kuvveti ortamın bileşimini değiştirerek kolaylıkla uygun aralıklara ayarlanabilir.

Formal gerilim ölçümleri Ce(IV) iyonunun yukarıda da belirtildiği gibi çözeltide $[Ce(SO_4)_4]^{4-}$ veya $[Ce(SO_4)_5]^{6-}$, $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ ve $[Ce(ClO_4)_6]^{2-}$ türünde anyonik komplekler oluşturduğunu gösterir. Bunun sonucu olarak katı seryum tuzlarından seryum(IV) amonyum nitrat tuzu $Ce(NO_3)_4.2NH_4NO_3.4H_2O$ formülü yerine $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6].4H_2O$ formülü ile gösterilerek amonyum heksanitroserat olarak ve $Ce(SO_4)_2.2(NH_4)_2SO_4.2H_2O$ formülü ile gösterilen seryum(IV) amonyum sülfat da amonyum tetrasülfatoserat olarak adlandırılıp $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4].2H_2O$ biçiminde formüllendirilerek yazılmalıdır. Bununla birlikte, sülfat asitli ortamda oluşan anyonik komplekslerin türü asit konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğinden bu tuzun seryum(IV) amonyum sülfat olarak adlandırılması daha uygundur. Ayrıca, easyf bir kompleks tuz olduğundan çift tuz gibi davranır ve çözeltisi seryum(IV) sülfat çözeltisi olarak alınabilir. Derişik nitrat asitli ortamda oluşan ve amonyum heksanitroserat olarak adlandırılan kompleks anyon seyreltik nitrat asitli ortamda ve suda büyük oranda disosiye olur. Seryum(IV) iyonları ile perklorat iyonlarının kompleks oluşturması kuşkuludur. Perklorat asitli ortamda $[Ce(OH)]^{3+}$, $[Ce(OH)_2]^{2+}$, $[HOCeOCeOH]^{4+}$ ve $[CeOCeOH]^{6+}$ türünde iyonlar ortaya çıkar.

Adlandırmanın basitleştirilmesi ve denklemlerin yazılışının kolaylaştırılması için heksanitroserat veya tetrasülfatoserat gibi sülfat yerine seryum(IV) iyonu deyimi kullanılır ve Ce^{4+} biçiminde gösterilir.* Buna göre sülfat asitli ortamda demir(II) ve oksalat iyonlarının yükseltgenmesi aşağıdaki biçimde gösterilir:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (12.2)$$

* **Seryum(IV) iyonu** deyimi yerine sonraki sayfalarda da kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$C_2O_4^{2-} + 2Ce^{4+} \rightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+} \qquad (12.3)$$

Koşullara göre değeri değişmekle birlikte hesaplamalarda Ce(IV) - Ce(III) çiftinin standart gerilimi $E^\circ = 1{,}61$ V olarak alınır.

Seryum(IV) çözeltilerinin üstünlükleri

Bir standart yükseltgen olarak seryum(IV) çözeltilerinin çeşitli üstünlükleri ve standart $KMnO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$ çözeltileri ile karşılaştırılması aşağıda toplu olarak verilmiştir.

1. Seryum(IV) sülfat çözeltileri çok uzun süre kararlıdır, ışıktan korunarak saklanması gerekli değildir ve konsantrasyonunda önemsenecek bir değişme olmaksızın kısa süre kaynatılabilir. Sülfat asitli çözeltilerin kararlılığı geniş bir asit konsantrasyon aralığında (çözeltinin litresinde 10 - 40 ml derişik sülfat asidi) kapsar. Bu durum sülfat asitli ortamda seryum(IV) çözeltilerinin kararlılık açısından permanganat çözeltilerine üstünlüğünü gösterir. Sonuç olarak, standart serat çözeltileri aynı normalitedeki standart permanganat çözeltilerinden daha kararlıdır.

2. Seryum yalnız iki yükseltgenme basamağına sahiptir ve asitli ortamda Ce(IV) iyonları bir elektron alarak Ce(III) iyonlarına indirgenirler. Buna göre, bir seryum(IV) tuzunun eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir. İndirgenme için tek bir yolun bulunması yan reaksiyonların olması olasılığını ortadan kaldırır. Oysa permanganat durumunda ortamın koşullarına göre çeşitli indirgenme ürünleri oluşur ve bu durum çeşitli yan reaksiyonların ortaya çıkmasına neden olur.

3. Seryum(IV) sülfat çok kullanışlı bir yükseltgendir. Permanganat ile yapılan titrasyonların hemen tümünde kullanıldığı gibi başka tayinler için de yararlanılır. Serat çözeltilerinin yükseltgeme kuvveti kolaylıkla değiştirilebilir. Sülfat asitli çözeltilerde yükseltgeme kuvveti potasyum dikromatınkine yakındır. Sülfat asitli ortamda klorürü yükseltgemediğindeo klorür varlığında demir(II) tayini için potasyum permanganattan daha iyidir. Öte yandan, perklorat asitli çözeltilerde yapılan titrasyonlarda serat çözeltileri potasyum permanganattan önemli oranda daha kuvvetli yükseltgendirler.

4. 0,1 N serat çözeltilerinin rengi büret ve öteki volumetrik kaplardaki meniskin okunmasını engelleyecek kadar koyu değildir. Oysa, potasyum permanganat çözeltileri çeşitli okuma sorunlarına neden olur.

5. Seryum(III) iyonu renksizdir. Potasyum permanganat renksiz mangan(II) iyonu vermekle birlikte potasyum dikromattan yeşil renkli krom(III) iyonu oluşur.

6. Serat çözeltileri permanganatın rengi kadar şiddetli olmamakla birlikte koyu sarı renktedir ve renk sıcaklığın yükselmesiyle daha koyulaşır. Renksiz çözeltilerin çok seyreltik olmayan serat çözeltileri ile sıcakta titrasyonunda bir indikatör kullanmaksızın standart serat çözeltisinin kendi renginin gidişinden son noktası belirlenebilir. Bununla birlikte tanık deneme yapılması gereklidir. Genel olarak, serat titrasyonlarında son noktasının belirlenmesi için redoks indikatörleri kullanılır. Örneğin ferroin, klorür veya sülfat asitli çözeltilerde yapılan titrasyonlar için ve nitroferroin de nitrat veya perklorat asitli çözeltilerde yapılan titrasyonlar için uygun indikatörlerdir. Bu indikatörler durumunda renk değişimi keskin ve tersinirdir. Bunların yanında, geçiş gerilimleri uygun olan difenilamin sülfonat veya N-fenilantranilik asit gibi indikatörler de kullanılır. Serat titrasyonları potansiyometrik yöntem için çok uygundur.

7. Standart serat çözeltileri permanganata karşı olarak yüksek konsantrasyonda klorür asidi varlığında indirgenlerin tayini için kullanılır.

8. Serat çözeltileri en iyi arsenik(III) oksite karşı ayarlanır. Sodyum oksalat, saf demir, susuz potasyum ferrosiyanür ve daha az duyarlı olarak demir(II) etilendiamonyum sülfat ve demir(II) amonyum sülfat da kullanılabilir.

9. Genel olarak potasyum permanganat ile potasyum dikromatın serata karşı tek üstünlükleri ucuz olmalarıdır.

12.2. STANDART SERYUM(IV) ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Çözeltilerin kararlılığı

Nötral veya zayıf asitli çözeltilerde seryum(IV), seryum(IV) hidroksit (hidrate seryum(IV) oksit) veya bazik tuzlar vererek hidrolizlenir ve bu hidroliz ürünleri çöker. Bu nedenle seryum(IV) çözeltileri asitli ortamda kullanılır ve ortamın asitliği 0,5 N veya daha büyük olmalıdır. Çözeltinin asitlendirilmesi için çeşitli asitler kullanılabilir, ancak kullanılan asidin türü çözeltinin kararlılığı üzerine doğrudan etkilidir. 1 M H_2SO_4 içinde hazırlanmış 0,1 $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi 25 C° de yıllarca kararlıdır. Yapılan denemeler böyle bir çözeltinin beş yıl süreyle normalitesini koruduğunu göstermiştir. Ayrıca, sülfat asitli çözeltiler ayarlarında önemsenecek bir değişme olmaksızın uygun bir süre 100 °C de kaynatılabilir. Standart çözeltilerin 1 M H_2SO_4 içinde hazırlanması uygundur.

Çözeltinin nitrat asidi veya perklorat asidi ile asitlendirilmesi durumunda karanlıkta saklanan amonyum sülfatoserat veya heksanitratoserat çözeltilerinin uyarı 15 - 30 günlük bir süre içinde % 0,3 - 0,7 oranında azalır. Bozunma ışık tarafından hızlandırılır. Denemeler nitrat veya perklorat asidi içindeki 0,1 M serat çözeltisinin gün ışığında günde 1/5000 oranında bozunduğunu göstermiştir. Bu nedenle böyle çözeltiler renkli şişelerde ve karanlıkta saklanır. Özellikle, perklorat asidi ile asitlendirilmiş çözeltiler ışığa karşı çok duyarlıdır. Böyle bir çözeltide ışık etkisiyle aktif Ce(IV) iyonları oluşur ve bu iyonlar su ile reaksiyona girerek •OH radikalleri verir:

$$Ce(IV) + h\nu \rightarrow Ce(IV)^* \qquad (12.4)$$

$$Ce(IV)^* + H_2O \rightarrow Ce(III) + H^+ + {}^\bullet OH \qquad (12.5)$$

Oluşan •OH radikalleri de,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O + O \quad (12.6)$$

$$O + O \rightarrow O_2 \quad (12.7)$$

reaksiyonları uyarınca oksijen veya,

$$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2 \quad (12.8)$$

reaksiyona uyarınca hidrojen peroksit verir.

Klorür asitli çözeltilerde serat kararlı değildir. Böyle çözeltilerde elementel klor çıkışı ile birlikte seryum indirgenir.

$$2Ce^{4+} + 2Cl^- \rightarrow 2Ce^{3+} + Cl_2 \quad (12.9)$$

Bu reaksiyon oda sıcaklığında yavaş olmakla birlikte kaynar durumda oldukça hızlanır. Bu nedenle asitli çözeltide seryum(IV) sülfat aşırısı ile kaynatarak yapılan yükseltgemelerde klorür asidi yerine sülfat asidi kullanılmalıdır. Bunun da birlikte, seyreltik klorür asitli ortamda oda sıcaklığında ve hatta sıcakta serat çözeltileriyle doğrudan titrasyonlar yapılabilir. Örneğin oksalik asit sıcak klorür asitli çözeltide ve demir(II) oda sıcaklığında klorür asitli çözeltide duyarlı olarak titre edilebilir. Bu durum serat çözeltilerinin permanganat çözeltilerine üstünlüğünü gösterir.

Serat titrasyonları sırasında ortamda fluorür asidi bulunmamalıdır. Fluorür Ce(IV) iyonları ile kararlı bir kompleks oluşturur ve çözeltinin sarı rengının gitmesine neden olur. Düşük asitlikte ve fluorür aşırısı varlığında seryum(IV) fluorür çöker. Seryum(III) iyonunun fluorür kompleksi daha az kararlıdır. Kompleksleşmenin sonucu olarak fluorür Ce(IV) - Ce(III) sisteminin gerilimini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle seyreltik sülfat asitli çözeltide ve fazla miktarda fluorür varlığında serat çözeltileri iyodürü yükseltgeyemez.

Seryum(IV) fosfatın az çözünür olması nedeniyle fosfat içeren seyreltik sülfat asitli çözeltilerde bir çökelti oluşur fakat bu çökelti kuvvetli asitli ortamda çözünür.

0,1 N Seryum(IV) sülfat çözeltisinin hazırlanması

Seryum(IV) çözeltilerinin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan tuzlar saf seryum(IV) sülfat, seryum(IV) amonyum sülfat, $Ce(SO_4)_2.2(NH_4)_2SO_4.2H_2O$ [veya özeki adıyla amonyum tetrasülfatoserat, $(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4].2H_2O$], seryum(IV) amonyum nitrat veya daha doğru olarak amonyum heksanitratoserat, $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ve seryum(IV) hidroksit, $Ce(OH)_4$ tir. Bunların hiç biri iyi bir birincil standart değildir, tuzlar güçlükle çözünür ve seryum(IV) hidroksit belirsiz miktarda su içerir. Bunun sonucu olarak serat çözeltileri önce yaklaşık normalitede hazırlanır ve ardından ayarlanır. Seryum tuzları genellikle pahalı maddelerdir. Bunlar arasında en ucuz olanı teknik nitelikteki amonyum heksanitratoseratur ve kolaylıkla yererli oranda saflaştırılabilir. Bunun için iki kez biraz amonyum nitrat içeren sıcak ve seyreltik nitrat asidinden (1:3) kristallendirilip ardından 80 - 85 °C de kurutulur. Ele geçen ürün % 99 saflıktadır. Bunun yerine bir çok amaçlar için bir kez kristallendirme ile % 93 - 95 saflıkta bir ürün elde edilmesi yeterlidir ve bu durumda verim % 60 dolayındadır. Saf olarak alınan veya saflaştırılan amonyum heksanitratoserat 2 N sülfat asidinde çözülür. Elde edilen çözelti bir çok amaçlar için seryum(IV) sülfat çözeltisi olarak kullanılır. Amonyum heksanitratoserat derişik sülfat asidi ile buharlaştırılarak kolaylıkla seryum(IV) sülfata dönüştürülebilir ve bu da sıcak 2 N sülfat asidi çözeltisinde çözülerek seryum(IV) sülfat çözeltisi hazırlanabilir. Bu yolun izlenmesi uygundur ve böylece nitrat iyonlarının bazı durumlarda zararlı olan etkileri ortadan kaldırılmış olur. 0,5 - 1,0 litre arasında küçük miktarlarda 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi hazırlamak için aşağıdaki yolun izlenmesi en uygunudur. Bunun için amonyum heksanitratoserat suda çözülür, seyreltik amonyak çözeltisinin aşırısı katılır, oluşan seryum(IV) hidroksit çökeltisi bir sinterleşmiş cam süzgeçten süzülür, amonyum nitrat kalmayıncaya kadar su ile iyice yıkanır ve çökelti 2 N veya 4 N sıcak sülfat asidinde çözülür. Bu yöntemle amonyum heksanitratoseratın seryum(IV) sülfata dönüştürülmesi pratikçe kantitatiftir ve bu basit yöntem seryum(IV) sülfat çözeltisi hazırlamak için en uygun yoldur.

Yöntem - A: 125 g teknik seryum(IV) amonyum nitrat (amonyum heksanitratoserat), 40 g amonyum nitrat içeren 100 ml seyreltik (1:3) nitrat asidinde ısıtılarak çözülür, gerekli ise kaynar durumda ikinci sinterleştirilmiş cam süzgeçten süzülür ve buz içinde soğutulur. Oluşan kristaller sinterleştirilmiş cam süzgeçten emerek süzülür ve nitrat asidinin büyük bölümünün giderilmesi için 1 - 2 saat süreyle hava emdirilmesi sürdürülür. Daha sonra 80 - 85 °C de kurutulur. Ele geçen saflaştırılmış ve kuru madde ticari ürünün saflığına bağlı olarak 80 - 90 g dır. Saf amonyum heksanitratoserat kullanılması durumunda saflaştırma işlemine gerek yoktur.

Yaklaşık 28 g kuru amonyum heksanitratoserat (eşdeğer ve mol ağırlığı = 548,27) 600 ml lik bir beherde 100 ml suda çözülür, seyreltik amonyak çözeltisi yavaşça ve karıştırarak ortamda hafif aşırısı oluncaya kadar katılır (yaklaşık 60 ml = 2,5 N amonyak çözeltisi gereklidir). Oluşan seryum(IV) hidroksit çökeltisi 7 cm çapındaki bir sinterleştirilmiş cam süzgeçten emerek süzülür, beş kez 50 ml su ile amonyum nitrat kalıntısı yıkanır ve yaklaşık 30 dakika süreyle emdirerek çökeltideki su olarak oranında uzaklaştırılır. Çökelti başlangıçtaki behere aktarılır, süzgeç üzerindeki kalıntılar öncedeın yaklaşık 60 °C ye ısıtılmış 4 N sülfat asidi ile dört kez 50 şer ml katılarak alınır, yıkama suları beherdeki çökelti üzerine katılır ve çökelti bürüsüyle çözününceye kadar ısıtılır.* Çözelti soğutulur ve bir ölçü balonuna aktarılarak damıtık su ile 500 ml ye tamamlanır. Ele geçen seryum(IV) sülfat çözeltisi yaklaşık 0,1 N dir ve kullanılmadan önce ayarlanması gereklidir.

Büyük hacımlarda seryum(IV) sülfat çözeltisi hazırlamak için aşağıdaki yol izlenir. 55,0 g kuru amonyum heksanitratoserat derişik sülfat asidinin aşırısı ile (40 ml) bir pyrex buharlaştırma kapsülünde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Oluşan seryum(IV) sülfat kalıntısı 2 N sülfat asidinde (500 ml suya 28 ml derişik sülfat asidi katılarak hazırlanır) çözülür, çözelti 1 litrelik bir ölçü balonuna aktarılır, işareti çizgisinin yakınına kadar 2 N sülfat asidi katılır, damıtık su ile tamamlanır ve iyice çalkalanır.

* Çökelti tümüyle uygulanmaları 60 °C ye ısıtılmış 4 N sülfat asidi yardımıyla dört kez 50 şer ml katılarak süzgeç üzerinde de çözülebilir. Süzüntü soğutulur ve 500 ml ye seyreltilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yöntem - B: 600 ml lik bir beherde 35 - 36 g saf seryum(IV) sülfat ($Ce(SO_4)_2$, eşdeğer ve mol ağırlığı = 333,25) üzerine 56 ml yarı yarıya seyreltilmiş (1:1) sülfat asidi katılır, karıştırarak ve sık sık su katarak çözününceye kadar dikkatle ısıtılır. Cam kapaklı bir ölçü balonuna aktarılır, soğuduktan sonra damıtık su ile tamamlanır ve iyice çalkalanır.

600 ml lik bir beherde 500 ml suya 28 ml derişik sülfat asidi katılarak hazırlanmış çözeltiye 64 - 66 g seryum(IV) amonyum sülfat ($(NH_4)_4[Ce(SO_4)_4].2H_2O$, eşdeğer ve mol ağırlığı = 632,57 katılır ve çözününceye kadar karıştırılır. Çözelti 1 litrelik bir ölçü balonuna aktarılır, su ile tamamlanır ve iyice çalkalanır.*

Yöntem - C: Analitik saflıkta 10,4 - 10,6 g $Ce(OH)_4$ alınır, 800 ml lik bir beherde 30 ml derişik sülfat asidi ile tümü iyice ıslanıncaya kadar iyice karıştırılır. Ardından sürekli ve iyice karıştırarak 150 ml su dikkatle ve yavaşça bir dakika içinde katılır ve karıştırma bir dakika daha sürdürülür. Saydam ve kırmızı-turuncu renkli seryum(IV) sülfat çözeltisi elde geçer. Çözelti su ile yaklaşık 300 ml ye seyreltilir, bir ölçü balonuna aktarılır ve 500 ml ye tamamlanır. Daha sonra cam kapaklı bir şişede saklanır.**

12.3. STANDART SERYUM(IV) ÇÖZELTİLERİNİN AYARLANMASI

Seryum(IV) çözeltileri çeşitli maddelere karşı ayarlanabilir. Aşağıda en çok kullanılan başlıca yöntemler verilmiştir.

Arsenik(III) Oksit ile ayarlama***

Seryum(IV) çözeltilerinin ayarlanmasında en uygun birincil standart arsenik (III) oksittir ve en doğru sonuçlar saf arsenik(III) oksit ile alınır.

$$2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+ \qquad (12.10)$$

* Tuzlar fazlar içerebilir ve bu durumda durmakla bir süre sonra seryum(IV) fazlası çöker. Çözeltiler ayarlandıktan sonra hemen kullanılma bir hata ortaya çıkmaz. En iyi yol hazırlanan çözeltiyi iki hafta veya daha uzun süre bekletmeksizin sonra yeniden ayarlamaktır.

** Seryum(IV) hidroksit yavaş kuruyan bir maddedir ve yüzde bir kaç oranında su içerdiğinden birincil standart olarak kullanılamaz.* Burada elde geçen çözelti 1,5 M H_2SO_4 içinde 0,1 M $H_4Ce(SO_4)_4$ çözeltisidir. Hazırlama işlemi tam anlamları biçimde uygulanmalıdır. $Ce(OH)_4$ doğrudan seryumlu sülfat asitinde çözülürse saydam bir çözelti ele geçer fakat sülfatsınırsız dönüşüm tam olmayabilir ve daha sonra bazik tuzlar çökebilir. $Ce(OH)_4$ önerî olarak elde edilmesi bir aşağıdaki biçimde hazırlanır. Amonyum hekzanitratocerattan (IV) suda çözeltisine seyreltik amonyak çözeltisi (1:1) katılır ve gözlerle karıştırılır. Seryum(IV) hidroksit kantitatif olarak ve kolay süzülebilir bir biçimde çöker. Çökelti süzülür ve bileşimi $Ce(OH)_4$ formülüne karşılık oluncaya kadar 2-3 hafta süreyle havada kurutulur. Çoğu kez çözünmesini kolaylaştırmak amacıyla % 2-3 kadar nem bırakılır. Kuruyan madde ağırlıklar ve 100 mesh elekten elenir.

* Diehl, H. ve Smith, G.F., *Talanta*, **2**, 302 (1959).

** Gleu, K., *Zeitschrift für Analytische Chemie*, **95**, 305 (1933).

Burada arsenik(III) oksidin etkime değeri dörtür veya başka bir deyimle bir mol As_2O_3 başına dört eşdeğer gram vardır. Seryum(IV) ile arsenik(III) arasındaki reaksiyon eğilimi çok büyük olmakla birlikte reaksiyon oda sıcaklığında çok yavaştır ve bir katalizör gereklidir. Katalizör olarak osmiyum tetroksit (OsO_4) veya iyot monoklorür (ICl) kullanılır.

Ce(IV) ile As(III) arasındaki katalizlenmemiş reaksiyonun yavaşlığı oldukça reaksiyonun termodinamiğinden kaynaklanır. Mn(II) bünyedeki mekanizmayı olanaklı kılarak reaksiyonu katalizler.*

$$Ce(IV) + Mn(II) \rightarrow Ce(III) + Mn(III) \qquad (12.11)$$

$$Mn(III) + Ce(IV) \rightarrow Mn(IV) + Ce(III) \qquad (12.12)$$

$$Mn(IV) + As(III) \rightarrow Mn(II) + As(V) \qquad (12.13)$$

$$2Ce(IV) + As(III) \rightarrow 2Ce(III) + As(V) \qquad (12.14)$$

Asitli Ce(IV) çözeltilerinin As_2O_3 ile ayarlanmasında reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak osmiyum tetroksit (OsO_4) kullanılabilir. Katalizörün eser miktarı (10^{-5} M) yeterlidir ve reaksiyon 25°C de hızlı olarak uygun bir biçimde yürür. İndikatör olarak ferroin kullanılır. Katalizin mekanizması tam olarak bilinmemektedir.

Arsenik(III) oksit sodyum hidroksit çözeltisinde çözülür.

$$As_2O_3 + 4OH^- \rightarrow 2HAsO_3^{2-} + H_2O \qquad (12.15)$$

çözelti seyreltik sülfat asidi ile asitlendirilir, 2 damla "osmik asit" çözeltisi** ve ardından indikatör katılıp ilk krakin renk değişimine kadar seryum(IV) çözeltisi ile titre edilir. Uygun indikatör olarak 0,025 M ferroin*** (1 veya 2 damla) veya 0,005 M N-fenilantranilik asit**** (0,5 ml) kullanılır.

Katalizör olarak osmiyum tetroksit kullanıldığında klorür asidinin önemli oranda girişim yapması nedeniyle titrasyon seyreltik sülfat asitli ortamda yapılmalıdır.

> **İşlemin yapılışı:** 105 - 110 °C de 1 - 2 saat süreyle kurutulmuş analitiğe saf arsenik(III) oksitten dozajlı olarak alınan 0,2 g dolayındaki tartım 400 ml lik bir behere veya 500 ml lik bir erlene aktarılır. Yaklaşık 20 ml 2 N sodyum hidroksit çözeltisi katılır ve kamşırı seyreltik(III) oksitler tümü çözününceye kadar dikkatle ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltiye 100 ml su ve ardından 25 ml 5 N sülfat asidi katılır. Ardından 3 damla 0,01 M osmiyum tetroksit

* Moore, J.W. ve Anderson, R.C., *Journal of the American Chemical Society*, **66**, 1436 (1944).

** **"Osmik asit" çözeltisi** (veya 0,01 M osmiyum tetroksit çözeltisi): 0,1 g osmiyum tetroksitle 40 ml 0,1 M sülfat asitinde çözülmesiyle hazırlanır.

*** **0,025 M ferroin.** ($C_{12}H_8N_2$)$_3$ $FeSO_4$, sözelimi 1,485 g o-fenantrolin monohidrat ($C_{12}H_8N_2.H_2O$) 100 ml 0,025 M $FeSO_4$ çözeltisinde (100 ml suda 0,695 g $FeSO_4$. $7H_2O$) çözülerek hazırlanır. Renk değişimi turuncu-kırmızıdan çok açık maviyedir.

**** 1,02 g N-fenilantranilik asit 20 ml % 5 lik sodyum karbonat çözeltisinde çözülür ve su ile 1 litreye seyreltilir. Başka bir yol olarak 1,0 g asit 48 ml 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisinde çözülüp 1 litreye seyreltilir. Renk değişimi zarımsı yeşilden morudur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

çözeltisi (0,25 g amonyum metreksan 100 ml 0,1 N sülfat asidinde çözülür), ve 0,5 ml N-fenilantranilik asit (veya 1 - 2 damla ferroin) indikatörü katılarak 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile ilk keskin renk değişimi ortaya çıkıncaya kadar titre edilir. İşlem yaklaşık aynı noktasında arsenik(III) oksit örnekleri ile iki kez daha tekrarlanır. Bulunan sonuçlar yardımıyla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Katalizör olarak iyot monoklorür (ICl) kullanılması durumunda reaksiyon osmiyum tetroksit kullanılmasına oranla biraz daha yavaştır. Titrasyonun büyük bölümü oda sıcaklığında yapılır fakat son noktasına yaklaşıldığında reaksiyon hızı yavaşlar ve titrasyon 50 °C de tamamlanır. Ortamda yeterli oranda klorür asidi varlığında titrasyonun 50 °C de bitirilmesi durumunda duyarlı sonuçlar elde edilir.* Orta derecede yüksek konsantrasyonda (yaklaşık 10^{-4} M) iyot monoklorür gereklidir. İyodun ortama iyot monoklorürden başka bir biçimde katılması durumunda son noktasında iyodun seryum(IV) tarafından iyot monoklorüre yükseltgenmesi tanık denemeyi gerektirir. Doğrudan iyot monoklorür kullanılması durumunda tanık denemeye gerek yoktur.

0,025 N Ce(IV), 0,025 N H_3AsO_3 ve 1,5 N H_2SO_4 içeren bir sistemde ortamda iyot bulunmadığı zaman reaksiyon 36 saatte tamamlanır. Buna karşılık 10^{-5} M I^- varlığında reaksiyon bir dakika içinde tamamlanır.** Katalizlenmiş reaksiyonun kinetiği incelenmiş ve bir kaç mekanizma önerilmiştir.*** Bu mekanizmalardan gözlemlere en iyi uyum gösteren bir tanesi aşağıda verilmiştir:

$$As(III) + ICl \rightarrow As(V) + I^- + Cl^- \quad (12.16)$$

$$I^- + Ce(IV) \rightarrow I^+ + Ce(III) \quad (12.17)$$

$$I^+ + Ce(IV) + Cl^- \rightarrow ICl + Ce(III) \quad (12.18)$$

$$2Ce(IV) + As(III) \rightarrow 2Ce(III) + As(V) \quad (12.19)$$

Katalizör olarak ICl kullanılması durumunda aşağıdaki yol izlenir. İyot monoklorür çözeltisini hazırlamak için 0,0575 g KIO_3 ile 0,0890 g KI birlikte 125 ml suda çözülür ve bu çözeltiye tümü bir kerede 125 ml derişik klorür asidi katılır. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur, 5-10 ml kloroform katılır, gerçeğine göre seyreltik KIO_3 çözeltisi veya gerçeğine göre seyreltik KI çözeltisi ile çok dikkatle ve kloroform kısmını şiddetle çalkalamadan sonra çok solsuk iyod rengi gösterene kadar titre edilir.

Arsenik(III) oksit örneği yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanır ve 20 ml derişik klorür asidi katılır, 100 ml ye seyreltilir, 2,5 ml iyot monoklorür çözeltisi ve 1 damla ferroin katılıp seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. İndikatörün kırmızımsı turuncu rengi açılmaya başlayıp yükseltgenin her bir damlasının katılmasından sonra rengin geri dönüşü yavaşlayınca çözelti 50 °C ye ısıtılır (bir termometre

* Willard, H.H. ve Young, P., *Journal of the American Chemical Society*, **55**, 3260 (1933).

** Kolthoff, I.M. ve Livingston, R.S., *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **7**, 209 (1935).

*** Lachiver, F., *Annales de Chimie et de Physique*, **Series 12,10**, 32 (1955).

Laitinen, H.A. ve Harris, W.E., *Chemical Analysis*, 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

kullanılır) ve titrasyon seryum(IV) çözeltisi damla damla katılarak renk bozunuyle gideni kadar titre edilir. İndikatörün turuncu rengi bir dakika süre içinde ortaya çıkmamalıdır.

Saf demir ile ayarlama

Bilinen ağırlıkta saf demir sülfat asidinde çözülür ve elde geçen demir(II) sülfat çözeltisi seryum(IV) sülfat çözeltisi ile doğrudan titre edilir.

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (12.20)$$

En iyi indikatörler ferroin ve N-fenilantranilik asittir. Eriogliucine (0,5 ml % 0,1 lik çözelti) ile de iyi sonuçlar alınır. Renk değişimi yeşilimsi sarıdan pembeyedir. Erio green (0,5 ml % 0,1 lik çözelti) de kullanılabilir fakat eşdeğer noktadaki renk değişimi eriogliucine kadar belirgin değildir.

İşlemin yapılışı: 0,20 g dolayında analitiksaf demir duyarlı olarak tartılır, 400 ml lik bir behere veya 250 ml lik bir erlende 5 ml ya da 10 ml derişik klorür asidi katılır ve çözelti demir çözünüp bitene kadar ısıtılır. Daha sonra çözelti kaynamına kadar ısıtılır ve bir hava yardımıyla sürekli karıştırarak çözeltinin sarı rengi kaybolmuyana kadar 0,5 N kalsiyum(II) klorür çözeltisi katılır. Çözelti soğutulur, 3 ml derişik klorür asidi katılır, hacmen yeniden iki veya üç misli su ile 250 ml ye seyreltilir ve 10 ml doymuş civa(II) klorür çözeltisi katılır. Beyaz çökel görünümünde hiç civa(I) klorür çökelmiş olmalıdır. Bazı durumlarda yüksüz 1 - 2 dakika süreyle ısıtılabilir. Çözeltinin bulanık veya gri renkli olması durumunda çözelti dikkatlice ve ağlama çözülecek. Daha sonra 1 - 2 damla ferroin (veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit) çözeltisi katılıp seryum(IV) sülfat çözeltisi ile keskin bir renk dönüşümü ortaya çıkıncaya kadar yavaşça titre edilir. Renk değişimi kırmızımsı-sıcak sarı veya yeşilimsi. Ortamda fosfat bulunmadığından indikatörün asıl rengi ile oluşan $FeCl_4^-$ iyonlarının sarı renginin girişimi sonucu yeşilimsi bir renk oluşur. İşlem başka iki demir örneği ile tekrarlanır ve seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Demir(II) amonyum sülfat ile ayarlama

Bu yöntem orta derecede duyarlık gerektiren işlemler veya öğrenciler için uygundur. Yaklaşık olarak 0,1 N demir(II) amonyum sülfat (Mohr tuzu) çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden 25 ml alınır, üzerine 25 ml 1 N sülfat asidi ve uygun miktarda ferroin veya N-fenilantranilik asit katılarak ilk keskin renk dönüşümüne kadar seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. İşlem iki veya en çok üç kez tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır.

Başka bir yol olarak, demir(II) çözeltisi bir hücreye konulur ve 25,00 ml lik seryum(IV) sülfat çözeltileri titre edilir. Son noktası duyarlıdır ve seryum(IV) sülfat çözeltisine katılan indikatör başlangıçta renksiz durumda bulunduğundan demir(II) çözeltisinin yavaş katılması uygundur. Elde edilen sonuçlar yardımıyla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Demir(II) etilendiamonyum sülfat ile ayarlama

Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1,0 g dolayında saf demir(II) etilendiamonyum sülfat yaklaşık 125 ml 1 N sülfat asidinde çözülür. Bu çözeltiye bir damla ferroin indikatörü veya ıcıkta damla N-fenilantranilik asit indikatörü katılıp uygun renk değişimi ortaya çıkıncaya kadar seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Elde edilen sonuç yardımıyla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sunuz potasyum ferrosiyanür ile ayarlama

Saf sunuz potasyum ferrosiyanür kolaylıkla elde edilebilir ve bir birincil standart olarak kullanılır. Toz edilmiş madde 100 - 110 °C de sabit ağırlığa kadar kurutulur. Başlıca üstünlüğü formül ağırlığının büyük olmasıdır (368,36). Seryum(IV) ile 25 °C de katalizöre gerek olmaksızın hızla reaksiyona girer.

$$Ce^{4+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Ce^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \qquad (12.21)$$

Titrasyon için N-fenilantranilik asit uygun bir indikatördür. Ferroin de kullanılabilir fakat indikatör çözeltisinin eser miktarda demir içermesi durumunda (örneğin indikatörün hazırlanması sırasında o-fenantrolin ile demir(II) sülfat oranlarının tam olmaması ve ortamda serbest demir(II) iyonu bulunması durumunda) demir(III) ferrosiyanürün oluşumu nedeniyle koyu yeşilimsi mavi bir renk ortaya çıkar ve son noktasının belirlenmesini engeller. İndikatör olarak, katı perklorat tuzundan hazırlanmış 0,001 M demir(II) o-fenantrolin perklorat çözeltisinden 0,5 ml kullanılması en iyi yoldur.

İşlemin yapılışı: İyice toz edilmiş 36 g dolayında analitik saf potasyum ferrosiyanür trihidrat ($K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$) sabit ağırlığa kadar 100 - 110 °C de kurutularak dolduruş edilir ve bir desikatörde susuz kalsiyum klorür üzerinde soğutulacak saklanır. Susuz tuzdan alınan 18,418 g tartım bir ölçü balonunda 500 ml kaynatılmış suda çözülerek 0,1 N çözelti hazırlanır. Susuz potasyum ferrosiyanürün eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşit olup 368,36 dır. Suda çözeltisi günlerce kararlı olmakla birlikte 2 N sülfat asitlimdeki çözeltisi kararsızdır ve kısa sürede maviimsi yeşil bir renk alır. Bu nedenle sülfat asitli çözeltileri hazırlandıktan sonra yarım saat içinde titre edilmelidir.

25,00 ml potasyum ferrosiyanür çözeltisi 25 ml su ile seyreltilir, 30 ml 4 N sülfat asidi ve 0,5 ml N-fenilantranilik asit indikatör çözeltisi katılıp seryum(IV) sülfat çözeltisi bir ilk keskin renk dönüşümüne kadar titre edilir. Titrasyon başka iki 25 ml lik denek ile tekrarlanır. Sonuçlar arasındaki fark 0,1 ml den çok olmamalıdır. Bulunan sonuçlar yardımıyla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Ayarlama işlemi potasyum ferrosiyanür çözeltisi yerine doğrudan susuz potasyum ferrosiyanür kullanılarak da yapılabilir. Deyarh olarak tartılmış 0,95 g dolayında susuz potasyum ferrosiyanür 150 ml lik bir erlende veya 400 ml lik bir behirde 100 ml 2 N sülfat asidinde çözülür. N-fenilantranilik asit indikatörü katılır ve ilk keskin renk dönüşümüne kadar seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. İşlem yaklaşık aynı miktarda iki potasyum ferrosiyanür örneği alınarak tekrarlanır ve bulunan sonuçlar yardımıyla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Sodyum oksalat ile ayarlama

Seryum(IV) çözeltileri asitli ortamda sodyum oksalata karşı ayarlanabilir.

$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2Ce^{3+} + 2CO_2 + 2H^+ \qquad (12.22)$$

Ortamda bulunan asidin türü reaksiyon hızı üzerine büyük oranda etkilidir. Perklorat asidi çözeltisinde oda sıcaklığında ve indikatör olarak nitroferroin kullanılarak oksalat seryum(IV) çözeltisi ile uygun bir biçimde titre edilebilir. Sülfat asitli ortamda reaksiyon doğrudan titrasyon için çok yavaştır. Bunun yerine, sülfat asidi ile asitlendirilmiş sodyum oksalat çözeltisi üzerine seryum(IV) çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır, reaksiyonun tamamlanması için karışım 50 °C de 5 dakika ısıtılır ve ardından seryum(IV) aşırısı indikatör olarak ferroin kullanılarak standart demir(II) sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Klorür asitli çözeltilerde katalizör olarak iyot monoklorür ve indikatör olarak ferroin kullanılarak 50 °C de doğrudan titrasyon yapılabilir.

Seryum(IV) - oksalat reaksiyonunun hızı konusundaki bilgiler daha çok kalitatif niteliktedir ve fazla kantitatif bilgi yoktur. Reaksiyon mangan(VII) - oksalat reaksiyonu kadar karmaşıktır ve mekanizması henüz aydınlatılamamıştır.

Redoks indikatörlerinin büyük çoğunluğu eşdeğer noktaya ulaşıldıktan önce yükseltgendiğinden son noktası özel bir indikatör kullanılarak veya potansiyometrik olarak saptanır. Doğrudan titrasyon yerine, ayrıntıları üstte oksalat tayininde anlatıldığı biçimde geri titrasyon yolu da izlenebilir.

12.4. STANDART SERYUM(IV) ÇÖZELTİSİ İLE YAPILAN TAYİNLER

Genel olarak potasyum permanganat ve potasyum dikromat çözeltileri ile titre edilebilen bütün maddeler standart seryum(IV) çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilirler. Standart seryum(IV) çözeltisi ile hem anorganik ve hemde organik maddeler tayin edilebilir. Standart seryum(IV) çözeltisi ile yapılan çeşitli tayinler (Çizelge - 29) da toplıca gösterilmiştir. Daha ayrıntılı bilgi için çeşitli kaynaklara başvurulabilir.*

Potasyum, rubidyum, sezyum, amonyum ve gümüş katyonları sulu ortamda tetrafenilborat kompleksi ile çöktürülürler. Çökelti süzülüp iyice yıkanır ve kuvvetli asitli ortamda standart seryum(IV) çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon reaksiyonu,

$$120Ce^{4+} + B(C_6H_5)_4^- + 51H_2O \rightarrow 120Ce^{3+} + 119H^+ + 24CO_2 + H_3BO_3 \qquad (12.23)$$

biçiminde yazılabilirse de stokiyometrik değildir. Bu denkleme göre, tetrafenilborat kompleksinin etkime değeri 120 olması gerekirken yapılan deneysel çalışmalar etkime değerinin 72 olduğunu göstermiştir. Buna göre, söz konusu metallerin eşdeğer ağırlıkları bulunurken mol ağırlıkları 72 ile bölünür.**

ÖRNEK: Bir toryum filizinden alınan 0,600 g örnekteki toryum kantitatif olarak molibdat biçiminde çöktürülüyor. Çökelti klorür asidinde çözülüp önindirgenme ile molibden Mo(V)'e indirgendikten sonra (Çizelge - 29) daki yönteme göre standart seryum(IV) çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyonda 41,50 ml 0,1050 N seryum(IV) sülfat çözeltisi harcandığına göre örneğin toryum içeriğini % ThO_2 cinsinden hesaplayınız.

---

* Smith, G.F., *Cerate Oxidimetry*. G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.
Young, F., *Analytical Chemistry*, **26**, 132 (1950).

** Böyle deneysel olarak bulunan etkime değerlerine ampirik veya deneysel etkime değeri adı verilir. Bazı organik maddelerin seryum(IV) çözeltisi ile titrasyonunda bazı benzer deneysel etkime değerleri ortaya çıkar. Bu durum genellikle reaksiyonun gidişinin yan ürünlerinden kaynaklanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 29

Standart seryum(IV) çözeltileri ile yapılan titrasyonlar
(Blaedel ve Meloche, s. 471)

A. DOĞRUDAN TİTRASYONLAR	
Madde	**Açıklama**
$H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4$ $H_3SbO_3 \rightarrow H_3SbO_4$	Bak. s. 318/321. HCl de 50° de ICl katalizör. Ferrum (HCl konsantrasyonunun yüksek olması koşuluyla Sb(III) potansiyometrik olarak ve ICl kullanmaksızın As(III) varlığında titre edilebilir)
$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e$ $I^- \rightarrow ICl$	Bak. s. 322 ve 327/328. HNO_3 veya HCl çözeltisinde. Bak. s. 326. HCl çözeltisinde, H_2SO_4 çözeltisinde potansiyometrik son noktası ile yükseltgenme ürünü iyonlar.
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ $MoO^{2+} \rightarrow MoO_4^{2-}$	Bak. s. 321 ve 328. Ag indirgeyici ile önindirgeme * Bak. s. 328/329. Ag indirgeyici 2 M HCl de ve 60 - 80°C de Mo (V)'e önindirgenir. (Mo bileşikleri H_2SO_4 lü ortamda Zn indirgeyici ile Mo^{3+} verir*).
$H_2TeO_3 \rightarrow H_2TeO_4$	H_2SO_4 çözeltisinde Cr(III) katalizör. Eğer H_2SO_4 konsantrasyonu çok yüksek değilse H_2SeO_3 varlığında H_2TeO_3 titre edilebilir.
$Ti^+ \rightarrow Ti^{3+}$	25°C de hızlı reaksiyon için HCl konsantrasyonu yüksek olmalıdır.
$Se(II) \rightarrow Se(IV)$	HCl çözeltisinde Ni yaprak ile önindirgeme. Kl-nişasta indikatörü çok seçicidir ve bütün Se(II) yükseltgendikten sonra ilk gelen Ce(IV) aşımı ile mavi renk verir.
$S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$ nin Ce (IV) ile katalizlenmemiş yükseltgenmesi stokiyometrik değildir. Kl-nişasta varlığında $S_2O_3^{2-}$ stokiyometrik olarak $S_4O_6^{2-}$ ye yükseltgenir. Kl hem katalizör ve hem de indikatör olarak etkin
$Ti^{3+} \rightarrow TiO^{2+}$ $VO^{2+} \rightarrow VO_2^+$ $Hg(I) \rightarrow Hg(II)$ $U^{4+} \rightarrow UO_2^{2+}$	Zn indirgeyici önindirgeme. Difenilamin indikatör.* 50 - 60°C de H_2SO_4, HCl veya $HClO_4$ çözeltisinde titrasyon 20°C. 60 - 80°C de 4 M HCl de Ag indirgeyici ile önindirgeme. Başlıca girişim yapanlar Fe, Mo, V, Cu. U bileşiklerinin H_2SO_4 lü çözeltide Zn indirgeyici ile önindirgenmesi U(III) ve U(IV) karışımı verir. Bu durumda titrasyondan önce çözeltiden hava akımı geçirilerek kantitatif olarak U(IV)'e yükseltgenir. Bak. s. 330.
$N_2H_5^+ \rightarrow NH_4^+ + 1/2N_2 + H^+ + e$ $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e$	50°C : Mn(II) katalizör. Bak. s. 322/323 ve 328/327.

B. DOLAYLI TİTRASYONLAR	
Al^{3+}, Mg^{2+}	8-hidroksikinolin ile $Al(C_9H_6ON)_3$ bileşiminde çöktürülür, çözelti $HClO_4$ de çözülür ve oluşan 8-hidroksikinolin dolaylı yoldan** tayin edilir.***
Ca^{2+}	CaC_2O_4 bileşiminde çöktürülür, HCl veya $HClO_4$ de çözülür ve $H_2C_2O_4$ olarak tayin edilir. (Bak: Çizelge - A)
K^+	$K_2NaCo(NO_2)_6$ bileşiminde çöktürülür. H_2SO_4 de çözülür ve HNO_2 olarak tayin edilir.
Na^+	$NaMg(UO_2)_3$ $(C_2H_3O_2)_9$ $6H_2O$ bileşiminde çöktürülür, H_2SO_4 de çözülür ve UO_2 (II) olarak tayin edilir. (Bak: Çizelge - A)
Th^{4+}	$Th(MoO_4)_2$ bileşiminde çöktürülür, HCl de çözülür ve çözeltideki MoO_4^{2-} olarak tayin edilir. (Bak: Çizelge - A).
PO_4^{3-}	$(NH_4)_3PO_4.12MoO_3.H_2O$ bileşiminde çöktürülür, HCl de çözülür ve çözeltideki MoO_4^{2-} olarak tayin edilir. (Bak: Çizelge - A).***
$HNO_2 \rightarrow HNO_3$	** Bak: s. 326.
Zn^{2+}	Standart $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinin ölçülmüş aşırısı kullanarak $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ bileşiminde çöktürülür, $K_4Fe(CN)_6$ aşırısı Ce(IV) ile tayin edilir. (Bak: Çizelge - A).***
Cr^{3+}	$6Cr^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \xrightarrow{\Delta} 8Cr^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$ ↑ Standart çözeltinin aşırısı Seryum (IV) aşırısı standart KNO_2 çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Dikromat son noktası ile girişim yapılarak tar hata indirgenmiş.

Çizelge ile İlgili Notlar

* İndirgenmiş biçim hava sızıntısından kolaylıkla yükseltgenir. Standart seryum (IV) çözeltisi ile doğrudan titrasyon en iyi yol olarak inert atmosferli (CO_2 veya azot) yapılır. Bunun yerine, ortama $FeCl_3$ aşırısı katılıp oluşan Fe(II) standart seryum (IV) çözeltisi ile titre edilebilir. Bu durumda, tayin edilen indirgenin indirgeme kuvveti Fe(III)'e indirgenmek için yeterli olmalıdır.

** Standart seryum (IV) çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılıp reaksiyonun tamamlanması için bir süre beklenir. Bazı durumlarda ısıtmak da gerekebilir. Seryum(IV) aşırısı indikatör olarak ferroin kullanılarak standart $FeSO_4$ çözeltisi ile geri titre edilir.

*** Reaksiyon stokiyometrik değildir. Standart seryum(IV) çözeltisi bu reaksiyona göre ampirik ayarlanmalıdır.

Çözüm: $1ThO_2 = 1Th(MoO_4)_2 = 2Mo(V)$ olduğundan ve titrasyon sırasında Mo(V), Mo(VI)'ya yükseltgendiğinden molibdenin etkime değeri 1 dir. Buna göre ThO_2 için etkime değeri 2 dir ve eşdeğer ağırlığı mol ağırlığının yarısına eşittir.

$$0{,}1050 \cdot 41{,}90 \cdot \frac{264{,}04}{2} \cdot \frac{100}{600} = 96{,}8\ ThO_2$$

→ mg ThO_2

→ meq Ce(IV) = meq ThO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hidrojen peroksit tayini

0,5 - 3 N arasında sülfat, nitrat veya klorür asidi içeren seryumlü hidrojen peroksit çözeltisi indikatör olarak ferroin veya N-fenilantranilik asit kullanılarak standart seryum(IV) sülfat çözeltisi ile doğrudan titre edilir.

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \rightarrow 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+ \qquad (12.24)$$

Persülfat tayini

Persülfat (peroksodisülfat) reaksiyon hızının çok yavaş olması nedeniyle doğrudan demir(II) ile indirgenerek tayin edilemez.

$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} \qquad (12.25)$$

Ortama standart demir(II) çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır ve reaksiyonun tamamlanmasından sonra aşırısı standart seryum(IV) sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Demir(II) nin hava oksijeni tarafından yükseltgenmesi veya persülfatın bozunması nedeniyle deney koşullarına bağlı olarak yan reaksiyonlar ortaya çıkar ve hatalı sonuçlar elde edilir. Bu yan reaksiyonlar 1 M dan büyük olmayan bromür iyonu konsantrasyonlarında engellenir ve bu koşullar altında tayin işlemi organik madde varlığında yapılabilir.

İşlemin yapılışı: 25,0 ml 0,01 - 0,015 M persülfat çözeltisi 150 ml lik kapaklı bir erlene alınır, 7 ml 5 M sodyum bromür çözeltisi ve 2 ml 3 M sülfat asidi katılıp kapak kapatılır. İyice karıştırıldıktan sonra 15,00 ml standart 0,05 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi katılıp reaksiyonun tamamlanması için 20 dakika bekletilir. Ardından 1 ml 0,001 M ferroin indikatörü katılıp demir(II) iyonlarının aşırısı 1 N sülfat asidindeki standart 0,02 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile turuncudan sarıya renk değişimi ortaya çıkmaya kadar titre edilir.

Nitrit tayini

Nitrit tayininde doyurucu sonuçlar elde edilmesi için nitrit çözeltisi standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisinin ölçülmüş aşırısına katılır ve reaksiyona girmeden kalan bölümü standart demir(II) çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

$$2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+ \qquad (12.26)$$

İşlemin yapılışı: (Sodyum nitrin saflığının tayini): Duyarlı olarak tartılmış 1,5 g dolayında sodyum nitrit örneği önceden kaynatılmış su ile bir ölçü balonunda 500 ml ye çözülür ve iyice çalkalanır. Buradan bir pipet yardımıyla alınan 25,00 ml nitrit çözeltisi üzerine 50,00 ml standart 0,1 N seryum(IV) çözeltisi ile 10 ml 4 N sülfat asidi bulunan bir erlene aktarılır. Aktarma sırasında pipetin uç ucundaki çözeltinin içine girmesine dikkat edilmelidir. Reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika beklenir ve seryum(IV) sülfatın aşırısı indikatör olarak ferroin veya N-fenilantranilik asit kullanılarak standart 0,1 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir. İşlem aynı miktarda nitrit örneği alınarak iki kez daha tekrarlanır. Nitrit çözeltisi ile reaksiyona giren seryum(IV) sülfat çözeltisinin hacmi yardımıyla sodyum nitrit örneğinin saflığı hesaplanır. Demir(II) çözeltisi seyreltik sülfat asitli ortamda 25,00 ml seryum(IV) sülfat çözeltisini titre edilerek ayarlanır.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,002301 g NO_2^-

Oksalat tayini

Oksalat tayini için iki yöntem kullanılır. Birinci yöntemde, seryum(IV) sülfat çözeltisi seyreltik sülfat asidi ile asitlendirilmiş sıcak oksalik asit çözeltisine çözelti açık sarı bir renk alıncaya kadar katılır. Burada seryum(IV) çözeltisinin rengi indikatör görevini görür.

$$H_2C_2O_4 + 2Ce^{4+} \rightarrow 2CO_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+ \qquad (12.27)$$

Son noktası en iyi olarak potansiyometrik yöntemle saptanır. İkinci yöntemde, oksalik asit çözeltisine seryum(IV) sülfat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır ve karışım reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika süreyle 50 °C de ısıtılır. Çözelti soğuduktan sonra seryum(IV) aşırısı indikatör olarak ferroin veya N-fenilantranilik asit kullanılarak standart demir(II) amonyum sülfat veya demir(II) etilendiamonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir.

İkinci yöntem seryum(IV) çözeltilerinin ayarlanması için çok iyi bir yoldur. Yaklaşık aynı normalitede seryum(IV) sülfat ve demir(II) amonyum sülfat çözeltilerinin titrasyonunda bağıl konsantrasyonlar bulunabilir. Bunun ardından bilinen ağırlıktaki analitikçe saf sodyum oksalat seryumlü sülfat asidinde çözülür, seryum(IV) sülfat çözeltisinin aşırısı katılır, karışım 5 dakika süreyle 50 °C de ısıtılır ve soğuduktan sonra demir(II) etilendiamonyum sülfat veya demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir. Bilinen ağırlıktaki sodyum oksalata karşılık olan seryum(IV) sülfat hacmi bulunur ve buradan kolaylıkla seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesini hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,004502 g $H_2C_2O_4$

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 3,12 g dolayında analitikçe saf kristalize oksalik asit ($H_2C_2O_4.2H_2O$) suda çözülüp bir ölçü balonunda 500 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden bir pipet yardımıyla alınan 25,00 ml lik bir erlene aktarılır, 25 ml 1 N sülfat asidi katılır ve 70 - 80 °C ye ısıtılarak çözelti açık sarı olmaya kadar standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Tarak direnme için 30 ml 1 N sülfat asidi çözeltisi 70 - 80 °C ye soğuduktan sonra titrasyondaki son rengin ortaya çıkışına kadar standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. İki titrasyonda harcanan seryum(IV) sülfat çözeltisinin arasındaki fark oksalat için harcanan çözelti miktarını verir. İşlem iki kez daha tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,1 - 0,2 ml den fazla fark olmamalıdır. Bulunan sonuçlar yardımıyla örnekteki $H_2C_2O_4$ yüzdesi hesaplanır.

İkinci yöntem göre çalışıldığında, yaklaşık 0,1 N demir(II) etilendiamonyum sülfat veya demir(II) amonyum sülfat çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti ile 25 ml 1 N sülfat asidi katılmış 25,00 ml standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi 1 damla ferroin veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit indikatörlüğünde titre edilir. Oksalik asit çözeltisinden alınan 25,00 ml temiz bir erlene aktarılır, 50,00 ml standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ve 50 ml 1 N sülfat asidi katılır. Karışım 5 dakika süreyle 50 °C de ısıtılır ve soğutulduktan sonra seryum(IV) sülfatın aşırısı demir(II) çözeltisi ile ilk titrasyondaki indikatör kullanılarak titre edilir. Tayin işlemi başka iki 25,00 ml lik oksalik asit çözeltisi alınarak tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır. Oksalik asit ile reaksiyona giren 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisinin hacmi ve buradan da örnekteki $H_2C_2O_4$ yüzdesi hesaplanır.

Ferrosiyanür tayini

Duyarlı olarak tartılmış 1,0 - 1,2 g dolayında ticari potasyum ferrosiyanür 80 ml suda çözülür, 20 ml 3 M sülfat asidi çözeltisi ve 1 damla ferroin indikatörü katılarak standart 0,1 seryum(IV) sülfat çözeltisi ile renk turuncudan sarıya dönünceye kadar titre edilir. Bulunan sonuç yardımıyla örneğin saflığı hesaplanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu yönteme göre potasyum ferrosiyanür tayininde örnek organik madde, rodanür ve seryum(IV) ile yükseltgenebilen başka maddeler içermemelidir.

İndikatör olarak ferroin yerine 2 - 3 damla % 2 lik demir(III) klorür çözeltisi kullanılabilir.* Demir(III) ferrosiyanür oluşumundan kaynaklanan yeşilimsi renk, ferrosiyanürün ferrisiyanüre yükseltgenmesi sonucu eşdeğer noktaya ulaşıldığında keskin bir biçimde kaybolur ve çözeltinin rengi sarıya döner.

Demir tayini

Demir tayininde titrasyonda önce işlenen yol, kalay(II) klorür çözeltisi ile yapılan önindirgemeden sonra ortama civa(II) klorür aşırısının katılması dışında aynıdır. Önindirgemeden sonra örnek üzerine 200 ml % 2,5 lik sülfat asidi, 1 - 2 damla ferroin veya 5,6-dimetilferroin veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit katılarak ilk keskin renk değişimine kadar standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,005585 g Fe

Bir demir filizinin analizinde titrasyondan önce önindirgeme için hızlı ve etkin bir yol gümüş indirgen kullanılmasıdır.** Demir filizi (örneğin limonit) klorür asidinde çözülür. Bu çözeltiden alınan 50 ml örnek yaklaşık 75 ml ye seyreltilir ve bir gümüş indirgenden dakikada 25 ml lik bir hızla geçirilir. İndirgenmiş çözelti bir behere toplanır. Ardından gümüş indirgen her keresinde 25 ml çözelti kullanılarak seyreltik klorür asidi çözeltisi (1:10) ile 5 kez yıkanır ve yıkama çözeltileri ana çözelti ile birleştirilir. İndirgeme kolonundaki çözeltinin üst düzeyi kolondaki gümüşün 5 mm üzerine kadar inince musluk kapatılır ve ikinci bölüm yıkama çözeltisi katılır ve işlem bu biçimde sürdürülür. İndirgenmiş çözelti üzerine 10 ml derişik klorür asidi aniden katılır, soğutulur ve 2 damla ferroin veya 5,6-dimetilferroin veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit katılıp standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Tanık deneme için eşit hacimde suya 10 ml derişik klorür asidi katılıp aynı indikatör kullanılarak aynı renk değişimine kadar titre edilir.***

Bakır tayini

Bakır(II) iyonları 2 N klorür asidi çözeltisinde gümüş indirgen ile kantitatif olarak bakır(I) iyonlarına indirgenir. Bakır(I) tuzu çözeltisi demir şapı çözeltisi içinde toplanır ve eşdeğer miktarda oluşan demir(II) iyonları ferroin veya N-fenilantranilik asit indikatörlüğünde standart seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Oldukça büyük miktarda nitrat asidi ve ayrıca çinko, kadmiyum, bizmut, kalay ve arsenat tayinde girişim yapmaz. Bu nedenle bu yöntem günümüzde bakır tayinine uygulanabilir.

İşlemin yapılışı: (a) Kristalize bakır(II) sülfatta bakır tayini. Önyedi sularından 3,1 g dolayında analitikçe saf kristalize bakır(II) sülfat bir ölçü balonunda az bir 2,80 ml ye çözülür. Bu çözeltiden alınan 10,00 ml örnek üzerine eşit hacimde yaklaşık 4 N klorür asidi katılır. Bu çözelti dakikada 25 ml lik bir hızla içi gümüş doldurulmuş bir kolondan geçirilir. İndirgenmiş çözelti üçlü, 20 ml 0,5 M demir şapı çözeltisi bulunan bir erlenin içine toplanır.* İndirgeme kolonu her keresinde 25 ml 2 N klorür asidi kullanılarak altı kez yıkanır ve yıkama çözeltileri ana çözeltiye katılır. İndirgenmiş çözeltiye 1 damla ferroin veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit katılarak standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Son noktaya kırmızıdan sarı bakır(II) iyonlarının rengi girişim yapmaz. Oluşan demir(II) tuzu ile eşdeğerdeki bakır miktarı seryum(IV) sülfat hacminden sonraki bakır miktarı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,006354 g Cu

(b) Bakır(II) klorürde bakır tayini. 10,0 g analitikçe saf demir şapı 40 ml 6 N sülfat asidinde çözülür ve 6 N sülfat asidi ile 100 ml ye seyreltilir. 250 ml lik bir ölçü balonuna dayarak olarak tartılmış 0,3 g dolayında bakır(II) klorür örneği üzerine 25,0 ml demir(II) çözeltisi katılır ve örnek çözününceye kadar çalkalanır. Ardından 1 - 2 damla ferroin indikatörü katılıp standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Tanık titrasyon için 25,0 ml demir(III) çözeltisi alınır ve titrasyon tekrarlanır. İki titrasyonda harcanan seryum(IV) sülfat çözeltilerinin hacimleri arasındaki fark, bakır(I) klorür örneğindeki bakır(I) miktarına eşdeğer miktarda oluşan demir(II) ile reaksiyona giren çözelti hacmini verir ve buradan gidecek örneğin ağırlığı hesaplanır.

Molibden tayini

Molibdatlar [Mo(VI)] 60 - 80 °C de 2 N klorür asitli ortamda bir gümüşlü indirgeme kolonundan geçirilerek kantitatif olarak molibden(V)'e indirgenirler. İndirgenmiş çözelti ferroin veya N-fenilantranilik asit indikatörlüğünde standart seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir ve bu işlem için gereken kısa süre havada kararlıdır. Ortamda hiç nitrat asidi bulunmamalıdır. Molibdat(VI) nın indirgenmesi sırasında çok az fosfat asidinin bulunması zararlı değildir, seryum(IV) sülfat ile yapılan yükseltgenenin hızını arttırır. Buna karşılık demir, bakır ve vanadin gibi elemanlar ve molibdatlar tarafından indirgenmeleri katalizlenen nitratlar girişim yaparlar.

İşlemin yapılışı: Önyedi olarak tartılmış 2,3 g dolayında analitikçe saf amonyum molibdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, soda çözülür ve bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50,0 ml örnek üzerine küçük bir behere eşit hacimde 4 N klorür asidi ile asitlendirilmiş 3 ml % 85 lik fosfat asidi katılır ve çözelti 60 - 80 °C ye ısıtılır. İçi gümüş ile doldurulmuş bir indirgeme kolonuna ucuk 2 N klorür asidi kısımları ve asitlendirilmiş molibdat çözeltisi ucuk indirgeme kolonundan dakikada 10 ml hızla geçirilir. İndirgenmiş çözelti 400 ml lik bir behere veya 350 ml lik bir erlenin toplanır ve indirgeme kolonu altı kez 25 ml 2 N klorür asidi ile yıkanır. İlk iki yıkama ucuk asitli ve dakikada 10 ml hızla, sonraki dört yıkama soğuk asitli ve dakikada 20 - 25 ml hızla yapılır. Soğutulan çözeltiye bir damla ferroin veya 0,5 ml N-fenilantranilik asit katılıp standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Başlangıçta oluşan seryum(IV) sülfat çökeltisi çalkalamakla çözünür. Standart çözeltinin son 0,5 ml si damla damla ve çözelti şiddetle karıştırılarak katılır. Bulunan sonuç yardımıyla amonyum molibdat örneğindeki molibden miktarı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,009595 g Mo

* Furman, N.H. ve Evans, O.M., *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 1128 (1929).

** Gümüş indirgen Jones indirgenidine benzer. İçi çıkarılmış gümüş döküntülerinin 2 cm yapında ve 12 cm boyunda bir kolondur. Dolguda kullanılan gümüş hafif asitli gümüş nitrat çözeltisinden bakır ile çıkarılmış ve ardından 1 N klorür asidi ile iyice yıkanır. Demirin indirgenmesi sırasında gümüş klorür dönüşür ve bu da çinko ile sülfat asidi yardımıyla yeniden gümüşe dönüştürülebilir.

*** İndirgenmiş çözelti 400 ml ye seyreltilip 10 ml 6 N sülfat asidi ile 7 ml % 85 lik fosfat asidi katılarak 2 damla 0,025 M ferroin indikatörlüğünde standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilebilir.

* 0,5 M demir şapı çözeltisi, gerekli miktarda analitikçe saf demir şapının 1 N sülfat asidinde çözdürülmesiyle hazırlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tellür tayini

İşlemin yapılışı: 10 ml derişik klorür asidi ile katalizör olarak 0,05 g kromat sülfat içeren tellür(IV) çözeltisine (200 ml) standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır.* Çözelti 10 dakika süreyle kaynatılır, soğutulur ve indikatör olarak N-fenilantranilik asit veya ferroin kullanılarak standart 0,1 N demir(II) amonyum sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Belirtmenin gerçeği yoktur.

1 ml 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ = 0,006381 g Te

Uranyum tayini

4 M klorür asidi çözeltisinde uranil sülfat biçiminde bulunan uran gümüşlü bir indirgeme kolonundan 60 - 90 °C de geçirilirse kantitatif olarak uran(IV) basamağına indirgenir ve bu da standart seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edilebilir.

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+ \qquad (12.28)$$

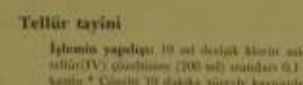
İşlemin yapılışı: 0,1 - 0,3 g arasında uran içeren tuz 50 ml 4 M klorür asidinde çözülür ve 60 - 80 °C ye ısıtılır. Önceden sıcak 4 M klorür asidi doldurulmuş gümüşlü bir indirgeme kolonundan dakikada 20 ml lik bir hızla geçirilir. Kolon sıcak 4 M klorür asidi ile yıkanır. İndirgenmiş çözelti soğutulur, 3 ml % 85 lik fosfat asidi ve bir damla ferroin indikatörü katılır ve standart 0,1 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile pembe renk kayboluncaya kadar titre edilir. Biraz güneş klorür çökebilir fakat bu analiz üzerine etki etmez. Bir tanık titrasyon yapılıp bulunan değer uran titrasyonunda harcanan miktardan çıkartılır ve örnekteki uran yüzdesi hesaplanır.

12.5. STANDART SERYUM(IV) ÇÖZELTİSİ İLE ORGANİK MADDELERİN TAYİNİ

Seryum(IV) çözeltileri sulu çözeltide orta sülfatlarda bozunmaksızın saklanabilen kuvvetli yükseltgendirler. Bu durum potasyum permanganat ve potasyum periyodat gibi ötekı kuvvetli yükseltgenler için geçerli değildir ve standart seryum(IV) çözeltileri perklorat asitli ortamda organik maddelerin tayininde bu iki yükseltgeme oranla çok üstündür. Seryum(IV) çözeltisi ile organik madde tayininde işlem çok basitir. Yaklaşık 4 M perklorat asitli ortamda organik madde üzerine standart seryum(IV) sülfat çözeltisinin aşırısı katılır ve karışım reaksiyonun tamamlanması için kısa bir süre ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra seryum(IV) aşırısı ferroin indikatörlüğünde standart demir(II) sülfat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Reaksiyonların stokiyometrik olarak yürümesi için yükseltgeme koşulları dikkatli bir biçimde denetlenmelidir. Yükseltgeme işlemi oda sıcaklığında iki saat sürebilir, buna karşılık 50 - 60 °C de genellikle 15 - 20 dakika içinde tamamlanır. Ayrıca, bu sıcaklıkta bile seryum(IV) aşırısı yükseltgenme ürünleri (formik asit ve asetik asit) üzerine etki etmez.

* Seryum(IV), selenit veya tellürü doğrudan yükseltgeyemez. Önce kromu krom(VI)'ya yükseltger ve bunda tellürü yükseltger fakat selenü yükseltgemez. Bunun da krom(VI) da demir(II) sülfat tarafından indirgenir.

Seryum(IV) çözeltisi ile $-COOH$, CO ve $-OH$ gruplarından en az iki tanesini yanyana içeren organik maddeler titre edilebilir. Yükseltgeme sırasında karbokasil grubu karbon dioksitte ve ötekı gruplar da karbokasil grubuna yükseltgenirler.



$$CH(OH)CH(OH)CH_2OH + 8Ce^{4+} + 3H_2O \rightarrow 3HCOOH + 8Ce^{3+} + 8H^+ \qquad (12.29)$$

(glisirin)

$$C_6H_8O_6 + 6Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + HCOOH + 6Ce^{3+} + 6H^+ \qquad (12.30)$$

(malonik asit)

$$C_4H_6O_5 + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2Ce^{3+} + 2H^+ \qquad (12.31)$$

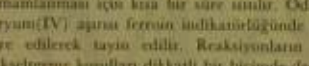
(malik asit)

Bunların yanında, seryum(IV) ile tayin edilebilen başlıca maddeler ve etkime değerleri aşağıda verilmiştir: glikol (6) ; asetilaseton (6) ; glukoz (12) ; sitrik asit (14) ; tartarik asit (6).

Organik bileşiklerin tayininde potasyum permanganat, potasyum periyodat ve perklorat asitli ortamda seryum(IV) sülfat gibi çeşitli yükseltgenlerin karşılaştırılması Walton* tarafından yapılmış ve çeşitli türdeki organik bileşiklerin bu yükseltgenlere karşı davranışları Smith** tarafından tanımlanmıştır.

ÖRNEK: Gliserin ($CH_2OH.CHOH.CH_2OH$) 4M $HClO_4$ içindeki 50,00 ml 0,1000 N seryum(IV) çözeltisi ile 60 °C de 15 dakika ısıtılarak kantitatif olarak formik aside (HCOOH) yükseltgeniyor. Yükseltgeme işleminden sonra seryum(IV) aşırısı ferroin indikatörlüğünde 10,60 ml 0,0500 N demir(II) çözeltisi ile titre edildiğine göre örnekteki gliserin miktarını bulunuz.

Çözüm: Karbonun yükseltgenme basamağındaki değişim



Buna göre, bir karbon atomu için elektron değişimi = + 2 − (− 2/3) = 8/3 ve bir molekül gliserin için 3 . 8/3 = 8 dir. Bu sonuca göre, gliserinin etkime değeri 8 ve

* Walton, H.F., *Principles and Methods of Chemical Analysis*, Prentice - Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952.

** Smith, G.F., *Cerate Oxidimetry*, G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1942.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

eşdeğer ağırlığı da 92,096/8 = 11,512 dir. Örnekteki gliserin miktarı,

$$(50{,}00 \cdot 0{,}1000 - 10{,}60 \cdot 0{,}0500) \cdot 11{,}512 = 31{,}5 \text{ mg}$$

(→Gliserin ile reaksiyona giren mg Ce(IV))

olarak bulunur.

12.6. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

12.1. Aşağıdaki yükseltgen maddelerden 1 litre 0,1000 N çözelti hazırlamak için ne kadar alınmalıdır ve bu çözelti kaça malolur? (a) Birincil standart $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$; 3250 TL/kg ; (b) Analitik saflıkta $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, 900 TL/kg ; (c) Analitik saflıkta $(NH_4)_2Ce(SO_4)_2.2H_2O$, 1100 TL/kg ; (d) Analitik saflıkta $H_4Ce(SO_4)_4$, 1100 TL/kg ; (e) Analitik saflıkta CeO_2, 1125 TL/kg ; (f) Birincil standart $K_2Cr_2O_7$, 1062,5 TL/kg ; (g) Analitik saflıkta $KMnO_4$, 425 TL/kg.

(Cevap: (a) 292,5 TL ; (g) 3 TL)

12.2. % 98,5 saflıkta 0,7820 g seryum(IV) örneği 38,40 ml 0,0400 N demir(II) çözeltisi ile titre ediliyor. Seryum(IV) bileşiğinin eşdeğer ağırlığını bulunuz ve bu bileşiğin (Problem - 12.1) deki seryum(IV) bileşiklerinden hangisi olduğunu belirleyiniz.

12.3. (a) Bir örnekteki uranın bürünümün U_3O_8 biçiminde bulunması durumunda uranın (Çizelge - 29) daki yöntem göre tayininde U_3O_8 bileşiğinin eşdeğer ağırlığı ne kadardır? Aynı hesaplamayı, (b) FeS deki Fe ; (c) $NaCrO_2$ deki Cr ; (d) Te ; (e) SnS_2 deki Sn ; (f) CaO deki Ca ; (g) P_2O_5 deki P ; (h) Na_2SiO_3 deki Na ; (i) KCl deki K için tekrarlayınız. (j) Bu maddeler için 0,1000 N $Ce(SO_4)_2$ çözeltisinin eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: (a) 140,348 ; 14,03 mg U_3O_8/ml)

12.4. 0,2932 g $Na_2C_2O_4$ örneğinin titrasyonu için 42,6 ml seryum(IV) çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1034 N)

12.5. Bir yükseltgen olarak 0,1000 M $Ce(HSO_4)_4$ çözeltisinin kaç ml si 25,00 ml 0,02000 M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine eşdeğerdir?

(Cevap: 30,00 ml)

12.6. Seryum(IV) sülfat çözeltisinin ayarlanmasında birincil standart olarak potasyum ferrosiyanür kullanılabilir. 45 ml 0,11 M Ce(IV) çözeltisini ayarlamak için yaklaşık olarak kaç gram $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ gereklidir?

(Cevap: 2,1 g)

12.7. Seryum(IV) amonyum nitrat, demir(II) sülfat çözeltisinin ayarlanmasında birincil standart olarak kullanılabilir. 1,3054 g $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ nın titrasyonu için 31,77 ml demir(II) sülfat çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,08643 N)

12.8. Gözlemler Ce(IV) - As(III) reaksiyonunun hızının $[I^-]$ ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Düşük konsantrasyonda bulunan iyodürün tayini için bir yöntem geliştiriniz ve literatür ile karşılaştırınız.*

12.9. Ce(IV) - Ac(III) reaksiyonunun Mn(II) tarafından katalizlenmesinin mekanizması konusunda bir varsayım geliştiriniz.

12.10. Bir H_3AsO_3 – Ce(IV) titrasyonu son noktası hacmi 200 ml ve ICl konsantrasyonu $1{,}0.10^{-4}$ M olarak yapılıyor. Katalizörün ICl yerine KI biçiminde katılması durumunda tank titrasyonda harcanacak 0,100 N seryum(IV) çözeltisi hacmini bulunuz.

12.11. 0,2500 g % 99,3 saflıkta $Na_2C_2O_4$ örneği 42,75 ml seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Seryum(IV) sülfat çözeltisinin normalitesini ve bu çözeltinin 35,00 ml si tarafından titre edilebilen saf As_2O_3 miktarını bulunuz.

(Cevap: 0,15004 g)

12.12. 0,1 M KI çözeltisinin 0,10 M Ce(IV) çözeltisi ile titrasyonunda titrasyonun çeşitli noktaları için titre edilen çözeltinin görünümünü tanımlayınız. İyodun titrasyondan sonra çöktüğünü göz önüne alınız.**

12.13. 0,500 g KI - KCl örneği (Çizelge - 29 A) daki yönteme göre 38,96 ml 0,1250 N $Ce(SO_4)_2$ çözeltisi ile ICl son noktasına kadar titre ediliyor. Örnekteki KI yüzdesini bulunuz.

12.14. Bir miktar $KHC_2O_4.H_2O$ suda çözülüyor ve 26,10 ml NaOH çözeltisi ile (1,000 ml = 0,1000 mmol potasyum hidrojen fralat) titre ediliyor. Elde geçen çözelti sülfat asidi ile orta derecede asitlendirilip 38,60 ml seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Seryum(IV) sülfat çözeltisinin bir yükseltgen olarak normalitesini ve As_2O_3 eşdeğerini bulunuz.

(Cevap: 0,1552 N ; 0,006688 g As_2O_3/ml)

12.15. 1,000 g örnek alındığında titrasyonda kullanılan seryum(IV) sülfat çözeltisinin 1 ml sinin örnekteki % 1 Fe_2O_3'e karşılık olması için normalitesi ne olmalıdır?

(Cevap: 0,1253 N)

---

* Dubrovski, M., *Analyst*, **80**,146,295(1955).

** Lingane, J.J., *Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed. Wiley, New York, 1958.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12.16. 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisinin 2,000 ml sinin örnekteki % 1,000 Fe_2O_3'ü göstermesi için ne kadar örnek alınmalıdır?

(Cevap: 1,5969 g)

12.17. Bir limonit örneğinin analizinde Jones indirgeyicisinde Fe(III) indirgendikten sonra titrasyon için 25,60 ml $KMnO_4$ çözeltisi (1,00 ml = 0,03000 mmol Mn) harcanıyor. Benzer bir örnekteki Fe(III) iyonları $SnCl_2$ ile indirgendikten sonra demirin titrasyonu için ne kadar seryum(IV) sülfat çözeltisi (1,00 ml = 0,1200 mmol CeO_2) gereklidir?

(Cevap: 32,00 ml)

12.18. Bir magnezit örneği (saf olmayan Fe_3O_4) Na_2O_2 ile yükseltgen eritiş yapılarak çözünürleştiriliyor. Elde geçen kütle su ile alınıp asitlendiriliyor. $SnCl_2$ ile indirgenip Sn(II) aşırısı giderildikten sonra 30,00 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki Fe_3O_4 miktarını ve seryum(IV) çözeltisinin 1,00 ml sinin kaç gram CeO_2 ye eşdeğer olduğunu bulunuz.

(Cevap: 0,2316 g Fe_3O_4 ; 1,00 ml = 0,01721 g CeO_2)

12.19. 0,0962 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile yapılan demir tayininde 50 ml lik bir büreti ikinci kez doldurmadan titrasyonun tamamlanabilmesi için % 20 limonit ($2Fe_2O_3.3H_2O$) ile % 30 siderit ($FeCO_3$) içeren demir filizinden ne kadar örnek alınmalıdır?

(Cevap: 1,02 g)

19.20. Bir magnetit filizinden alınan 0,3030 g örnek Na_2O_2 ile eritilip çözünürleştiriliyor ve gerekli işlemlerden sonra 35,05 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki demir miktarını bulunuz.

19.21. Bir mermer örneğinin kalsiyum içeriğinin tayini için alınan 0,4261 g örnekteki kalsiyum gerekli işlemlerden sonra CaC_2O_4 biçiminde çöktürülüyor. Sülfat asidinde çözülen çökelti 31,04 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre edildiğine göre mermerin kalsiyum içeriğini % $CaCO_3$ cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 36,46 $CaCO_3$)

12.22. Bir örnekteki kalsiyum CaC_2O_4 biçiminde çöktürülüyor ve çökelti sülfat asidinde çözülerek seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Harcanan 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisinin hacminin yarısının örnekteki CaO yüzdesinin iki katını göstermesi için ne kadar örnek alınmalıdır?

(Cevap: 1,122 g)

12.23. MnO havada kızdırılarak, $6MnO + O_2 = 2Mn_3O_4$ denklemi uyarınca kantitatif olarak Mn_3O_4'e dönüştürülüyor. Oluşan Mn_3O_4, 30 ml sülfat asidi ve 2,000 mmol $KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$ da çözüldüğünde oksalat aşırısının titrasyonu için 30,00 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi harcandığına göre ne kadar MnO kullanılmıştır?

(Cevap: 0,5329 g)

12.24. Saderc metalik Ag ile Ag_2O içeren 1,000 g örnek üzerine $H_2SO_4 - Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinin aşırısı katılıp oluşan Fe(II) iyonları 27,26 ml 0,1065 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki metalik Ag yüzdesini bulunuz ve $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinin işlevini açıklayınız.

(Cevap: % 31,26 Ag)

12.25. Bir mineralden alınan 0,2000 g örnekteki krom ekstrakte ediliyor ve (Çizelge - 29B) deki yönteme göre tayin ediliyor. 50,00 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi katılıp aşırısı 6,52 ml 0,1000 N KNO_2 çözeltisi ile titre edildiğine göre örneğin krom içeriğini % Cr_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 55,07 Cr_2O_3)

12.26. 0,1000 N seryum(IV) çözeltisinin 1 ml sinin örnekteki % 1 TiO_2'e eşdeğer olması için ne kadar örnek alınmalıdır?

12.27. Fe(III) ve V(V) içeren bir örnek 250 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 25,00 ml çözelti bir çinko indirgeyicisinden geçiriliyor ve 44,62 ml 0,1000 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre ediliyor. Alınan başka bir 25,00 ml çözelti bir gümüş indirgeden geçirildikten sonra 23,45 ml 0,1000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki demir ve vanadin miktarını gram cinsinden bulunuz.

12.28. Bir $KBrO_3$ çözeltisinin yükseltgen olarak (indirgenme ürünü Br^-) normalitesinin litresinde 26,40 g $H_4Ce(SO_4)_4$ içeren çözeltisinin normalitesine eşit olması için litresinde kaç gram $KBrO_3$ içermesi gerekir?

12.29. Sitrik asit, tartarik asit ve glukozun perklorat asitli ortamda seryum(IV) çözeltisi ile yükseltgenmesiyle ilgili reaksiyon denklemlerini yazınız.

12.30. Piruvik asidin ($CH_3.CO.COOH$) asetik asit ile CO_2 vererek Ce(IV) tarafından yükseltgenmesiyle ilgili denklemi yazarak denkleştiriniz ve piruvik asidin etkime değerini bulunuz.

12.31. Aşağıdaki bileşiklerin her biri için Ce(IV) tarafından karşılarında belirtilen ürünleri vererek kantitatif olarak yükseltgenmelerini göz önüne alarak etkime değerlerini bulunuz. (a) formaldehit (HCHO) formik asitte (HCOOH) ; (b) glukoz ($CH_2OH.(CHOH)_4.CHO$) formik asitte ; (c) benzoik asit ($C_6H_5.COOH$) karbon dioksitte ; (d) diaseril ($H_3C.CO.CO.CH_3$) asetik asitte ; (e) malonik asit ($HOOC.CH_2.COOH$) karbon dioksitte yükseltgeniyor.

(Cevap: (b) 12)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12.32. Perklorat asitli ortamda 1,00 g formaldehidi (HCHO) formik asitle (HCOOH) yükseltgemek için kaç ml 1,000 N seryum(IV) sülfat çözeltisi gereklidir?

12.33. 25,00 ml sulu glioksal çözeltisi ($CHO.CHO$) perklorat asitli ortamda 50,00 ml 0,1500 N seryum(IV) çözeltisi katılıp ısıtılarak formik asitle yükseltgeniyor. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra seryum(IV) aşırısı ferroin indikatörlüğünde 7,50 ml 0,1000 N Fe(II) çözeltisi ile titre edildiğine göre glioksal çözeltisinin molaritesini bulunuz.

(Cevap: 0,1354 M)

12.34. Koşulların uygun bir biçimde denetlenmesi ile gliserin ($CH_2OH.CHOH.CH_2OH$) ve etilen glikol ($CH_2OH.CH_2OH$) seryum(IV) tarafından kantitatif olarak formik asit (HCOOH) veya karbon dioksite yükseltgenir. Her iki bileşik için yükseltgenmenin her iki durumu karşılık olan etkime değerlerini bulunuz. Her iki bileşiğin karışımının analizi için bir yöntem tasarlayınız, bu yöntemi bir örnek üzerinde gösteriniz ve yöntemin duyarlılığını tartışınız.

12.35. Bir redoks indikatörü olan demir(II) ortofenantrolin sülfatın (ferroin) standart gerilimi $E^\circ = 1,06$ V dur. Bu indikatör seryum(IV) iyonunun demir(II) ile titrasyonunda kullanılabilir.

(a) $[H^+] = 1$ M olan çözeltide $E^\circ = 1,06$ V olduğuna göz önüne alarak son noktasına ulaşıldığında ortamdaki $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ oranını hesaplayınız.

(Cevap: $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 5,0.10^{-10}$)

(b) Demir(II) iyonunun seryum(IV) sülfat ile titrasyonunda gerilim 1,06 V olduğunda çözeltideki $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ oranını hesaplayınız.

(Cevap: $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 1,3.10^{-5}$)

(c) Demir(II) nin seryum(IV) ile ferroin indikatörlüğünde titrasyonunda demir(III) ile kompleks oluşturması için ortama fosfat asidi katılması gereklidir. Nedenini açıklayınız.

12.36. Sadece KCl ile NaCl içeren bir karışımdan alınan 0,6000 g örnekteki potasyum (Çizelge - 29 B) deki yönteme göre tayin ediliyor. Titrasyonda 36,52 ml 0,1200 N seryum(IV) sülfat çözeltisi harcandığına göre örneğin potasyum içeriğini % KCl cinsinden bulunuz.

BÖLÜM – 13

İNDİRGEME YÖNTEMLERİ

13.1. STANDART İNDİRGEN ÇÖZELTİLER

Standart indirgen çözeltiler, standart yükseltgen çözeltilere oranla genellikle daha az kararlı ve daha az kullanışlı olduklarından sodyum tiyosülfat dışındaki standart indirgen çözeltiler üzerine temellenen tayin yöntemlerinin sayısı oldukça azdır. Bununla birlikte, bazı belirli analizler için standart indirgen çözeltilerin kullanılması zorunlu ve gerekli olabilir veya özel durumlar için bunların üstünlükleri kötü yanlarından daha fazladır. Örneğin, bir standart yükseltgen çözeltisi ile dolaylı yoldan tayin edilebilen bir yükseltgen madde bir standart indirgen çözelti ile doğrudan titre edilerek tayin edilebilir. Sodyum tiyosülfatı bir yana bırakırsak, en yaygın olarak kullanılan standart indirgen demir(II) dir. Belirli durumlar için titan(III) ve krom(II) çözeltileri de standart indirgen olarak kullanılırlar.

13.2. STANDART DEMİR(II) ÇÖZELTİLERİ

Standart demir(II) çözeltilerinin hazırlanması için en yaygın olarak kullanılan bileşik demir(II) sülfattır. ($FeSO_4 = 151,91$; $FeSO_4.7H_2O = 278,02$). Bununla birlikte, demir(II) sülfat iyi bir birincil standart değildir ve hazırlanan çözeltilerin ayarlanması gereklidir. Ayarlama işlemi genellikle standart potasyum dikromat, potasyum permanganat veya seryum(IV) çözeltileri ile titre edilerek yapılır. Bazı kimyacılar Mohr tuzunun (demir(II) amonyum sülfat ; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O = 392,14$) iyi bir birincil standart olduğunu ileri sürerler fakat hazırlanan da bunun potasyum dikromat eşdeğerinin kuramsal değerden yaklaşık % 0,5 oranında daha düşük olduğunu belirtirler. Buna karşılık Oesper tuzunun (demir(II) etilendiamonyum sülfat ; $FeSO_4.(CH_2NH_3)_2SO_4.4H_2O$) Mohr tuzundan daha iyi olduğu belirtilmektedir. Her iki tuzun da birincil standart olarak kullanılması durumunda gerek bunların hazırlanması ve gerekse çözülmeleri sırasında yükseltgenmeye karşı gerekli önlemler alınmalıdır. Daha önceki bölümlerde çeşitli tayin işlemlerinde standart demir(II) çözeltilerinin kullanılışı incelenmiş olduğundan burada ayrıntılara girilmeyecektir.

Demir(II) sülfat çözeltilerinin başlıca üstünlüğü hava oksijeni ile hızlı reaksiyona girmemesi nedeniyle özel önlemlere gerek kalmaksızın titrasyonların hava

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

temasında yapılabilmesidir. Kuvvetli yükseltgenler, (1) doğrudan titrasyonla veya (2) geri titrasyonda tayin edilebilirler. Geri titrasyonda standart demir(II) sülfat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır ve reaksiyona girmeden kalan fazlası potasyum permanganat, potasyum dikromat veya seryum(IV) sülfat gibi uygun bir standart yükseltgen ile geri titre edilir. Hava oksijeni ile hızla reaksiyona giren kuvvetli indirgenlerin tayini için en uygun yol bunların ölçülmemiş demir(III) aşırısı ile reaksiyona sokulmasıdır. İndirgence eşdeğer miktarda oluşan demir(II) hava oksijeni ile hızla reaksiyona girmez ve bir standart yükseltgen ile titre edilerek tayin edilebilir. Demir(II) sülfat ile yapılan titrasyonlar potansiyometrik olarak izlenebilir. Redoks indikatörleri olarak ferroin ve sodyum difenilamin sülfonat kullanılabilir fakat en iyi yol titre edilen özel yükseltgene uygun bir indikatörün seçilmesidir.

Demir(II) sülfat çözeltilerinin hava oksijeni tarafından yavaşça yükseltgenmesi nedeniyle çözeltiler hava ile temas etmeyecek bir biçimde saklanmalıdır. Bu konuda çeşitli düzenekler geliştirilmiştir. (Titan(III) çözeltilerinin saklanması ve kullanılması bölümüne bakınız). Çözeltiler günlük olarak yeniden ayarlanmalıdır. Çözelti içinde bulunabilen demir(III) eserlerinin düşük asitlikteki çözeltilerde hidrolizi sonucu oluşan kahverengi demir(III) hidroksit hava oksijeni tarafından yükseltgenmeyi katalizler. Demir(III) hidroksit çökeltisinin oluşumunu önlemek için standart demir(II) sülfat çözeltileri yaklaşık 0,2 M sülfat asidi çözeltisi içinde hazırlanır.

13.3. STANDART TİTAN(III) ÇÖZELTİLERİ*

İlk kez 1903 yılında E. Knecht, titan(III) klorür çözeltisi ile demir tayini yöntemini ileri sürmüştür. Bu tayinde, öteki demir tayini yöntemlerinden farklı olarak demirin yükseltgenmesi yerine indirgenmesi söz konusudur:

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+} \qquad (13.1)$$

Reaksiyonun son noktasının belirlenmesinde titan(III)'ün ortamdaki hafif aşırısı ile indirgenerek renksiz duruma geçen metilen mavisi gibi bir indikatör veya ortamda demir(III) iyonları bulunduğu sürece kırmızı renk veren amonyum rodanür kullanılabilir. Metilen mavisinin 35 °C nin altında biraz yavaş reaksiyon vermesi nedeniyle amonyum rodanür genellikle tercih edilir. Bununla birlikte, ortama bir damla % 10 luk sodyum salisilat çözeltisi katılması durumunda metilen mavisinin oda sıcaklığında çok değişimi çok hızlı bir biçimde yürür.

Titan(III) iyonu demir(II) ve kalay(II)'ye oranla oldukça kuvvetli bir indirgendir ve oldukça zayıf yükseltgenlerin titrasyonunda kullanılabilir:

$$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O \quad ; \quad E^\circ = 0{,}10\ V \qquad (13.2)$$

Titan(III) tuzu çözeltileri hava oksijeni tarafından oldukça hızlı bir biçimde yükseltgenirler ve bu nedenle havadan korunarak saklanmalı ve kullanılmalıdırlar. Ayrıca, bu çözeltiler doğrudan güneş ışığından korunarak saklanmalıdır. Titan(III) sülfatın 4 *N* sülfat asidindeki çözeltisi titan(III) klorür çözeltisine oranla havada daha kararlıdır. (Demir(II) klorür ve demir(II) sülfat ile karşılaştırınız). Böyle bir titan(III) sülfat çözeltisinin permanganata karşı ayarı bir büret içinde ve hava temasında tutulduğunda 12 saat süreyle değişmez. Bununla birlikte, duyarlı analizler ve çok sayıda yapılan rutin tayinler için titan(III) klorür veya sülfat çözeltileri inert atmosfer (hidrojen, azot veya karbon dioksit) altında saklanmalı ve özellikle titan(III) klorür ile yapılan titrasyonlar da inert atmosfer altında yapılmalıdır. Bunun için titrasyon kabından sürekli bir azot veya karbon dioksit akımı geçirilerek hava çıkarılır ve titre edilecek çözeltinin üzerinde inert bir atmosfer sağlanır. Titrasyondan kısa bir süre önce gaz geçirilmeye başlanılması titre edilecek çözeltide çözünmüş olarak bulunan oksijenin çıkarılması açısından yararlıdır.

Titan(III) klorür % 20 lik çözeltisi biçiminde satılır ve bunun seyreltilmesiyle standart çözeltiler hazırlanabilir. Titan(IV) tuzları havada kararlıdır ve bunların çözeltilerinin elektrolitik olarak veya amalgamlanmış çinko ile indirgenmesiyle karşılık olan titan(III) tuzlarının çözeltileri elde edilebilir. Hazırlanan titan(III) çözeltilerinin ayarlanması gereklidir. Potasyum hekzafluorotitanat(IV) ($K_2TiF_6.H_2O$) bir birincil standarttır. Derişik sülfat asidi ile ısıtılarak flüorür çıkartılır, seyreltilir ve amalgamlanmış çinko ile indirgenerek standart titan(III) çözeltisi hazırlanır. Standart titan(III) çözeltileri ortamda bulunabilecek titan(IV)'ün hidrolizlenerek çökmesini önlemek için klorür veya sülfat asidi ile kuvvetle asitlendirilirler. Ayrıca, Ti(III) - Ti(IV) sisteminin indirgeme kuvveti azalan asitlik ile birlikte artar ve zayıf asitli veya bazik çözeltilerde titan(III) su ile hidrojen çıkararak reaksiyona girer.

13.4. STANDART TİTAN (III) ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI, SAKLANMASI VE AYARLANMASI

Standart titan(III) tuzu çözeltileri ticari olarak satılan derişik çözeltilerden hazırlanabilir. Bunlar, 15 g/100 ml titan(III) klorür* içeren teknik titan(III) klorür çözeltisi, düşük demirli fakat çinko klorür içeren 15 g/100 ml lik titan(III) klorür çözeltisi ve 15 g/100 ml lik teknik titan(III) sülfat çözeltisidir. Standart 0,1 N çözeltiler bu çözeltiler uygun asitler ile seyreltilerek hazırlanır. Teknik titan(III) tuzları içerisinde genellikle demir bulunmakla birlikte titan(III) tuzları ile yapılan tayinlerin çoğunda girişim yapmaz. Bununla birlikte, demir içermeyen saf titan metalinin sıcakta seyreltik klorür veya sülfat asidinde çözülmesi en iyi yoldur.

Titan(III) klorür çözeltilerinin hazırlanması

Titan(III) klorür çözeltilerinin hazırlanmasında iki yol izlenebilir.

---

* **Titan(III) klorür:** $TiCl_3$ = 154,26 bu, sülfat ve asitlerde çözünen kayu menekşe mor kristaller. Vakumda 425 °C de süblimleşir. 440 °C nin üzerinde oksidasyonlaşmaya uğrayarak bozunur.

$$2TiCl_3 \rightarrow TiCl_2 + TiCl_4$$

Nemli havada kolaylıkla yükseltgenir.

$$2TiCl_3 + 1/2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2TiO_2 + 6HCl$$

Suda ergiyen rengi bir çözelti zamanla çözünür ya bu çözelti havadan korunmak koşuluyla kararlıdır.

* Kolthoff, I.M. ve Sandell, V.A., Volumetric Analysis. 2nd ed. Wiley, New York, 1942 - 57, 3 cilt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ticari titan(III) klorür çözeltisinden hazırlama: 200 ml ticari titan(III) klorür çözeltisi (% 15 - 20 $TiCl_3$) bir balonda 200 ml derişik klorür asidi ile 1 - 2 dakika kaynatılır.* Çözelti azot atmosferinde soğumaya bırakılır ve önceden kaynatılmış su ile 2 litreye tamamlanır. Bu işlem saklama şişesi içinde yapılır ve çalkalanarak iyice karıştırılır. (Şekil - 54). Çözeltinin ilk hazırlanmasında kap ağzına kadar doldurulmalı veya şişede kalan hava bir inert gaz (hidrojen) yardımıyla çıkarılmalıdır.

Metalik titandan hazırlama: 12 g metalik titan süngeri bir litrelik bir beher veya balona konulur, üzerine 800 ml % 18 lik klorür asidi katılır ve bir su banyosu üzerine metalin bütünü (veya büyük çoğunluğu) çözünene kadar ısıtılır. Bu işlem yaklaşık 6 saat sürer. Hidrojen akımında soğumaya bırakılır. (Çevrede açık alev bulunmamasına dikkat ediniz). Çözelti taze kaynatılmış ve soğutulmuş damıtık su ile 2 litreye seyreltilir ve gerekli ise süzülür. Hazırlanan çözelti yaklaşık 0,1 N dir.

Titan(III) sülfat çözeltilerinin hazırlanması

Titan(III) sülfat çözeltilerinin hazırlanmasında da iki yol izlenebilir.

Ticari titan(III) sülfat çözeltisinden hazırlama: 400 ml ticari titan(III) sülfat çözeltisi (% 15 - 20 $Ti_2(SO_4)_3$) bir balonda 500 ml % 20 lik sülfat asidi ile 2 - 3 dakika kaynatılır, bir inert gaz (hidrojen veya karbon dioksit) akımında soğumaya bırakılır ve taze kaynatılıp soğutulmuş damıtık su ile 2 litreye tamamlanır. Seyreltme için 3 - 4 N sülfat asidi kullanılması durumunda çözeltinin kararlılığı önemli oranda artar.

Metalik titandan hazırlama: 12 g metalik titan süngeri 2 litrelik bir beher veya balona konulur, 1200 ml % 30 luk sülfat asidi katılır ve bir su banyosu üzerinde metalin bütünü (veya büyük çoğunluğu) çözününceye kadar ısıtılır. Bu işlem yaklaşık 7 saat sürer. Çözelti hidrojen akımında soğutulur. Taze kaynatılarak soğutulmuş damıtık su ile 2 litreye seyreltilir ve gerekli ise süzülür. Hazırlanan çözelti yaklaşık 0,1 N dir.

Titan(III) tuzu çözeltilerinin saklanması

Titan(III) tuzu çözeltilerinin saklanmasında kullanılan bir düzenek (Şekil - 54) de gösterilmiştir. Hazırlanan titan(III) çözeltisi 2 litrelik saklama şişesine (A) doldurulur. Şişedeki çözelti düzeyi şişenin boynuna çok yakın olmalıdır. Büretin (C) musluğu çevrilir ve çözelti büretine (B) sıfır noktası yakınına kadar yükseltir. Daha sonra (C) musluğu çevrilerek büretteki çözelti akıtılır ve böylece çözeltinin üzerindeki ve büretin içindeki hava jeneratörden (örneğin Kipp jeneratörü) gelen hidrojen gazı ile yer değiştirir. Büretin ucundan 2 - 3 dakika süreyle hidrojen çıkartılır. Boşaltılmış olan büret yeniden doldurulur ve kullanılmaya hazır duruma getirilir. Buna benzer bir düzenek (Şekil - 55) de gösterilmiştir. 500 veya 1000 ml lik bir ayırma hunisi (A) üç yollu musluğu (C) olan 50 ml lik bir büretle (B) bağlanarak kolaylıkla

* Ticari titan(III) klorür çözeltisi hava durumlarda sülfür içerir ve kaynatılma sırasında hidrojen sülfür biçiminde çıkar.

hazırlanabilen bu düzenek altı ağır olan bir destek (şekilde gösterilmemiştir) üzerine tutturulur. Bu tür bir düzeneğin üstünlüğü taşınabilir olmasıdır. Titrasyon kabı (D) olarak üç boyunlu bir balon kullanılabilir.



Şekil 54



Şekil 55

Titan(III) çözeltilerinin ayarlanması

Titan(III) çözeltilerinin ayarlanmasında birincil standart olarak genellikle demir tel kullanılır. Demir tel asitte çözülür, demirin bütünü demir(III) biçimine yükseltgenir ve ardından ayarlanacak titan(III) çözeltisi ile metilen mavisi veya potasyum rodanür indikatörlüğünde titre edilir. Son noktası yakınında reaksiyonun oda sıcaklığında yavaş olması nedeniyle işlem 50 °C de yapılır.

Titan(III) çözeltileri analitikçe saf demir amonyum şapına karşı ayarlanabilir. Gerekten durumlarda şapın demir(III) içeriği iyodometrik yöntemle tayin edilir.*

Metalik titandan hazırlanmış ve demir içermeyen titan(III) çözeltilerinin ayarlanmasında özellikle kullanılan bir yöntem de çözeltinin karbon dioksit akımı

* Bu yöntem (Bölüm - 14) de açıklanmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

altında ve 60 °C dolayında standart 0,1 N potasyum permanganat çözeltisi veya standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi gibi kuvvetli yükseltgenler ile doğrudan titrasyonudur. Standart seryum(IV) sülfat çözeltisi de kullanılabilir. Standart yükseltgenden belirli bir hacim alınır, seyreltik sülfat asidi ile kuvvetle asitlendirilir ve titan(III) çözeltisi ile titre edilir. Potasyum permanganat durumunda renk değişimi çok keskindir. Potasyum dikromat ile ayarlama indikatör olarak o-fenantrolin veya sodyum difenilamin sülfonat kullanılır.

Titan(III) çözeltisi nitro gruplarının tayininde kullanılacak ise en iyi yol çözeltinin saf p-nitroanilin'e karşı ayarlanmasıdır. p-nitroanilin alkol veya sudan yeniden kristallendirilerek kolaylıkla saflaştırılabilir. (E.N. = 149,5 °C).

İşlemin yapılışı: (a) Demir amonyum şapı ile ayarlama: Büretten kaynatılmış 500 ml suya 5 ml % 50 lik sülfat asidi katılır ve 40,22 g analitiksaf saf demir amonyum şapı çözülür. Çözelti kaynatılmış damıtık su ile bir litreye tamamlanır. Titrasyon kabı olarak 250 veya 500 ml lik üç boyunlu balon kullanılır. Hazırlanan standart 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisinden 25,00 ml titrasyon kabına aktarılır ve üzerine 25 ml % 30 luk sülfat asidi katılır. Bundan hafif bir karbon dioksit akımı geçirilerek hava çıkarılır. Karbon dioksit geçirilmesi sürdürülerek titan(III) çözeltisi ile demir(III) ün saz rengi hemen hemen kaybolmuşuya kadar titre edilir. Bu anda çözeltiye 10 ml % 10 luk amonyum rodanür çözeltisi katılır ve demir(III) rodanürün kırmızı rengi kaybolmuşuya kadar titre edilir. Orta seviyeliğinde son noktasına yaklaşıldığında reaksiyon hızını yavaşlar. Bu nedenle yoğu kez çözelti karbon dioksit akımında kaynatma noktasına kadar ısıtılır, kendi haline bırakılarak 35 °C ye kadar soğuması beklenir ve bundan sonra yukarıda anlatıldığı biçimde titre edilir. Bulunan sonuç yardımıyla titan(III) çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+} \qquad (13.1)$$

(b) Potasyum dikromat ile ayarlama: 250 ml lik bir balona 25,0 ml standart 0,1 N potasyum dikromat çözeltisi ile 20 ml % 15 lik sülfat asidi konulur, karbon dioksit geçirilerek hava çıkarılır ve gaz geçirilmesi sürdürülerek 40,0 ml titan(III) çözeltisi katılır. Çözelti dikkatlice çalkalanarak karıştırılır ve titan(III) çözeltisinin aşırısı 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir. Titan(III) tuzunun koyu rengi kaybolmaya başlayınca 10 ml % 10 luk amonyum rodanür çözeltisi katılıp bir dakika süreyle kalın bir pamuk veya kumaş renk ortaya çıkıncaya kadar titrasyon sürdürülür. Benzer biçimde, 40,0 ml titan(III) çözeltisi alınıp potasyum dikromat kullanılarak ikinci bir titrasyon yapılır. Her iki titrasyonda elde edilen sonuçlar yardımıyla demir amonyum şapı çözeltisinin kesin normalitesi ile titan(III) çözeltisinin normalitesi hesaplanır.*

13.5. STANDART TİTAN(III) ÇÖZELTİLERİ İLE YAPILAN TAYİNLER

Standart titan(III) çözeltileri eskiden çok sayıda tayin için kullanılırken günümüzde bu tayinlerin çoğu için daha basit ve kullanışlı yöntemler kullanılmaktadır. Günümüzde titan(III) çözeltisi ile yapılan tayinler başlıca iki grup altında toplanabilir. Bunlardan birincisi metallerin önindirgenme işlemine gerek olmaksızın tayinidir. Bunun başlıca uygulaması demir filizlerinde demir tayinidir. Standart

* Daha duyarlı sonuçlar istenirse veya demir(III) çözeltisinin ayarından kuşku duyulursa potasyum dikromat ile ayarlama yöntemine başvurulur. Titan(III) çözeltileri karbon dioksit atmosferinde platin-kalomel elektrot sistemi kullanılarak potasyum dikromat çözeltisine karşı potansiyometrik titrasyon ile doğrudan ayarlanabilir.

titan(III) çözeltileri ile yapılan ikinci grup tayinler seçimli indirgenme özelliğinden yararlanarak organik nitro ve nitrozo bileşikleri ile azo boyar maddelerinin tayinidir. Standart titan(III) çözeltileri ile yapılan bazı tayinler (Çizelge - 30) da özetlenmiştir.

ÇİZELGE - 30

Standart titan (III) çözeltileri ile yapılan tayinler
(Blaedel ve Malmstadt, s.456)

Madde	Açıklama
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	HCl veya H_2SO_4 çözeltisinde.
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$	HCl de H_2SO_4 de nicelik Cu oluşabilir.
$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	HCl de.
Kuvvetli yükseltgenler	$Cr_2O_7^{2-}$, $Ce(IV)$, MnO_4^-, ClO_3^-, ve bakırın.
Organik maddeler	Nitro, nitrozo, azo ve bunların bileşikleri kantitatif olarak aminlere indirgenir. Ayrıca bazı diketonlar ve ketonlar. Cr(II) daha iyi bir indirgeçtir.

Demir filizlerinde demir tayini

Duyarlı olarak tartılmış 2,0 g dolayında demir filizi 100 ml seyreltik (1:1) klorür asidinde çözülür ve bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25,0 ml örnek üzerine 250 ml lik bir erlende amonyak çözeltisi katılarak demir çöktürülür. Çöken demir(II) hidroksit "20 hacimlik" hidrojen peroksit çözeltisinin aşırısı katılarak yükseltgenir ve hidrojen peroksidin aşırısının bozunması için 10 dakika kaynatılır. Soğutulan çözeltiye asit konsantrasyonu yaklaşık % 10 oluncaya kadar derişik klorür asidi katılır. Ardından 10 ml % 10 luk amonyum rodanür çözeltisi katılarak karbon dioksit atmosferi altında ve kırmızı renk kaybolmuşuya kadar standart 0,1 N titan(III) klorür (veya sülfat) çözeltisi ile titre edilir. İşlem iki kez daha tekrarlanır ve bulunan sonuçlar yardımıyla örnekteki demir yüzdesi hesaplanır.

13.6. NİTRO, NİTROZO VE AZO GRUPLARININ TİTAN(III) İLE İNDİRGENMESİ

Nitro gruplarının tayini

Belirli organik maddelerin titan(III) tuzu çözeltileri kullanılarak kantitatif olarak indirgenmesi ilk kez 1903 yılında E.Knecht ve E.Hibbert tarafından incelenmiştir. Nitro grupları titan(III) tuzları tarafından amin gruplarına indirgenirler:

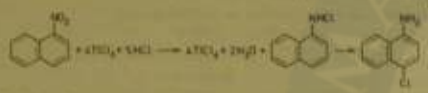
$$R - NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ \rightarrow R - NH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O \qquad (13.4)$$

Organik bileşik su, alkol veya asetik asitte çözülür ve titan(III) tuzu çözeltisinin aşırısı katılır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra karışım bir inert gaz akımından (karbon dioksit veya azot) kaynatılır ve titan(III) tuzunun aşırısı amonyum rodanür indikatörlüğünde standart demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir. Her

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir nitro grubunun indirgenmesi için altı eşdeğer titan(III) gereklidir ve buradan giderek örneğin NO_2 içeriği hesaplanabilir.

Bazı nitro bileşiklerinin (örneğin 1-nitronaftalin ve o-nitroanizol) indirgenmesinde bir kloramin ürünü oluşur ve bu da bir çevrilme sonucu p-kloramine dönüşür:



(13.5)

Kloramin oluşumunu engellemek için titan(III) klorür yerine titan(III) sülfat çözeltisi kullanılabilir. Ayrıca, nitro bileşiğinin seyreltik sülfat asidi ile asitlendirilip titan(III) klorür ile titrasyonu durumunda kloramin oluşumu önemsenmeyecek bir düzeye iner.

Bir tane nitro grubu taşıyan ve başka etkin grup içermeyen bileşikler (örneğin, benzen, toluen, ksilen, klorbenzen ve naftalinin mononitro türevleri) durumunda indirgenme yavaştır. Böyle durumlarda alkollü çözeltide ve geri soğutucu altında titan(III) tuzu aşırısı ile uzun süre kaynatma gibi yollara başvurulur. Başka bir yol olarak nitro bileşiği önce dumanlı sülfat asidi ile sülfolanır ve bundan sonra indirgenir veya titan(III) tuzlarının indirgenme kuvvetinin asitliğin azalması ile birlikte artmasından yararlanılarak indirgeme işlemi oda sıcaklığında ve sodyum asetat ile tamponlanarak yapılır. Titan(III) çözeltileri ile yapılan tayinlerde uygun deneme koşulları altında m-nitroanilin, p-nitroanilin, o-nitrofenol, p-nitrofenol, m-dinitrobenzen, 2,4-dinitrotoluen,trinitrobenzen, pikrik asit ve 2,4-dinitrofenil hidrazin ile doyurucu sonuçlar alınır.

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 0,015 g dolayında nitro grubu (NO_2) içeren kuvvetli örnek bir türaşyon balonunda tartılır, su veya seyreltik mineral asitte çözülür.* Örneğin suda çözünmez olması durumunda etanolde veya buzlu sirkede çözülür. 25 ml % 15 lik sülfat asidi katılır ve balondan 5 dakika süreyle karbon dioksit geçirilerek oksijen çıkarılır. 50,0 ml 0,1 N titan(III) sülfat çözeltisi katılır ve 3 - 10 dakika kaynatılır. Uçucu örnekler durumunda kaynatma geri soğutucu altında yapılır.** İnert gaz geçirilmesi sürdürülerek 35 - 40 °C ye soğutulur, 10 ml % 10 luk amonyum rodanür çözeltisi katılır ve standart 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir.

* Titrasyonda dönüşüm kazanmak için işlem önce p-nitroanilin, m-nitroanilin, 1,8-dinitronaftalin veya 2,4-dinitrofenilhidrazin ile yapılmalıdır. Deneyimli olarak tartılmış 0,18 g dolayında p- veya m-nitroanilin veya 0,30 g 2,4-dinitrofenilhidrazin buzlu sirke ile,0,30 g 1,8-dinitronaftalin etanol ile bir ölçü balonunda 100 ml ye çözülür ve buradan alınan 25,0 ml örnek çözeltisi ile titrasyon yapılır. 2,4-dinitrofenilhidrazinin indirgenmesi aşağıdaki denklem uyarınca yarısı ve eksiğe doğru 14 dür.

$$2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2 + 14Ti^{3+} + 14\ H^+ \rightarrow$$
$$2,4\text{-}(NH_2)_2C_6H_3NH_2 + 14Ti^{4+} + NH_3 + 4H_2O$$

** Sodyum asetat tamponu kullanılarak oda sıcaklığında yapılan titrasyonlarda oldukça duyarlı sonuçlar elde edilebilir. Bu yöntem m- ve p-nitroanilinler, nitrobenzen, p-nitrofenol, 1-nitronaftalin, 2,4-dinitrotoluen ve pikrik asit gibi maddelere uygulanabilir. Yaklaşık 0,010 g nitro grubu içeren örnek çözeltisi üzerine 20 ml % 20 lik sodyum asetat çözeltisi ve standart 0,1 N titan(III) çözeltisinin % 3 fazlasında eşdeğer oluşturacak miktarda ölçülmüş aşırısı katılır. Çözelti karbon dioksit geçirilerek 15 dakika karıştırılır ve titan(III) aşırısı 10 ml % 10 luk amonyum rodanür katılıp (son noktası yakınında) standart 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir.

sonuç elde kalması olasılığına kadar titre edilir. Tanık deneme için 50,0 ml titan(III) sülfat çözeltisi alınır ve aynı çözücü kullanılarak standart 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir.

$$NO_2 + 6Ti^{3+} + 6Ti^{4+}$$

1 ml 0,1 N Ti^{3+} = 1 ml 0,1 N Fe^{3+} = 0,7305 mg NO_2

Örneğin saflığı, V_1 = tanık titrasyon için harcanan demir amonyum şapı hacmi (ml) ; V_2 = örneğin titrasyonu için harcanan demir amonyum şapı hacmi (ml) ; N_2 = demir amonyum şapı çözeltisinin normalitesi ; M = örneğin molekül ağırlığı ; W = alınan örnek miktarı (g) ve n = nitro gruplarının sayısı olmak üzere,

$$\%\ Saflık = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_2 \cdot M \cdot 100}{W \cdot n \cdot 1000} \qquad (13.6)$$

formülü yardımıyla hesaplanır. 2,4-dinitrofenilhidrazın için n = 14 dür.

Nitrozo gruplarının tayini

Nitrozo bileşikleri titan(III) tuzları ile aşağıdaki biçimde indirgenir:

$$R - NO + 4Ti^{3+} + 4H^+ \rightarrow R - NH_2 + 4Ti^{4+} + H_2O \qquad (13.7)$$

Örneğin p-nitrozodimetilanilin ile iyi sonuçlar elde edilir. Titan(III) klorür veya sülfat kullanılabilir. İndirgenme 40 - 50 °C de kantitatif olarak yürür ve titrasyon son noktası çözeltinin sarı renginin kaybolması ile kolaylıkla saptanabilir.

$$p\text{-}NO.C_6H_4N(CH_3)_2 + 4Ti^{3+} + 4H^+ \rightarrow p\text{-}NH_2.C_6H_4N(CH_3)_2 + 4Ti^{4+} + H_2O \qquad (13.8)$$

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 0,50 g dolayında p-nitrozodimetilanilin reaktivi klorür asidinde çözülüp bir ölçü balonunda 100 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25,0 ml çözeltisi titrasyon balonuna konulur, balondan N-dakika süreyle karbon dioksit geçirilir, 40 - 50 °C ye ısıtılır ve ısıtılır ve çözeltinin sarı rengi kaybolmaya kadar standart 0,1 N titan(III) klorür veya sülfat çözeltisi ile titre edilir. Bulunan sonuçlar yardımıyla örneğin saflığı hesaplanır.

$$-NO = 4Ti^{3+}$$

1 ml 0,1 N Ti(III) = 0,7305 mg NO

Azo gruplarının tayini

Azo bileşikleri titan(III) tuzları tarafından kantitatif olarak aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir:

$$R - N = N - R' + 4Ti^{3+} + 4H^+ \rightarrow R - NH_2 + R' - NH_2 + 4Ti^{4+} \qquad (13.9)$$

İndirgenme sırasında ara ürün olarak bir hidrazo bileşiği oluşur ve bazı azo bileşikleri durumunda asitli ortamda kuvvetli veya tam olarak benzidin (ve/veya semidin veya difenilen) çevrilmesi ortaya çıkar. Benzidin çevrilmesinin (veya ilişkili çevrilmelerin) kantitatif olmaması durumunda reaksiyon denklemi aşağıdaki biçimde yazılabilir:

$$R - N = N - R' + 2Ti^{3+} + 2H^+ \rightarrow R - NH - NH - R' + 2\,Ti^{4+} \qquad (13.10)$$

Boyar maddelerde azo bağı ile oldukça sık karşılaşılır. Çözünür azo boyar maddeleri (örneğin metil oranj ve oranj II) suda çözülür, titan(III) çözeltisinin aşırısı katılır, karbon dioksit akımında 3 - 5 dakika kaynatılır ve titan(III) tuzunun reaksiyona

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

girmeden kalan aşırısı amonyum rodanür indikatörlüğünde standart 0,1 N demir amonyum şapı çözeltisi ile titre edilir. Suda çözünen şiddetli renkli boyar maddeler (örneğin, α -naftilamin ile β -naftol-6,8-disülfon asidi'nden oluşan kiraal viyole 6R : $C_{20}H_{12}O_7N_2\ S_2Na_2.7H_2O$) titan(III) çözeltisi ile doğrudan titre edilebilir ve boyar maddenin rengi indikatör görevini görür. Suda çözünmeyen basit yapılı boyar maddeler (örneğin, fenilazo- β -naftol) önce soğukta dumanlı sülfat asidi ile sülfolanır ve ardından sulu çözelti renk kayboluncaya kadar titan(III) tuzu çözeltisi ile doğrudan titre edilir. Daha karmaşık yapılı azo boyar maddeleri durumunda boyar maddenin seyreltik alkol, alkol veya asetik asit içindeki kaynar çözeltisine titan(III) çözeltisinin aşırısı katılır ve yavaş bir karbon dioksit akımı geçirilerek titan(III) tuzunun aşırısı standart demir amonyum şapı çözeltisi ile boyar maddenin kendisinin veya amonyum rodanürün indikatörlüğünde titre edilir.

İşlemin yapılışı: Azo gruplarının tayisinde alışkanlık kazanmak için metil oranjisi saflığının tayini yeğlendir. 100 °C de sabit ağırlığa kadar susuzlaştırılmış kristal oksalik asit ($2H_2O$) giderilmiş metil oranjiden titrasyon kabı içinde 0,23 g dolayında özenle duyarlı olarak tartılır, 25 ml su ile 25 ml buzlu sirke katılır, çözünmeye kadar çalkalanır, 25 ml % 20 lik sülfat asidi katılır, 5 dakika süreyle karbon dioksit geçirilerek hava çıkartılır ve 30,0 ml 0,1 N titan(III) sülfat çözeltisi katılarak 5 dakika kaynatılır. Gaz geçirilmesi sürdürülerek soğutulur ve 10 ml % 10 luk amonyum rodanür çözeltisi katılarak standart 0,1 N demir amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir. Tanık titrasyon için 30,0 ml titan(III) sülfat çözeltisi ayrı bir kapta titre edilir ve bulunan sonuçlar yardımıyla metil oranj örneğinin saflığı hesaplanır.

$$-N = N = 4Ti^{3+}$$

1 ml 0,1 N Ti^{3+} = 0,7003 mg N_2 (azo) = 8,185 mg susuz metil oranj

$$\% \text{ Saflık} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_1 \cdot M \cdot 1000}{W \cdot 4 \cdot 1000} \qquad (13.11)$$

Burada, V_1 = tanık titrasyonda kullanılan demir(III) çözeltisi hacmı (ml) ; V_2 = örnek için kullanılan demir(III) çözeltisi hacmı (ml) ; N_1 = demir amonyum şapı çözeltisinin normalitesi ; M = örneğin molekül ağırlığı ve W = örnek miktarı (g) dır.

13.7. STANDART KROM(II) ÇÖZELTİLERİ

Krom(II) redoks titrasyonlarında kullanılan en kuvvetli standart indirgendir:

$$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+} \quad ; \quad E^\circ = -0,41\ V \qquad (13.12)$$

Standart çözeltiler havasız ortamda saklanmalı ve titrasyonlar inert atmosfer altında yapılmalıdır. İnert gaz olarak genellikle oksijen içermeyen hidrojen kullanılır. Ayrıca, titre edilen çözeltilerde çözünmüş oksijen bulunmamalıdır.

$$4Cr^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O \qquad (13.13)$$

Öte yandan, krom(II) seyreltik asitlerden hidrojen çıkartabilecek kadar kuvvetli bir indirgendir.

$$2Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + H_2 \qquad (13.14)$$

fakat bu reaksiyonun hızı düşüktür. Reaksiyon ortamda safsızlık olarak bulunabilen çeşitli maddelerin katalizlemesi sonucu hızlanır. Özellikle platin ve öteki ince dağılmış metaller bu konuda önde gelen katalizörlerdir. Krom(II) çözeltileri, ortamda

bulunabilen krom(III) ün hidrolizlenerek çökmesini önlemek için asit ağırlığı (HCl veya H_2SO_4) içermelidirler. Katalitik etki yapan safsızlıkları içermeyen asitli krom(II) çözeltileri günlerce kararlıdır. Bunun sonucu olarak, krom(II) çözeltileri hazırlanırken ağır metal içermeyen çok saf maddelerin kullanılması büyük önem taşır.

Krom(II) çözeltilerinin hazırlanması için en iyi yol krom(III) çözeltisinin amalgamlanmış çinko ile indirgenmesidir. $CrCl_3$ veya $CrSO_4$ çözeltileri bir birincil standart olan $K_2Cr_2O_7$ den yola çıkılarak hazırlanabilir. Bu durumda, önce asitli çözeltide H_2O_2 ile $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi krom(III)'e indirgenir ve H_2O_2 aşırısı kaynatılarak uzaklaştırılır. Daha sonra, krom(III) çözeltisi amalgamlanmış çinko ile krom(II)'ye indirgenir. Hazırlanan krom(II) çözeltileri birincil standart olarak demir tel, metalik bakır veya $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak ayarlanabilir.

Standart krom(II) çözeltileri ile yapılan titrasyonlarda son noktası potansiyometrik olarak saptanır. Titre edilen çözeltinin bir standart elektroda karşı E gerilimünün ölçülmesi için bir platin elektrod yeterlidir. Reaksiyonun platin yüzeyinde katalizlenmesi nedeniyle titrasyon sırasında titre edilen çözeltinin gerilimi hidrojen çıkışını sağlayacak kadar düşmez.

Standart krom(II) çözeltileri standart titan(III) çözeltileri ile yapılan titrasyonlar için kullanılabilir. Krom(II) daha kuvvetli bir indirgendir ve bunun sonucu olarak reaksiyonları genellikle titan(III) den daha hızlı ve tamdır. Standart krom(II) çözeltileri bu üstünlükleri nedeniyle çoğu durumda titan(III) çözeltilerine tercih edilirler. Standart krom(II) çözeltileri ile yapılan çeşitli tayinler (Çizelge - 31) de özetlenmiştir.

Standart 0,1 N krom(II) sülfat çözeltisinin hazırlanması

14,711 g analitikçe saf kuru potasyum dikromat litrelik bir erlende 250 ml suda çözülür ve 13,9 ml derişik sülfat asidi katılarak asitlendirilir. Erlenin ağzına uzun boyunlu bir huni yerleştirilir ve % 30 luk (100 - hacim) 40 ml saf hidrojen peroksit çözeltisi yavaşça ve bölüm bölüm katılır. Dikromat krom(III) iyonuna indirgendikten sonra çözelti oksijen çıkışı bitinceye kadar kaynatılır (yaklaşık 15 - 20 dakika), oda sıcaklığına kadar soğutulur, litrelik bir ölçü balonuna aktarılır ve litreye tamamlanır. Daha öncedeın 100 g amalgamlanmış saf çinko yığını veya 400 g amalgamlanmış analitikçe saf çinko tanesi konulmuş saklama kabı iki kez 50 şer ml krom(III) çözeltisi ile yıkanır ve ardından 300 ml krom(III) çözeltisi konularak ağzı kapatılır. Kap bir Kipp jeneratörüne bağlanır ve jeneratörden gelen hidrojen gazı önce içinde asitli krom(II) sülfat çözeltisi ile biraz amalgamlanmış çinko içeren bir yıkama şişesinden geçirilir. Çözelti ve kabın hidrojen ile temizlenmesi gerekli değildir ve ortamdaki oksijen çok hızlı bir biçimde çözelti tarafından indirgenir. Çözeltiyi havadan korumak ve harcanan standart çözeltinin yerini doldurmak için az miktarda hidrojene gerek vardır. Çözeltinin amalgamlanmış çinkoyu örtmesi durumunda indirgenme yaklaşık 30 dakikada tamamlanır. Arada sırada kabın çalkalanması çözelti ile çinkonun temasını artırarak indirgenmeyi hızlandırır. İndirgenmenin

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 31

Standart krom(II) çözeltisi ile yapılan titrasyonlar

(Bassett ve Mellor'dan, s. 357)

Madde	Açıklamalar
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	HCl veya H_2SO_4 çözeltisinde.
$TiO^{2+} \rightarrow Ti^{3+}$	Sıcak HCl çözeltisinde.
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$	HCl çözeltisinde. Eşleşen sıcaklıktan sonra Cr(II) tuzu ile $CuCl_4^{2-}$ yavaşça sarımtık bakır tuzu oluşturur.
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	Klorürsüz çözeltilerde.
$Mo(VI) \rightarrow Mo(V) \rightarrow Mo(III)$	Sıcak HCl çözeltisinde. Çift son noktası.
$V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(III)$	% 10 H_2SO_4 de. Çift son noktası.
$H_3AsO_4 \rightarrow H_3AsO_3$	
$Bi^{3+} \rightarrow Bi$	HCl veya H_2SO_4 çözeltisinde.
$Ag^{+} \rightarrow Ag$	Seyrekte, klorürsüz çözeltide.
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$	Reaksiyon hızı düşük. Dikromata $FeSO_4$ aşırısı katılır, oluşan Fe(III) miktarı Cr(II) ile titre edilir.
Kuvvetli yükseltgenler	Cr(IV), MnO_4^-, ClO_3^- vb.
$Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$	Sıcak HCl çözeltisinde.
$Au(III) \rightarrow Au$	
$O_2 \rightarrow H_2O$	Gaz karışımlarındaki oksijenin ölçümünde aşırı $CrCl_2$ çözeltisi çok etkindir.
$Hg^{2+} \rightarrow Hg(I)$	
Organik bileşikler	(Çizelge - 30, deki gibi, fakat Cr(II) tuz etkisi Ti(III) den daha hızlı ve düşüktür.

tamamlanmış olduğu çözeltinin herhangi bir yeşil tonu göstermeyen homojen soluk gök mavisi rengi almasından anlaşılır. (Şekil - 56).



Şekil 56: Krom(II) çözeltisinin hazırlanması, saklanması ve kullanılması için basit bir düzenek.
(Vogel, s.337).

0,1 N klorür asidi çözeltisindeki standart 0,1 N krom(II) klorür çözeltisi de benzer yoldan ve sülfat asidi yerine klorür asidi kullanılarak hazırlanır.

Standart 0,1 N krom(II) sülfat çözeltisi ile yapılan titrasyonlar

Standart krom(II) çözeltileri ile yapılan titrasyonlar reaksiyon ürünü olan krom(III) iyonunun koyu yeşil rengi nedeniyle potansiyometrik olarak yapılırlar. Son noktasındaki gerilim değişiminin büyük olması nedeniyle basit bir potansiyometre yeterlidir. Titrasyon kabı olarak dört boyunlu 200 ml lik bir balon kullanılır. Ortadaki deliğe bir lastik tıpa ile uzunca bir boru takılır ve bu borudan azot gazı gönderilerek gerek titre edilecek çözeltinin içinde ve gerekse balonda bulunan oksijen ve hava titrasyondan önce çıkarılır. Titrasyon kabı olarak kullanılan balonun öteki ağızlarına sırasıyla bir platin tel elektrot (bir cam boru içinde spiral yapılmış), bir tuz köprüsü ve büret yerleştirilir. Büretin ucu büyük bir deliği olan bir lastik tıpaya yerleştirilir ve arada kalan boşluktan gaz dışarı çıkar. Tuz köprüsü olarak potasyum sülfat veya N sülfat asidi ile doyurulmuş % 3 lük agar geli kullanılır. Tuz köprüsünün öteki ucu içinde doymuş potasyum klorür çözeltisi bulunan ve doymuş kalomel elektrodun yan kolunun daldırılmış olduğu bichere yerleştirilir. Titrasyondan önce en

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

az 15 dakika süreyle titrasyon kabındaki çözeltiden azot (oksijensiz) geçirilerek oksijen çıkartılır.

Krom(II) sülfat çözeltisinin normalitesi büyük miktarda klorür iyonu içeren saf bakır(II) sülfat pentahidratın çözeltisi titre edilerek bulunabilir. Aşırı miktarda klorür içeren ortamda tekraklorokuprat(II) kompleksi önce diklorokuprat(I) veya triklorokuprat(I) kompleksine ($[CuCl_2]^-$ veya $[CuCl_3]^{2-}$) ve ardından da metalik bakıra indirgenir.

$$[CuCl_4]^{2-} + e \rightleftharpoons [CuCl_2]^- + 2Cl^- \qquad (13.15)$$

$$[CuCl_2]^- + e \rightleftharpoons Cu + 2Cl^- \qquad (13.16)$$

Potansiyometrik titrasyon eğrisinde her iki indirgenme basamağı açık olarak görülür. (13.15) reaksiyonunun tamamlanmasından sonra gerilim çok büyük ve son noktası duyarlı olarak görülebilir.

İşlemin yapılışı: Analitikçe saf bakır(II) sülfat pentahidratın 0,1 M çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden alınan 50 ml örnek üzerine 30 ml derişik klorür asidi katılarak oksijensiz azot atmosferi altında ve oda sıcaklığında krom(II) sülfat çözeltisi ile titre edilir. (13.16) reaksiyonunun gösterdiği ikinci son noktasına yaklaşıldığında reaktifin katılması yavaşlatılır ve her katılan sonra gerilimin sabit kalması için bir süre beklenir. Potansiyometrik titrasyon eğrisinden son noktası okunur ve krom(II) sülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

Krom(II) sülfat çözeltisi saf potasyum dikromata karşı da ayarlanabilir. Bunun için potasyum dikromat üzerine 1 N sülfat asitli ortamda demir(II) aşırısı katılır ve oluşan demir(III) iyonları krom(II) çözeltisi ile titre edilir.

İşlemin yapılışı: 0,2220 g analitikçe saf ve kuru potasyum dikromat titrasyon kabında yaklaşık 100 ml 1 N sülfat asitli çözülür, oksijensiz azot geçirilmeye başlandıktan aşırı 2 g saf demir(II) amonyum sülfat katılır ve 20 – 30 dakika azot geçirildikten sonra krom(II) çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon eğrisi eğriler noktaya göre simetrikse ve son noktası $\Delta E/\Delta V$ değerinin maksimum olduğu yerden duyarlı bir biçimde saptanır.

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{2+}$$

13.8. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Titan(III) ile yapılan titrasyonlar

13.1. 50,00 ml demir(III) klorür çözeltisi karbon dioksit akımında ve amonyum rodanür indikatörlüğünde 36,65 ml 0,0878 N $TiCl_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Demir(III) klorür çözeltisinin molar konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: 0,0644 M)

13.2. 25,00 ml Ti^{4+} çözeltisi $[H^+] = 2$ M olan bir çözeltide metalik çinko ile Ti^{3+}'e indirgeniyor. Çinkonun reaksiyona girmeden kalan aşırısı alındıktan sonra ortama demir(III) aşırısı katılıyor ve oluşan demir(II) iyonları 38,50 ml 0,01500 M $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Titan(IV) çözeltisinin molar konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: 0,1155 M)

13.3. 0,1000 M $SnCl_4$ ile 0,1000 M $FeCl_3$ içeren 50,00 ml çözeltinin 0,1000 M $TiCl_3$ çözeltisi ile titrasyonu ile ilgili titrasyon eğrisini kabaca çiziniz ve eşdeğer nokta gerilimlerini bulunuz.

13.4. (Çizelge – 30)'daki maddelerin $TiCl_3$ çözeltisi ile titrasyonunu gösteren denklemleri yazarak denkleştiriniz.

13.5. Standart gerilimlerden yararlanarak $TiCl_3$ çözeltisinin $CuSO_4$'daki bakırı elementel duruma indirgeyebileceğini gösteriniz ve klorür asitli çözeltilerde neden dolayı elementel bakır yerine Cu(I) oluştuğunu açıklayınız.

Krom(II) ile yapılan titrasyonlar

13.6. 0,0200 M $TiOCl_2$, 0,0200 M $CrCl_2$ ve 0,0500 M HCl içeren bir çözeltinin denge bileşimini hesaplayınız.

(Cevap: 0,0200 M $CrCl_2$; 0,0200 M $TiCl_3$; $9,7.10^{-3}$ M $CrCl_3$; $9,7.10^{-3}$ M $TiOCl_2$; 0,0100 M HCl)

13.7. 50,0 ml 0,100 M $FeCl_3$ çözeltisi 0,100 M Cr^{2+} çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıda belirtilen hacimlerde Cr^{2+} çözeltisi katılması durumunda gerilimleri hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz: (a) 1,0 ml; (b) 5,0 ml; (c) 25,0 ml; (d) 45,0 ml; (e) 50,0 ml; (f) 55,0 ml; (g) 75,0 ml.

13.8. Bir gaz karışımındaki oksijenin tayini için 3,00 litre gaz 50,00 ml 0,1000 N $CrSO_4$ çözeltisinden geçiriliyor. Absorpsiyonun tamamlanmasından sonra Cr(II) aşırısı 8,56 ml 0,0850 N $KMnO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Gazın oksijen içeriğini mg/l cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: 11,44 mg/l O_2)

13.9. Yalnız $(NH_4)_2MoO_4$ ile MoO_2Cl içeren 25,00 ml çözelti 0,1000 N $CrCl_2$ çözeltisi ile titre ediliyor. Birinci son noktasına kadar 9,26 ml ve birinci son noktasından ikinci son noktasına kadar da 47,31 ml çözelti harcandığına göre örneğin bileşimini bulunuz.

(Cevap: 0,03704 M $(NH_4)_2MoO_4$; 0,05738 M MoO_2Cl)

13.10. 25,00 ml sulu $(NH_4)_2MoO_4$ çözeltisi asitlendirilip standart 0,1000 N $CrSO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. (a) Birinci son noktasına kadar 18,51 ml $CrSO_4$ çözeltisi harcandığına göre çözeltideki $(NH_4)_2MoO_4$'ün molar konsantrasyonunu bulunuz. (b) Birinci son noktasından ikinci son noktasına ulaşmak için ne kadar $CrSO_4$ çözeltisi gereklidir? (c) Titrasyon basamaklarına karşılık olan reaksiyon denklemlerini yazarak denkleştiriniz. Çözeltide Mo(VI), Mo(V) ve Mo(III) türlerinin sırasıyla MoO_4^{2-}, MoO_2^+ ve Mo^{3+} biçiminde bulunduğunu göz önüne alınız.

(Cevap: a) 0,07404 M; (b) 37,02 ml)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13.11. Aşağıdaki demir tayinleri için standart $CrCl_2$ çözeltisi ile standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin üstünlüklerini ve kötü yanlarını karşılaştırınız: (a) 0,1 M $FeCl_3$ içeren saf sulu çözelti; (b) demir filizleri.

13.12. (Çizelge - 31) de belirtilen tayinler ile ilgili reaksiyon denklemlerini yazarak denkleştiriniz.

13.13. (a) $CrSO_4$ çözeltisinin birincil standart $K_2Cr_2O_7$ den hazırlanışı; (b) $CrCl_2$ tarafından HCl'in indirgenmesi ve (c) dikromatın Cr(II) ile titrasyonu ile ilgili reaksiyon denklemlerini yazarak denkleştiriniz.

13.14. Aşağıdaki bileşiklerin indirgenmesiyle ilgili yarım reaksiyonları yazarak denkleştiriniz ve (Çizelge - 31) de belirtilen biçimde Cr(II) ile titre edilmeleri durumunda her bir bileşiğin etkime değerini bulunuz: (a) p-nitrofenol ($NO_2C_6H_4OH$), p-aminofenol'e ($NH_2C_6H_4OH$) indirgeniyor; (b) nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$), anilin'e ($C_6H_5NH_2$) indirgeniyor; (c) azobenzen ($C_6H_5N = NC_6H_5$), anilin'e ($C_6H_5NH_2$) indirgeniyor.

BÖLÜM – 14

İYODOMETRİ

İYOT VE SODYUM TİYOSÜLFAT İLE YAPILAN TİTRASYONLAR

14.1. İYODOMETRİK YÖNTEMLERİN SINIFLANDIRILMASI

İyodun çeşitli yükseltgenme basamaklarını kapsayan reaksiyonlar üzerine temellenen çok sayıda titrasyon yöntemi vardır. Genellikle standart iyot çözeltisiyle yapılan titrasyonları kapsayan volumetrik yöntemlere *iyodimetri* veya doğrudan titrasyon yöntemleri ve kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan iyodun titrasyonuna dayanan yöntemlere de *iyodometri* veya dolaylı titrasyon yöntemleri adı verilir. Çoğu kez her iki yöntem için de *iyodometri* deyimi kullanılır. Burada iyot-iyodür yarım reaksiyonu üzerine temellenen iyodometrik yöntemler incelenecektir. Daha yüksek yükseltgenme basamaklarında bulunan iyot üzerine temellenen titrasyon yöntemleri (potasyum iyodat ile titrasyon) (Bölüm - 15) de incelenecektir.

İyot-iyodür yarım reaksiyonu öteki standart yükseltgen ve indirgenlerle karşılaştırıldığında gerilim olarak orta bir durumda bulunur. ($E^\circ = 0,54$ V). Bu orta gerilim hem yükseltgenme ve hemde indirgenme araçlarının tayinine olanak sağlar.

Standart iyot çözeltisi oldukça kuvvetli indirgenlerin doğrudan titrasyonunda kullanılabilir:

$$\left(\begin{matrix}\text{Tayin edilen}\\ \text{indirgen}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{Standart}\\ \text{iyot çözeltisi}\end{matrix}\right) \rightleftharpoons \left(\begin{matrix}\text{İndirgenin yükselt-}\\ \text{genmiş biçimi}\end{matrix}\right) + I^- \qquad (14.1)$$

Öte yandan, standart sodyum tiyosülfat ile birlikte potasyum iyodür oldukça kuvvetli yükseltgenlerin dolaylı tayininde kullanılabilir:

$$\left(\begin{matrix}\text{Tayin edilen}\\ \text{yükseltgen}\end{matrix}\right) + \left(\begin{matrix}\text{Ölçülmemiş}\\ \text{KI artısı}\end{matrix}\right) \rightleftharpoons \left(\begin{matrix}\text{Yükseltgenin indir-}\\ \text{genmiş biçimi}\end{matrix}\right) + I_2 \qquad (14.2)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (14.3)$$

(standart çözelti)

Dolaylı yöntem yalnız bir tane standart çözeltiye gerek göstetir ve ayrıca KI ile tam olarak reaksiyon vermeyen maddeler, titrasyon sırasında ortamdaki iyodun alınması sonucunda (14.2) denge sisinin sağa kayması sağlanarak kantitatif olarak tayin edilebilir.

Nişastanın yetkin bir indikatör olması ve keskin bir renk dönümü göstermesi, bunun yanında iyodun kloroformdaki renginin de aynı özellikte olması ve ayrıca sodyum tiyosülfat çözeltilerinin bütün öteki standart indirgeme çözeltilerine oranla daha kararlı olması iyodometrik yöntemlerin değerini ve kullanım alanını arttırır.

14.2. İYODOMETRİK YÖNTEMLERDE EŞDEĞER NOKTANIN BELİRLENMESİ

Nişasta çözeltisi

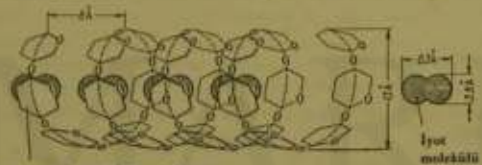
Nişasta iyot eserleriyle bile şiddetli mavi bir bileşik oluşturur. Oluşan mavi renkli komplekse su ve iyodür de girer ve bu iyot ile iyodürü adsorplamış gerçek bir hidrate kolloidal taneciktir. Mavi renk çok iyi bir biçimde tersinirdir ve çözeltideki iyot eserlerini belirlemek için duyarlı bir indikatör olarak kullanılabilir.

$$\text{NİŞASTA} + I^- + I_2 \rightleftharpoons (\text{NİŞASTA}, I^-, I_2) \qquad (14.4)$$

(Renksiz) (Mavi)

Nişasta çözeltisi yardımıyla 10^{-7} M'a kadar olan iyot konsantrasyonları belirlenebilir. Fakat iyodür konsantrasyonu 10^{-4} M veya daha büyük olmalıdır. Eğer iyodür konsantrasyonu bu değerden daha küçük ise nişasta çözeltisinin duyarlığı azalır.*

Mavi rengin alkaliler tarafından bozulması nedeniyle indikatör olarak nişasta kullanılan titrasyonlar pH = 8'in altında yapılmalıdır. Genel olarak, kolloidleri



Gökozun piran halkası kalıntısı

Şekil 57 : Nişastanın bir bileşeni olan amiloz'un iyot ile oluşturduğu kompleksin yapısı. Amiloz zinciri iyot molekülleri çevresinde onları saran bir sarmal biçimindedir ve iyot molekülleri spiralin ekseni boyunca yerleşmişlerdir. Bu durumda, bir iyot molekülü başına altı tane glükoz molekülü kalıntısı vardır. Mavi renkli bu kompleksin oluşumu tersinirdir. İstildiğinde renk kaybolur ve soğutulunca yeniden ortaya çıkar. Bu nedenle nişasta indikatörü sıcakta yapılan titrasyonlarda kullanılamaz (Allmand, s.180).

* Swift, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1950.

koagüle eden maddeler veya iyodun adsorpsiyonuna engelleyen maddeler duyarlılığı azaltır. İndikatör olarak nişasta kullanılan titrasyonlar sıcakta yapılmamalıdır ve ayrıca alkol ve kuvvetli elektrolitlerin derişik çözeltilerinden olarak oranında kaçınılmalıdır.

Çoğu kez iyot çözeltileri mavi renk kaybolunçaya kadar standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Bu tür titrasyonlarda nişasta indikatörü dönüm noktasından az öncesiye kadar katılmamalıdır. (İyodür konsantrasyonu düşük olduğu zaman). Eğer nişasta indikatörü titrasyon sırasında çok önceden katılırsa istenilmeyen reaksiyonlar ortaya çıkar. Asidi çözeltilerde nişasta iyot ile tersinir olmayan ve kırmızımsı bir renk veren ürünlere hidrolizlenir. Bunlar gerçek dönüm noktasını maskeler. Ayrıca iyot bu hidrolizi hızlandırır. Uygulamada, nişasta indikatörü titrasyon sırasında iyot aşırısının kaybolması sonucu ortaya çıkan açık sarı rengin görülmesi anında ortama katılır ve titrasyon hızla tamamlanır. Yetkin bir indikatör olan nişasta bütün iyodometrik titrasyonlarda yaygın olarak kullanılır.

Gerçekte adi nişasta içindeki bileşenlerden biri olan α-amiloz iyot ile mavi renk verir. Suda kolaylıkla çözünmesi nedeniyle bu bileşen çözünür nişasta olarak adlandırılır. α-amiloz adi nişastadan aşağıdaki yolla çıkarılır. Adi nişasta az su ile pasta haline getirilir, ezilir, seyreltilir ve granüllerin parçalanması için su ile kaynatılıp dibe çöken çözünmeyen kısım (β-amiloz) üzerindeki çözelti (α-amiloz) aktarma yoluyla ayrılır. β-amiloz iyot ile kırmızımsı bir renk verir fakat bu α-amiloz için olana oranla daha az tersinirdir. Bazı nişastaların yüksek oranda β-amiloz içermesi (örneğin mısır nişastası) nedeniyle bütün nişastalar indikatör hazırlamak için uygun değildir. Patates, pirinç ve ararot nişastası çözünür nişasta hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır.

Koruyucu maddeler içermeyen nişasta çözeltileri bir kaç gün içinde mayalanır ve bakterilerin etkisi sonucu hidrolizlenme durumundakine benzer ürünler oluşur. Mayalara karşı korunma için HgI_2, borik asit veya formik asit gibi koruyucu maddeler katılmalıdır. Bunun yanında nişasta çözeltileri birkaç günde bir taze olarak hazırlanmalıdır. Nişastanın formamid çözeltilerinde çok kararlı olduğu bildirilmektedir.*

Nişasta çözeltilerinin hazırlanması: 1,0 g çözünür nişasta az su ile pasta haline getirilir, kaynamakta olan 100 ml suya sürekli karıştırılarak aktarılır ve 1 dakika süreyle kaynatmaya sürdürülür. Soğudan çözeltiye 2 - 3 g KI ve 5 mg HgI_2 katılarak kapaklı bir şişede saklanır. Titrasyon sırasında, hazırlanan bu % 1 lik çözeltiden 2 ml kullanmak yeterlidir.

Organik çözücüler

İyot, kloroform ($CHCl_3$) ve karbon tetraklorür (CCl_4) de çok şiddetli kırmızımsı mor renkli çözeltiler verir ve bu çözücüler su ile karışmazlar. Bu organik çözücülerde ortaya çıkan rengin görünürlülük sınırı iyot-nişasta bileşiğine oranla daha iyidir. 50 ml 4.10^{-5} N iyot çözeltisinin 10 ml kloroform veya karbon tetraklorür ile çalkalanması durumunda alttaki organik çözücü fazı menekşe rengi boyanır. Başka

* Huller, A.C., *Analytical Chemistry*, **27**, 696 (1955).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bir deyimle 200 ml 1 M HCl ve 10 ml CCl_4 içeren bir sistemde 0,01 ml 0,1 N iyottan daha azı bile farkedilebilir. Böylece, büyük hacımdaki sulu çözeltilerde bulunan çok düşük konsantrasyonlardaki iyot bağıl olarak küçük hacımda CCl_4 katıp çalkalamakla sulu çözeltiden CCl_4 fazına ekstrakte edilecek belirtilebilir. Dönüm noktasının saptanmasında bu yöntemin uygulanması durumunda titrasyon cam kapaklı bir erlende yapılır. Erlene bir kaç ml CCl_4 katılır ve kapağı kapatılarak çalkalanır. Daha sonra ters çevrilerek sudan daha yoğun olan organik çözücünün erlenin dar boynuna toplanması sağlanır. Bu durumda rengin incelenmesi daha kolaylaşır. Titrasyon çözeltisinin her katılışının ardından erlen iyice çalkalanıp çözeltinin iki katmana ayrılması için bir süre beklenerek aynı işlem tekrarlanır. Organik çözücü ile ekstraksiyon yöntemi nişasta indikatörü kadar duyarlı olmakla birlikte standart titrasyon çözeltisinin her bir katılışının ardından kapağı kapatma, çalkalama, dibe oturmasını bekleme ve inceleme nedeniyle fazla zamana gerek gösterir ve zahmetlidir. Bununla birlikte, aşırı oranda seyreltik ortamlarda yapılan titrasyonlarda, iyot ile titrasyon çözeltisinin arasındaki reaksiyonun yavaş olduğu durumlarda ve çok kuvvetli asitli ortamlarda yapılan titrasyonlarda organik çözücü yöntemi titrasyonun son noktasının saptanmasında üstünlük gösterir. Özellikle nişastanın kullanılamadığı kuvvetli asitli çözeltilerde yapılan titrasyonlarda bu yöntemin kullanılması zorunludur. Organik çözücü kullanılarak yapılan titrasyonlar iyodun mor renginin ortaya çıkması veya kaybolmasına göre yapılabilir.

Potansiyometrik yöntemler

İyodometrik titrasyonlar çok seyrek olarak potansiyometrik yöntemle yapılır. Çünkü, 1) görünür dönüm noktası çok doyurucudur ve daha az zamana gerek gösterir; 2) havanın yükseltgenmesinden ileri gelen hataların giderilmesi daha güçtür. Bununla birlikte, potansiyometrik titrasyonlar uygun koruma önlemleri alınarak iyot-iyodür yarım reaksiyonu için terminal olan bir parlak platin elektrot yardımıyla çok duyarlı olarak yapılabilir.

14.3. STANDART İYOT ÇÖZELTİLERİ

Hazırlanması

Analitik derecede saf iyot daha fazla saflaştırmaya gerek olmaksızın birincil standart olarak kullanılmaya uygundur. İyodun uçuculuğu ve uçuculuğu nedeniyle çözeltilerin bir birincil standart olarak iyot ile hazırlanması her zaman tavsiye edilmez, bunun yerine çözeltilerin yaklaşık olarak hazırlanması ve ardından As_2O_3 veya $Na_2S_2O_3$ ile ayarlanması daha uygundur.

İyodun sudaki çözünürlüğü 25°C de 0,00134 M dır ve bu 0,1 N standart çözeltilerin hazırlanmasına yeterli olacak kadar büyük değildir. Bununla birlikte, KI varlığında iyodun çözünürlüğü artar:

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \text{(Triyodür)} \quad ; \quad K = 7{,}1 \cdot 10^2 \qquad (14.5)$$

Böylece 0,1 M KI çözeltisi içinde I_3^- biçiminde çözünen iyot konsantrasyonu 0,05 M'a kadar yükselir ve bu çözelti yükseltgen olarak 0,1 N dir. Şunu belirtmek gerekirki,

orta konsantrasyonlarda iyodür içeren çözeltilerde iyot başlıca I_3^- biçiminde (I_2 olarak değil) bulunur. Fakat kimyasal denklemlerin yazılmasında ve stokiyometrik ilişkilerin gösterilmesinde I_2 olarak yazılır. Yukarıda da belirtildiği gibi bunun başlıca I_3^- biçiminde bulunduğu unutulmamalıdır. Denge durumlarının incelenmesinde iyodun ortamda başlıca I_2 veya I_3^- biçiminde bulunması önem kazanır.

Ayarlanması

İyot çözeltilerinin ayarlanması arsenik(III) oksit, ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi veya baryum tiyosülfat monohidrata ($BaS_2O_3 \cdot H_2O$) karşı yapılabilir. Ayarlama işlemi çoğu kez sodyum tiyosülfat çözeltilerine karşı yapılır. Yaygın olarak kullanılan tek birincil standart madde As_2O_3 dür.

Uygun koşullarda iyot ile arsenik(III) arasındaki reaksiyon,

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \quad ; \quad E^\circ = 0{,}559\ V \qquad (14.6)$$

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad ; \quad E^\circ = 0{,}536\ V \qquad (14.7)$$

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^- \qquad (14.8)$$

dir. Bu reaksiyonun denklemi redoks reaksiyonunun tanımlığı üzerine pH'ın etkisini açıkça gösterir. Standart gerilimlerin büyüklüklerine göre iyot-H_3AsO_3 reaksiyonu tamamlanmaz. Bununla birlikte, koşulların uygun bir biçimde seçilmesiyle bu reaksiyon her iki yöne doğru da kantitatif olarak yürütülebilir.

Standart iyot çözeltisiyle H_3AsO_3'ün doğrudan titrasyonunun kantitatif olarak yürümesi için titrasyonun düşük asitlikte yapılması gereklidir. Tamamlanmış reaksiyonda pH = 4 dolayına kadar düşmeli ve ayrıca reaksiyon karışımı tamponlanmalıdır. Karşıt durumda reaksiyonda oluşan H^+ iyonları reaksiyonun tamamlanmasını önleyecek düzeye erişir. Gerçekte pH, 4 ile 9 arasında olmalıdır ve en uygun değer pH = 7 dir. pH = 9'un üzerinde iyodun disproporsiyonlaşması önem kazanmaya başlar ve pH = 7'nin altında da reaksiyon hızı yavaşlar.

$I_2 - H_3AsO_3$ reaksiyonunu kantitatif olarak yürütmenin başka yolu da titrasyonun $HgCl_2$ varlığında yapılmasıdır. Bu durumda $HgCl_2$ iyodürü çok kararlı bir kompleks biçiminde bağlar ve iyodun yükseltgenme kuvvetinin büyük ölçüde artmasını sağlar. $HgCl_2$ nişasta indikatörü ile girişim yapar ve bu nedenle dönüm noktasının saptanmasında ekstraksiyon yöntemi kullanılmalıdır.

Karşıt reaksiyon kuvvetli asitli ortamda arsenatın dolaylı tayin yöntemının temelini oluşturur. Arsenik önce kantitatif olarak H_3AsO_4'e yükseltgenir ve aşırı KI katılır. Bu işlemin ardından açığa çıkan iyot standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilir. Ayrıca, iyodun titrasyon yoluyla ortamdan alınması reaksiyonun sola doğru yürümesine yardımı eder.

ÖRNEK: Yukarıda anlatılan yönteme göre 0,5000 g lık bir As_2O_3 örneğinin titrasyonu için 37,26 ml iyot çözeltisi gerekli olduğuna göre bu çözeltinin normalitesi nedir?

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: $1As_2O_3 = 2H_3AsO_3 = 4$ eg olduğuna göre As_2O_3'ün eşdeğer ağırlığı 197,84/4 = 49,46 dır. Buna göre,

$$\frac{0,5000}{49,46} \Bigg| \frac{1000}{37,26} = 0,2714\ N$$

1 litredeki eg iyot

eg As_2O_3 = 37,26 ml deki eg iyot

bulunur.

ÖRNEK: (İyot-arsenit reaksiyonunun tamlığı). İyot-arsenit reaksiyonunun denge sabitini ve 0,0500 M H_3AsO_3 çözeltisinin 0,0500 M I_2 çözeltisi ile titrasyonunda reaksiyonun en az % 99,99 oranında tamamlanması koşuluyla eşdeğer noktada olması gereken pH'ı hesaplayınız. Bütün aktilik etkileri ihmal edilecek ve iyot çözeltisinin KI içermediği varsaydacaktır.

Çözüm: Reaksiyon sırasında iyodun kantitatif olarak indirgenmesi nedeniyle dönüm noktasında büyük bir iyodür aşırısının varlığı göz önüne alınmalıdır. Böylece, ortamda kalan herhangi bir iyot varlığı başlıca I_2^- biçiminde bulunur ve reaksiyon,

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad ; \quad E^\circ = 0,559\ V$$

$$I_2^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \qquad ; \quad E^\circ = 0,536\ V$$

$$H_3AsO_3 + H_2O + I_2^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 3I^-$$

Denge durumunda $E_2 = E_{As}$ olacağından,

$$0,536 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[I_2^-]}{[I^-]^3} = 0,559 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[H_3AsO_4]\,[H^+]^2}{[H_3AsO_3]}$$

$$\frac{[H_3AsO_4]\,[H^+]^2\,[I^-]^3}{[H_3AsO_3]\,[I_2^-]} = \text{antilog}\ \frac{2(-0,023)}{0,0591} = 0,17$$

Eğer reaksiyon eşdeğer noktada % 99,99 oranında tamamlanıyorsa, pratik olarak başlangıçtaki H_3AsO_3'ün tamamı H_3AsO_4'e yükseltgenmiş demektir ve $[H_3AsO_4] = 0,0500/2 = 0,0250$ M dır. (Başlangıçtaki H_3AsO_3 çözeltisinin hacmi eşit hacimde iyot çözeltisinin katılmasıyla iki katına çıkmıştır). Benzer biçimde, pratik olarak başlangıçtaki iyodun tamamı iyodür haline indirgenmiştir ve eşdeğer noktada $[I^-] = 2(0,0500)/2 = 0,0500$ M dır.

Eğer toplam arseniğin % 0,01'i yükseltgenmeden kalmışsa, eşdeğer noktada $[H_3AsO_3] = (0,0001)\ .\ (0,0250) = 2,5.10^{-6}$ M dır. Benzer biçimde, eğer iyodun % 0,01'i indirgenmeden kalmışsa, $[I_2^-] = 2,5.10^{-6}$ M olmalıdır. Bu konsantrasyonlar denge sabiti ifadesinde yerine konulursa ortamdaki H^+ iyonu konsantrasyonu için,

$$\frac{(0,0250)\,[H^+]^2\,(0,0500)^3}{(2,5.10^{-6})\,(2,5.10^{-6})} = 0,17$$

$$[H^+] = \sqrt{3,4.10^{-7}} = 6.10^{-4}\text{M} \quad ; \quad pH = 3,22$$

bulunur. Böylece, gerekli pH değeri 3'ün üzerindedir. Bu değer, reaksiyonun en az % 99,99 oranında tamamlanmasının istenildiği durumdaki minimum pH (veya maksimum asitlik) değerine karşılıktır. Kütlelerin etkimesi yasasının ifadesinde iyodür konsantrasyonunun büyük etkisine (üçüncü dereceden kuvveti) dikkat edilirse, reaksiyonun tam olarak yürütülebilmesi için iyodür konsantrasyonunun küçük tutulmasının önemi anlaşılır.

0,1 N İyot çözeltisinin hazırlanması: Cam kapaklı ve bir litrelik bir balonda analitik saf 20 g potasyum iyodür 30 - 40 ml suda çözülür. Yaklaşık 12,7 g iyot (iki kez süblimleştirilmiş) bir saat cam üzerinde ve adi terazide tartılarak iyot buharlarının uçmasını etkisi nedeniyle tartım analitik terazilerde yapılmazı küçük ve kuru bir huni yardımıyla derişik potasyum iyodür çözeltisine aktarılır. Balonun kapağı kapatılır ve iyodun tümü çözülünceye kadar çalkalanır. Ardından çözelti su ile litreye tamamlanır.

İyot çözeltisinin arsenik(III) oksite karşı ayarlanması: Dışarıdan olarak tartılmış yaklaşık 2,5 g analitikçe saf arsenik(III) oksit 400 ml lik bir behere aktarılır ve 2 g analitikçe saf sodyum hidroksitten 20 ml sudaki derişik çözeltisinde çözülür. Ardından 200 ml ye seyreltilerek bir damla fenolftalein indikatörlüğünde 1 N klorür asidi ile nötralleştirilerek 500 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır, 2 g saf sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$) katılır, tazmı tümü çözündükten sonra 500 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Zirkelliği nedeniyle pipet yerine büret kullanılarak bu çözeltiden alınan 25,0 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene konulur, 15 - 50 ml su, 3 g sodyum hidrojen karbonat ve 2 ml nişasta çözeltisi katılarak $NaHCO_3$ çözünene dek dikkatle karıştırılır. Ardından ilk mavi renk görününceye kadar iyot çözeltisi ile titre edilir. Ayın işlemin karşılık yapmak olasağı da vardır ve bu durumda iyodun renksiz açık sarı ölünce 3 ml nişasta çözeltisi katılarak mavi renk gideni dek titrasyon sürdürülür. İşlem iki kez daha tekrarlanır. Sonuçlar arasında 0,05 ml den fazla fark olmamalıdır.

İyot çözeltisinin ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisine karşı ayarlanması: 25 ml iyot çözeltisi 250 ml lik bir erlene alınır ve 100 ml ye seyreltilir. Ayarlı tiosülfat çözeltisi ile renksiz açık sarı olunceye kadar titre edilir. Ardından 2 ml nişasta çözeltisi katılarak mavi renk gideni dek titrasyon sürdürülür. İşlem iki kez daha tekrarlanır. Titrasyonlar arasındaki fark 0,05 ml den fazla olmamalıdır. Sodyum tiosülfat çözeltisinin bilinen normalitesi yardımıyla iyot çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

14.4. STANDART İYOT ÇÖZELTİLERİ İLE YAPILAN TİTRASYONLARDA HATA KAYNAKLARI

Standart iyot çözeltileri çeşitli nedenlerden dolayı kararsızlıklar ve bazı önlemler alınarak saklanılmalı, kullanılmalı ve günlük olarak yeniden ayarlanmalıdırlar.

1. İyot çözeltileri lastik ve organik maddelerin bir çoğuna etkir ve bu nedenle cam kapaklı şişelerde, lastik, toz ve SO_2 ile H_2S gibi indirgeyici gazların temasından korunarak saklanmalıdır.

2. İyodun buhar basıncı 0,10 M KI - 0,05 M I_2 çözeltileri üzerinde farkedilebilir derecededir ve saklama sırasında içinde bulunduğu kap iyi kapatılmamış ise iyot yavaşça kaybolur. Adi bir titrasyon için gerekli olan kısa süre içinde uçuculuk ihmal edilebilir ve kaybı önlemek için özel önlemlerin alınmasına gerek yoktur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3. İyodür havada yükseltgenir:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1{,}23\ V \qquad (14.9)$$

$$2[I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-] \quad ; \quad E^\circ = 0{,}54\ V \qquad (14.10)$$

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O \qquad (14.11)$$

Şans eseri olarak bu reaksiyon nötral çözeltide yavaştır ve böyle bir ortamda yapılan titrasyonlarda dikkate değer bir hataya neden olmaz. Bununla birlikte, hız asit konsantrasyonu ile birlikte artar. İyodometrik titrasyonlar asitli çözeltide yapıldığında hava dışarı atılmalı ve titrasyon hızla yapılmalıdır.

Yükseltgenme ışık ve ısı tarafından hızlandırılır. Bu nedenlerle standart iyot çözeltileri karanlık bir dolapta saklanmalı ve hiç bir zaman ısıtılmamalıdır. İyodürün hava tarafından yükseltgenmesi çeşitli maddeler tarafından katalizlenir veya yavaşlatılır. Bu durum hem doğrudan ve hemde dolaylı titrasyonlarda hataya neden olabilir. Katalizörlerin tipik örnekleri azot oksitleri ve Cu^{2+} dir. NO veya NO_2 için basitleştirilmiş bir kataliz mekanizması aşağıda verilmiştir:

$$O_2 + 2NO \rightarrow NO_2 \qquad (14.12)$$

$$4H^+ + 4I^- + 2NO_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O + 2NO \qquad (14.13)$$

$$4H^+ + 4I^- + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O \qquad (14.14)$$

Öte yandan, iyodürün $S_2O_3^{2-}$, Fe^{2+}, $Fe(CN)_6^{4-}$ veya V(V) ile reaksiyonu havanın yükseltgenmesini yavaşlatır. İyodür - vanadin(V) reaksiyonunun yavaşlatma mekanizması Laitinen tarafından özetlenmiştir*.

4. İyot disproporsiyonlaşmaya uğrar:

$$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + 4H_2O \quad ; \quad E^\circ = 1{,}4\ V \qquad (14.15)$$

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad ; \quad E^\circ = 0{,}54\ V \qquad (14.16)$$

$$2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2HIO + 2H^+ + 2I^- \qquad (14.17)$$

Oluşan HIO ise iki yoldan bozunabilir:

$$2HIO \xrightarrow{\text{Işık veya ısı}} 2H^+ + 2I^- + O_2\uparrow \qquad \text{(Asitlik çözeltide)} \qquad (14.18)$$

$$3HIO + 3OH^- \longrightarrow 2I^- + IO_3^- + 3H_2O \qquad \text{(Bazik çözeltide)} \qquad (14.19)$$

Asitlik çözeltide, $[HIO_3]$ çok düşüktür ve bozunma hızı ihmal edilebilir. Bununla birlikte, bazik çözeltilerde denge sağ yanın lehinedir. Bu reaksiyonlardan kaynaklanan hatayı ihmal edilebilir düzeyde tutmak için iyodometrik yöntemlerde pH, 9'un altında tutulmalıdır.

* Laitinen, H.A. ve Harris, W.E., *Chemical Analysis*, 2nd ed. McGraw-Hill, Tokyo, 1975.

14.5. SODYUM TİYOSÜLFAT İLE YAPILAN DOLAYLI TİTRASYONLAR

Titrasyon koşulları

Dolaylı iyodometrik yöntemlerin temeli iyodun standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonuna dayanır. Bu reaksiyon pH = 5 – 9 arasında hızlı, düzgün ve stokiyometrik olarak yürür. Bu özellikler sodyum tiyosülfatın iyot ile titrasyonu durumunda da geçerlidir fakat bu yöntem nadiren uygulanır. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:*

İyodür ağırının varlığında,

$$S_2O_3^{2-} + I_2^- \rightarrow S_2O_3I^- + 2I^- \qquad (14.20)$$

$$2S_2O_3I^- + I^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + I_2^- \qquad (14.21)$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (14.22)$$

Reaksiyonun stokiyometrik olarak yürümesi yüksek iyodür konsantrasyonları tarafından kolaylaştırılır.

Yüksek pH alanında $S_2O_3^{2-}$'in SO_4^{2-}'a yükseltgenmesi hataya neden olan bir yan reaksiyon olarak ortaya çıkar:

$$S_2O_3I^- + 3I_2^- + 10OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10I^- + 5H_2O \qquad (14.23)$$

pH = 9'un üzerindeki alanda tek hata kaynağı iyodun disproporsiyonlaşması değildir. Bununla birlikte oluşan HIO kuvvetli bir yükseltgeme ajanıdır ve tiyosülfatı yavaşça sülfata yükseltger:

$$S_2O_3^{2-} + 4IO^- + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4I^- + H_2O \qquad (14.24)$$

pH = 5'in altındaki alanda iyot çözeltileri sodyum tiyosülfat ile titre edilebilir fakat iyodürün hava tarafından yükseltgenmesini önlemek için gerekli önlemler alınmalıdır.

Standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin yerel $Na_2S_2O_3$ azmının önleyecek biçimde iyi bir karıştırma ile katılması durumunda tiyosülfatın asitli ortamdaki bozunması ihmal edilebilir. İyi karıştırılma durumunda tiyosülfat iyot ile bozunma reaksiyonunun ortaya çıkmasına olanak vermeyecek kadar hızlı bir biçimde reaksiyona girer. Havanın yükseltgenmesinden kaynaklanan bozunmaya karşı uygun önlemlerin alınmasıyla 3 - 4 N asit çözeltileri içindeki iyot 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisiyle güvenilir bir biçimde titre edilebilir.

Eğer bir iyot çözeltisi, içinde koruyucu olarak Na_2CO_3 veya $Na_2B_4O_7$ içeren standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilliyorsa iyot çözeltisi nötralendirilmeli veya uygun bir pH alanında tamponlanmalıdır. Bu yapılmadığında ortam son noktasının öncesinden ortaya çıkmasına neden olacak oranda bazik olabilir.

* Awtrey, A.D. ve Connick, R.E., *Journal of the American Chemical Society*, **73**, 1341, 1346 (1951).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖRNEK: Bir iyot çözeltisinin 25,00 ml si 30,25 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edildiğine göre iyot çözeltisinin normalitesi nedir? İyot ve sodyum tiyosülfat için eşdeğer ağırlıklarını veriniz.

Çözüm: $(0{,}1000 \cdot 30{,}25)/25{,}00 = 0{,}1210$ N

mg $Na_2S_2O_3$ = mg I_2 (25,00 ml de)

1 ml deki mg I_2

Burada, $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ reaksiyonu gereğince bir mol iyot için 2 eşdeğer vardır. Buna göre, iyodun eşdeğer ağırlığı 2.126,91/2 = 126,91 dir. Tiyosülfat için, $S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ reaksiyonu gereğince bir mol sodyum tiyosülfata karşılık bir eşdeğer vardır. Buna göre, sodyum tiyosülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşit olup 158,11 dir.

14.6. STANDART SODYUM TİYOSÜLFAT ÇÖZELTİLERİ

Hazırlama ve saklama

Standart sodyum tiyosülfat çözeltilerinin bir çok başka standart indirgenme çözeltilerine oranla daha kararlı olmasına karşın bu çözeltiler özel önlemler alınarak kullanılmalı, saklanmalı ve ayrıca belirli zaman aralıkları ile yeniden ayarlanmalıdır.

1. Saklama sırasında sodyum tiyosülfatın bozunmasının başlıca nedeni bakterilerin etkisidir. Sodyum tiyosülfat çözeltileri *thiobacillus thioparus* bakterisi tarafından bozunmaya uğratılır*. Bakteri etkinliği pH = 9 – 10 arasında en az düzeydedir. Bu tür bozunmayı azaltmak amacıyla çözeltilerin hazırlanması sırasında kaynamış (steril) su kullanılır. Bunun yanında, titrasyonlarda girişim yapmamak koşuluyla kuruyucu maddeler de kullanılır. pH = 8 – 9 verecek biçimde hidrolizlenen boraks ve sodyum karbonat bakterilerin etkisini durdurur. Civa tuzları - HgI_2 ve $Hg(CN)_2$ - bakterisit özellik gösterirler ve çözeltiyi bazik yapmamaları nedeniyle sodyum karbonat ve boraksa tercih edilirler. Koruyucu katılmamış 0,1 N çözeltilerde adi saklama koşulları altında altı ayda titrasyon eşdeğerinde % 10 dolayında bir azalma olur. Buna karşılık, sodyum karbonat veya boraks ile korunmuş olan çözeltilerdeki azalma aynı süre içinde % 1 – 2 dolayındadır. Seyreltik çözeltiler derişik olanlara oranla bağıl olarak daha hızlı bozunurlar. Koruyucu olarak kloroform ($CHCl_3$) da kullanılabilir. Küçük miktarlarda (0,1 g/l) sodyum karbonat gerekli pH değerini sağlama açısından üstündür. Genelde, alkali hidroksitleri, sodyum karbonat (> 0,1 g/l) ve boraks katılması tiyosülfatın,

$$S_2O_3^{2-} + 2O_2 + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (14.25)$$

biçimindeki bozunmasını hızlandırır. Genellikle, 3 damla/l kloroform, 10 mg/l HgI_2 veya 0,1 g/l sodyum karbonat katılması uygundur.

2. Sodyum tiyosülfat asitli çözeltide bozunur:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_3 \rightarrow H_2O + SO_2 \uparrow + S \qquad (14.26)$$

Bu bozunma ışık tarafından hızlandırılır ve bu nedenle sodyum tiyosülfat çözeltileri kullanılmadıkları zaman karanlık bir yerde (dolapta) saklanmalıdır. Bulanık çözeltiler (çökmüş kükürt) atılmalıdır. Bozunma hızı düşüktür ve genellikle nötral veya hafif bazik çözeltilerde önemli değildir. Standart sodyum tiyosülfat çözeltileri hiç bir zaman asitlendirilmemelidir.

3. Sodyum tiyosülfat hava tarafından yükseltgenir ve tetrationat ($S_4O_6^{2-}$), sülfit ve sülfatı kapsayan bir ürünler karışımı oluşur. Bunların her birinin oranı ortamın pH'ına ve yükseltgenme süresine bağlıdır. Şans eseri olarak yükseltgenme hızı o kadar düşüktür ki oksijen ile doyurulmuş standart sodyum tiyosülfat çözeltilerinde bile saklama süresince titrasyon eşdeğerinde önemli bir değişme ortaya çıkmaz. Asitlik ortamda yükseltgenme hızı artar. Bakır(II) gibi hazır maddeler de yükseltgenmeyi katalizler.

0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin hazırlanması: 25 g sıvılaştırılmış saf sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) üzerden kaynatılmış ve soğutulmuş soda çözeltisi bir litre balonunda litreye tamamlanır. Aşağıdan koruyucu olarak 0,1 g sodyum karbonat veya 3 damla kloroform katılır. Çözelti için gerekli su bir litrelik bir balonda 1 dakika süreyle kaynatılıp sızdırmaz tıpa altında dışarı soğutularak hazırlanır. Hazırlanan çözelti ayarlanmadan önce en az bir gün süreyle koyulu kahve bırakılır. Bekletme süresi çözelti kalan safsızlıkların sodyum tiyosülfat ile reaksiyon vermesine yetecek kadar yitmiştir ve büyüce çözeltinin konsantrasyonu değişmez bir düzeye ulaşır.

Ayarlama

Analitik saflıkta susuz $Na_2S_2O_3$ kolaylıkla kurutulabilir ve standart çözeltilerin hazırlanmasında birincil standart olarak kullanılabilir*. Bunun yanında bariyum tiyosülfat monohidrat'ta kullanılabilir. Bununla birlikte, genel uygulamada hazırlanan yaklaşık normalitedeki çözeltilerin ayarlanması yoluna gidilir.

---

* *Thiobacillus* türleri kendilerini için gerekli enerjiyi genellikle elementel kükürt ve tiyosülfatı yükseltgeyerek sağlarlarsa da bazı koşullarda sülfit ve politiyonatları da yükseltgerler. Yükseltgenme sonucu sülfat oluşur, fakat bazen de kükürt açığa çıkabilir. Bu tür bakteriler asitlik ve bazik ortamda üreyebilme yeteneğine sahiptirler, fakat türlerin çoğu üremek için asitlik koşulları severler. Genellikle genus türlerin tam aerobiktir. (*T. denitrificans* dışındakiler). Bikarbonatlar ve karbon dioksit karbon kaynağı olarak iş görür. *T. thioparus* asitlik karşı çok dayanıklıdır ve bunun pH = 0 değerini tolerans gösterdiği saptanmıştır.

T. thioparus tip türüdür. Hücreler küçük çomak biçimindedirler. Hareketli olanlarda hareket hücrenin bir kutbunda bulunan tek bir flajel ile olur. Hareketsiz olanları da vardır.

Thiobacillus türleri toprakta yaygın gösterdikleri gibi, kanalizasyon, maden artık suları ve bunlar gibi kendi yaşamları için uygun yerlerde de görülebilirler. (Onar, M., Bakteriyolojiye Giriş, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornova, 1973, s. 112.)

* Vogel, A.I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed. Longmans, London, 1968.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sodyum tiyosülfat çözeltilerinin ayarlanması için çok uygun olan bir çok birincil standart madde vardır. En yaygın olarak kullanılanlar potasyum dikromat, potasyum iyodat, potasyum bromat ve saf elektrolitik bakır (çözelti özellikle bakır tayininde kullanılacaksa) dır. Bunların yanında bakar(II) oksit (CuO), saf iyot ve potasyum heksasiyonoferrat(III), $K_3Fe(CN)_6$, da kullanılır. Ayrıca standart iyot, potasyum permanganat ve seryum(IV) sülfat, $Ce(SO_4)_2$, çözeltilerine de kullanılışları nedeniyle sık sık baş vuralır.

Dikkatle hazırlanmış sodyum tiyosülfat çözeltileri hiç durmakla değişiğmedru bir kaç günde bir yeniden ayarlanmalıdır. Çalışmaların ayarlama işleminin ardından bir kaç gün içinde veya daha iyisi aynı gün yapılacak biçimde planlanması uygun olur.

İyot ile tiyosülfat arasındaki reaksiyon daha önce incelenmiş olduğundan burada sodyum tiyosülfat çözeltilerinin potasyum dikromat, $K_2Fe(CN)_6$ ve elementel bakır ile ayarlanması anlatılacaktır.

Sodyum tiyosülfat çözeltisinin $K_3Fe(CN)_6$ ile ayarlanması:* Sodyum tiyosülfat çözeltilerinin $K_3Fe(CN)_6$ ile dolaylı yoldan ayarlanması geniş ölçüde kullanılmaz, fakat dengr ilkelerini kapsaması bakımından öğretici olması nedeniyle burada göz önüne alınmıştır.

$K_3Fe(CN)_6$ kolaylıkla bir birincil standart madde olarak hazırlanabilir. Bunun için toz edilerek 100 - 110 °C de 1 - 2 saat süreyle kurutulması yeterlidir. Bu sıcaklıkta madde bir bozunmaya uğramaz. Eğer yeterli saflıkta değilse sudan bir kez kristallendirme ile çok saf bir ürün ele geçer ve ardından kurutulur.

Ayarlama yöntemi dolaylı bir yöntemdir. Bilinen miktarda $K_3Fe(CN)_6$, klorür asidi ile asitlendirilmiş aşırı miktarda potasyum iyodür içeren bir çözeltiye katılır ve açığa çıkan iyot sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2Fe(CN)_6^{4-} \qquad (14.27)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (14.28)$$

Titre edilmeden önce, ortama aşırı çinko sülfat katılarak çinko heksasiyanoferrat(II) un çökmesi ve reaksiyonun sağ tarafa doğru yürümesi sağlanır.

Heksasiyanoferrat(III) ile iyodür arasındaki reaksiyon tam değildir:

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \qquad ; E^\circ = 0{,}54\ V \qquad (14.29)$$

$$2[Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}] \qquad ; E^\circ = 0{,}36\ V \qquad (14.30)$$

$$2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe[CN)_6^{4-} + I_2 \qquad (14.31)$$

Gerçekte, heksasiyanoferrat(II) asidinin heksasiyanoferrat(III) asidinden daha zayıf olması nedeniyle asitli çözeltide heksasiyonoferrat(III) - heksasiyanoferrat(II) yarım reaksiyonunun gerilimi 0,36 V dan büyüktür. 0,1 M HCl çözeltisinde E = 0,56 V dur. Bu asitlikte hâle iyodürün heksasiyanoferrat(III) tarafından yükseltgenmesi tam değildir. Bununla birlikte, iki koşulun sağlanması yükseltgenmenin tam olmasına katkıda bulunur. Birinci olarak, çinkonun heksasiyanoferrat(III) tuzu çözünür, heksasiyanoferrat(II) tuzu çözünmez. Böylece, üstteki çinko(II) katılmasa durumunda ortamdaki heksasiyanoferrat(II) çökerek ayrılır ve bunun sonucu olarak hem heksasiyanoferrat(III) - heksasiyanoferrat(II) yarım reaksiyonunun E gerilimi daha da artar ve hemde reaksiyon sağ tarafa doğru yönlenir.

$$2Zn^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Zn_2Fe(CN)_6 \qquad (14.32)$$

Gerçekte saf çinko heksasiyanoferrat(II) yerine daha çok $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]$ formülüne uyan bir çökelti oluşur.

İkinci olarak, iyot sodyum tiyosülfat ile titre edilerek etkin bir biçimde sistemden alınır. Bu durumda iyot-iyodür yarım reaksiyonunun E gerilimi azalır ve reaksiyon sağa doğru zorlanır. Bütün bu olayların birlikte yürümesi iyodürün heksasiyanoferrat(III) tarafından kantitatif olarak iyoda yükseltgenmesiyle sonuçlanır.

Sodyum tiyosülfat çözeltisinin $K_2Cr_2O_7$ ile ayarlanması: Sodyum tiyosülfat çözeltilerinin potasyum dikromat ile ayarlanması potasyum iyodat, potasyum bromat, potasyum permanganat ve seryum(IV) sülfat gibi çeşitli kuvvetli yükseltgenme araçlarının dolaylı titrasyonlarının tipik bir örneğini oluşturur. Genellikle, yükseltgenme araçları asitli çözeltide sodyum tiyosülfat ile hızlı ve stokiyometrik olarak reaksiyon vermezler. Yükseltgenme sonucu oluşan ürünlerin bazıları serbest kükürt, ditiyonat ($S_2O_4^{2-}$), $S_4O_6^{2-}$ ve SO_4^{2-} dır. Böylece, potasyum dikromat gibi bir yükseltgenin asitli çözeltide sodyum tiyosülfat ile doğrudan titrasyonuna olanak yoktur ve aşağıdaki dolaylı yöntemden yararlanılır.

Bilinen miktardaki birincil standart $K_2Cr_2O_7$ üzerine HCl ve KI aşırısı katılır. Reaksiyon hızlı değildir ve bu nedenle bir kaç dakika süreyle tamamlanması için beklenir.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (14.33)$$

Bunun ardından, oluşan iyot ayarlanmak istenilen sodyum tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Reaksiyonun hızlı ve tam olarak yürümesini sağlamak için oldukça fazla asit aşırısı kullanılır. Bu asit aşırısı sodyum tiyosülfat ile titrasyondan önce nötralleştirilmelidir. Bu durumda oluşabilen gri-yeşil renkli hidrate $Cr(OH)_3$ çökeltisi dönüm noktasının saptanmasında yanılmaya neden olur. Bu nedenle sodyum tiyosülfat ile titrasyon asitli ortamda yapılır.

Oluşan krom(III), iyodürün hava tarafından yükseltgenmesini katalize eder ve iyi belirlenemeyen bir son noktasına neden olur. Krom(III)'ün tartarik asit kompleksleri ve katalizi inhibe eden maddeler varlığında uygun bir son noktası elde edilir*. İyodürün hava tarafından yükseltgenmesinin önlenmesi başka bir yolu da titrasyondan önce ve titrasyon sırasında çözeltiden CO_2 gazı akımı geçirmektir. Bu

* Smith, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1990.

* Viswanathan, A., ve Gürsan, S., *Journal of Chemical Education*, **34**, 334 (1957).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

işlem yerine, dikromat-iyodür reaksiyonunun tamamlanmasından sonra ortama $NaHCO_3$ katılabilir. Bu durumda $NaHCO_3$ ortamdaki asit aşırısının bir bölümüyle reaksiyona girerek CO_2 oluşturur ve bu da havayı erken ve çözeltiden dışarı atar.

İşlem sırasında fazla miktarda KI kullanılması ve bunun da safsızlık olarak KIO_3 içerme olasılığı bulunması nedeniyle tanık deneme yapılmalıdır. Çünkü KIO_3 asitli ortamda KI ile reaksiyona girerek iyot verir.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad (14.34)$$

Tanık deneme yapılması iyodürün hava tarafından yükseltgenmesinden doğan hataların giderilmesini de sağlar.

ÖRNEK: Potasyum dikromat çözeltisine aşırı miktarda KI katılıyor ve açığa çıkan iyot 40,80 ml 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilmiştir. Çözeltide kaç gram $K_2Cr_2O_7$ vardır?

Çözüm: Reaksiyon denklemleri:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

1 mol $K_2Cr_2O_7$ = 6 eşdeğer iyot olduğundan,

$$K_2Cr_2O_7 \text{ miktarı} = \frac{K_2Cr_2O_7 \cdot 48{,}80 \cdot 0{,}1000}{6 \cdot 1000} = 0{,}2393 \text{ g}$$

ÖRNEK: 0,5000 g lık bir potasyum dikromat örneğine asit ve potasyum iyodür aşırısı katıldıktan sonra titrasyon için 39,82 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

Çözüm: Potasyum dikromatın eşdeğer ağırlığı = 294,19/6 = 49,032 dir.

$$\frac{0{,}5000}{49{,}032} \Big| \frac{1000}{39{,}82} = 0{,}2561 \text{ N}$$

(1 litredeki $Na_2S_2O_3$ eş sayısı)

($K_2Cr_2O_7$ eş sayısı = 39,82 ml deki $Na_2S_2O_3$ eş sayısı)

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 1,2 - 1,5 g dolayında saf potasyum dikromat bir ölçü ⁻ sonunda su ile çözülerek 250 ml ye tamamlanır. Cam kapaklı 500 ml lik bir erlene 100 ml su, 3 g potasyum iyodür ve 2 g saf sodyum bikarbonat ...sonlarak çözülür ve ardından dikkatle ve sarsa sarsa 8 ml derişik klorür asidi katılır. Gaz çıkışı bittikten sonra üzerine 25,0 ml potasyum dikromat çözeltisi katılarak karanlıkta 5 dakika bekletilir ve ardından 300 ml ye seyreltilerek sodyum tiyosülfat çözeltisiyle iyot edilir. Çözeltinin rengi sarımsı-yeşil olduğunda 2 ml nişasta çözeltisi katılarak titrasyon sürdürülür. Krom(III) tuzunun yeşil rengi nedeniyle son noktasında renk yeşilimsi mavidan açık yeşile döner.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,004904 g $K_2Cr_2O_7$

Sodyum tiyosülfat çözeltisinin KIO_3 ile ayarlanması: Analitik saflıkta potasyum iyodat en az % 99,9 saflıktadır ve 120 °C de kurutulabilir. Potasyum iyodat asitli çözeltide potasyum iyodür ile elementel iyot verir:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad (14.35)$$

Potasyum iyodatın bir yükseltgen olarak etkime değeri 6 ve eşdeğer ağırlığı da 214,02/6 = 35,67 dir. Sodyum tiyosülfat çözeltileri bir birincil standart olarak potasyum iyodata karşı ayarlanır.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 0,14 - 0,15 g dolayında saf ve kuru potasyum iyodat, önceden kaynatılmış 25 ml damıtık suda soğukta çözülür. Bu çözeltiye 2 g iyodat içermeyen* potasyum iyodür ve 5 ml 2N sülfat asitli katılır. Açığa çıkan iyot sürekli karıştırılarak sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin rengi açık sarı olunca damıtık su ile 200 ml ye seyreltilir ve 2 ml nişasta çözeltisi katılıp titrasyon tamamlanır. İşlem iki kez yinelenir ve sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,003567 g KIO_3

ÖRNEK: 0,2000 g lık bir KIO_3 örneğine asit ve KI aşırısı katıldıktan sonra titrasyon için 40,72 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanıyor. Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

Çözüm: Açığa çıkan iyodun 1/6 sı iyodürden (iyodun yükseltgenme basamağı +5 den sıfıra inen) ve 5/6 sı da iyodürden gelir. Bu duruma göre, 1 mol KIO_3 = 5 mol I_2 = 6 eş iyot olur. Böylece potasyum iyodatın eşdeğer ağırlığı 214,00/6 = 35,667 dir.

$$\frac{0{,}2000}{35{,}667} \Big| \frac{1000}{40{,}72} = 0{,}1377 \text{ N}$$

(1 litredeki $Na_2S_2O_3$ eş sayısı)

(eş KIO_3 = 40,72 ml deki eş $Na_2S_2O_3$)

Sodyum tiyosülfat çözeltisinin bakır ile ayarlanması: Sodyum tiyosülfat çözeltileri saf elementel bakıra karşı ayarlanabilir. Eğer hazırlanan çözelti bakır tayininde kullanılacaksa bu yöntem özellikle tercih edilmelidir.

Bakır(II) tuzu çözeltisi üzerine aşırı KI katılırsa iyot açığa çıkar ve bu da nişasta indikatörlüğünde ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir veya bilinen miktarda bakırdan başlanılarak sodyum tiyosülfat çözeltisi ayarlanabilir.

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2 \qquad (14.36)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (14.37)$$

Bakır(II) normal olarak iyodürü yükseltgeyecek kadar kuvvetli bir yükseltgen değildir, fakat oluşan bakır(I) iyodürün çözünmezliği nedeniyle yükseltgenme olur. Bakır(I) tuzları havada kararsız olmakla birlikte Cu^+'ün çözünmez oluşu onu yükseltgenmeye karşı korur. Eğer pH, 4,5 dan yüksek olursa bakır(II) bileşiklerine ve hatta $Cu(OH)_2$ çökelebilir. Bu durumda bakırın yükseltgenme kuvveti iyodürün tam yükseltgenmesini önleyecek derecede azalabilir ve yaygın bir dönüm noktası verir. Bu

* Potasyum iyodür çözeltisine seyreltik sülfat asidi katıldığında asit bir reaksiyonu ortaya çıkmamalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olay ile arsenik ve antimonun girişimi birlikte düşünülecek titrasyon pH = 3,5 – 4,5 arasında yapılmalıdır.

İyodun tersinir olmayan bir biçimde CuI üzerinde adsorplanma eğilimi büyüktür ve çökeltiyi renklendirerek dönüm noktasında bir gecikmeye neden olur. Bu hatayı önlemek için dönüm noktasından az önce ortama KSCN katılır. Bu durumda CuI daha az çözünen CuSCN'e dönüşür ve adsorbe edilmiş olan iyot serbest kalır:

$$CuI + SCN^- \rightleftharpoons CuSCN + I^- \qquad (14.38)$$

Bu durumda keskin ve daha duyarlı bir dönüm noktası elde edilir. Ortamda oldukça çok iyot bulunması veya dönüm noktasına ulaşmak için uzun bir süre geçmesi durumunda iyodun sudanürü yükseltgenmesi ve bunun sonucu olarak bakır için düşük sonuç bulunması nedeniyle KSCN ortama dönüm noktasına ulaşılmasından az önce katılır.

Başka bir yönteme göre ortama çok aşırı miktarda KI katılır. Bu durumda, önce oluşan CuI, iyodür aşırısı ile CuI_2^- komplekslerini vererek çözünür ve berrak, renksiz bir çözelti oluşur. Bunun sonucunda çok keskin bir dönüm noktası elde edilir.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 0,27 - 0,29 g lik saf elektrolitik bakır tel veya levha parçalarının her biri 250 ml lik bir erlene aktarılır. Bu bakır miktarları titrasyon sırasında 35 - 45 ml dolaşımda 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisine gerek gösterir. Bakırın tamamen önce kurutulmasına gerek yoktur ve eğer gerekliyse üzerindeki yağ ince bir zımpara ile silinerek çıkarılır, temiz bir beale silinir. Her bir erlene 10 ml su ile 5 ml derişik nitrat asidi katılarak bakır çözününceye kadar hafifçe ısıtılır. Ardından azot oksitlerinin çıkması için 5 dakika süreyle hafifçe kaynatılır.

Her bir çözeltiye 30 - 50 ml civarına kadar su katılır ve ardından 5 ml % 4 lük üre çözeltisi katılarak bir dakika süreyle azot oksitlerinin çıkması için kaynatılır.* Çözeltiyi nötralleştirmek için damla damla derişik amonyak katılır. Fazla amonyak katılması daha sonraki tamponlanmış çözeltide pH'ın çok yükselmesine ve bunun sonucu olarak da zayıf bir dönüm noktasının ortaya çıkmasına neden olur. Amonyak damlatılması demir içermeyen saf bakır için koyu mavi renkli $Cu(II) - NH_3$ kompleksinin rengi ortaya çıkıncaya ve bu renk çözelti kuvvetle karıştırıldığında kalıcı oluncaya kadar sürdürülür. Bunun ardından erlenin içeriği şiddetle karıştırılarak (açık yeşilimsi beyaz renkli herhangi bir çökelti kalmayıncaya dek) 3,0 g NH_4HF_2 katılır. Katılan NH_4HF_2 nin birincil işlevi demir(III)'ün girişimini önlemektir. Örnekteki her bir 0,1 g demir veya alüminyum için yaklaşık 1 g NH_4HF_2 gereklidir. İdeal işlevi çözeltiyi p = 3,5 - 4,0 arasında tamponlamaktır. NH_4HF_2 katılmasından sonra bütün bazik bakır tuzları çözünmüş kalır. Fakat bunlar KI katıldığında hızla çözünürler. NH_4HF_2 katılmasından önce işlem herhangi bir süre kesilebilir fakat katılmasından sonra titrasyon hemen tamamlanmalıdır.

Bunun ardından 3,0 g KI katılır ve şiddetle karıştırılarak sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon iyodun rengi açılmaya ve CuI çökeltisinin açık bej rengi ortaya çıkmaya başlayıncaya kadar sürdürülür. Ardından 3 g KSCN katılır, katılar çözününceye kadar erlen şiddetle çalkalanır ve 5 ml nişasta çözeltisi katılıp titrasyon tamamlanır. KSCN ve nişasta katılmasından sonra süspansiyon mavi-gri bir renk alır. Son noktasında renk sonbu mavi-griden beyaza döner. Bu renk en az bir dakika süreyle kalıcı olmalıdır. Kalıcı olmayan bir son noktası fazla amonyak veya az NH_4HF_2 katılması nedeniyle ortaya çıkar. Bulunan sonuçlardan sodyum tiyosülfat çözeltisi için ortalama normalite hesaplanır. Titrasyondan sonbun bozulup yıkanmalıdır. (Florür atığı çözeltisi).

* Azot oksitleri kara ile temasrakı sulu çözeltide HNO_2 ile dengededir. Bunun içindir için gerekli ure çözeltisi 1 g üreyi 25 ml suda çözünmesiyle hazırlanır.

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HNO_3$$

$$2HNO_2 + (NH_4)_2CO \xrightarrow{\Delta} 2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

14.7. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Standart iyot çözeltileri

14.1. 10^{-3} M KI içeren 100 ml çözeltide nişasta ile mavi renk vermek için gerekli 0,10 N iyot çözeltisinin hacmini bulunuz.

(Cevap: 0,0002 ml)

14.2. İyodun sudaki çözünürlüğü 25°C de 0,00134 M ve başlıca denge $I_2(s) \rightleftharpoons I_2$ dir. İyodun 0,100 M KI çözeltisindeki molar çözünürlüğü nedir? Triiyodür oluşması için denge sabiti olarak $7,1 \cdot 10^2$ değeri kullanılacaktır.

(Cevap: $[I_2^*] = 0,09514$ M)

14.3. 0,1200 N iyot çözeltisinin aşağıdaki maddeler cinsinden eşdeğerini (sinisi) hesaplayınız.

a) As_2O_3 b) H_2S c) SO_2 d) $K(SbO)C_4H_4O_6$ e) KSCN
f) N_2H_4 g) Na_2AsO_3 h) $SnCl_2$ i) H_2O (Karl Fischer yöntemi)

(Cevap: (a) 0,005933 g; (f) 0,000961 g)

14.4. 0,0900 N iyot çözeltisinin aşağıdaki maddeler cinsinden eşdeğerini hesaplayınız.

a) As b) As_2O_3 c) As_2O_5 d) H_2S e) H_2SO_3
f) S g) CdS

(Cevap: (a) 3,371 mg As)

14.5. 0,2344 g As_2O_3, 10 ml 1 M NaOH çözeltisinde çözülüyor. Çözelti 2 M HCl ile nötralleştirildi pH ayarlaması için 1 g $NaHCO_3$ katılıyor ve 100 ml ye tamamlanıyor. Nişasta indikatörlüğünde ilk kalıcı mavi renk elde edilinceye kadar yapılan titrasyonda 38,47 ml iyot çözeltisi harcandığına göre iyot çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1232 N)

14.6. Bir iyot çözeltisinin ayarlanması sırasında 0,2722 g saf As_2O_3'ün çözülmesiyle elde geçen çözelti için titrasyonu için 36,50 ml harcandığına göre iyot çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1492 N)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.7. Bir iyot çözeltisinin ayarlanması sırasında 0,1954 g As_2O_3 ün titrasyonu için 37,50 ml harcandığına göre iyot çözeltisinin normalitesini bulunuz.

14.8. Sulu çözeltide aşağıdaki reaksiyon göz önüne alınıyor

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2I^- + 2H^+ + S$$

1,00 litre 0,15 N çözelti hazırlamak için kaç gram iyot gereklidir? 0,125 g H_2S ile reaksiyona giren 0,15 N iyot çözeltisinin hacmi kaç ml dir?

(Cevap: 19,1 g ve 49,00 ml)

14.9. Kimyasal dengeyi kullanarak iyodun sudaki 0,0010 M çözeltisinden buharlaşma hızının 0,10 M KI deki 0,0010 M çözeltisinden olan buharlaşma hızından daha büyük olduğunu açıklayınız.

14.10. Aşağıdaki iyot çözeltilerinin normalitelerini hesaplayınız. (a) 500,0 ml de 7,330 g iyot; (b) 40,00 ml de 0,5600 g iyot; (c) 100,0 ml de 0,0380 g iyot.

(Cevap: (a) 0,1155 N)

14.11. 25,00 ml sodyum sülfit çözeltisini titre etmek için 28,75 ml 0,1223 M iyot çözeltisi harcandığına göre sülfit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

14.12. Bir çözelti litresinde 2,00 g Na_2SO_3 ile 9,62 g $Na_2S_2O_3$ içermektedir. İyoda göre bu çözelinin normalitesi nedir? Bu çözeltinin iyot eşdeğeri nedir?

(Cevap: 0,0926 N ; 11,75 g/l)

Standart sodyum tiyosülfat çözeltileri

14.13. 1,00 ml 0,0800 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin aşağıdaki maddeler cinsinden eşdeğerini (titrini) hesaplayınız.

a) I_2 b) Cu c) Cu_2O d) KIO_3 e) $KBrO_3$
f) MnO_2 g) $K_3[Fe(CN)_6]$ h) $K_2Cr_2O_7$ i) PbO_2 j) $KH(IO_3)_2$
k) NaClO l) Fe_2O_3

(Cevap: (a) 0,005084 g; (j) 0,002760 g)

14.14. Bir sodyum tiyosülfat çözeltisine aşağıdaki işlemler uygulanıyor. Çözeltinin her bir durum için normalitesini bulunuz ve ortalama normalitesini hesaplayınız.

a) 26,910 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ soda çözülerek bir litreye tamamlanıyor.
b) 0,5221 g iyodun titrasyonu için 37,75 ml tiyosülfat çözeltisi harcanıyor.
c) 0,1929 g saf KIO_3 asitli ortamda KI aşırısı ile reaksiyona sokulup açığa çıkan iyodun titrasyonu için 49,90 ml tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. (Tanık çözelti için de 0,15 ml tiyosülfat çözeltisi harcanıyor.)
d) Litresinde 5,885 g saf $K_2Cr_2O_7$ içeren çözeltinin 35,00 ml sinin asitli ortamda KI aşırısı ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyodun titrasyonu için 38,30 ml tiyosülfat çözeltisi harcanıyor.

e) 0,2834 g elektrolitik bakıra karşı ayarlamada açığa çıkan iyodun titrasyonu için 41,14 ml tiyosülfat çözeltisi harcanıyor.

14.15. 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin aşağıdaki maddeler cinsinden eşdeğerini hesaplayınız.

a) Cr_2O_3 b) $KMnO_4$

14.16. Aşağıdaki tiyosülfat çözeltilerinin normalitelerini hesaplayınız.

a) 31,67 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 0,3500 g saf I_2'a eşdeğerdir.
b) 35,15 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 0,2500 g elektrolitik bakıra eşdeğerdir.
c) 41,22 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 37,84 ml I_2 çözeltisine (35,62 ml I_2 çözeltisi 0,2750 g As_2O_3'e eşdeğer) eşdeğerdir.
d) 29,08 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 0,1000 g $KBrO_3$'e eşdeğerdir.
e) 36,52 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 0,2982 g KIO_3'e eşdeğerdir.

(Cevap: (a) 0,0871 N , (e) 0,2289 N)

14.17. 25,00 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 1,269 g iyot ile reaksiyona girdiğine göre bu çözeltinin normalitesi nedir?

(Cevap: 0,40 N)

14.18. 0,2485 g potasyum dikromattan oluşan iyodun titrasyonu için 41,05 ml tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre tiyosülfat çözeltisinin molaritesini bulunuz.

(Cevap: 0,1235 M)

14.19. 200 ml lik ölçü balonu ve 10 ml lik bir pipet kullanılarak yaklaşık 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması sırasında açığa çıkan iyodun titrasyonu için yaklaşık 25 ml tiyosülfat çözeltisi harcanması için kaç gram $K_2Cr_2O_7$ tartılmalıdır?

(Cevap: Yaklaşık 2,5 g)

14.20. 0,3321 g saf $K_2Cr_2O_7$ derişik klorür asidinin aşırısı ile kaynatılıyor ve çıkan klor KI çözeltisinden geçiriliyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 68,21 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre tiyosülfat çözeltisinin molaritesini ve normalitesini bulunuz.

14.21. Sodyum tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması için kimyasal olarak saf 0,1125 g bakır tartılıp çözülüyor ve bakırın iyodometrik tayininde sıldığı gibi KI ile reaksiyona sokuluyor. Açığa çıkan iyot 18,99 ml tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor.

a) Çözeltinin titrini, b) Bakır için titrini, c) İyot için titrini hesaplayınız.

(Cevap: (a) 0,01473 g/ml; (b) 0,005923 g/ml; (c) 0,01182 g/ml)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.22. Bir çözeltideki toplam tiyosülfat miktarının % 1'inin CO_2 tarafından $NaHSO_3$ oluşumu ile bozulduğunda tiyosülfat çözeltisinin normalitesi ne kadar değişir?

(Cevap: % 1 artar)

14.23. 1,000 ml 0,04 N sodyum tiyosülfat çözeltisi kaç gram bakıra eşdeğerdir?

(Cevap: 0,002542 g)

14.24. 97,31 ml 0,1096 N I_2 çözeltisi ile 97,21 ml 0,1098 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin karışımına bir damla nişasta çözeltisi katıldığında karışım mavi olur mu?

14.25. 40,00 ml si 3,000 mmol mevalik bakıra eşdeğer olan $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin 35,00 ml sine eşdeğer olan iyot çözeltisi kaç mg As_2O_3 ile reaksiyona girer?

14.26. 0,2250 g potasyum bromat suda çözülüyor, aşırı miktarda KI katılıp asitlendiriliyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 42,75 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,1891 N)

14.27. 20,00 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden açığa çıkan iyodun titrasyonu için 32,46 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanmaktadır. 1,000 ml $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 0,005585 g demire eşdeğer olduğuna göre, $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,06161 N)

14.8. İYODOMETRİK YÖNTEMLER

Çok sayıda madde doğrudan veya dolaylı olarak iyodometrik yöntemlerle tayin edilebilir. Bu yöntemlerin bazıları (Çizelge - 32) de özetlenmiştir.

ÖRNEK: 25,00 ml hidrazin sülfat çözeltisinin titrasyonu için 27,29 ml 0,1000 N iyot çözeltisi harcandığına göre hidrazin sülfat çözeltisinin molaritesi nedir?

Çözüm: Çözeltinin normalitesi,

$$0,1000 \cdot \frac{27,29}{25,00} = 0,1092 \text{ N } N_2H_4.H_2SO_4$$

dir. Hidrazin iyot ile reaksiyonda mol başına 4 eşdeğere sahiptir. (Çizelge - 32A). Böylece, çözeltinin molaritesi 0,1092/4 = 0,02730 M olur.

ÖRNEK: 1,000 g lık bir çinko filizi örneği çözülüyor ve girişim yapan öteki elementlerin giderilmesinden sonra çinko kantitatif olarak ZnS'e dönüştürülüyor. Çökelti 50 ml 0,1 M H_2SO_4 içeren 50,00 ml 0,1000 N iyot çözeltisine katılıyor ve havanın etkisi ödeniyor. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra iyot fazlasının titrasyonu için 3,26 ml 0,1153 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanıyor. Filizin çinko içeriğini % ZnO olarak hesaplayınız.

Çözüm:

$$\left(\begin{array}{c}\text{ZnS deki gelen sülfür}\\ \text{ile reaksiyona giren}\\ \text{meq iyot}\end{array}\right) = \underbrace{(0,1000 \cdot 50,00)}_{\text{Katılan meq iyot}} - \underbrace{(0,1153 \cdot 3,26)}_{Na_2S_2O_3 \text{ ile titre edilen meq iyot fazlası}} = 4,624$$

1 ZnO ≡ 1 ZnS ≡ 1S = 2 eşdeğer (Çizelge - 32A)

$$4,624 \left\{ \frac{81,37}{2} \cdot \frac{100}{1000} = \%\ 18,82\ ZnO \right.$$

(mg ZnO; mg iyot = mg ZnO)

ÖRNEK: 4,00 g çelikte bulunan kükürt H_2S biçimine dönüştürülerek 1,60 ml 0,05 N iyot çözeltisiyle titre edilmiştir. Çeliktek kükürt yüzdesi nedir? Burada kullanılan iyot çözeltisinin 1,000 ml si kaç gram As_2O_3'e eşdeğerdir? 40,00 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi (1,000 ml = 0,006354 g Cu) kaç ml iyot çözeltisini indirger? Yukarıdaki çeliğin 5,00 gramından oluşan H_2S'in titrasyonu için titresinde 10,0 mmol KIO_3 ile 50,0 g KI içeren çözeltiden ne kadar harcanır?

Çözüm: Göz önüne alınacak reaksiyonlar:

$$H_2S + I_2 \rightarrow S + 2I^- + 2H^+$$

$$AsO_3^{3-} + 2HCO_3^- + I_2 \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$$

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$IO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$\frac{5 \cdot 1,60 \cdot 0,05}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{4,00} = \%\ 0,0320\ S \text{ (Çeliktek kükürt yüzdesi)}$$

$$\frac{As_2O_3 \cdot 1,000 \cdot 0,05}{4 \cdot 1000} = 0,002473 \text{ g } As_2O_3 \text{ (İyod çözeltisinin } As_2O_3 \text{ eşdeğeri)}$$

Bakır(II) çözeltisine KI katıldığında açığa çıkan iyot miktarı ortamda bulunan bakıra eşdeğerdir. Bu iyot sodyum tiyosülfat ile titre edilerek bakır miktarı hesaplanır.

$$Na_2S_2O_3 \text{ çözeltisinin normalitesi} = \frac{0,006354}{1,000 \cdot Cu/1000} = 0,1000 \text{ eg/l}$$

$$0,05 \text{ N } I_2 \text{ çözeltisinin hacmi} = \frac{40,00 \cdot 0,1000}{0,05} = 80,00 \text{ ml}$$

10,0 mmol KIO_3 = 60,0 meq olduğundan KIO_3 çözeltisinin normalitesi = 0,9600 N dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\frac{X \cdot 0,0600 \cdot 5}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{5,00} = 0,0320$$

yazılır ve buradan X = 1,67 ml bulunur.

ÖRNEK: $Na_2HAsO_3 + As_2O_5$ + inert madde içeren bir tozdan alınan 0,2500 g lık bir örnek çözülüyor ve aşırı miktarda $NaHCO_3$ katılarak yaklaşık nötral duruma getiriliyor. Ardından 15,80 ml 0,1030 N iyot çözeltisiyle titre ediliyor. Daha sonra ortama HCl ve aşırı KI katılıp açığa çıkan iyot 20,70 ml 0,1300 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki Na_2HAsO_3 ve As_2O_5 yüzdelerini bulunuz.

Çözüm: Göz önüne alınacak reaksiyonlar:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$$

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 8H^+ \rightarrow As^{3+} + I_2 + 4H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

15,80 . 0,1030 = 1,627 meg As(III)
20,70 . 0,1300 = 2,691 meg Toplam As
2,691 − 1,627 = 1,064 meg As(V)

Bu değerler yardımıyla,

$$\frac{Na_2HAsO_3 \cdot 1,627}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{0,2500} = 55,29\ Na_2HAsO_3$$

$$\frac{As_2O_5 \cdot 1,064}{4 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{0,2500} = \%\ 24,45\ As_2O_5$$

bulunur.

ÖRNEK: Bakırın iyodometrik yöntemle tayini aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca yapılır:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

a) Bakırın ve sodyum tiyosülfatın eşdeğer ağırlıklarını bulunuz.

b) Bakır içeren bir maddeden alınan 2,00 g lık bir örnekteki bakırın yukardaki yönteme göre tayininde 31,4 ml 0,10 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örnekteki bakır yüzdesini bulunuz.

Çözüm: a) Reaksiyon sırasında bakırın aldığı elektron sayısı 1 olduğundan etkime değeri 1 dir ve buna göre bakırın eşdeğer ağırlığı = 63,54/1 = 63,54 dür. Reaksiyon sırasında sodyum tiyosülfatın verdiği elektron sayısı 1 olduğundan etkime değeri 1 dir ve buna göre sodyum tiyosülfatın eşdeğer ağırlığı = 158,11/1 = 158,11 olur.

b) Örnekteki bakır miktarı,

$$T = \frac{63,54 \cdot 31,4 \cdot 0,10}{1000} = 0,1995\ g$$

bulunur. Örnekteki bakır yüzdesi de,

$$0,1995 \frac{100}{2,00} = \%\ 9,97$$

olarak bulunur.

ÇİZELGE - 32

İyodometrik tayinler

(Blaedel ve Meloche, s. 467)

A. STANDART İYOT ÇÖZELTİSİ İLE DOĞRUDAN TİTRASYONLAR*	
Tayin edilen madde ve değerlik değişimi	**Açıklamalar**
$H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4$	Bak. Sayfa - 357/359
$H_2SbO_2^- \rightarrow H_3SbO_4$	Bak. Sayfa - 378
$V^{4+} \rightarrow VO_2^+$	SiO_2 ile istenilmiyor.
$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$	Nötral veya zayıf asitli çözeltide.
$S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$	Bak. Sayfa - 359
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$	Zn, Pb, Sb, v.b. ile istenilmiyor.
$H_2S \rightarrow S$	Asitlik çözeltide seyreltik kükürtlü asitle sağlanır. (a): Bak. Sayfa - 377
$H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$	
$H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4$	Yavaş reaksiyon. (a): Nötral çözeltide H_3PO_3 girişim yapmaz.
$H_3PO_2 \rightarrow H_3PO_3$	Yavaş reaksiyon. (a): 1,5 M HCl de H_3PO_2 girişim yapmaz.
$2NH_2OH.HCl \rightarrow N_2O +$ $+ H_2O + 6H^+ + 2Cl^- + 4e$	Nötral veya zayıf bazik çözeltide.
$N_2H_4.H_2SO_4 \rightleftharpoons N_2 + SO_4^{2-} +$ $+ 6H^+ + 4e$	$NaHCO_3$ ile tamponlanmış çözeltide.
Organik bileşiklerde doymamışlık	Bitkisel ve hayvansal yağlarda iyot sayısı tayini. (b).
$\overset{|}{C} = \overset{|}{C} + I_2 \rightarrow \overset{|}{C}I - \overset{|}{C}I$	

a) Ayarlı iyot çözeltisinin ölçülmüş aşırısı kullanılır ve ayarlı tiyosülfat veya arsenit çözeltisi ile geri titre edilir.

b) Ötekı tüm organik bileşiklerin iyodometrik tayini için başka kaynaklara bakınız.

* Başka bir şey belirtilmemiş ise tayin edilecek madde asitli çözeltide ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 52 (Devamı)

B. STANDART $Na_2S_2O_3$ ÇÖZELTİSİ İLE DOLAYLI TİTRASYONLAR**	
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$	Bak: Sayfa - 365/366.
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	Ozon pH= 7'nin üzerinde O_2 varlığında tayin edilebilir.
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	
$IO_3^- \rightarrow I^-$	İyodat - iyodür reaksiyonu. Bak: Sayfa - 366/367.
$BrO_3^- \rightarrow Br^-$	
$ClO_3^- \rightarrow Cl^-$	Bak: Sayfa - 366.
$IO_4^- \rightarrow I^-$	
$HClO \rightarrow Cl^-$	Ve iyodi okisidasyon sınırları. Bak: Sayfa - 364.
$HNO_2 \rightarrow NO$	
$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$	
$Cu^{2+} \rightarrow CuI$	Bak: Sayfa - 381/382.
$Cl_2 \rightarrow Cl^-$	Ve benz.
$I_2 \rightarrow I^-$	Doğrudan titrasyon. Bak: Sayfa - 359.
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	CuI katılarak. Bak: Sayfa - 382.
$Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	Bak: Sayfa - 383.
$H_3AsO_4 \rightarrow H_3AsO_3$	Bak: Sayfa - 357/359.
$H_3SbO_4 \rightarrow H_3SbO_3$	
C. ÖTEKİ DOLAYLI YÖNTEMLER	
Pb^{2+} , Ba^{2+}	Kromatları biçiminde çöktürülür. Süzülür, yıkanır, asitte çözülür ve $Cr_2O_7^{2-}$ gibi tayin edilir. (Çizelge - 8).
MnO_2	Derişik HCl ile reaksiyona sokulur ve Cl_2 gibi tayin edilir. (Çizelge - 8). $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O + Cl_2$
I^-	Brom fazlası ile IO_3^-'a yükseltgenir ve (Çizelge - 8) deki gibi tayin edilir.
Zn^{2+}, Cd^{2+} ve çözünmeyen sülfür oluşturan iyotlar	Çözünmeyen sülfürleri biçiminde çöktürülüp yıkanır. Ölçülmüş aşırı iyot çözeltisine asitsiz veya H_2SO_4 çözeltisinde çözülür ve aşırı $Na_2S_2O_3$ ile geri titre edilir.
H^+	İyodat - iyodür reaksiyonu. Bak: Sayfa - 366/367.
R-CHO + HSO_3^- → R-CH(OH)-SO_3^- (aldehit)	Aşırı $NaHSO_3$ çözeltisinin ölçülmüş aşırı kısmı, kullanılan bileşiğinin oluşumu tamamlandıktan sonra fazlası (Çizelge - 8) deki gibi titre edilir. [6].*** (Sayfa - 339/380).

** Tayin edilecek olan yükseltgenen azotlu çözeltisine KI aşırı katılır ve oluşan iyot aşırı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilir.

*** Çeşitli organik maddelerin tayinine ilişkin ayrıntılar aşağıdaki kaynaklarda bulunabilir.

Titus, J.S., ve Hunnicutt, G.S., *Quantitative Organic Analysis*, Wiley, New York, 1957.

Siggia, S., *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, 2nd ed. Wiley, New York, 1954.

ÖRNEK: 2,000 g lık bir örnekteki bakırın iyodometrik yöntemle tayininde 42,65 ml 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örneğin bakır içeriğini % CuO olarak bulunuz.

Çözüm: Reaksiyon denklemlerinden,

$1CuO \equiv 1Cu^{2+} \equiv 1/2I_2 \equiv 1S_2O_3^{2-} \equiv 1$ eşdeğer

$$\underbrace{0{,}1000}_{N} \cdot \underbrace{42{,}65}_{ml} \cdot 79{,}54 \cdot \frac{100}{2000} = \% \ 16{,}96 \ CuO$$

$\underbrace{\text{mg } Na_2S_2O_3}_{\text{= mg CuO}}$

$\underbrace{\text{mg CuO}}$

$\underbrace{\qquad\qquad}_{\% \text{ CuO}}$

14.9. İYODOMETRİK TAYİNLER

Sülfit asidi ve sülfit tayini

Sülfit asidi ve sülfitlerin iyodometrik tayini,

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^- \qquad (4.39)$$

ve $$HSO_3^- + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3H^+ + 2I^- \qquad (4.40)$$

reaksiyonlarının üzerine temellenir. Duyarlı sonuçlar elde edilebilmesi için aşağıdaki koşullara uyulması gereklidir:

(1) Çözeltiler çok seyreltik olmalıdır;

(2) Sülfit sürekli karıştırılarak iyot çözeltisine katılmalı ve bunun karşıtı yapılmamalıdır; ve

(3) Sülfit hava ile olanak oranında az karşılaşmalıdır.

Sülfit asidi ve sülfitlerin tayininde ayarlı 0,1 N iyot çözeltisi su ile bir kaç katına seyreltilir, klorür asidi veya sülfat asidi ile asitlendirilir ve bilinen hacimde sülfit asidi veya sülfit çözeltisi bir büret yardımıyla kuvvetle karıştırılan çözeltiye katılır. Bu sırada büretin ucu çözeltiye çok yakın olmalıdır. İyodun aşırısı ayarlı 0,1 N sodyum tiyosülfat ile geri titre edilir. Çözünen katı sülfitler içice toz edilerek doğrudan aşırı iyot çözeltisine katılır. Kabaysun sülfit gibi çözünmeyen sülfitler çok yavaş reaksiyon verdiklerinden çok ince toz halinde olmalıdırlar.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak, sonuç yaklaşık 2,5 g kristalize sodyum sülfit ($Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$) tuzundan kullanılarak soğutulmuş suda çözülerek bir litre hacminde 250 ml

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ye tamamlanır. Bundan bir büretle alınan 25,0 ml lik bir örnek ayarlı 25,0 ml ayarlı 0,1 N iyot çözeltisi, 5 ml 2 N klorür asidi ve 150 ml su bulunan bir erlene gildirilir çalkalanarak veya karıştırılarak katılır. Ardından iyodun fazlası ayarlı 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Aynı işlem iki kez daha tekrarlanır. Örnekteki $Na_2SO_3.7H_2O$ yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,001203 g SO_2 = 0,01126 g $Na_2SO_3.7H_2O$

Antimon(III) tayini

Antimon(III) oksit ve antimon(III) bileşikleri iyot ile arsenik(III) oksit ve arsenik(III) bileşiklerine benzer biçimde reaksiyon verirler. Böylece antimon ayarlı iyot çözeltisiyle titre edilerek tayin edilebilir. Bu sırada antimon(III) antimon(V)'e yükseltgenir.

$$Sb_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 4H^+ + 4I^- \qquad (4.41)$$

Oluşan iyodür asidi sodyum hidrojen karbonat çözeltisinin aşırısı katılarak alınmalıdır. Asitli çözelti seyreltilirken ve nötralleştirilirken antimon(III) hidroksidin çökmesini ödemek için ortama antimon ile çözünen bir kompleks tuz oluşturmak amacıyla biraz tartarat katılır. Örneğin:

$$SbCl_3 + KH.C_4H_4O_6 + 2NaHCO_3 \rightarrow K(SbO)C_4H_4O_6 + 3NaCl + 2H_2O + 3CO_2 \qquad (4.42)$$

$$K(SbO)C_4H_4O_6 + I_2 + 4NaHCO_3 \rightarrow KNaC_4H_4O_6 + NaH_2SbO_4 + 2NaI + H_2O + 4CO_2 \ ^* \qquad (4.43)$$

Bu yöntem antimon(III) oksit, kusturucu tartar ve ötekî antimon bileşikleri için doyurucu olmakla birlikte antimonun başlıca bileşen olmadığı alaşımlar için (% 5 - 20 Sb) başarısızdır. Bu gibi durumlarda başka yöntemlere başvurulur. Bu yöntemde susuz potasyum antimonil tartarat veya kusturucu tartar $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$ içinde antimon tayini yapılabilir.

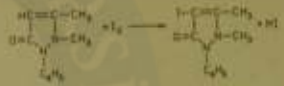
İşlemin yapılışı: (Kusturucu tartar'da antimon tayini). Duyarlı olarak tartılmış 2,0 g dolayında susuz kusturucu tartar (veya 2,3 g su içeren bileşik) suda çözülerek bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu çözeltiden bir büret yardımıyla (antimon tuzları hemen hemen arsenik tuzları kadar zehirli olduğundan pipet kullanılmamalıdır) alınan 20,0 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine saf sodyum hidrojen karbonatın soğukta doymuş çözeltisinden 20 ml katılır. (0,1 g Sb_2O_3 için yaklaşık 10 ml çözelti yeterlidir). Bu sırada bir çökelti olması durumunda 1,0 g sodyum potasyum tartarat katılarak çözülünceye kadar çalkalanır veya karıştırılır. Ardından 2 ml nişasta çözeltisi katılarak ayarlı 0,1 N iyot çözeltisiyle mavi renk ortaya çıkıncaya kadar titre edilir. Titrasyon $NaHCO_3$ çözeltisinin k-vulvasından sonra hızla yapılmalıdır. Karşıt durumda antimon(III) hidroksit çökelisi oluşur ve bu da iyot ile çok yavaş reaksiyona girer. İşlem iki kez daha tekrarlanır ve örnekteki antimon yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,006088 g Sb

* $SbCl_3$ klorür asitli çözeltide önekteredir $[SbCl_6]^-$ iyonu biçiminde ve $NaH_2SbO_4.2H_2O$ (antimonat) da $Na[Sb(OH)_6]$ biçiminde bulunur.

Fenazon tayini

Fenazon (Phenazonum) veya ötekî adıyla antipirin (Antipyrinum), 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolon'dur. Kapalı formülü $C_{11}H_{12}N_2O$ ve molekül ağırlığı 188,23 dür. Fenazon iyot ile bir yerdeğiştirme reaksiyonu verir:



(14.44)

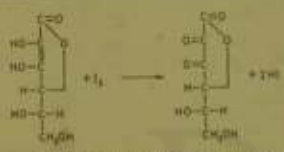
Reaksiyonun kantitatif olarak yürümesi için, oluşan iyodür asidinin ortamdan alınması gereklidir. Bunun için reaksiyon sodyum asetatlı ortamda yapılır. Ayrıca, reaksiyonun yavaş yürümesi nedeniyle önce iyot çözeltisinin aşırısı katılır ve sonra bunun reaksiyona girmeden kalan bölümü ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Çöken fenazon iyot bileşiği bir miktar iyodu adsorbe etmiğinden ortama kloroform katılarak çökeltinin çözünmesi sağlanır ve böylece adsorbe olmuş iyot serbest durumu geçer.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,2 g dolayındaki fenazon örneği 2 g sodyum asetatla birlikte cam kapaklı bir erlende 20 ml suda çözülür ve üzerine 20 ml 0,1 N iyot çözeltisi katılır. Erlen ara sıra çalkalanarak karanlık bir yerde 15 dakika süreyle bekletilir. Daha sonra 10 ml kloroform katılır ve çökelti çalkalanarak çözülür. İyot çözeltisinin aşırısı 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile geri titre edilir.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,004115 g Fenazon

Askorbik asit tayini

Askorbik asit (Acidum ascorbicum, Vitamin C) elementel iyot ile reaksiyona girerek kantitatif olarak dehidroaskorbik aside yükseltgenir:



(14.45)

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,4 g örnek 10 ml yeni kaynatılmış ve soğutulmuş suda çözülür, 10 ml seyreltik sülfat asitli katılır ve hemen ardından 50 ml ayarlı 0,1 N iyot çözeltisi konularak reaksiyona girmeden kalan iyot nişasta indikatörlüğünde ayarlı 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle geri titre edilir. (Türk Farmakopesi - 1974). Bu tayin nişasta indikatörlüğünde doğrudan iyot çözeltisiyle titre edilerek de yapılabilir. Bu durumda titrasyon sonuna doğru reaksiyon hızı yavaşladığından titrasyon yavaş yavaş yapılmalı ve mavi renk bir dakika süreyle kalıcı olmaya kadar sürdürülmelidir.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,0088063 g Askorbik asit ($C_6H_8O_6$ = 176,13)

Formaldehit tayini

Formaldehidin % 33 - 37 lik sulu çözeltisine formalin adı verilir. Derişik çözeltiler hızla paraformaldehit vererek polimerleşirler. Formaldehit hazır çözeltide

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

iyot aşırısı ile kantitatif olarak formik asitle yükseltgenir. Yükseltgenmeyi yapan büyük olasılıkla sodyum hipoiyodit'tir ve oluşan formik asit alkali tarafından nötralleştirilir:

$$I_2 + 2NaOH \rightarrow NaIO + NaI + H_2O \qquad (14.46)$$

$$HCHO + NaIO + NaOH \rightarrow HCOONa + NaI + H_2O \qquad (14.47)$$

$$HCHO + I_2 + 3NaOH \rightarrow HCOONa + 2NaI + 2H_2O \qquad (14.48)$$

Yükseltgenme tamamlandıktan sonra çözelti klorür asidi ile asitlendirilir ve açığa çıkan iyot standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Bu yöntem seyreltik formaldehit çözeltilerine (% 1 den daha az) uygulanabilir. Ortamda başka aldehit ve ketonlar bulunmamalıdır.

Formaldehit çözeltileri belirli miktarda $NaHSO_3$ ile muamele edilip şiddetle çalkalanırsa bir süre sonra sodyum hidrojen sülfit ile formaldehidin kanlma ürünü oluşur:

$$CH_2O + HSO_3^- \rightarrow H_2COHSO_3^- \qquad (14.49)$$

Reaksiyon sırasında ortam nötral veya çok zayıf asitli olmalıdır. Sodyum hidrojen sülfitin aşırısı iyot çözeltisiyle nişasta indikatörlüğünde geri titre edilir ve aradaki farktan formaldehit miktarı hesaplanır. Burada formaldehidin eşdeğer ağırlığı 15,015 dir. (CH_2O = 30,03).

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 1,0 g dolayında formalin çözeltisi bir ölçü balonuna aktarılır, 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve 50,0 ml 0,1 N standart iyot çözeltisi katılır. Hemen ardından sık sık çözeltinin rengi açık sarı oluncaya kadar yaklaşık 2 N sodyum hidroksit çözeltisi katılır. Reaksiyonun tamamlanması için 10 dakika beklenir ve yaklaşık 2N klorür asidi ile asitlendirilip iyodun aşırısı 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Bir tanık deneme yapılarak aldehit bulunmadığı zaman harcanan sodyum tiyosülfat hacmi saptanır.

Tanık denemede harcanan tiyosülfat hacmi V_1 ml ve örneğin titrasyonu için harcanan tiyosülfat hacmi da V_2 ml ise formaldehit için harcanan tiyosülfat hacmi ($V_1 - V_2$) ml dir.

Örnekteki formaldehit yüzdesi,

$$\%\ HCHO = \frac{M \cdot (V_1 - V_2) \cdot N}{2 \cdot 1000} \cdot \frac{100}{W} \qquad (14.50)$$

formülü ile hesaplanır. Burada, M = formaldehidin mol ağırlığı (30,03), N = sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi ve W = alınan formalin örneğinin gram cinsinden miktarıdır.

1 ml 0,1 N I_2 = 1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,003003 g HCHO

Resorsinol tayini

Bir difenol olan resorsinol ($C_6H_6O_2$ = 110,11) iyot ile aşağıdaki biçimde reaksiyon verir:



(14.51)

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 50 mg resorsinol içeren çözeltiye 50 ml 0,1 N iyot çözeltisi katılır ve 1 - 2 dakika bekletildikten sonra reaksiyona girmeden kalan iyot aşırısı ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle geri titre edilir.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,001835 g $C_6H_6O_2$

Bakır tayini

Girişim yapan elementler: Aluminyum, silisyum, bizmut, kadmiyum ve çinko girişim yapmazlar. Gümüş ve kurşun ayırma işleminde HCl kullanıldığında çökerek ayrılırlar. Eğer tam olarak ayrılmamış iseler titrasyon sırasında girişim yapmayan iyodürleri biçiminde çökerler. Ortamda fazla miktarda bulunduklarında çöken tarı AgI ve PbI_2 dönüm noktasının görülmesini engeller.

Demir(III), iyodürü yükseltgeyerek bakır miktarının fazla bulunmasına neden olur:

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2 \qquad (14.52)$$

Demir(III), fluorür ile sağlam FeF_6^{3-} kompleksini oluşturur ve bu durumda demir(III)'ün yükseltgeme kuvveti iyodürü yükseltgeyemeyecek derecede azalır.

Antimon(III) ve arsenik(III) titrasyon sırasında iyodu indirgeyerek girişim yaparlar:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \qquad (14.53)$$

Arsenik(V) ve antimon(V) ise iyodürü yükseltgeyerek etki ederler. Bu tür girişimleri önlemek için titrasyon pH = 3,5 - 4,5 arasında yapılır.

Ortamda çok miktarda girişim yapan maddelerin bulunması durumunda bakır bir aluminyum levha üzerine çöktürülür ve girişim yapan elementlerin büyük bir bölümü çözeltide kalır. (Fe, As, Sb, V, U, Mo).

$$3Cu^{2+} + 2Al \rightarrow 3Cu + 2Al^{3+} \qquad (14.54)$$

Daha sonra aluminyum levha bakır ile birlikte nitrat asidinde çözülür.

İşlemin yapılışı: (Kristalize bakır sülfatta bakır tayini). Desikatör basıncığa kadar duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 3,0 g dolayında kristalize bakır sülfat suda çözülerek bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Buradan pipetle alınan 50,0 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine 3 g potasyum iyodür (veya 10 ml % 10 luk çözeltisi) katılır ve açığa çıkan iyot 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. İşlem başka 50,0 ml lik bir örnek için tekrarlanır.

Reaksiyon,

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4 \qquad (14.55)$$

olarak yazılabilir. Buna göre,

$2CuSO_4 \equiv I_2 \equiv 2Na_2S_2O_3$

veya 1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,006354 g Cu

dir. Sonuç kristalize bakır sülfatta bakır cinsinden olarak hesaplanır.

Tayinin yapıldığı çözelti de zehirli mineral asitlerin bulunması durumunda sürekli hafif bir çökelti oluşuncaya kadar seyreltik sodyum karbonat çözeltisinden bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kaç damla katılır ve ardından bu çökelti bir kaç damla aseritik asit ile çözülür. Daha sonra KI katılarak titrasyon yapılır. Duyarlı bir sonuç alabilmek için titrasyon pH = 4,0 - 5,5 aralığında yapılmalıdır.

Potasyum iyodürün katılmasından sonra iyodun kahverengi rengi açılıncaya kadar tiyosülfat ile titrasyon sürdürülür. Ardından 2 ml nişasta çözeltisi katılır ve mavi renk açılana kadar titre edilir. Bu anda yaklaşık 1 g veya tercihen % 10 luk sulu çözeltisi biçiminde potasyum veya amonyum rodanür katılır. Bu durumda mavi renk şiddetlenir ve titrasyon olanak olduğu kadar hızla tamamlanır. Çökelti açık ten rengidir ve sürekli bir son noktası kolaylıkla elde edilebilir.

Park yöntemi: Park yöntemi* ile bakır tayininde bakır yanında bulunabilen antimon(III) ile arsenik(III), sülfat asitli çözeltide brom suyu ile kantitatif olarak yükseltgenir. Örneğin,

$$HAsO_2 + 2H_2O + Br_2 \rightarrow H_3AsO_4 + 2H^+ + 2Br^- \qquad (14.56)$$

Yükseltgenme işleminden sonra ortamdaki brom aşırısı ve asit amonyak çözeltisi ile giderilir.

$$3Br_2 + 8NH_4OH \rightarrow N_2 + 6Br^- + 6NH_4^+ + 8H_2O \qquad (14.57)$$

Demir(III)'ün kompleksleşmesi için ortama amonyum hidrojen fluorür katılır:

$$Fe^{3+} + 3HF_2^- \rightarrow 3H^+ + FeF_6^{3-} \qquad (14.58)$$

Karşıt durumda demir(III) iyodürü iyoda yükseltgeyerek girişime neden olur. Çözeltiyi pH = 3,5 dolayında tamponlamak için potasyum hidrojen ftalat katılır ve bu pH da arsenik(V) ve antimon(V) iyodürü yükseltgeyemez. Amonyum hidrojen fluorürün de bu pH alanında bir tampon olması nedeniyle bunun ortama yeterli miktarda katılmış olması durumunda ayrıca potasyum hidrojen ftalat katılmasına gerek yoktur. Daha sonra örnek çözeltisine iyodür aşırısı katılır ve açığa çıkan iyot standart tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek bakır tayini edilir.**

Demir(III) tayini

Tayine temel olan reaksiyon,

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2 \qquad (14.59)$$

* Park, B., *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **5**, 77 (1933).

** Bakır filizlerinin analizi için filiz örnekleri önce nitrat asitinde çözülür. Örneğin,

$$Cu + 4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Cu_2S + 8H^+ + 4NO_3^- \rightarrow 2Cu^{2+} + S + 4NO_2 + H_2O$$

Çözünme sonucu elde geçen çözeltide demir, arsenik ve antimon yüksek yükseltgenme basamakları olan Fe(III), As(V) ve Sb(V) biçiminde bulunurlar. Arsenik ve antimon tümüyle tam olarak yükseltgenmemiş olabilir. Çözelti süzülür ve sülfat asitli ile kaynağa yani kuvvetli kükürt dioksit dumanları çıkıncaya kadar buharlaştırılarak nitrat asidi giderilir. Nitrat asidi ortamda kalacak olursa iyodürün yükseltgenmesine neden olur. Buharlaştırma işleminden sonra analiz klasik yönteme göre veya daha uygun olan Park yöntemine göre sürdürülür.

dir ve açığa çıkan iyot sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilerek ortamdan alındığından denge bütünüyle sağ yanın lehinedir. Buna karşın bu reaksiyon çok yavaştır. Ortama katılan az miktardaki bakır(I) iyodür reaksiyonu katalizleyerek hızlandırır ve titrasyonun yapılabilmesini olanaklı kılar.

Reaksiyonun yürümesi için büyük bir iyodür aşırısına gerek vardır. Buna ek olarak, demir(III) iyonunun hidrolizini önlemek için çözelti klorür asidi ile kuvvetle asitlendirilir. Kuvvetli asitli ortamda iyodür hava oksijeni tarafından yükseltgenir. Bunu önlemek için asitli çözeltiye biraz sodyum hidrojen karbonat katılır ve oluşan karbon dioksit yardımıyla titrasyon kabındaki hava çıkarılır. Bundan sonra ortama iyodür katılır. Fosfat ve pirofosfat gibi demir(III) ile kararlı kompleksler oluşturan anyonlar girişim yaparlar. Büyük miktarda sülfat girişim yapmazsa yeterli bakır(I) iyodür varlığında etkisi yoktur.

İşlemin yapılışı: Demir(III) çözeltisi klorür asidi veya sülfat asidiyle asitlendirilir ve 0,33 g demir için 1 ml bakır(I) iyodür süspansiyonu katılır. Bunun ardından, çözeltideki konsantrasyonu yaklaşık % 2 olacak biçimde yeterli miktarda % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi katılarak işlem çalkalanır. Aradan 3-5 dakika geçtikten sonra nişasta indikatörlüğünde asarlı 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Son noktası oldukça belirli ve sürekli bir nişastanın yeniden renklenmesi bakır-tiyosülfat titrasyonuna sevida daha hafif bir biçimde ortaya çıkar.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,005584 g Fe

Bakır(I) iyodürün hazırlanması: Yaklaşık 1 ml N bakır(II) sülfat çözeltisi üzerine % 10 luk potasyum iyodür çözeltisinin aşırısı (2 - 3 ml) katılır ve açığa çıkan iyot nişasta indikatörü kullanılarak sodyum tiyosülfat çözeltisiyle giderilir. Çökelti süzülerek yıkayıcı yıkanır ve ardından 20 ml su ile çalkalanır. Elde geçen bir süspansiyondan yaklaşık 1 ml alınarak titrasyon ortamına katılır.

Heksasiyanoferrat(III) tayini

Heksasiyanoferrat(III) (ferrisiyanür) ile iyodür arasındaki reaksiyon tersinirdir:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \rightleftharpoons 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 \qquad (14.60)$$

Kuvvetli asitlik çözeltide reaksiyon soldan sağa doğru gider fakat nötral çözeltide karşıt yöne doğrudur. Yükseltgenme hafif asitli ortamda ve çinko tuzlarının varlığında kantitatif olarak yürür. Az çözünen bir tuz olan potasyum çinko heksasiyanoferrat(II) ortamdaki heksasiyanoferrat(II) iyonlarını alır:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^{2+} + 3Zn^{2+} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \qquad (14.61)$$

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 10 g potasyum heksasiyanoferrat(II) suda çözülerek bir süzgü balonunda 250 ml ye tamamlanır. Bu çözeltiden pipetle alınan 25 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, yaklaşık 20 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi, 2 ml 2 N sülfat asidi veya klorür asidi çözeltisi ve 2,0 g kristalize çinko sülfatın 15 ml sudaki çözeltisi katılır. Hemen ardından vakit geçirmeksizin, açığa çıkan iyot 2 ml nişasta çözeltisi katılarak 0,1 N esarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Duyarlı sonuçlar elde edilmesi sırasında işlem sırasında karbon dioksit atmosferinde yapılmalıdır. İşlem iki kez daha 25 ml lik örneklerle tekrarlanır ve potasyum heksasiyanoferrat(II)'ün saflığı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,03295 g $K_4[Fe(CN)_6]$ = 0,02120 g $[Fe(CN)_6]^{4-}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ağartıcı maddelerde etkin klor miktarı tayini

Klor içeren ağartıcı maddeler genellikle hipokloritlerdir. Ağartma tozu olarak kullanılan kireç kaymağı kalsiyum hipoklorit, $Ca(OCl)_2$, ile bazik kalsiyum klorürün, $CaCl_2.Ca(OH)_2.H_2O$, bir karışımı olup bunların yanında kalsiyum oksit, CaO, de içerir. Ağartma eyleminden sorumlu olan etkin bileşen hipokloritimir. Ağartma tozunun klorür asidi ile muamelesinde klor gazı çıkar:

$$ClO^- + Cl^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O \qquad (14.62)$$

Yararlı veya etkin klor, seyreltik asitlerin etkisiyle çıkan elementel klor olarak tanımlanır ve ağartma tozuna göre ağırlık yüzdesi olarak verilir. Ticaretteki ağartma tozu (kireç kaymağı) % 36 - 38 oranında etkin klor içerir.

Ağartma tozu çözeltisi veya süspansiyon üzerine potasyum iyodür çözeltisinin ağırı katılır ve asetik asit ile kuvvetle asitlendirilir:

$$ClO^- + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons Cl^- + I_2 + H_2O \qquad (14.63)$$

Açığa çıkan iyot ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Çözeltinin klorür asidi ile kuvvetle asitlendirilmesi durumunda, genellikle ortamda bulunabilen klorat potasyum iyodür ile iyot vererek yavaşça reaksiyona girer ve bu da hatalara neden olur:

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O \qquad (14.64)$$

İşlemin yapılışı (İyodometrik yöntem). Deneyin olarak tartılmış yaklaşık 3,0 g lik ağartma tozu cinsiği bir cam havanda su ile çamur haline getirilir. Ardından biraz daha su katılarak ve sürterek süt görünümlü bir sıvı durumuna getirdiği 500 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır. Havanın bir çok kez su ile yıkanarak çıkarma sıvıları da çözeltiye katılır. Çözelti 500 ml ye tamamlanarak iyice çalkalanır. Hemen ardından bulanık sıvıdan bir pipetle 30,0 ml alınır, 250 ml lik bir erlene aktarılır, 25 ml su ve hemen ardından 2 g iyodür içermeyen potasyum iyodür (veya 20 ml % 10 luk çözeltisi) katılır. Bundan sonra 10 ml lastik eldiye kandır ve açığa çıkan iyot 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Çözeltinin rengi açık sarı olunca 2 ml nişasta çözeltisi katılır ve mavi renk gidinceye dek titrasyon sürdürülür. İşlem iki kez daha iyi çalkalayarak alınmış 50 ml lik örneklerle tekrarlanır ve ağartma tozundaki etkin klor miktarı hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,003546 g Cl

Asetik asit kullanıldığında nişastanın mavi rengi bir süre sonra yeniden ortaya çıkar. Bu, ortamda bulunan kloritler nedeniyledir:

$$ClO_2^- + 4I^- + 4H^+ \rightarrow Cl^- + 2I_2 + 2H_2O \qquad (14.65)$$

Bu reaksiyon zayıf asitli ortamda yavaş olmakla birlikte kuvvetli asitli ortamda (klorür veya sülfat asitleri) 2 - 3 dakikada tamamlanır.

Klorat tayini

Klorat tayini yöntemlerinden birincisi derişik klorür asitli ortamda klorat ile iyodür arasındaki reaksiyona dayanır:

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3I_2 + 3H_2O \qquad (14.66)$$

Açığa çıkan iyot ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir.

İkinci yöntemde, yaklaşık 8 N klorür asitli içeren ortamda klorat bromür ile indirgenir ve açığa çıkan brom iyodometrik olarak tayin edilir:

$$ClO_3^- + 6Br^- + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3Br_2 + 3H_2O \qquad (14.67)$$

İşlemin yapılışı: Tayinde dönüm kaynatılmış için kan tuzlar dizaltı olarak temin alınarak hazırlanmış 0,1 N potasyum klorat çözeltisi kullanılır.

A) Cam kapaklı bir erlende bulunan 25,0 ml klorat çözeltisine 5 ml derişik klorür asidi konulur ve kalan havayı çıkarmak için 0,5 gramlık iki bilirim halinde saf sodyum bikarbonat katılır. Hemen ardından, iyodat içermeyen yaklaşık 3,0 g potasyum bromür ve 22 ml derişik klorür asidi katılır, kabın kapağı kapatılır, 5 - 10 dakika süreyle hafifçe ve ara sıra çalkalanır. Bromür yoldan 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Potasyum klorat örneğindeki ClO_3^- yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,001701 g ClO_3

B) Cam kapaklı bir erlene 10,0 ml klorat çözeltisi konulur ve üzerine yaklaşık 3,0 g saf potasyum bromür ile 2,5 ml derişik klorür asidi katılır. Asidin çözeltideki son konsantrasyonu yaklaşık 8 N olmalıdır. Kapak kapatılır, iyice çalkalanır ve 5-10 dakika süreyle bekletilir. Ardından, 100 ml % 1 lik potasyum iyodür çözeltisi katılıp açığa çıkan iyot 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Örnekteki ClO_3^- yüzdesi hesaplanır.

Bunsen yöntemi ile piroluzitte mangan tayini

Doğal mangan filizi olan *piroluzit*'teki (MnO_2) manganın tayini yaygın olarak iyodometrik yöntemlerle yapılır:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2I^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + I_2 \qquad (14.68)$$

Piroluzit içinde demir(III) bileşikleri yaygın olarak bulunduğundan tayin işlemleri arasında demir(III), iyodürü iyota yükseltgeyerek girişim yapar ve hatalı sonuçlara neden olur.

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O + I_2 \qquad (14.69)$$

Piroluzutin *Bunsen* yöntemi ile analizinde demir(III)'ün girişimi klorür iyonunun iyodürle oranla daha zayıf bir indirgen olmasından yararlanılarak giderilir. Klorür iyonu mangan(IV) tarafından elementel klora yükseltgenir fakat demir(III) tarafından yükseltgenemez. Bunsen yönteminde, ısrarla derişik klorür asitli ile işleme sokulur:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + Cl_2 \qquad (14.70)$$

Bu sırada demir(III) oksit,

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O \qquad (14.71)$$

biçiminde reaksiyon vererek çözünür fakat klor çıkarmaz. Manganla eşdeğer olarak açığa çıkan elementel klor KI çözeltisi içine damıtılır ve açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Kalay(II) tayini

Derişik klorür asitli çözeltilerde kalay(II), iyot tarafından yükseltgenir:

$$Sn^{2+} + I_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2I^- \qquad (14.72)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ortamda bulunan az miktarda sülfat asidi zararsız olmakla birlikte nitrat asidi bulunmamalıdır. Kalay(IV) durumunda ise, işlemden önce saf antimon tozu, demir, kurşun, alüminyum, nikel veya hipofosfit asidiyle ısıtılarak indirgenir. İyot çözeltisinde çözünmüş olarak bulunan oksijen nedeniyle hatalar ortaya çıkabilir. Hata düzeyi, 0,1 N iyot çözeltileri için % 1 ve 0,01 N iyot çözeltileri için de % 10 dolayında olabilir. Bunun için, kalay tayininde kullanılan iyot çözeltisi, önceden kaynatılıp karbon dioksit atmosferinde soğutulmuş damıtık su kullanılarak karbon dioksit atmosferinde hazırlanmalıdır. Aynı nedenle, hazırlanan iyot çözeltileri karbon dioksit altında saklanır ve titrasyon işlemi de aynı ortamda yapılır.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 2 g dolayında kalay(II) kloür 150 ml derişik kloür asidinde çözülür, bir ölçü balonuna aktarılır ve bundan çıkarılmış damıtık su ile 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 50,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, 50 ml hacim çıkarılmış su katılarak seyreltilir ve 2 ml nişasta çözeltisi katılır. Çözeltiden yüzeyinden karbon dioksit geçirilerek ilk mavi renk ortaya çıkıncaya kadar 0,1 N standart iyot çözeltisi ile titre edilir. İşlem alınan 50,0 ml lik örneklerle iki kez daha tekrarlanır ve örneklerdeki kalay yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,005935 g Sn

Hidrojen peroksit tayini

Asitli ortamda hidrojen peroksit, iyodür ile reaksiyona girerek elementel iyot açığa çıkarır:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O \qquad (14.73)$$

Reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Reaksiyon hızı artan asit konsantrasyonuyla birlikte artar. Ortama % 20 lik nötral amonyum molibdat çözeltisinden 3 damla katılırsa reaksiyon bir anda tamamlanır. Hava oksijeni iyodürü yükseltgediğinden titrasyonun karbon dioksit atmosferinde yapılması daha uygundur. Ticari hidrojen peroksit çözeltileri koruyucu olarak borik asit, salisilik asit ve gliserin gibi maddeler içerdiğinden permanganat ile yapılan tayinlerde duyarlı sonuçlar elde edilemez. Buna karşılık iyodometrik yöntemi bu katkı maddelerinden daha az etkilendiğinden manganatometrik yöntemden daha iyidir. Bu yöntem bütün peroksit türlerine de uygulanabilir.

İşlemin yapılışı: Hidrojen peroksit çözeltisi yaklaşık % 0,6 lık olacak biçimde seyreltilir. Bunun için, bir büret yardımıyla alınan 10,0 ml % 6 lık hidrojen peroksit örneği bir ölçü balonuna alınarak 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Bu seyreltik çözeltiden alınan 25,0 ml örnek, 250 ml lik cam kapaklı bir erlende bulunan 1 g saf potasyum iyodürün 100 ml 2 N sülfat asidindeki (1 : 20) çözeltisine sürekli karıştırarak katılır. Reaksiyonun tamamlanması için 15 dakika beklenir ve açığa çıkan iyot 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin rengi açılınca 2 ml nişasta indikatörü katılıp titrasyon tamamlanır. Aynı süre beklenilerek bir tanık deneme yapılır. İşlem alınan başka iki 25,0 ml lik örnek ile tekrarlanır ve g/l cinsinden hidrojen peroksit konsantrasyonu hesaplanır.

1 ml 0,1 N $Na_2S_2O_3$ = 0,001701 g H_2O_2

Daha duyarlı sonuçlar elde etmek için seyreltik hidrojen peroksit çözeltisinden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve 100 ml 2 N sülfat asidi çözeltisi katılır. Erlenden yavaş bir akımla karbon dioksit gazı geçirilir. Daha sonra, 10 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi ve 3 damla % 5 lik amonyum molibdat çözeltisi katılıp açığa çıkan iyot beklemeden 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yukarıda anlatıldığı gibi titre edilir.

Aseton tayini

Aseton, sodyum hidroksitli ortamda iyot ile iyodoform ve sodyum asetat verir:

$$CH_3COCH_3 + 3I_2 + 3NaOH \rightarrow CH_3COCI_3 + 3NaI + 3H_2O \qquad (14.74)$$

$$CH_3COCI_3 + NaOH \rightarrow CHI_3 + CH_3COONa \qquad (14.75)$$

$$CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O \qquad (14.76)$$

Aseton örneğinin seyreltik sulu çözeltisine bilinen hacimde 1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile 0,1 N standart iyot çözeltisinin aşırısı katılır. Bir süre beklenir ve asitlendirildikten sonra iyodun aşırısı 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Bu yönteme *Messinger yöntemi* adı da verilir. Aldehitler, asetil grubu içeren maddeler veya hipoiyodit ile asetil grubuna yükseltgenen grupları içeren maddeler girişim yaparlar. Akrolein ve furfaraldehit gibi $-CH=CHC=O$ grubu içeren maddeler iyot harcarlar. Ayrıca, ortamda metilalkol ve etilalkol bulunmamalıdır.

İşlemin yapılışı: Yaklaşık 0,01 – 0,025 g aseton içeren sulu örnek çözeltisinden belirli bir hacim 100 ml lik bir balona alınır. Damıtık su ile 200 ml ye seyreltilir ve 25,0 ml 1 N sodyum hidroksit çözeltisi karıştırarak iyotu çalkalanır. Oda sıcaklığında 5 dakika beklendikten sonra bir büret yardımıyla 50,0 ml 0,1 N standart iyot çözeltisi katılır. Oda sıcaklığında 15 dakika beklendikten sonra 26 ml 2 N sülfat asidi çözeltisi katılıp çözelti asitli yapılır ve fenolun açılmadan sonra indikatörlüğünde 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Bir tanık deneme yapılması gereklidir.

1 ml 0,1 N I_2 = 0,005800 g CH_3COCH_3

14.10. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Standart iyot çözeltisi ile yapılan doğrudan tayinler

14.28. Hidrazinin (N_2H_4) sülfat asidindeki çözeltisinden alınan 50,00 ml lik bir örnek 46,23 ml 0,1000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Hidrazın çözeltisinin molaritesini hesaplayınız. Örnekte kaç mg hidrazin vardır? Göz önüne alınacak reaksiyon:

$$N_2H_4.H_2SO_4 + 2I_2 \rightleftharpoons N_2 + SO_4^{2-} + 4I^- + 6H^+$$

(Cevap: $[N_2H_4]$ = 0,023115 M; 37,04 mg)

14.29. Sülmit (Sb_2S_3) içeren bir örnek hidrojen sülfürün giderilmesi için derişik kloür asidinde çözülür, ortama tartarik asit katılır. Tayin işleminin yapıldığı koşullarda hidroliz olmayacak kadar sağlam bir kompleks olan $(SbO)HC_4H_4O_6$ kompleksi oluşur. Ortamı tamponlamak için hidrojen karbonat katılıp antimon(III) iyot çözeltisi ile antimon(V)'e yükseltgenir.

$$(SbO)HC_4H_4O_6 + I_2^- + 2HCO_3^- \rightarrow (SbO_2)\,HC_4H_4O_6 + 3I^- + H_2O + 2CO_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

a) Stibnit içeren bir maddeden alınan 0,3500 g lık bir örneğin yukarıda anlatılan biçimde yapılan analizinde nişasta son noktasına kadar titrasyon için 27,86 ml 0,1000 N I_2 çözeltisi harcandığına göre örnekteki stibnit yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 67,61)

b) 1,5500 g stibnit örneğinin çözülmesiyle elde geçen çözeltideki antimon (III)'ün titrasyonu için 40,33 ml iyot çözeltisi harcanmaktadır. İyot çözeltisinin ayarlanması sırasında 0,1616 g As_2O_3'ün titrasyonu için 38,75 ml harcanmıştır. Stibnit filizindeki antimon ve Sb_2S_3 yüzdesini hesaplayınız.

14.30. 0,5063 g kasnarıcı tartar, $K(SbO)C_4H_4O_6.1/2H_2O$, örneğinin $NaHCO_3$ varlığında titrasyonu için 38,63 ml iyot çözeltisi (iyot çözeltisinin As_2O_3 eşdeğeri = 1,000 mg/ml) harcandığına göre örneğin safliğını bulunuz.

(Cevap: % 25,76)

14.31. (Çizelge - 32C) deki yönteme göre aldehit tayininde ayarlı $NaHSO_3$ çözeltisinin ölçülmüş aşırısı katılır, katılma bileşiğinin oluşumu tamamlandıktan sonra $NaHSO_3$'ün reaksiyona girmeden kalan aşırısı katılma bileşiğinin varlığında ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilir. Benzaldehit-bisülfit katılma bileşiğinin oluşumunda denge sabiti $1,0.10^4$ dür.

a) Benzaldehidin % 0,10 dan fazlasının birleşmemiş durumda kalmaması için HSO_3^- aşırısının konsantrasyonu ne olmalıdır?

b) Eğer katılma bileşiğinin ayrışma hızı iyodometrik titrasyon sırasında farkedilebilir derecede ise etkisi ne olur?

c) 0,7000 g lık saf olmayan bir benzaldehit (C_6H_5CHO) örneği 100 ml lik bir ölçü balonuna alınarak üzerine 50,00 ml 0,2500 M $NaHSO_3$ çözeltisi katılıp 100 ml ye tamamlanıyor ve reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika süreyle bekletiliyor. Bu çözeltiden alınan 25,00 ml lik bir örnek 31,45 ml 0,1000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki benzaldehit yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 94,14)

14.32. KSCN ile inert madde içeren bir karışımdan alınan 0,3200 g örnek suda çözülüp 100 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 20,00 ml lik bir örnek çözeltisi bidrojen karbonat tamponu ortamında 42,24 ml iyot çözeltisi ile titre ediliyor. İyot çözeltisi As_2O_3'e karşı 0,4200 N olduğuna göre örnekteki KSCN yüzdesini hesaplayınız. Titrasyon denklemi:

$$SCN^- + 4I_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 7I^- + ICN + 8H^+$$

14.33. Bir çinko sülfür filizi olan sfalerit'ten alınan 0,7000 g lık örnek klorür asidi ile işleme sokulup açığa çıkan hidrejen sülfür 50,00 ml 0,05600 N iyot çözeltisinde absorplanıyor. İyodun aşırısı 11,55 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. $I_2/Na_2S_2O_3$ hacim oranı 0,7700 dir.

a) Geri titrasyonda kullanılan sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

b) Filizdeki ZnS yüzdesini hesaplayınız.

14.34. Bir çözeltideki hidrojen sülfürün tayini için 50,00 ml 0,01960 N iyot çözeltisi 25,00 ml H_2S çözeltisine katılıyor ve iyodun aşırısı 11,00 ml 0,02040 N tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltinin H_2S içeriğini g/l cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: 0,5150 g/l)

14.35. Bir çelikten alınan 2,0000 g lık örnek bir elektrik fırınında oksijen akımında yakılıyor ve oluşan SO_2 suda absorplanıyor. Bu SO_2 çözeltisinin titrasyonu için 3,33 ml 0,01125 N iyot çözeltisi harcandığına göre çelikteki kükürt yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 0,03)

14.36. 0,4000 g saf arsenik sülfür örneği asitte çözülüyor. Çözelti pH = 9 olarak tamponlandıktan sonra 43,40 ml 0,1300 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Aynı arsenik sülfürden alınan 0,2500 g örneğin verdiği hidrojen sülfür aynı iyot çözeltisinin 50,00 ml sinde absorplanıyor. İyot aşırısının titrasyonu için 13,06 ml 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Arsenik sülfürün bileşim formülünü bulunuz.

(Cevap: As_2S_3)

14.37. Yalnız arsenik ve antimon içeren bir alaşımdan alınan 0,2000 g örnek çözülüyor ve bileşikler +3 yükseltgenme basamağına indirgenip 42,14 ml 0,1000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Alaşımın bileşimini bulunuz.

(Cevap: % 45,0 As ve % 55,0 Sb)

14.38. Bir iyot çözeltisinin As_2O_3 eşdeğeri 5,100 mg/ml dir. 0,3000 g stibnit örneğinin titrasyonu için bu çözeltiden 27,50 ml harcandığına göre örneğin safliğını bulunuz.

(Cevap: % 46,18)

14.39. 1,5500 g stibnit örneğinden elde edilen bir antimon(III) çözeltisinin titrasyonu için 40,33 ml iyot çözeltisi harcanmaktadır. Bu iyot çözeltisinin 38,75 ml si 0,1616 g As_2O_3 e eşdeğer olduğuna göre örnekteki Sb ve Sb_2S_3 yüzdelerini hesaplayınız.

14.40. Bir demir örneği sülfür biçiminde % 0,0500 oranında kükürt içermektedir. 1,000 g örneğin iyodometrik olarak analizinde harcanan iyot çözeltisinin hacminin 50 ml veya daha büyük olması için konsantrasyonu ne olmalıdır?

(Cevap: 0,001040 N)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.41. Bir çelik örneğinin analizinde 0,0100 N iyot çözeltisinin 1,000 ml sının örnekteki % 0,0100 kükürde karşılık olması için ne kadar örnek alınmalıdır?

14.42. Bir çeliktek kükürdün analizinde 2,500 g örnek yakılarak kükürt SO_2 biçimine getirilip 20,00 ml 0,0500 N iyot çözeltisinde tutuluyor. İyot aşırısının titrasyonu için 27,07 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre çeliktek kükürt yüzdesini bulunuz. ($Na_2S_2O_3/I_2$ hacim oranı 1,667 dir).

Standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yapılan dolaylı tayinler

Arsenik tayini

14.43. H_3AsO_4'ün dolaylı olarak tayininde asitli çözeltiye aşırı miktarda KI katılır ve açığa çıkan iyot nişasta indikatörlüğünde sodyum tiyosülfat ile titre edilir.

$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \qquad (a)$$

$$I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 3I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (b)$$

a) Reaksiyon (a) için denge sabitini hesaplayınız.

(Cevap: 6,0)

b) 0,0100 M H_3AsO_4 ve 0,0500 M KI içeren bir çözeltide H_3AsO_4'ün % 99,9'unun indirgenmesi için H_3O^+ konsantrasyonu ne olmalıdır? Bütün iyodun I_3^- biçiminde bulunduğu varsayılacaktır.

(Cevap: 460 M)

c) Reaksiyon (a) da oluşan iyodun titrasyon yoluyla sodyum tiyosülfat tarafından alınması durumunda bu reaksiyon daha tam olarak yürür. Son noktasının saptanması için $[I_3^-] = 1,0.10^{-5}$ M olması gerektiğini varsayarak son noktasında H_3AsO_3'ün % 99,9'unun indirgenmiş olması için H_3O^+ konsantrasyonu ne olmalıdır?

14.44. Bir örnekte bulunan elementel arsenik aşağıdaki reaksiyonlar yardımıyla tayin edilir.

$$As + 5HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

$$H_3AsO_4 + 2HI \rightarrow H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

İçindeki arsenik miktarı tayin edilmek istenilen bir maddeden alınan 1,00 g lık bir örnek yukarıdaki işlemlerin uygulanmasından sonra 0,10 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor ve 50,00 ml harcanıyor. Örnekteki arsenik yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 18,73 As)

14.45. As_2O_3-As_2O_5 ve inert bir maddeden oluşan bir karışım nötral çözelide 0,05000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor ve 20,10 ml harcanıyor. Ardından

çözelti asitlendirilerek aşırı KI katılıyor. Açığa çıkan iyot 29,92 ml 0,1500 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edildiğine göre örnekteki As_2O_3 ve As_2O_5 toplamını bulunuz.

(Cevap: 0,2498 g)

14.46. $Na_3AsO_4.12H_2O$ ile Na_2HAsO_3 ve bir inert madde içeren bir toz karışım çözülüyor ve nötral ortamda 15,60 ml 0,04100 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Ardından çözelti asitlendirilip aşırı KI katılıyor ve açığa çıkan iyodun titrasyonu için 18,58 ml 0,1200 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Karışımdaki arsenik(V) ve arsenik(III) miktarlarını $Na_3AsO_4.12H_2O$ ve As_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: 209,03 mg $Na_3AsO_4.12H_2O$; 62,50 mg As_2O_3)

14.47. As_2O_3-As_2O_5 ve inert madde içeren bir karışımdan alınan 0,5000 g örnek NaOH çözeltisinde sodyum arsenit ve sodyum arsenat vererek çözülüyor. Çözelti hidrojen karbonat ile tamponlanıp 25,30 ml 0,1000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Ardından kuvvetle asitlendirilen çözeltiye aşırı KI katılıp açığa çıkan iyot 47,80 ml 0,0800 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki $As_2As_2O_3$ ve As_2O_5 yüzdelerini hesaplayınız.

14.48. Kalsiyum arsenat içeren bir insektisit'ten alınan 1,2000 g örnek khorür asitlinde çözülüp aşırı KI katılıyor ve açığa çıkan iyot 1 ml si 2,56 mg bakıra eşdeğer olan 30,30 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki $Ca_3(AsO_4)_2$ yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 10,12)

Bakır tayini

14.49. 0,01563 g bakır(II) den KI yardımıyla açığa çıkan iyodu titre etmek için 25,50 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin normalitesi nedir?

(Cevap: 0,009839 N)

14.50. 0,2396 g bakırın titrasyonu için 39,23 ml sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre bu çözeltinin bakır eşdeğerini ve normalitesini bulunuz.

(Cevap: 6,108 mg/ml; 0,09612 N)

14.51. 0,1500 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin $CaCO_3$ eşdeğerini mg/ml cinsinden bulunuz.

14.52. Bir örnek % 18 - 20 dolayında CuO içermektedir. Titrasyon sırasında 25 - 45 ml 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanması için kaç gramdık bir örnek alınmalıdır.

(Cevap: 1,1 - 1,8 g)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.53. Bir örneğin bakır içeriği % 14,26 $CuCO_3$ dır. Bu örneğin 1,000 gramının titrasyonu için 0,1526 N sodyum tiyosülfat çözeltisinden kaç ml harcanır?

(Cevap: 7,56 ml)

14.54. Bir örnekteki bakırın tayininde 1,500 g örnek için 19,26 ml 0,0500 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örneğin bakır içeriğini % CuS olarak bulunuz.

(Cevap: % 6,14)

14.55. (X) gram bakırı titre etmek için normalitesi (N) olan sodyum tiyosülfat çözeltisinden kaç ml harcanır?

14.56. Bir bakır filizinden alınan 0,0200 g örnek Park yöntemine göre analizleniyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 37,70 ml 0,05600 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örnekteki Cu ve Cu_2O yüzdelerini hesaplayınız.

14.57. % 14,40 oranında Cu_2S içeren bir kalkozit filizinden alınan 1,5600 g örnek Park yöntemine göre analizlenirken 34,85 ml 0,0881 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor fakat son noktasının geçtiği anlaşılıyor. Tiyosülfat aşırısının geri titrasyonu için 2,47 ml iyot çözeltisi kullanılıyor. İyot çözeltisinin normalitesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,1004 N)

14.58. Bakır tayininde harcanan 0,0800 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin her bir ml sinin örnekteki % 2,00 CuS'e karşılık olması için ne kadar örnek alınmalıdır?

14.59. Cu(II) varlığında bulunan As(III) nötral çözeltide NaK tartarat aşırısı varlığında Cu(II) tartarat kompleksi biçiminde tutularak standart iyot çözeltisi ile titre edilebilir. As(III) ün son noktasına ulaşıldığında ortam H_2SO_4 ile asitlendirilip KI aşırısı katılır ve açığa çıkan iyot standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilerek örneğin bakır içeriği tayin edilir. Bu analiz yönteminin açıklayınız ve reaksiyon denklemlerini yazınız.*

Mangan tayini

14.60. 0,5000 g pirolüzit örneği içindeki mangan Bunsen yöntemi ile analiz ediliyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 41,47 ml 0,09680 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre: (a) Pirolüzit filizindeki MnO_2 yüzdesini; (b) Pirolüzit filizinin % 3,75 oranında Fe_2O_3 içermesi durumunda filizin doğrudan asitli KI çözeltisinde çözülüp analizinin yapılması sırasında açığa çıkan iyodun titrasyonu için 0,09880 N sodyum tiyosülfat çözeltisinden kaç ml harcanacağını bulunuz.

(Cevap: (a). % 35,62 MnO_2; (b). 43,85 ml)

* Kolthoff, I.M. ve Sandell, E.B., *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3rd ed. Macmillan New York, 1952.

14.61. MnO_2 içeren bir filizden alınan 0,2000 gram örnek aşırı HCl ile işleme sokuluyor. Reaksiyon sonucu oluşan klor KI çözeltisi içine damıtılıyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 42,50 ml 0,05200 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örnekteki MnO_2 yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 48,03)

14.62. MnO_2 içeren bir maddeden alınan 0,3146 g örnek 12 M HCl çözeltisi ile işleme sokuluyor ve açığa çıkan klor gazı KI çözeltisine gönderiliyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 42,60 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki MnO_2 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 58,87 MnO_2)

14.63. 0,2352 g pirolüzit (MnO_2) örneği klorür asitli aşırı ile tutuluyor ve açığa çıkan klor KI çözeltisine damıtılıyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 47,02 ml 0,1123 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki MnO_2 yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 99,25 MnO_2)

Ağartma tuzu ve çözeltileri

14.64. Bir ağartma tozundan alınan 2,230 g lık örnek çözülerek 250 ml tamamlanıyor. Buradan alınan 25,00 ml lik bir örnek gerekli işlemlerden sonra 35,92 ml 0,1158 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisiyle titre ediliyor. Ağartma tozundaki etkin klor yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 60,8)

14.65. 3,565 g ağartma tuzu su ile çalkalanarak 500 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 25,00 ml lik bir örnekten aşırı KI katılması sonucu açığa çıkan iyodun titrasyonu için 29,62 ml 0,1042 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre ağartma tozundaki etkin klor yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 61,40)

14.66. Bir hipoklorit ağartma çözeltisinden alınan 15,00 ml lik örnek 250,0 ml ye seyreltiliyor. Buradan alınan 40,00 ml örnek aşırı asitli çözeltide KI ile reaksiyona sokulup açığa çıkan iyot 32,20 ml 0,1040 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. İlk ağartma çözeltisi örneğindeki NaClO, "yararlı klor" ve "yararlı oksijen" konsantrasyonunu ağırlık-hacim yüzdesi cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: Yararlı oksijen % 1,416)

14.67. Bir ağartma çözeltisi KI aşırısı katılıp asetik asit ile asitlendiriliyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 36,20 ml 0,1115 N tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Ardından çözelti klorür asitli ile asitlendirilip ek olarak açığa çıkan iyot aynı tiyosülfat çözeltisinin 11,50 ml si ile titre ediliyor. Ağartma çözeltisindeki $NaClO, NaClO_2$ ve "yararlı klor" miktarlarını gram cinsinden hesaplayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.68. Ağartma tozundaki klor potasyum iyodür ile aşağıdaki reaksiyona göre titre edilerek tayin edilir:

$$3CaOCl_2 + I^- \rightarrow IO_3^- + 3Ca^{2+} + 6Cl^-$$

Ağartma tozunun tümü indirgendiğinde iyodür iyodatla reaksiyona girerek iyot oluşturur. Açığa çıkan bu iyot nişasta indikatörü ile belirlenir. Bir ağartma tozundan alınan 1,000 g lık örnek 18,75 ml 0,0500 M KI ile nişasta son noktasına kadar titre ediliyor. Örnekteki $CaOCl_2$ yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 35,72)

Demir tayini

14.69. 0,01000 M $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisine denge durumunda $[I^-] = 1,00$ M olacak biçimdeki KI aşırısı katılıyor. Dengedeki indirgenmemiş Fe(III) konsantrasyonunu bulunuz ve demir(III)'ün iyodometrik olarak tayin edilebilirliğini tartışınız.

14.70. $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ içeren 25,00 ml lik bir örnek aşırı sitrat ile işleme sokuluyor. Bu durumda demir(III) kompleksleşir ve iyodürü yükseltgeyemez. Ardından 25,00 ml 0,1000 N iyot çözeltisi katılıp bunun aşırısı 6,28 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bundan sonra çözelti Fe(III)-sitrat kompleksinin bozunması için 5 N HCl ile asitlendiriliyor ve aşırısı KI katıldıktan sonra oluşan iyot 47,81 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki $FeCl_2$ ve $FeCl_3$ konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: 0,0749 M $FeCl_2$; 0,1164 M $FeCl_3$)

Çeşitli tayinler

14.71. % 55,0 KNO_3 ile % 45,0 KCl içeren bir karışımdan alınan 0,2500 g lık bir örnek çözülüyor ve asitlendirilmiş KI çözeltisinin aşırısı katılıyor. Titrasyon için ne kadar 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisine gerek vardır?

(Cevap: 16,16 ml)

14.72. 1,3416 g potasyum ferrosiyanür örneği suda çözülüyor ve 2 g KI ile 2 ml 4 N HCl katılıyor. Karıştırılıp bir kaç dakika süreyle bekletilen bu çözeltiye 10 ml % 30 luk $ZnSO_4$ çözeltisi katılıyor ve $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ nun çökmesinden sonra, açığa çıkmış olan iyot 41,65 ml tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Tiyosülfat çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,09783 M)

14.73. 25,00 ml sının KI den açığa çıkardığı iyodun titrasyonu için 20,10 ml 0,1100 N tiyosülfat çözeltisi harcanan bir litre klor suyundaki klor miktarını bulunuz.

(Cevap: 3,135 g)

14.74. 0,3066 g sodyum peroksit örneği asitli KI çözeltisinin aşırısında çözülüyor. Açığa çıkan iyot 38,06 ml 0,1515 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki Na_2O_2 ve "yararlı oksijen" yüzdesini hesaplayınız.

14.75. Küçük altın miktarları aşağıdaki reaksiyon ovarmca iyodometrik olarak tayin edilebilir:

$$AuCl_4^- + 3KI \rightarrow AuI + I_2 + 3KCl$$

%0,030 oranında altın içeren 1,000 g lık bir örnekten açığa çıkan iyodun titrasyonu için kaç ml 0,001 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanır?

(Cevap: 3,042 ml)

14.76. Yalnız K_2SO_4 ile $KHSO_4$ içeren 1,000 g lık bir örneğin çözeltisine aşırı KI ve KIO_3 katılıyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 38,26 ml 0,1500 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Örnekteki $KHSO_4$ yüzdesini bulunuz. Bu yöntem neden dolayı Na_2CO_3 ile $NaHCO_3$ karışımlarının analizlerine uygulanamaz?

(Cevap: % 78,15)

14.77. 0,3000 g KIO_3 dan KI aşırısı ile açığa çıkan iyodu titre etmek için 48,00 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanıyor. a) Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi ve gram cinsinden iyot eşleğeri nedir? b) Beklenmekle tiyosülfat çözeltisindeki tiyosülfatın % 1,00'i $S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S$ denklemine göre bozunuyor. Bu durumda bir indirgeme aracı olarak çözeltinin normalitesi nedir? Sülfürün iyot tarafından sülfata yükseltgendiği varsayılmaktır.

(Cevap: (a) 0,1752 N; 0,02223 g, (b) 0,1769 N)

14.78. Yalnız KCl ile $KClO_3$ içeren 0,6000 g lık bir örneğe KI ve H_2SO_4 aşırısı katılıyor. Titrasyon için 29,91 ml 0,05000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki $KClO_3$ yüzdesini bulunuz.

14.79. Bir iyodür çözeltisi ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile, önce brom yardımıyla iyodürü iyodata yükseltgeyip ardından brom aşırısını formik asit ile bromüre indirgeyerek ayarlanabilir. Formik asit iyodür ve iyodat iyonlarıyla reaksiyona girmez. İyodat iyodür aşırısı ile asitli ortamda iyot verir ve bu da ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. 25,00 ml iyodür çözeltisi yukarıdaki reaksiyonlara göre 35,64 ml 0,02061 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. İyodür çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,004897 M)

14.80. Bir permenganat çözeltisinin 50,00 ml sine sülfat asidi ve KI aşırısı katılıyor. Reaksiyon sonucu Mn(II) ile elementel iyot oluşuyor. İyodun titrasyonu için 38,86 ml 0,1008 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre permenganat çözeltisinin normalitesini bulunuz.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

14.81. 18,00 ml 0,1000 M $KMnO_4$ çözeltisinin KI aşırısı ile açığa çıkardığı iyot 45,00 ml $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bu tiyosülfat çözeltisinin 30,00 ml'si bir bakır örneğinden açığa çıkan iyodu titre ettiğine göre, örnekteki bakır miktarını bulunuz.

14.82. Bir çözünür kromat örneği kuvvetli asitli ortamda KI aşırısı ile reaksiyona sokulup açığa çıkan iyot 35,00 ml 0,1600 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki krom miktarını hesaplayınız.

14.83. Dolaylı volumetrik yöntemde sülfat tayininde örnek çözeltisine $BaCrO_4$ aşırısı katılır. Sülfat $BaCrO_4$'ı $BaSO_4$'a dönüştürür. Örnekte bulunan bir mol sülfat için bir mol CrO_4^{2-} çözeltiye geçer. Çökelti süzülerek ayrılır, süzüntü asitlendirilir, KI aşırısı katılır ve açığa çıkan iyot ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Bu yönteme göre 25,00 ml ilk bir örnek 33,21 ml 0,1307 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisiyle titre ediliyor. Çözeltideki Na_2SO_4 molaritesi nedir? Gerçekte, hatalardan kaçınmak için tayinin ayrıntıları yukarıdakinden farklıdır. Başlıca hata kaynaklarını tartışınız ve literatürle karşılaştırınız.*

(Cevap: 0,0614 M)

14.84. Sülfatın iyodometrik yöntemde tayininde önce sülfat iyonları eşdeğer miktarda CrO_4^{2-} iyonları ile yerdeğiştirir ve kromat da iyodometrik olarak tayin edilir. Bir çözeltideki sülfata eşdeğer olan kromatın KI ile açığa çıkardığı iyodun titrasyonu için 30,40 ml 0,01980 N tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre çözeltideki Na_2SO_4 miktarını hesaplayınız.

(Cevap: 0,02851 g)

14.85. Bir ilaçtaki kurşunun tayini için 5,0000 g örnek alınıyor ve asitte çözülerek $PbCrO_4$ biçiminde çöktürülüyor. Çökelti süzülüp yıkanıyor ve HCl ile KI karışımında çözülüyor. (Reaksiyon denklemlerini yazınız). Bu reaksiyonda açığa çıkan iyot 42,00 ml 0,05000 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki kurşun yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 2,90)

14.86. $BaCO_3$ içeren bir mineralden alınan 1,0000 g örnek asitte çözülüp nötralleştirildikten sonra baryum, $BaCrO_4$ biçiminde çöktürülüyor. Çökelti süzülüp yıkandıktan sonra klorür asidinde çözülüyor ve KI aşırısı katılıyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 30,00 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki BaO yüzdesini hesaplayınız.

14.87. 1,000 g potasyum bromür örneği içindeki iyodür safsızlığı için aşağıdaki gibi analizleniyor. Örnek zayıf asitli çözeltide brom ile reaksiyona sokularak iyodür iyodata yükseltgeniyor. Bromun reaksiyona girmemiş aşırısı fenol ile

* Mann, G.G. ve Kirk, P.L., *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, **9**, 198 (1937).

giderildikten sonra ortama aşırı KI ve HCl katılıyor. Açığa çıkan iyot, titrasında 0,2473 g As_2O_3 içeren çözeltinin 3,615 ml'si ile titre ediliyor. Örnekteki KI safsızlığının yüzdesini hesaplayınız.

14.88. Saf KBr ve KI karışımından alınan 0,5500 g örnek aşırı potasyum dikromat ve asit ile reaksiyona sokulup oluşan iyot ve brom aşırı potasyum iyodür çözeltisi içine damıtılıyor. Titrasyon için 46,70 ml 0,0940 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcandığına göre örnekteki bromür yüzdesini hesaplayınız.

14.89. KCl, KBr, KI ve inert madde içeren bir karışım aşağıdaki biçimde analizleniyor.

a) 0,5000 g örnekteki halogenürleri gümüş tuzu biçiminde çöktürmek için 44,29 ml 0,1000 N $AgNO_3$ çözeltisi harcanıyor.

b) 0,7500 g örnek asit ve potasyum kromat ile muamele ediliyor. Açığa çıkan brom ve iyot potasyum iyodür çözeltisi içine damıtılıyor ve iyot 36,04 ml 0,0500 N tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor.

c) 0,5000 g örnek nötral çözeltide brom ile reaksiyona sokulup iyodür iyodata yükseltgeniyor. Brom aşırısının giderilmesinden sonra ortama aşırı KI ile asit katılıyor ve açığa çıkan iyot 43,37 ml 0,0500 N tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor.

Örnekteki KCl, KBr ve KI yüzdesini hesaplayınız.

14.90. Bir organik bileşikteki oksijen Unterzaucher yöntemine göre iyodometrik olacak tayin edilebilir.* Bileşikteki oksijen piroliz yoluyla karbon üzerinden kantitatif olarak CO ya dönüştürülür ve bu da I_2O_5 üzerinden geçirildiğinde serbest iyodu açığa çıkarır.

$$I_2O_5 + 5CO \xrightarrow{120\ ^\circ C} I_2 + 5CO_2$$

0,2276 g örnekten toplanan iyodu titre etmek için 29,23 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki oksijen yüzdesini hesaplayınız.

14.91. (a) Aşağıdaki yarım reaksiyonunun E° değerini bulunuz.

$$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI(s)$$

(Cevap: 0,860 V)

(b) Aşağıdaki reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız.

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$$

(c) 20,0 ml 0,0250 M $CuSO_4$ çözeltisine 30,0 ml 0,100 M KI çözeltisi katıldığında indirgenmeden kalan bakır kesrini hesaplayınız.

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^- \qquad E^\circ = 0,536\ V$$

* Unterzaucher, J., *Analyst*, **77**, 501 (1952).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$; $E^\circ = 0{,}5355$ V

$CuI(s) + e \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$; $E^\circ = -0{,}185$ V

$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$; $E^\circ = 0{,}153$ V

$K_{CuI} = 1{,}10 \cdot 10^{-12}$

14.92. İyodun çeşitli yükseltgenme basamaklarının 1 M H^+ ve 1 M OH^- içindeki gerilimleri aşağıda verilmiştir.

1 M H^+ içinde:

$$I^- \xrightarrow{-0{,}536\ V} I_2 \xrightarrow{-1{,}45\ V} HIO \xrightarrow{-1{,}34\ V} IO_3^- \xrightarrow{-1{,}7\ V} H_4IO_6^-$$

$$-1{,}20\ V$$

1 M OH^- içinde:

$$-0{,}21\ V$$

$$I^- \xrightarrow{-0{,}536\ V} I_2 \xrightarrow{-0{,}45\ V} IO^- \xrightarrow{-0{,}14\ V} IO_3^- \xrightarrow{-0{,}7\ V} H_3IO_6^{2-}$$

$$-0{,}49\ V$$

(a) Yukardaki gerilimler yardımıyla 1 M H^+ ve 1 M OH^- çözeltilerinde kararlı olan iyot türlerini belirtiniz.

(b) 1 M OH^- çözeltisine I_2 katıldığında ortaya çıkan reaksiyonun denklemini yazınız.

(c) Yukardaki (b) de belirtilen reaksiyonun denge sabitini hesaplayınız.

(d) 1 M OH^- çözeltisinde NaIO çözüldüğünde ortaya çıkan reaksiyonun denklemini yazınız.

(e) 1 M H^+ çözeltisinde 1 mol MnO_4^- üzerine 8 mol I^- katılması durumunda reaksiyon ürünlerini yazınız.

(f) 1 M H^+ çözeltisinde 1 mol MnO_4^- üzerine 3 molden daha az I^- katılması durumunda reaksiyon ürünlerini yazınız.

14.93. 50,0 ml 0,200 M $Na_2S_2O_3$ çözeltisi 0,100 M I_2 çözeltisi ile titre ediliyor. Tiyosülfat çözeltisine aşağıdaki hacimlerde iyot çözeltisi katıldığı durumlardaki gerilimleri hesaplayınız: (a) 1,0 ml; (b) 5,0 ml; (c) 25,0 ml; (d) 45,0 ml; (e) 50,0 ml; (f) 55,0 ml; (g) 75,0 ml. Bulduğunuz değerler yardımıyla titrasyon eğrisini çiziniz.

14.94. 50,00 ml 0,1000 M KI çözeltisinin 0,1000 M $KMnO_4$ çözeltisi ile HCl son noktasına kadar titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrisini çiziniz. Eşdeğer nokta gerilimini bulunuz. Her bir eşdeğer nokta için $[H^+]$ ve $[Cl^-]$ nin 1,00 M olduğu varsayılacaktır. İyodat eşdeğer noktası için bir dönüm gözlenip gözlenmeyeceğini tartışınız. ($2ICl_2^- + 2e \rightleftharpoons I_2 + 4Cl^-$ yarım reaksiyonu için $E^\circ = 1{,}06$ volttur).

BÖLÜM – 15

İYODAT VE PERİYODAT TİTRASYONLARI

15.1. POTASYUM İYODAT İLE YAPILAN TİTRASYONLAR

İyot, her biri belirli koşullar altında çok kararlı olan çeşitli yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Bu çeşitli ve pozitif yükseltgenme basamakları üzerine kurulmuş iyi ve uygun titrasyon yöntemleri vardır. Bu yöntemler iyodometrik yöntemler gibi yaygın olarak kullanılmamakla birlikte özel uygulamalar için çok yararlıdır.

Analitik saflıktaki (% 99,9) potasyum iyodat (KIO_3), 2 saat süreyle 120°C de kurutulup kararlı standart çözeltilerin hazırlanmasında birincil standart olarak kullanılabilir. Standart KIO_3 çözeltisi uygun koşullar altında kullanıldığında çok yönlü bir yükseltgendir ve koşullara göre çeşitli düşük yükseltgenme basamaklarına (−1,0,+1 gibi) kantitatif olarak indirgenir.

Standart KIO_3 çözeltileri, orta kuvvette indirgenir ataxı kapsayan ve orta derecede asitli (0,1 – 1 M HCl) çözeltilerin titrasyonu sırasında önce anoden iyodüre indirgenir:

$$3Sn^{2+} + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Sn^{4+} + I^- + 3H_2O \qquad (15.1)$$

Eşdeğer noktadan sonra katılan KIO_3 çözeltisinin ilk hafif aşırısı iyodun açığa çıkmasına neden olur ve bu da nişasta çözeltisi ile belirlenir.

$$IO_3^- + 5I^- 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O \qquad (15.2)$$

Bu durumda potasyum iyodatın etkime değeri 6 dır, yani bir mol KIO_3 de 6 eşdeğer gram vardır.

Bununla birlikte, pratikte KIO_3 ile yapılan titrasyonlarda çoğu kez iyot monoklorür son noktasına kadar titrasyon sürdürülür. Kuvvetli asitli çözeltide (4 - 6 M HCl) iyodat sadece iyodürü yükseltgenmekle kalmaz, ortaya da iyot

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

monoklorüre (ICl) yükseltgen.* Böylece, titrasyonun başlangıcında oluşan iyodür ve iyot titrasyonun sürmesiyle iyot monoklorüre yükseltgenir.

$$2I_2 + IO_3^- + 6H^+ + 5Cl^- \rightleftharpoons 5ICl + 3H_2O \qquad (15.3)$$

Bu titrasyonda eşdeğer noktası iyot renginin son eserlerinin kaybolmasıyla belirlenir. Nişasta uygun bir indikatör değildir ve bitim noktasının ekstraksiyon yoluyla saptanması çok sayıda olarak kullanılır. Bu reaksiyon için çok sayıda tersinir olmayan renk indikatörü tanımlanmıştır.**

Kuvvetli asidi çözeltide Sn(II)'nin ayarlı KIO_3 ile ICl son noktasına kadar titrasyonunda toplam reaksiyon,

$$2Sn^{2+} + IO_3^- + 6H^+ + Cl^- \rightarrow 2Sn^{4+} + ICl + 3H_2O \qquad (15.4)$$

dur. Bu tayinde KIO_3'ün molü başına 4 eşdeğer vardır.

KIO_3 ile titre edilebilen bazı maddeler (Çizelge - 33) de toplu olarak gösterilmiştir. Bu titrasyonların yapılışı ile ilgili ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda bulunabilir.

KIO_3 titrasyonlarının iyot son noktası yerine ICl son noktası kullanılarak yapılmasının tek üstünlüğü vardır: iyodun iyodür veya iyoda kadar kantitatif olarak indirgeyemeyecek kadar zayıf olan fakat buna karşılık iyodun kantitatif olarak ICl'e indirgeyecek derecede kuvvetli olan indirgen maddeler tayin edilebilir.

Potasyum permanganat veya seryum(IV) sülfattan daha zayıf bir yükseltgen olan KIO_3 genellikle bunlara oranla daha seçimdir. Kuvvetli yükseltgenler ile girişim yapan maddelerin KIO_3 kullanıldığında önceden giderilmesine gerek yoktur ve böylece analiz süreçlerinin hazırlanmasında zaman ve emekten kazanç sağlanır. KIO_3 de olan titrasyonlar organik maddelerin (süzgeç kağıdı, alkol, sitrik ve tartarik asitler v.b.) varlığında yapılabilir. Ayrıca demir(II)'nin vanadinin girişimi olmaksızın ve bromürün klorür varlığında tayini olanağı vardır.

ÖRNEK: Adi iyodometrik yöntemle kullanılan 0,100 N KIO_3 çözeltisinin 10,0 ml si ile $CHCl_3$ de menekşe renk kaybolmuşuya kadar doğrudan titre edilen bir çözeltide kaç gram $CuSO_4.5H_2O$ vardır?

Çözüm: Reaksiyon denklemi,

$$7IO_3^- + 4CuSCN + 18H^+ + 7Cl^- \rightarrow 7ICl + 4Cu^{2+} + 4HSO_4^- + 4HCN + 3H_2O$$

dur. Buna göre, bir formül birimi CuSCN toplam olarak 1 + 6 = 7 elektron vermektedir, yani bu titrasyonda bakırın etkime değeri 7 dir. İyodometrik yönteme göre etkime değeri 6 alınarak hazırlanmış olan 0,100 N KIO_3 çözeltisi, ICl son noktasına göre etkime değeri 4 olduğundan 4/6.0,100 N dir. Buna göre,

$$T = \frac{249,675 \cdot 10,0 \cdot 4/6 \cdot 0,100}{7 \cdot 1000} = 0,02378 \text{ g } CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

bulunur.

ÖRNEK: (Çizelge - 33A) daki yöntemi yapılan titrasyonda 20,25 ml 0,1000 N KIO_3 çözeltisi harcandığına göre örnekteki molibden miktarı ne kadardır? (KIO_3 çözeltisinin normalitesi ICl'e indirgenmesine göre 0,1 N veya 0,025 M dir)

Çözüm:

$$0,1000 \cdot 20,25 \left| \frac{95,94}{2} \right| = 97,1 \text{ mg Mo}$$

$\rightarrow$ mg Mo

$\rightarrow$ meq KIO_3 = meq Mo

ÇİZELGE - 33

Potasyum iyodat ile yapılan titrasyonlar*

(Blaedel ve Malmstadt, s. 331)

A. DOĞRUDAN TİTRASYONLAR	
Tayin edilen madde ve değerlik değişimi	Açıklamalar
$H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4$	
$H_2SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4$	
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$	
$U^{4+} \rightarrow U^{6+}$	
$S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	(a)
$S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	(a)
$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	(a)
$SCN^- + 4H_2O \rightarrow$ $CN^- + SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	(a)
$I^- \rightarrow HOI$	
$I_2 \rightarrow ICl$	
$Br^- \rightarrow BrCl$	Cl^- ün girişimi yok.
$N_2H_4.H_2SO_4 \rightarrow$ $N_2 + SO_4^{2-} + 6H^+ + 4e$	
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Vanadinin girişimi yok.
$Mo^{3+} \rightarrow MoO_4^{2-}$	Zn ile molibdenin indirgenmesi.
$H_2C_2 \rightarrow H_2C_2$	Bu çok organik maddenin önceden giderilmesine gerek olmaksızın H_2C_2 nin ilaçlarda tayinine uygulanabilir.

Marmara Üniversitesi
Kütüphane ve Dokümantasyon
Müdürlüğü

* ICl de iyodun yükseltgenme basamağı + 1 dir. Bu durum azotlu çözeltilerde I^+ bileşimde kuvvetli siyanür ICl, HCN ve HCN gibi kararlı kompleksler oluşturarak varlığını sürdürür. Bu kompleksler yüksek asitlikte kararlıdırlar ve eğer asitlik yeterince yüksek değilse, (15.3) reaksiyonu tamamlanmaz. HCN kompleksi ICl den daha kararlıdır ve bunun sonucu olarak KIO_3 de olan titrasyonlar HCN varlığında düşük asit konsantrasyonlarında (1 – 2 M HCl) yapılabilir. Bu durum uygulanan kullanılabilmesi gibi mevcut bir üstünlük sağlarsa da HCN in zehirliği nedeniyle bir yöntem rutin kullanım için sakıncalıdır.

** *Smith, G.F., Periodic Acid and Iodic Acid*, 3rd ed. G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1936.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 33 (Devamı)

B. DOLAYLI TİTRASYONLAR	
Cu^{2+}	Cu^{2+}, SO_3^{2-} ile indirgenir ve $CuSCN$ halinde çöktürülerek ayrılır. Çökelti HCl ile çözülür ve titrasyonu yukarıdaki gibi sürdürülür.
Hg^{2+} (ve Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+})	$HgZn(SCN)_4$ biçiminde çöktürülerek ayrılır. Çökelti HCl ile çözülür ve titrasyonu yukarıdaki gibi sürdürülür.
H_2O_2	Ayarlı Na_2AsO_3 çözeltisinin aşırısı katılır ve reaksiyona girmeyen kısmı yukarıdaki gibi tayin edilir.
PbO_2, MnO_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$, $VO_2^+ \rightarrow VO^{2+}$	Ayarlı KI çözeltisinin aşırısı katılır ve iyodür kuvvetli klorür asitli ortamda bu yükseltgenler tarafından iyoda yükseltgenir. Kalan KI aşırısı (ve oluşan iyot) yukarıdaki gibi titre edilir.

a) Bu maddeler asitli çözeltide çok kararlı değildirler ve çoğu kez aşağıdaki dolaylı yöntem uygulanır. Tayin edilecek örnekte indirgen ICl'un asitlendirilmiş çözeltisine katılır ve ICl'a iyoda indirgenir. Oluşan iyot ayarlı KIO_3 çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Örneğin,

$$S_2O_3^{2-} + 8ICl + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 + 8Cl^- + 10H^+$$

(Aranan) (Ağırı) ← Ayarlı KIO_3 ile titre edilir

Katılan ICl'ün ayarlı çözelti olmasına gerek yoktur. Bu çözelti KI üzerine ekstrakte son noktasında iyodun rengi kaybolmuyana kadar KIO_3 katılarak hazırlanır.* Ardından bu çözelti aynı örnek katılır, reaksiyon olur ve oluşan iyot ayarlı KIO_3 çözeltisi ile ICl'e geri titre edilir. Bu dolaylı yöntem Fe(II) veya Mo(III) gibi indirgenler için de kullanılabilir. Bunların ayarlı KIO_3 ile doğrudan titrasyonu bağıl olarak yavaş yürüdüğünden titrasyon sırasında havâ tarafından yavaşça yükseltgenirler.

b) Swift, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1950.

* Tavsiye konusundaki ayrıntılar aşağıdaki kaynaklarda bulunabilir:

Jander, G. (ed), *Newer Volumetric Methods*. 3rd ed. F. Enke, Stuttgart, 1958.

Kolthoff, I.M., ve Stenger, V.A., *Volumetric Analysis*. 2nd ed. Wiley, New York, 1942-57. 3 cilt.

Vogel, A.I., *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. 3th ed. Longmas, London, 1968.

ÖRNEK: (Çizelge - 33B) deki yönteme göre yapılan titrasyonda 26,25 ml 0,1000 N KIO_3 çözeltisi harcandığına göre örnekteki civa miktarı ne kadardır? (KIO_3 çözeltisinin normalitesi ICl'e indirgenmesine göre 0,1 N ve 0,025 M dır).

Çözüm: Civanın eşdeğer ağırlığını bulmak için,

$1Hg = 1HgZn(SCN)_4 = 4SCN^- = 2e$ eşdeğer

eşitliğinden yararlanılır. Buna göre,

$$0,100 \cdot 26,25 \left[\frac{200,59}{2} \right] = 21,94 \text{ mg Hg}$$

$$\text{mg} \rightarrow \text{mg Hg}$$

$$\text{mg } KIO_3 = \text{mg } SCN^- = \text{mg Hg}$$

İyodat - iyodür reaksiyonu

Asitli çözeltide KI ile KIO_3 reaksiyona girer ve iyodür iyoda yükseltgenirken iyodat da iyoda indirgenir.

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \text{ çözelti } 3I_2 + 3H_2O \qquad (13.3)$$

Ortamda iyotlar ağırısı bulunduğu zaman yürüyen bu yararlı reaksiyon üzerine iyodat, tiyosülfat ve asit tayini işlemleri temellenir.

Bir örnekteki iyodatın tayini için ortama aşırı KI ve asit katılır. Oluşan iyot iyodata eşdeğerdir ve ayarlı $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilerek tayin edilebilir. Bu reaksiyonda 1 mol KIO_3 başına beş değil altı redoks eşdeğeri vardır. Sodyum tiyosülfat çözeltileri de benzer yoldan birincil standart olarak bilinen miktarda KIO_3 kullanılarak ayarlanabilir.

Asit çözeltileri de aşağıdaki gibi ayarlanabilir.* Birincil standart olarak belirli miktarda KIO_3 saf suda çözülür. Bu çözeltiye KI ve $Na_2S_2O_3$'ün aşırısı ile bir kaç damla metil kırmızısı veya metil oranj katılır. pH = 6 veya daha büyük olduğu sürece iyodür ile iyodat arasında bir reaksiyon olmaz. Ayarlanacak asit katıldıktan sonra yukarıdaki denkleme göre açığa çıkan iyot derhal ortamdaki $Na_2S_2O_3$ ile reaksiyona girer ve çözelti saydam kalır. Katılan tüm asidin bu yolla kullanılmasından yani KIO_3'ün tümü reaksiyona girdikten sonra KIO_3'ün eşdeğer noktasını geçen ilk asit aşırısının katılmasıyla indikatör renk değiştirir. Bu ayarlamada 1 mül iyodat 6 mol H^+'a eşdeğerdir. Genelde, zayıf asitler son noktaları pH = 6 dolayında olmaları nedeniyle bu yolla tayin edilemezler. Zayıf asidin bir bölümü son noktasında dissosiye olmamış durumda kalır ve bu durum düşük sonuçlar elde edilmesine neden olur. Bu nedenden dolayı, Na_2CO_3 veya boraks gibi kuvvetliler içeren $Na_2S_2O_3$ çözeltileri ayarlı HCl kullanılarak ayarlanmazlar.

ÖRNEK: 0,2500 g lık bir KIO_3 örneği yukarıdaki yönteme göre bir HCl çözeltisinin ayarlanmasında kullanılıyor. Titrasyon için 46,72 ml harcandığına göre asit çözeltisinin normalitesi nedir?

* Swift, E.H., *Introductory Quantitative Analysis*. Prentice - Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1950.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: $1KIO_3 \equiv 6HCl$ olduğundan,

$$\frac{250,0}{214,0} \left| 6 \cdot \frac{1}{86,72} \right| \approx 0,1500 \text{ N HCl}$$

(1 mol bazca mmol H^+; 86,72 ml deki mmol H^+; Kullanılan örnekteki mmol KIO_3)

bulunur.

0,1 N (0,025 M) potasyum iyodat çözeltisinin hazırlanması

Analitikçe saf potasyum iyodat 1 saat süreyle 120°C de kurutulur ve kapalı bir kap içinde bir desikatörde kondüksiyon sıcaklığına soğutulur. İnce toz edilmiş potasyum iyodattan bir saat camı üzerinde tam 5,350 g tartılır ve temiz bir dere tüyü fırça yardımıyla doğrudan bir litrelik bir ölçü balonuna aktarılır. Yaklaşık 400 - 500 ml su katılır ve balon yavaşça çevrilerek tümünün çözünmesi sağlanır. Daha sonra damıtık su ile litreye tamamlanır ve iyice çalkalanır.

Hazırlanan bu çözelti yalnız,

$$IO_3^- + 6H^+ + Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl + 3H_2O \qquad (15.6)$$

reaksiyonuna göre 0,1 N dir.

$$ICl + Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^- \qquad (15.7)$$

olduğundan,

$$IO_3^- + 6H^+ + 2Cl^- + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O \quad ; \quad E_0 = 1,21\,V \qquad (15.8)$$

yazılabilir. Bu koşullarda potasyum iyodatın eşdeğer ağırlığı $KIO_3/4$ dür ve 0,1 N çözeltinin litresi $KIO_3/(4 \cdot 10) = 214,01/40 = 5,3503$ g potasyum iyodat içerir.

15.2. POTASYUM İYODAT ÇÖZELTİSİ İLE YAPILAN TAYİNLER

İyodür tayini

İyodür tayini,

$$IO_3^- + 6H^+ + 2I^- + 3Cl^- \rightarrow 3ICl + 3H_2O \qquad (15.9)$$

reaksiyonu üzerine temellenir. $KIO_3 \equiv 2I^-$ veya,

1 ml 0,025 M KIO_3 = 0,006347 g I^-

İşlemin yapılışı: Deneyin olarak tartılmış yaklaşık 2,0 g potasyum iyodür bir ölçü balonunda çözülerek 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik bir örnek 250 ml lik cam kapaklı bir erlene aktarılır, üzerine 25 ml su, 10 ml derişik klorür asidi ve 5 ml karbon tetraklorür katılır ve soğuk bir su ile dıştan soğutulur. Bir büretten standart 0,1 N potasyum iyodat çözeltisi kullanılarak ve her bir katılmadan sonra erlenin kapağı kapatılıp şiddetle çalkalanarak organik fazda renksiz iyot monoklorürün çok açık sarı renge kadar düşmesine dek titre edilir.

Arsenik ve antimon tayini

Arsenik(III) tayini aşağıdaki reaksiyon üzerine temellenir.

$$2H_3AsO_3 + IO_3^- + 2H^+ + Cl^- \rightarrow 2H_3AsO_4 + ICl + H_2O \qquad (15.10)$$

Antimon(III) tayini de benzer bir reaksiyona dayanır:

$$2[SbCl_4]^- + IO_3^- + 6H^+ + 3Cl^- \rightarrow 2[SbCl_6]^- + ICl + 3H_2O \qquad (15.11)$$

Antimon tayiminde tartarat varlığında deyarıtıcı bir son noktası elde edilemez. Arsenik(III) ve antimon(III) tayiminde demir de bakır girişim yapmazlar.

İşlemin yapılışı: Deneyin olarak tartılmış 1,1 g dolayında arsenik(III) ve antimon(III) oksit ve tuzlarıyla % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisinde muhtarak çözülür, bir ölçü balonuna aktarılıp 250 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25,0 ml çözelti 250 ml lik cam kapaklı bir erlene aktarılır. 25 ml derişik klorür asidi ve 5 ml karbon tetraklorür katılıp organik fazdaki iyot rengi kayboluncaya kadar 0,1 N standart potasyum iyodat çözeltisi ile titre edilir. 30 dakika kendi kalınır bırakılır ve karbon tetraklorür fazının renksizleşip renksizleşmediği denetlenir. Meydana çıkmadığı durumda titrasyon tamamlanmıştır. Titrasyon sonunda çözeltinin asitliği 2 N den küçük ve 3 N den büyük olmamalıdır. Asitliğin çok fazla olması durumunda reaksiyon çok yavaş yürür. İşlem iki kez daha tekrarlanır ve ortalama As_2O_3 miktarı hesaplanır.

1 ml 0,025 M KIO_3 = 0,005246 g As = 0,006008 g Sb

Cıva tayini

Cıva, cıva(I) klorür biçiminde çöktürülüp potasyum iyodat çözeltisi ile titre edilir:

$$2Hg_2Cl_2 + IO_3^- + 6H^+ + 13Cl^- \rightarrow ICl + 4[HgCl_4]^{2-} + 3H_2O \qquad (15.12)$$

Tayin işleminden önce cıva(II) bileşikleri fosfit asidi yardımıyla indirgenir:

$$2HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HCl + H_3PO_4 \qquad (15.13)$$

İşlemin yapılışı: Deneyin olarak tartılmış 2,5 g dolayında titre ya edilmiş Cıva(II) klorür bir ölçü balonunda sudla çözülüp 100 ml ye tamamlanır ve iyice çalkalanır. Buradan alınan 25,0 ml çözelti 250 ml lik bir erlene aktarılır, 25 ml su, 2 ml 1 N klorür asidi ve % 50 lik fosfit asidi çözeltisinin aşırısı katılır. İyice karıştırıldıktan sonra 10 saat bekletilir. (Eğer Cıva(I) klorür kantitatif olarak kağıdından veya asbestinin(mi) cinsinden yapılmış süzgeç konucundan cinsiliyor ve soğuk su ile yıkanıyorsa bekletme süresi 30 dakikaya kadar düşürülebilir.) Süzgeç kağıdı şişkinliği ile birlikte 250 ml lik cam kapaklı bir erlene aktarılır, 30 ml derişik klorür asidi, 20 ml su ve 5 ml karbon tetraklorür veya kloroform katılıp 0,1 N standart potasyum iyodat çözeltisi ile titre edilir.

$KIO_3 \equiv 1 Hg \equiv 2Hg_2Cl_2$

1 ml 0,025 M KIO_3 = 0,05396 g Hg = 0,05280 g Hg_2Cl_2

Kalay tayini

Potasyum iyodat çözeltisi Sn(II) ile derişik klorür asidi ortamında,

$$IO_3^- + 2Sn^{2+} + 6H^+ + Cl^- \rightarrow ICl + 2Sn^{4+} + 3H_2O \qquad (15.14)$$

denklemi uyarınca kantitatif olarak reaksiyon verir. $KIO_3 \equiv 2Sn$ veya,

1 ml 0,025 M KIO_3 = 0,005935 g Sn

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu yöntem antimon, bakır(II) ve demir(II) tuzlarının varlığında veya çökelti veren metallerin varlığında uygulanamaz.

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1,5 g kristalize kalay(II) klorür ($SnCl_2.2H_2O$) az miktarda derişik klorür asidinde çözülür ve bir ölçü balonunda 250 ml ye tamamlanıp iyice çalkalanır. Buradan alınan 25 ml lik bir örnek 250 ml lik cam kapaklı bir erlene alınır, üzerine 20 ml derişik klorür asidi, 20 ml su ve 5 ml karbon tetraklorür veya kloroform katılır. Ardından 0,1 N standart potasyum iyodat çözeltisi katılarak ve her katılışta sıkıca erlenin kapağı kapatılıp çalkalanarak organik fazda iyot rengi kalmayıncaya dek yavaşça titre edilir. Titrasyon iki kez daha tekrarlanır ve ortalama kalan yöntem hesaplanır.

Hidrazin tayini

Hidrazin potasyum iyodat ile,

$$IO_3^- + N_2H_4 + 2H^+ + Cl^- \rightarrow ICl + N_2 + 3H_2O \qquad (15.15)$$

denklemi uyarınca reaksiyona girer. $KIO_3 \equiv N_2H_4$ veya,

1 ml 0,025 M KIO_3 = 0,0008013 g N_2H_4 = 0,003253 g $N_2H_4.H_2SO_4$

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0,08–0,1 g arsenik(III) oksit 150 ml lik cam kapaklı bir erlene alınır, üzerine 30 ml derişik klorür asidi, 20 ml su ve 5 ml karbon tetraklorür veya kloroform katılır. Standart 0,025 M potasyum iyodat çözeltisiyle bir büretten yavaşça katılarak ve her katılmadan sonra çözelti çalkalanarak organik faz renksizleşinceye dek titre edilir. Örnekteki $N_2H_4.H_2SO_4$ miktarı hesaplanır.

Karboksilli asitlerin tayini

İşlemin yapılışı: Duyarlı olarak tartılmış 2 miliekivalğe yakın dolaylarında karboksilli asit örneğine, 0,25-0,30 g fenilasetik asit veya tartarik asit) 150 ml lik bir erlene aktarılır ve suda çözülür. Çözeltiye 20 ml potasyum iyodat-potasyum iyodür çözeltisi* ve ardından 40,0 ml 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi katılır ve 15-30 dakika beklendikten sonra tiyosülfat aşırısı nişasta indikatörlüğünde 0,1 N standart iyot çözeltisi ile titre edilir.

Karboksilli asidin yüzdesi

$$\%\ Asit = \frac{M \cdot V \cdot N}{n \cdot 1000} \cdot \frac{100}{W} \qquad (15.16)$$

formülü ile hesaplanır. Burada, M = asidin molekül ağırlığı; V = örnek için harcanan tiyosülfat hacmi (ml); N = sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi; n = asidin reaksiyon değeri ve W = alınan örnek miktarıdır.

Asidin eşdeğer ağırlığı 1000 ml 1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile reaksiyona giren miktarına eşittir.

15.3. IODI SOLUTIO SPIRITUOSA (ETANOLLÜ İYOT ÇÖZELTİSİ) ANALİZİ

Etanollü iyot çözeltisi (Iodi solutio spirituosa, Tinctura iodi, Teinture d'iode, İyot tentürü) *Türk Farmakopesi*'ne göre**20 g I_2 ile 25 g NaI'ün 1000 ml için yeter miktarda % 50 lik etanolde çözülmesiyle hazırlanır. Buna göre, % 2,0 a/h iyot ve % 2,5 a/h NaI içerir.

İyot tayini: 10 ml örnek 20 ml su ile seyreltilip nişasta indikatörlüğünde 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Sodyum iyodür tayini: 10 ml örnek üzerine 30 ml su ve 50 ml klorür asidi katılıp koyu kahverengi olan çözelti soluk sarıya dönünceye kadar 0,05 M KIO_3 çözeltisi ile titre edilir. Daha sonra 1 ml amarant indikatör çözeltisi katılıp çözeltinin rengi kaybolduğuna kadar titrasyon sürdürülür.

Harcanan 0,05 M KIO_3 çözeltisinin ml sayısından iyot miktarı tayininde harcanmış olan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin ml sayısının yarısı çıkarılır. Geriye kalan KIO_3 hacminin 1 ml si 0,01499 g NaI'e karşılıktır.

Amarant indikatörü: Reaktif saflığında amarant'ın sudaki % 0,2 lik çözeltisidir. (Trinatryum 1-(4-sülfo-1-naftilazo)-2-naftol-3,6-disülfonat, $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$)

Türk Kodeksi 1954 farklı bir analiz yöntemi vermektedir. Bu yönteme göre, yaklaşık 2 g dolayında örnek duyarlı olarak cam kapaklı bir balonda tartılır, 5 ml su katılır ve indikatör kullanmadan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile renksiz olana kadar titre edilir. İşlemden sonra ele geçen renksiz çözelti bir ayırma hunisine aktarılır, balon iki kez su ile yıkanarak ana çözeltiye katılır. Çözeltiye 15 ml kloroform katılıp şiddetle çalkalanır ve ardından 20 ml seyreltik sülfat asidi ile 5 ml hidrojen peroksit çözeltisi katılıp hafifçe çalkalanır, 45 dakika süreyle kendi haline bırakılır. Daha sonra bir dakika süreyle kuvvetle çalkalanır ve kloroform cam kapaklı bir balona aktarılır. Sulu çözelti önce 5 ml ve ardından iki kez 10 ar ml kloroform ile yıkanarak kloroformlu çözeltiler birleştirilir. Üzerine 20 ml su katılıp indikatör kullanmadan sık sık çalkalayarak kloroform katmanı bütünüyle renksiz oluncaya kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Her iki titrasyonda harcanan tiyosülfat hacimlarından iyot ve iyodür miktarları hesaplanır.*

15.4. PERİYODAT ASİDİ İLE YAPILAN TİTRASYONLAR

Periyodat asidinin (HIO_4 veya H_5IO_6)* veya potasyum periyodatın (KIO_4) asitli çözeltisi genellikle bir yükseltgen olarak kullanılır. Bununla birlikte, periyodat belirli tür organik bileşiklerin kantitatif tayininde çok yaralıdır.

Yaklaşık olarak nötral çözeltilerde periyodat, karbon atomuna bağlı – OH, = O veya – NH_2 içeren bileşiklerde C – C bağını ayrımlı olarak koparır. Bu durumda C–OH grubu CHO, C=O grubu $COOH$ ve C–NH_2 grubu da CHO (ve NH_3) verir.

* Potasyum iyodat-potasyum iyodür çözeltisi, 3,0 g analitik saf potasyum iyodat ile 25 g analitik saf potasyum iyodür 200 ml suda çözülerek hazırlanır.

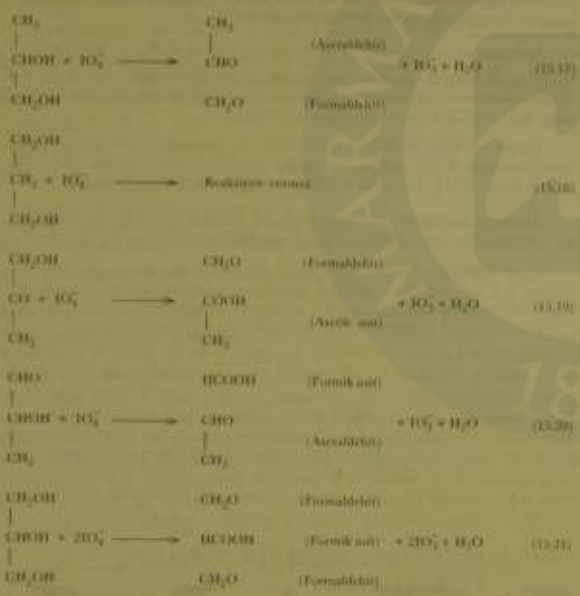
** *Türk Farmakopesi 1974*, s. 320.

* *Türk Kodeksi 1954*, s. 670-672.

** Bazı yazarlar HIO_4 formülünü verirler. Buna karşılık, periyodat asidinin çözeltilerdeki dağılımına göre formülünü H_5IO_6 olarak almak daha uygundur (Smith, G.F., *Periodic Acid and Iodic Acid*, 5th ed. G.F. Smith Chemical Co., Columbus, Ohio, 1964).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

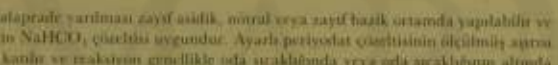
Bir C– C bağının kopması için bir IO_4^- kullanılır. Aşağıdaki örnekler, bulunmanın adına göre *Malaprade* reaksiyonu (veya yarılması) olarak adlandırılan bu yarılmanın çeşitli maddeler için yürüyüşünü göstermektedir.*



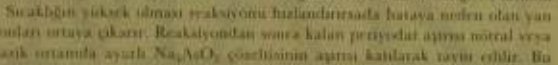
Malaprade yarılması zayıf asidik, nötral veya zayıf bazik ortamda yapılabilir ve bu iş için $NaHCO_3$ çözeltisi uygundur. Ayarlı periyodat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı örneğe katılır ve reaksiyon genellikle oda sıcaklığında veya oda sıcaklığının altında yapılır. Sıcaklığın yüksek olması reaksiyonu hızlandırmasına karşın neden olan yan reaksiyonları ortaya çıkarır. Reaksiyondan sonra kalan periyodat aşırısı nötral veya zayıf bazik ortamda ayarlı Na_3AsO_3 çözeltisinin aşırısı katılarak tayin edilir. Bu sırada IO_3^- daha kararlı olan IO_4^-'a indirgenir. Reaksiyona girmeden kalan arsenit fazlası ayarlı iyot çözeltisiyle titre edilerek tayin edilir.

* Malaprade, L., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **186**, 382 (1928); *Bulletin de la Societe Chimique de France*, [4], **43**, 683 (1928).

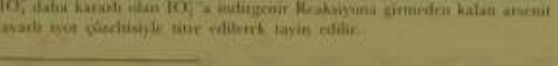
Bir örnek olarak etilen glikolün tayini ile ilgili denklemler aşağıda verilmiştir.



(15.22)



(15.23)



(15.24)

Malaprade reaksiyonunun hem kalitatif ve hem de kantitatif çeşitli analitik uygulamaları vardır. Örneğin yalnız bir tane bileşik içermesi durumunda kullanılan periyodatın basit bir ölçümü ile bu bileşiğin miktarı bulunabilir. Eğer bir karışım söz konusu ise, harcanan periyodat yalnız periyodat tarafından yarılabilen maddelerin toplam eşdeğerini verir. Bununla birlikte, formaldehit, formik asit, amoniyak, özeti aldehitler, ketonlar ve asitler gibi yarılma ürünlerinin tahmini ve belirlenmesi için yöntemler vardır. Böyle bir bilgi bir örnekteki tek bir bileşiğin tahmini ve belirlenmesinde veya basit karışımların analizinde kullanılabilir. Periyodat reaksiyonundan organik maddelerin yapısının belirlenmesinde geniş ölçüde yararlanılır.

Ayarlı periyodat çözeltileri analitik saflıkta periyodat asidinden hazırlanıp ayarlanabilir veya KIO_4 den bir birincil standart olarak hazırlanabilir.

Yukarıdaki genel açıklamaların ötesinde daha ayrıntılı kaynaklarda bulunabilir*. Örneğin, zamanın çok uzun ve sıcaklığın çok yüksek olması durumunda yardımcı ürünlerinin daha ileri yükseltgenmesi ortaya çıkar ve ayrıca yukarıda tanımlanandan başka grupların da yükseltgenmesi olabilir. Gerçekte, optimum koşullar altında bile yan reaksiyonlar vardır ve hatalar yüzde bir kaç düzeyindedir.

ÖRNEK: Tek bir organik bileşik ile inert maddeler içeren 1,000 g lık bir örnek üzerine 25,00 ml 0,3200 M KIO_4 çözeltisi katılıyor. Reaksiyondan sonra yapılan yarı kantitatif analiz yarılma ürünleri olarak glioksilik asit ($HOOC.CHO$) ile asetaldehidin ($H_3C.CHO$) yaklaşık eşit mol miktarlarında oluştuğunu göstermiştir. Reaksiyon karışımına 50,00 ml 0,1000 M Na_3AsO_3 çözeltisi katılıp bunun reaksiyona girmeden kalan bölümü 40,00 ml 0,1006 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Bileşiğin hangi madde olduğunu ve örnekteki yüzdesini bulunuz.

* Kolthoff, I.M. ve Sandell, E.B., *Textbook of Quantitative Analysis*, 2nd ed. Wiley, New York, 1948-57, 3 cilt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Eşit mol miktarlarında glioksilik asit ile aset aldehit verebilme olasılığı olan tek organik bileşik α , β -dihidroksibütirik asittir.*
($H_2C.CHOH.CHOH.COOH$). Bazı durumlarda bileşiğin saptanması bu kadar kolay olmayabilir ve ek kanıtların elde edilmesine gerek gösterebilir. Bileşiğin hangi bileşik olduğunun ve kullanılan her bir mol periyodatın bir mol bileşiğe karşılık olduğunun bilinmesiyle örnekteki yüzdesi hesaplanabilir.

$$\begin{pmatrix}\text{Kullanılan}\\ \text{periyodat}\\ \text{mmol}\end{pmatrix} = \underbrace{25,00\,(0,3200)} - [50,00\,(0,1000) - 40,00\,(0,1000/2)] = 5,00\ \text{mmol}$$

Yardımdan sonra kalan periyodat

→ Kesilen toplam periyodat (mmol)

$$\begin{pmatrix}\alpha\,,\beta\text{-dihidroksibütirik}\\ \text{asit yüzdesi}\end{pmatrix} = 5,00 \cdot 120,11 \cdot \frac{100}{1000} = \%\ 60,1$$

Periyodatın bir kaç anorganik kantitatif uygulaması vardır. Örneğin, potasyum periyodat ayarsız varlığında su-alkol karışımı çözücülerden KIO_3 biçiminde kantitatif olarak çökürülür. Potasyum miktarı KIO_3'ın tartılmasıyla (gravimetrik) veya KIO_4 çökelliğinin asitle çözülerek dolaylı olarak iyodometrik yoldan titrasyonuyla (volumetrik) tayin edilebilir.

Etilen glikol tayini

Deneyin olarak tartılmış 1,2 g dolayında etilen glikol bir ölçü balonuna aktarılarak su ile 250 ml'ye tamamlanır. Bundan alınan 25,0 ml çözelti 500 ml'lik bir balona aktarılır, bir pipet yardımıyla 50,0 ml periyodat asidi çözeltisi** katılır, iyice çalkalanır ve 30-40 dakika bekletilir. Daha sonra 30 ml % 20 lik potasyum iyodür çözeltisi ve asbondan 25 ml 6 N sülfat asidi çözeltisi katıp 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Renk açık sarı olunca 2 ml nişasta çözeltisi katılıp titrasyon tamamlanır. 50,0 ml periyodat asidi kullanılarak bir örnek üzerine yapılır ve örnekteki etilen glikol miktarı hesaplanır.*

$$\%\ \text{Polihidrik alkol} = \frac{M \cdot (V_1 - V_2) \cdot N}{Z \cdot 1000} \cdot \frac{100}{W} \qquad (15.25)$$

Burada, V_1 = tanık deneme için harcanan tiyosülfat hacmi (ml); V_2 = örnek için harcanan tiyosülfat hacmi (ml); M = polihidrik alkolün mol ağırlığı; N = sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi; Z = bir mol polihidrik alkol ile reaksiyona giren periyodat asidinin mol sayısı ve W = örnek miktarıdır (g).

Glükozun periyodat ile yükseltgenmesi**

Kantitatif işlemler için periyodat ile yükseltgenmenin yapıldığı koşullar belirlidir. Kullanılan reaktif miktarı ile reaksiyon ürünlerinin yapı ve miktarları deneme koşullarına bağlı olarak değişir. Periyodat ile yapılan yükseltgeme reaksiyonlarının gidişini etkileyen faktörler sıcaklık, pH, tamponlar, ışık, çözücü, periyodat aşırısının miktarı ve yükseltgenme süresidir.

Yükseltgeme reaksiyonu sırasında indirgenen periyodat miktarı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bu iş için en uygun yöntemlerden biri, tanık ve örnek çözeltilerinden asit ve KI varlığında açığa çıkan iyot miktarları arasındaki farkın belirlenmesidir. (Malaprade'nin yöntemi). İyot, periyodat ve iyodattan aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca açığa çıkar ve standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. İndirgenen her bir mol IO_4^- için bir mol I_2 farkı elde edilir ve bir mol I_2'un titrasyonu için iki eşdeğer $Na_2S_2O_3$ gerekliliktir.

$$IO_4^- + 7I^- + 8H^+ \rightarrow 4I_2 + 4H_2O \qquad (15.26)$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad (15.27)$$

$$(IO_4^- - IO_3^-) \ldots\ldots = \Delta\ I_2 \text{ (Buna göre, indirgenen 1 mol } IO_4^- \text{ başına 1 mol } I_2 \text{ açığa çıkar)} \qquad (15.28)$$

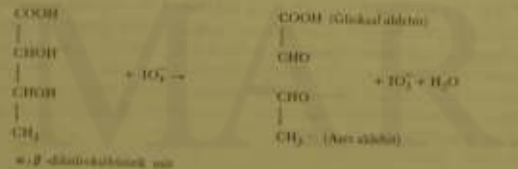
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}\ (1\ \text{mol}\ IO_4^-/2\ \text{eg}\ Na_2S_2O_3) \qquad (15.29)$$

Bu deneysel işlemler sırasında olası bir hata kaynağı reaksiyon karışımına asit ve KI katılması sırasında iyot kaybıdır. Bu nedenle, iyot açığa çıkar çıkmaz hemen sodyum tiyosülfat ile titrasyona başlamaya özen gösterilmelidir.

Formik asidin tek asitlik reaksiyon ürünü olduğu durumlarda, periyodat aşırısının bozunmasından sonra tampon kullanılması koşuluyla reaksiyon karışımından alınan bir örneğin standart baz ile titrasyonu yoluyla formik asit tayini edilebilir.

---

* Yardımcı reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



α ,β -dihidroksibütirik asit

** Yaklaşık 0,05 N periyodat asidi çözeltisinin hazırlanması için 3,5 g saf periyodat asidi distile suda çözülüp 500 ml'ye tamamlanır. Gerektiğinde süzme işlemi yapılmış bir süzgeçten süzülür. Çözelti koyu renkli ve cam kapaklı bir şişede saklanır. Çözelti yavaşça bozunduğundan günlük olarak standartlanmalıdır.

* Glüsitol, D-glikoz (dekstroz), mannitol ve D-sorbitol asit de benzer biçimde tayin edilir. Ancak, bu maddeler durumunda reaksiyonun tamamlanması için 80 dakika beklenmelidir.

** Daniel, E.J., ve Neal, A.L., *Laboratory Experiments in Biochemistry*. Academic Press, New York, 1967, s. 85-87.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Periyodatın bozunması güçlükle aşırı miktarda etilen glikol katılarak sağlanır. Tanık çözelti için de benzer işlem uygulanır.*

İşlemin yapılması

A. Glükozun yükseltgenmesi: Yaklaşık 200 mg ölçümlük iki örnek duyarlı olarak bir analitik terazi kullanılarak tartılır ve her biri 50 ml'lik birer ölçü balonunda 15-20 ml suda çözülür. Balonlara pipetle 25 ml 0,4 M $NaIO_4$ çözeltisi katılır, su ile 50 ml'ye tamamlanır, iyice karıştırılır ve bir dolabın kontrolsüz karanlıkta 48 saat süreyle (ikinci laboratuvar çalışmasına kadar) bekletilir. 25 ml periyodat çözeltisinin 50 ml'ye seyreltilmesiyle hazırlanan bir çift tanık çözelti de aynı biçimde bekletilir.

B. İndirgenmiş IO_4^- tayini: 10 ml 0,5 N H_2SO_4 ve 5 ml % 20'lik NaI çözeltisi içeren 125 ml'lik bir erlene 10 ml reaksiyon karışımı (İşlem A'dan elde geçen) katılır. Açığa çıkan iyot derhal 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilir. Çözelti açık sarı olunca 1 ml nişasta çözeltisi katılarak renksiz oluncaya dek titrasyon sürdürülür. Tanık çözelti de benzer yoldan titre edilir.

Titrasyon sonuçları kaydedilir ve mmol glükoz başına indirgenen mmol IO_4^- hesaplanır. Hesaplamalar önce olarak aşağıdaki biçimde yapılır.

$$\text{(a)}\quad \begin{pmatrix}\text{Tanık çözelti örneğine}\\ \text{titre etmek kullanılan}\\ \text{ml } Na_2S_2O_3\end{pmatrix} \cdot N_{Na_2S_2O_3} = \begin{pmatrix}\text{Tanık çözelti}\\ \text{örneğindeki}\\ \text{meq } Na_2S_2O_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Tanık çözelti}\\ \text{örneğindeki}\\ \text{meq } I_2\end{pmatrix} \qquad (15.30)$$

$$\text{(b)}\quad \begin{pmatrix}\text{Reaksiyon çözeltisi}\\ \text{örneğini titre etmede}\\ \text{kullanılan ml } Na_2S_2O_3\end{pmatrix} \cdot N_{Na_2S_2O_3} = \begin{pmatrix}\text{Reaksiyon çö-}\\ \text{zeltisi örne-}\\ \text{ğindeki meq}\\ Na_2S_2O_3\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Reaksiyon çö-}\\ \text{zeltisi örne-}\\ \text{ğindeki meq } I_2\end{pmatrix} \qquad (15.31)$$

$$\text{(a)} - \text{(b)} = \triangle \text{ meq } Na_2S_2O_3 = \triangle \text{ meq } I_2 = 1/2\triangle \text{ mmol } I_2 =$$
$$= 1/2 \text{ mmol indirgenmiş } IO_4^- \qquad (15.32)$$

C. Formik asit tayini (Toplam asitlik): 10 ml reaksiyon karışımına (İşlem A'dan elde geçen) 2 ml etilen glikol katılır, karıştırılır ve oda sıcaklığında 10 dakika bekletilir. Fenolftaleinli katılarak 0,05 N NaOH çözeltisiyle titre edilir. Tanık çözelti de benzer biçimde titre edilir. İndirgenen mmol IO_4^- ve mmol glükoz başına oluşan mmol formik asit hesaplanır.

* Bu konuda daha ayrıntılı bilgi için aşağıdaki kaynağa başvurulabilir:
Dyer, J. R., *Methods of Biochemical Analysis*, **3**, 111 (1956).

15.5. KARL FISCHER YÖNTEMİ İLE SU TAYİNİ*

Susuz ortamlarda bulunan su, iyot, kükürt dioksit ve piridinin suurlak metanoldeki çözeltisi de titre edilerek tayini edilebilir. Kükürt dioksit ile piridin uygun oranda çok aşırı miktarda bulunmalıdır. Reaksiyon,

$$I_2 + SO_2 + H_2O + 3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N{\cdot}HI + C_5H_5N{\cdot}SO_3 \qquad (15.33)$$

denklemi ile gösterilebilir. Reaksiyon ürünleri renksizdir. Su içeren örnek Karl Fischer reaktifi ile reaktifin ilk ayrımında iyot rengi ortaya çıkıncaya kadar titre edilir. Bunun yanında, son noktası potansiyometrik olarak da belirlenebilir. Reaktif çok kararlı değildir ve uygulamada bilinmeyen örneğe paralel olarak bilinen az miktarda su içeren metanol çözeltisinin titrasyonu ile ayarlanmalıdır. Bu yöntem çok çeşitli maddelerdeki suyun tayinine uygulanabilir.** Reaksiyon metanol yerine asetik asit gibi uygun bir çözücü içinde de yapılabilir. Reaktif suya karşı duyarlı olduğundan havanın nemden korumak için önlem alınmalı, ışığa karşı duyarlı olduğundan kullanma sırasında ışıktan kaçınmalı ve iyi kapanan cam kapaklı şişelerde ışıktan korunarak buzdolabında saklanmalıdır.

Karl Fischer reaktifinin hazırlanması***

63 g saf iyot 100 ml susuz piridinde çözülür, buz içinde soğutulur ve çözeltinin ağırlığı 32 g artıncaya kadar içinden kükürt dioksit geçirilir. İşlem sırasında havanın nemden korunmalıdır. Çözelti 500 ml oluncaya kadar yeterli miktarda susuz metanol katılarak 24 saat süreyle bekletilir. Reaktifin hazırlanması sırasında susuz metanol yerine etilen glikol monoetil eter de kullanılabilir. Hazırlanan çözelti uygun biçimde saklandığında oldukça kararlıdır fakat kullanılmadan önce ayarlanmalıdır.

Taze hazırlanmış çözelti 5,0 mg/ml suya eşdeğerdir. Su eşdeğeri 2,5 mg/ml'nin altına düşmüşse durumunda kullanılmamalıdır.

Ayarlama yöntemi: Yaklaşık 20 ml susuz metanol titrasyon kabına konulup Karl Fischer reaktifi ile son noktasına kadar titre edilir. Harcanan hacim gerekli değildir. Ortama uygun bir biçimde ve uygun miktarda duyarlı olarak tartılmış su katılır ve yeniden Karl Fischer reaktifi ile son noktasına kadar titre edilir, harcanan hacim kaydedilir. Su ortama susuz metanoldeki çözeltisi veya uygun bir hidrat bileşiği biçiminde katılabilir. Reaktifin su eşdeğeri mg H_2O/ml cinsinden hesaplanır. Reaktif sürekli olarak ayarını kaybettiğinden kullanılmadan hemen önce veya günlük olarak ayarlanmalıdır.

Su standardı olarak *Türk Farmakopesi 1974*'de sodyum tartarat dihidrat önerilmektedir. Saf sodyum tartarat dihidrat ($Na_2C_4H_4O_6{\cdot}2H_2O$) 150°C'de dört saat kurutulmuş olmak koşuluyla % 15,66 oranında su içerir. Ayarlama işlemi sırasında

* Fischer, K., *Angewandte Chemie*, **48**, 394 (1935).
Karl Fischer yöntemi ile su tayinine ilişkin ayrıntılı bir kütüzografya için aşağıdaki kaynağa başvurulabilir:
Schöff, E., *Hydranal, Water Reagent According to Eugen Scholz for Karl Fischer Titration*, Riedel-de Haën, Hannover, 1982.

** Mitchell J. ve Smith, D.M., *Aquametry*, Part III, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1980.

*** *The International Pharmacopoeia*, Cilt 3, s. 106-107.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

0,2 g dolayında duyarlı olarak tartılmış dihidrat yukarıdaki yönteme göre titre edilir. Reaktifin su eşdeğer faktörü,

$$F = 0{,}1566\ a/h \tag{15.34}$$

dir. Burada, a = mg cinsinden sodyum tartarat miktarı ve h = ml cinsinden harcanan reaktif miktarıdır.

Karl Fischer yöntemi ile yapılan tayinler

Hidrate tuzlar ve organik bileşiklerin su içerikleri. Aşağıdaki bileşiklerin su içerikleri Karl Fischer yöntemi ile kolaylıkla tayin edilebilir: sodyum asetat, disodyum tartarat, laktik asit, oksalik asit, okzik asit, tartarik asit, sitrik asit, fenol, o-kresol, dietil eter, dioksan, formamid, dimetilformamid, etilendiamin, anilin, piridin, kinolin, fenil izosiyanat, nitrometan, etanolamin, fenilhidrazin hidroklorür, D-glükoz ve o-fenantrolin.

Alkoller. Primer, sekonder ve tersiyer alkoller esterleştirme katalizörü olarak bor trifluorür kullanılarak asetik asidin aşırısı ile 67°C de reaksiyona sokularak esterleştirilir. Esterleşme sırasında hidrokalle eşdeğer olarak oluşan su Karl Fischer çözeltisi ile titre edilir.

$$R-OH + CH_3COOH \xrightarrow{BF_3} CH_3COOR + H_2O \tag{15.35}$$

Organik asitler. Organik asitler, esterleşme katalizörü olarak bor trifluorür içeren metanol aşırısı ile reaksiyona sokulur ve oluşan su Karl Fischer çözeltisi ile titre edilir.

$$R-COOH + CH_3OH \xrightarrow{BF_3} R-COOCH_3 + H_2O \tag{15.36}$$

Asit anhidritleri. Asit anhidritleri piridinli ortamda sodyum iyodür katalizörlüğünde hidrolizlenirler ve ortama katılan suyun aşırısı Karl Fischer çözeltisi ile titre edilir.

$$(R-CO)_2O + H_2O \xrightarrow[NaI]{C_5H_5N} 2\,R-COOH \tag{15.37}$$

Karbonil bileşikleri. Karbonil bileşikleri hidroksilamin hidroklorür aşırısıyla reaksiyona sokulur:

$$R_1R_2C=O + H_2NOH.HCl \rightarrow R_1R_2C=NOH + HCl + H_2O \tag{15.38}$$

İyi bir son noktası elde edilebilmesi için titrasyondan önce hidroksilamin hidroklorür aşırısı kükürt dioksitin piridindeki çözeltisiyle giderilir:

$$H_2NOH.HCl + SO_2 + 2C_5H_5N \rightarrow H_2NSO_3H.C_5H_5N + C_5H_5N.HCl \tag{15.39}$$

Karbonil bileşiği, hidroksilamin hidroklorürün metanoldeki çözeltisi ile 60°C de 2 saat süreyle ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra kükürt dioksit ile piridinin metanoldeki çözeltisi katılır ve karışım 10-60 dakika beklетilir. Ardından, Karl Fischer çözeltisi ile titre edilerek oluşan su tayin edilir.

Primer ve sekonder aminler. Aminler, saf asetik anhidritin piridindeki çözeltisinin aşırısı ile işleme sokulur. Reaksiyona girmeden kalan asetik anhidritin aşırısı bilinen miktarda su ile (uygulamada hidroliz katalizörü olarak sodyum iyodürün piridindeki bilinen miktarda su içeren çözeltisi ile) 60°C de reaksiyona sokulur. Suyun aşırısı ise Karl Fischer çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

$$R-NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3CONHR + CH_3COOH \tag{15.40}$$

$$\begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!\!\diagup NH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3CON\!\!\begin{matrix} \diagup R_1 \\ \\ \diagdown R_2 \end{matrix} + CH_3COOH \tag{15.41}$$

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH \tag{15.42}$$

Primer aminler. Schiff bazı oluşturmalarından yararlanılır:

$$R-NH_2 + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CH=NR + H_2O \tag{15.43}$$

Benzaldehidin piridindeki çözeltisi 60°C de primer aminler ile kantitatif olarak reaksiyona girer. Benzaldehidin aşırısı biraz kuru sodyum siyanür ve hidrojen siyanürün pirindeki çözeltisi ile çalkalanarak giderilir ve oluşan su tayin edilir.

Nitriller. İşlem, nitrillerin bir asit katalizör ($BF_3.2CH_3COOH$) varlığında seçimli olarak hidrolizi üzerine temellenir:

$$R-CN + H_2O \rightarrow R-CONH_2 \tag{15.44}$$

Bilinen miktarda su içeren $BF_3.2CH_3COOH$ karışımı 80°C de ısıtılır ve suyun aşırısı Karl Fischer çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir.

Titrasyon yöntemleri*

Doğrudan titrasyon: Titrasyon kabına 20 ml dolayında susuz metanol konulup Karl Fischer reaktifi ile son noktasına kadar titre edilir. Duyarlı olarak tartılmış örnek titrasyon kabına çabuk bir biçimde konulur, bir dakika karıştırılır ve genç Karl Fischer reaktifi ile son noktasına kadar titre edilir.

Su tayini yapılacak örnekten yaklaşık 10-50 mg su içerecek biçimde tartım alınmalıdır. Titrasyon kabının atmosferin neminin reaksiyon ortamına girmesini önleyecek bir yapıda olması gerekkidir.

Örnekteki su miktarı, S = harcanan reaktif hacmi olmak üzere mg cinsinden (S.F) formülü ile hesaplanır.

Geri titrasyon: Yaklaşık 10 ml susuz metanol titrasyon kabına konulup Karl Fischer reaktifi ile son noktasına kadar titre edilir. Duyarlı olarak tartılmış örnek hızla titrasyon kabına aktarılır ve ardından duyarlı olarak ölçülmüş miktarda Karl

* *The International Pharmacopoeia*, Cilt 3, s. 135.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fischer reaktifi (yaklaşık 1 ml aşırısı olacak biçimde) katılır. Işıktan korunarak ve zaman zaman karıştırılarak 1 dakika bekletilir. Karl Fischer reaktifinin aşırısı, içine duyarlı olarak bilinen miktarda (gerçeklikle 2,5 mg/ml) su katılmış susuz metanol ile son noktasına kadar titre edilir.

Gliserinin su içeriğinin tayini

İşlemin yapılışı: Titrasyon kabının içinde bir g dolaylarında gliserin duyarlı olarak tartılır ve üzerine su içeriği bilinen 20,0 ml metilce metanol katılır. Daha önce Karl Fischer çözeltisinin hafif aşırısı (yaklaşık 1 ml) katılır ve standart su metanol çözeltisi ile geri titre edilir.

Hesap örneği: 1 ml Karl Fischer çözeltisi 6,06 mg suya eşdeğer olsun ve 1 ml standart su-metanol çözeltisi 3,04 mg su içersin.

Gliserin örneği	= 0,5140 g
Katılan Karl Fischer çözeltisi	= 23,52 ml
Harcanan su-metanol çözeltisi	= 1,90 ml
1,90 ml su-metanol çözeltisi 20,0 ml metanol için harcanan Karl Fischer çözeltisi	= 0,87 ml K.F. Çözeltisi = 0,41 ml
Örnek için harcanan Karl Fischer Çözeltisi	= 23,52 − (0,87 + 0,41) = 22,24 ml

$$\text{Gliserinin su içeriği} = 22{,}24 \cdot 0{,}06 \cdot \frac{100}{0{,}514}$$

$$= \%\ 1{,}74$$

15.6. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Potasyum iyodat ile yapılan titrasyonlar

15.1. 0,3480 g potasyum iyodatın 50,00 ml ye çözülmesiyle hazırlanan çözeltinin I^- veren bir reaksiyonda kullanılması durumunda normalitesi nedir?

(Cevap: 0,1906 N)

15.2. 0,2325 g As_2O_3 örneği derişik klorür asidinde çözülüyor ve 5 ml CCl_4 katılarak önce oluşan iyodun rengi gidinceye kadar KIO_3 çözeltisi ile titre ediliyor. 48,90 ml KIO_3 çözeltisi harcandığına göre, KIO_3 çözeltisinin normalitesini bulunuz ve reaksiyon denklemlerini yazınız.

15.3. Yalnız NaCl ve $Na_2S_2O_3$ içeren bir karışımdan alınan 5,325 g örnek suda çözülüp 250 ml ye tamamlanıyor. Buradan alınan 50,00 ml çözeltiye aşırı KI içeren asitli çözeltiden katılıp 27,26 ml 0,1000 N KIO_3 çözeltisi ile ICl son noktasına kadar titre ediliyor. Örnekteki $Na_2S_2O_3$ yüzdesini bulunuz.

15.4. 5,00 g lık bir çelik örneği HCl ile işleme sokuluyor. Çıkan H_2S litresinde 0,01 mol KIO_3 ve 80 g KI içeren bir çözelti ile titre ediliyor. 3,80 ml harcandığına göre çeliktek S yüzdesini bulunuz.

(Cevap: % 0,0577)

15.5. Bir KIO_3 - KCl örneğine aşırı KI ve HCl katılıyor. Titrasyon için 41,02 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi gerektiğine göre örnekteki KIO_3 miktarı ne kadardır?

15.6. Yalnız $KClO_3$ içeren 25,00 ml çözeltiye 30,00 ml 0,1000 M KI ve aşırı asit katılıyor. Reaksiyondan sonra kalan aşırı KI ve oluşan iyodun titrasyonu için 30,26 ml 0,0500 M KIO_3 çözeltisi harcanıyor. (ICl son noktasına kadar titrasyon için). Örnekteki $KClO_3$ molaritesini bulunuz.

(Cevap: 0,0292 M)

15.7. Bir sülfit ağartma çözeltisinden alınan 50,00 ml örnek 1,000 ml si 5,35 mg KIO_3 çözeltisine eşdeğer olan 43,50 ml iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Sülfit çözeltisindeki SO_2 miktarını g/l cinsinden hesaplayınız.

15.8. IO_3^-, I^- ve H^+ arasındaki reaksiyon sonucu oluşan iyodun $S_2O_3^{2-}$ ile reaksiyonu asit çözeltilerinin ayarlanmasında kullanılır. Belirli bir iyodat tartımı KI ile $Na_2S_2O_3$ aşırısı içeren bir çözeltide çözülür. Çözeltı asit çözeltisiyle iyodatın tümü kullanılıp H^+ aşırısı metil oranj indikatörü ile renk yerinceye kadar titre edilir. Böyle bir işlemde 0,5455 g saf KIO_3 için 22,56 ml asit çözeltisi harcandığına göre asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

(Cevap: 0,4697 N)

15.9. İyodür ve tiyosülfat aşırısı varlığında bir klorür asidi çözeltisinin 40,11 ml si 0,1700 g potasyum iyodat ile reaksiyona girdiğine göre, asit çözeltisinin normalitesini bulunuz.

15.10. Bir KIO_3 örneğinin % 80 oldaymda saf olduğu bilinmektedir. Bu iyodatın iyodürle oluşturduğu iyodun titrasyonu için yaklaşık 40 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanması için ne kadar iyodat örneği alınmalıdır?

(Cevap: 0,18 g)

15.11. Asitlendirilmiş 50,00 ml 0,1000 N KIO_3 çözeltisine 0,5000 g KI örneği katılıyor ve karışım iyot çıkıncaya kafar kaynatılıyor. Arıtından çözelti soğutularak 2-3 g KI daha katılıyor. Kalan KIO_3 dan çıkan iyot 21,21 ml 0,0956 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edildiğine göre KI ün yüzde safliğını bulunuz.

15.12. 10,0 ml KIO_3 çözeltisi seyreltik asit varlığında aşırı KI ile reaksiyona sokulup açığa çıkan iyot miktarı belirli ve ayarlı bir iyot çözeltisinin 10,0 ml sindeki iyotla eşit bulunuyor. Belirli miktarda antimon(III) ün yukarıdaki KIO_3 çözeltisi ile 4N HCl içerisinde $CHCl_3$ indikatörlüğünde titre edilmesi durumunda titrasyonda kullanılan iki çözeltinin hacimleri arasındaki oran ne olur?

(Cevap: 2/3)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15.13. Bir Hg_2Cl_2 çökeltisi tayin edilmek için adi iyodometrik yöntemlere göre 0,100 N olan KIO_3 çözeltisi ile $CHCl_3$ indikatörlüğünde son noktasına kadar titre ediliyor. Bu titrasyonda harcanan KIO_3 hacmi 0,1392 g $KBrO_3$'ın seyreltik asitli ortamda KI aşırısı ile verdiği iyodun titrasyonu için harcanan 0,1200 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin hacmına eşit olduğuna göre çökeltideki civa miktarını bulunuz.
(Cevap: 0,5572 g)

15.14. Bir H_2O_2 çözeltisinden alınan 25,0 ml lik bir örnek 250 ml ye seyreltiliyor. Seyreltilmiş çözeltiden alınan 25,0 ml lik bir örnek bazik çözeltide bir indirgeme aracı olarak 0,1000 N olan 50,0 ml Na_3AsO_3 çözeltisi ile reaksiyona sokuluyor. Reaksiyon sırasında H_2O_2 suya indirgenirken As(III) de As(V)'e yükseltgeniyor. Reaksiyona girmeden kalan As(III), çözelti derişik HCl ile asitlendirilip ayarlı KIO_3 çözeltisi ile $CHCl_3$ indikatörlüğünde son noktasına kadar titre edilerek tayin ediliyor. Adi iyodometrik yöntemlere göre 0,150 N olan KIO_3 çözeltisinden 20,0 ml harcandığına göre ilk örnekteki saf H_2O_2 miktarını bulunuz.
(Cevap: 0,5102 g)

15.15. 250 ml klorür asidi çözeltisinden alınan 25,00 ml örneğin KIO_3 + KI karışımı ile reaksiyonu sonucu oluşan iyodun titrasyonu için 24,00 ml 0,02100 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi gerektiğine göre ilk örnekteki HCl miktarını bulunuz.
(Cevap: 0,1038 g)

15.16. Vanadin, VO_3^-'ün seyreltik asidik çözeltisine ölçülmüş miktarda KI katılıp (bu arada VO^{2+} oluşur) açığa çıkan iyodun ve iyodür aşırısının 4N HCl varlığında ayarlı KIO_3 çözeltisi ile $CHCl_3$ son noktasına kadar titre edilmesiyle tayin edilebilir. Tayindeki tüm reaksiyonların denklemlerini yazınız ve 1,00 ml 0,100 M KIO_3 çözeltisinin kaç gram vanadine eşdeğer olduğuna hesaplayınız.

15.17. İyot ve KI içeren 10,0 ml lik bir çözelti örneği nişasta indikatörlüğünde 0,83 ml 0,120 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre ediliyor. Bu çözeltiden alınan başka bir 10,0 ml lik örnek derişik HCl ile asitlendirildikten sonra 10,50 ml 0,0100 M KIO_3 çözeltisi ile kloroform indikatörlüğünde son noktasına kadar titre ediliyor. 10,0 ml örnekteki iyot ve KI miktarını hesaplayınız.
(Cevap: 0,01264 g I_2 ve 0,02659 g KI)

Periyodat asidi ile yapılan titrasyonlar

15.18. Aşağıdaki bileşiklerin periyodat ile yarılmaları ile ilgili denklemleri yazarak denkleştiriniz: diasetil ($CH_3.CO.CO.CH_3$), pirüvik aldehit ($CH_3.CO.CHO$), glioksal (CHO.CHO), etanolamin ($CH_2OH.CH_2NH_2$), glikolik aldehit ($CH_2OH.CHO$), serin ($CH_2OH.CHNH_2.COOH$), treonin ($CH_3.CHOH.CHNH_2.COOH$).

15.19. Früktoz'un periyodat ile verdiği yükseltgenme ürünleri nelerdir?

15.20. Bir mol riboz, maltoz ve amiloz'daki glikozil grubunun yükseltgenmesi için kaç mol periyodat kullanılır?

15.21. α -metilglikoz, amiloz, maltoz ve arabinoz'un periyodat ile yükseltgenmesinde mol başına kaçar mol HCOOH oluşur?

15.22. 0,800 g sulu etilen glikol örneği ($CH_2OH.CH_2OH$, sürekli sıvı/sıvı ekstraktörü) 100,0 ml 0,1000 M KIO_4 çözeltisi ile reaksiyona sokuluyor ve yarılmanın tamamlanması için bir süre bekleniyor. Reaksiyondan sonra 50,00 ml 0,1000 M Na_3AsO_3 çözeltisi katılıp 29,56 ml 0,1000 N iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki etilen glikol yüzdesini hesaplayınız.
(Cevap: % 50,24)

15.23. Bir amino asit olan serin ($CH_2OH.CHNH_2.COOH$) Malaprade yarılmasından oluşan formaldehidin ölçülmesiyle tayin edilebilir. Öteki doğal amino asitlerin çoğu formaldehit verebilecek başlangıç gruplarına sahip olmadıklarından girişim yapmazlar. Serin içeren 2,0 g örnek 10,2 mg formaldehit verdiğine göre, örnekteki serin yüzdesini bulunuz. Çıkan amonyak miktarını milimol olarak hesaplayınız. Öteki yarılma ürünlerini belirtiniz.
(Cevap: % 1,78 serin; 0,340 mmol NH_3; glioksilik asit)

15.24. Etilen glikolün tayini sulu çözeltisinin ölçülmüş hacminde periyodat çözeltisi ile reaksiyona sokarak yapılır: $CH_2OH.CH_2OH + IO_4^- \rightarrow 2HCHO + IO_3^- + H_2O$. Bunun ardından, iyodat aşırısı içeren çözelti $NaHCO_3$ varlığında ölçülmüş hacminde As(III) çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Bu durumda IO_4^- indirgenir fakat IO_3^- indirgenmez. Daha sonra reaksiyona girmeden kalan As(III) fazlası ayarlı I_2 çözeltisi ile titre edilir. Aşağıdaki bilgiler yardımıyla başlangıçtaki çözeltideki glikol miktarını gram cinsinden bulunuz. (İşlemde kullanılan periyodat çözeltisinin konsantrasyonunun bilinmesine gerek yoktur). Analiz için alınan örnek ana örneğin 1/10'u; katılan $NaIO_4$ hacmi = 25,00 ml; katılan ayarlı As(III) hacmi = 23,50 ml; As(III) çözeltisinin konsantrasyonu = 40,00 mmol As_2O_3/l; As(III) fazlası için gerekli 0,1300 N I_2 hacmı = 2,00 ml; tanık deneyinde 5,00 ml $NaIO_4$ üzerine 15,00 ml As(III) çözeltisi katıldığında aşırısını titre etmek için harcanan I_2 çözeltisinin hacmı = 3,08 ml.
(Cevap: 2,0166 g)

15.25. Bir Hg(II) tuzu çözeltisine potasyum periyodat katıldığında civa(II) periyodat, $Hg_5(IO_6)_2$, çöker. Bu çökelti KI ve HCl karışımında çözülür ve açığa çıkan I_2 ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Reaksiyonu gösteren aşağıdaki denklemi denkleştiriniz ve buradan 1 ml tiyosülfat çözeltisinin (1,00 ml = 0,0500 g $CuSO_4.5H_2O$) civa eşdeğerini gram cinsinden hesaplayınız.

$$Hg_5(IO_6)_2 + I^- + H^+ \rightarrow HgI_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

(Cevap: 0,0125 g)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15.26. KIO_4, KIO_3 ve inert madde içeren bir karışımdan alınan 0,5000 g lık örnek aşırı potasyum iyodür içeren hidrojen karbonat tamponu çözeltisinde çözülüyor. Açığa çıkan iyodun titrasyonu için 41,30 ml 0,1000 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Karışımdan alınan 0,2000 g lık başka bir örneğin kuvvetli asitli çözeltide aşırı KI ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyodun titrasyonu için de 15,10 ml 0,1500 N sodyum tiyosülfat çözeltisi harcanıyor. Örnekteki KIO_4 ve KIO_3 yüzdelerini bulunuz. (KIO_4'ün her iki reaksiyondaki eşdeğer ağırlığının farklı olduğuna dikkat ediniz).

(Cevap: % 94,99 KIO_4 ve % 3,91 KIO_3)

Karl Fischer yöntemi

15.27. Yoğunluğu 0,700 olan 25,00 ml eter örneğindeki suyun tayini için 36,60 ml Karl Fischer reaktifi ile titre ediliyor. Ayarlama titrasyonunda litresinde 15,00 g su içeren standart su-etanol çözeltisinin 10,00 ml si için 25,50 ml reaktif kullanıldığına göre eterdeki su yüzdesini hesaplayınız.
(Cevap: % 1,216)

BÖLÜM – 16

BROMATOMETRİ

POTASYUM BROMAT İLE TİTRASYON

16.1. POTASYUM BROMAT ÇÖZELTİLERİ

Potasyum bromat çok saf olarak (en az % 99,9) sağlanabilir ve sadece 120 - 130 °C de bir kaç saat kurutulduktan sonra bir birincil standart olarak kullanılabilir. Katı durumda havada kararlıdır ve nem çekici değildir. Böylece, standart $KBrO_3$ çözeltileri bir birincil standart olan $KBrO_3$'dan doğrudan hazırlanabilir ve eğer gerek görülürse daha sonra bir birincil standart olan As_2O_3'e karşı ayarlanabilir. $KBrO_3$ çözeltileri çok kararlıdır ve saklanmaları için özel önlemlere gerek yoktur.

Bir redoks çifti olan BrO_3^-/Br^- sisteminin standart yükseltgenme gerilimının bağıl olarak yüksek olması (E° = + 1,44 V) potasyum bromatın kuvvetli bir yükseltgenme aracı olduğunu gösterir. Bromatın bromüre indirgenmesi durumunda,

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O \qquad (16.1)$$

etkime değeri 6 dır. Buna göre, potasyum bromatın eşdeğer ağırlığı = 167,004/6 = 27,834 dür. Eşdeğer ağırlığının bağıl olarak küçük olması potasyum bromatın iyi bir birincil standart olmasını sağlayan özelliklerden biridir.

0,1 N potasyum bromat çözeltisinin hazırlanması: İyice toz edilmiş analitik saflıkta potasyum bromat 1-2 saat süreyle 120 °C de kurutulur ve bir desikatörde kapalı bir kap içinde soğutulur. Buradan alınan 2,784 g saf potasyum bromat bir ölçü balonunda damıtık su ile 1 litreye çözülür.

16.2. POTASYUM BROMAT İLE YAPILAN DOĞRUDAN TİTRASYONLAR

Yeterli kuvvette indirgenlerin doğrudan titrasyonu durumunda BrO_3^- kantitatif olarak Br^-'e indirgenir ve etkime değeri 6 dır. As(III), Sb(III), Sn(II), Tl(I), $Fe(CN)_6^{4-}$ ve bir çok başka indirgenler bromat çözeltisi ile doğrudan titre edilebilirler. Bunlarla ilgili bazı reaksiyon örnekleri aşağıda gösterilmiştir.

$$BrO_3^- + 3H_3AsO_3 \xrightarrow{(HCl)} Br^- + 3H_3AsO_4 \qquad (16.2)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$2BrO_3^- + 3N_2H_4 \xrightarrow{(HCl)} 2Br^- + 3N_2 + 6H_2O \quad (16.3)$$

$$BrO^- + NH_2OH \xrightarrow{(HCl)} Br^- + NO_3^- + H^+ + H_2O \quad (16.4)$$

$$BrO_3^- + 6[Fe(CN)_6]^{4-} + 6H^+ \rightarrow Br^- + 6[Fe(CN)_6]^{3-} + 3H_2O \quad (16.5)$$

Örneğin As(III)'ün asitli çözeltide standart $KBrO_3$ çözeltisi ile titrasyonunu göz önüne alalım. Ortamda yükseltgenmemiş As(III) varolduğu sürece bromat bromüre indirgenir. Ortamdaki As(III)'ün tümü reaksiyona girdikten sonra katılan ilk bromat aşırısı ortamda bulunan bromür ile reaksiyona girerek,

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \quad (16.6)$$

elementel brom verir. Oluşan brom çok açık sarı renkli olduğundan titrasyonun son noktasının saptanması için bunun renginden yararlanılamaz. Titrasyonun son noktasını saptamak için, oluşan elementel brom tarafından genellikle tersinir olmayan bir renk değişikliğine uğratılan belirli organik boyar maddelerden indikatör olarak yararlanılır.

Bromat titrasyonlarında kullanılan indikatörler

Bromat titrasyonlarında kullanılan indikatörler tersinir olmayanlar ve tersinir olanlar biçiminde ikiye ayrılırlar. Bu indikatörlerin başlıca örnekleri renk değişimleri ile birlikte (Çizelge - 34) de gösterilmiştir.

Tersinir olmayan indikatörler: Bazı organik boyar maddeler yükseltgenme sonucu renk değişimine uğrarlar. Renk değişimi tersinir olmayan bir yoldan yürüdüğünden bu tür indikatörler redoks indikatörlerinden farklıdır. Örneğin tersinir olmayan bir indikatör olan metil oranj'ın etki biçimini kısaca inceleyelim. Eşdeğer noktadan önce ortama katılan $KBrO_3$ ortamda bulunan indirgen madde ile metil oranj'a oranla daha hızlı olarak reaksiyona girer ve bromüre indirgenir. Eşdeğer noktaya ulaşıldıktan sonra katılan ilk $KBrO_3$ aşırısı ortamdaki bromür ile reaksiyona girerek elementel brom verir. Oluşan elementel brom metil oranj'ı yükseltgeyerek rengini giderir. Bromun metil oranj üzerine etkisi tersinir değildir ve oldukça yavaştır. Bu nedenle titrasyonun son noktasına yavaşça yaklaşılmalıdır. Son noktanın geçilmiş olması durumunda geri titrasyon olanağı yoktur. Ayrıca, karşıt titrasyon yani potasyum bromatın bir indirgeme aracı ile titrasyonu indikatör olarak metil oranj kullanılarak yapılamaz. Metil kırmızısı da metil oranj'a benzer biçimde davranır. Tersinir olmayan indikatörler yükseltgenme aracının yerel aşırılığından dolayı kısmi yükseltgenmeye uğrarlar ve bu nedenle eşdeğer noktanın hemen öncesine kadar ortama katılmamalıdırlar. En iyi yol bir ön titrasyon yapılarak yaklaşık bir son noktası bulunması ve daha sonra aynı maddeden alınan örneklerin titrasyonunda eşdeğer nokta yakınına kadar titre edildikten sonra indikatör katılmasıdır. Tersinir olmayan indikatörler yaygın olarak kullanılmazlar.

ÇİZELGE - 34
Bromat titrasyonlarında kullanılan indikatörler
(Vogel, s. 384)

Tür	İndikatör	Çözelti	Renk değişimi
Tersinir olmayan	Metil oranj	Suda % 0,1	Kırmızı → Renksiz veya açık sarı
	Naphthol Blue Black	Suda % 0,2	Mavi → Renksiz veya soluk yeşile
	Brilliant Ponceau 5R	Suda % 0,1	Koyu kırmızı → Renksiz
	Bordeaux	Suda % 0,1	Kırmızı → Renksiz
	Fuksin	Suda % 0,2	Kırmızımsı sarı → Renksiz
Tersinir	α-Naftoflavon	Alkollü % 0,5	Yeşilimsi sarı → Turuncu - kahverengi
	p-Etoksikrisoidin	Alkollü % 0,1	Kırmızı → Turuncu-sarı
	Kinolin sarısı	Suda % 0,5	Sarı → Renksiz

Tersinir indikatörler: Yakın yıllarda bulunan kırmızıdan sonlu indiktörler elementel brom ile tersinir olarak renk değiştirirler. Bu tür indikatörler potasyum bromatın doğrudan titrasyonlarda daha geniş kullanımına yol açarlar.

Tersinir olmayan indikatörlerden naphthol blue-black ve brilliant ponceau 5R boyar maddeleri bromat titrasyonlarındakine benzer biçimde 4-6 M HCl li çözeltilerde standart KIO_3 çözeltisi ile yapılan titrasyonlarda da indikatör olarak kullanılabilirler.

Antimon ve arsenik tayini

Antimon(III) veya arsenik(III) potasyum bromat ile aşağıdaki biçimde reaksiyon verir.

$$3KBrO_3 + 3M_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2KCl + 3M_2O_5 + 2HBr \quad (16.7)$$

(M = As veya Sb)

Ortamda kalay, demir ve bakırın bulunması girişime neden olur.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,004946 g As_2O_3 = 0,003746 g As
= 0,007288 g Sb_2O_3 = 0,006088 g Sb

Standart sodyum arsenit çözeltisinin titrasyonu

Yöntem - A: (Tersinir olmayan indikatör ile). 25,0 ml standart 0,1 N sodyum arsenit çözeltisi 250 ml lik bir erlene alınır, üzerine 25 ml su, 15 ml derişik klorür asidi ve 2 damla metil kırmızısı veya daha iyisi Naphthol Blue Black, Brilliant Ponceau 5R veya Bordeaux indikatörü katılır. Sürekli karıştırarak ve yavaşça 0,1 N standart potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir. Son noktasına yaklaşıldığında bromat çözeltisi 2-3 saniye aralıklarla ve damla damla çözelti renksiz veya açık sarı olmaya kadar katılır. Eğer indikatörün rengi kaybolursa bir damla indikatör çözeltisi daha katılır. Bu durumda birdenbire renk değişimi eşdeğer noktanın geçilmiş olduğunu gösterir. Titrasyon iki kez daha 25,0 ml lik arsenit çözeltisi örnekleri ile tekrarlanır. Titrasyonlar arasında 0,1 ml den büyük fark olmamalıdır. Kullanılan potasyum bromat hacmi ile hesaplanan potasyum bromat hacmini karşılaştırınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yöntem - B: (Tersinir indikatör ile). 25,0 ml standart antimon stokunu alınmış çözeltisi, 250 ml lik bir erlene alınır, üzerine 10 ml % 10 luk potasyum bromür çözeltisi, 6 ml derişik klorür asidi, 10 ml su ve 0,3 ml *o* -sulfodiazon indikatörü katılır*. Daha sonra standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile kalın sarımsıa renk alınıncaya kadar titre edilir. Çoğu kez son noktaya yaklaşıldığında bir damla daha indikatör çözeltisi katılması iyi sonuç verir. Hazırlanan numunenin bromat harcının (Yöntem - A) da bulunan ile karşılaşınız.

Başka bir örnekte *o* -sulfodiazon yerine 2 damla p-nitrofenolün indikatörü kullanılarak titre edin**. Son noktasına yaklaşıldığında bromat çözeltisi, kırmızı rengin kısa süreli kaybolmasına neden olur, sarımsıa kaybolmaz. Eğer bu noktada kırmızının (pembenin) çok açık sarıya keskin bir renk dönüşü olur. Titrasyonu tekrarlayınız.

Kusturucu tartar da antimon tayini

Potasyum antimonil tartarat (tartar emetik, kusturucu tartar) antimon(III)'ün bazik tartaratıdır. Potasyum antimonil tartarat klorür asitli ortamda $KBrO_3$ çözeltisi ile titre edilebilir:

$$3K(SbO)C_4H_4O_6 + KBrO_3 + 15HCl \rightarrow$$

$$3SbCl_5 + 3KHC_4H_4O_6 + KBr + 6H_2O \qquad (16.8)$$

Bu reaksiyonda her bir antimon atomu iki elektron verdiğinden antimonun etkime değeri 2 dir.

Yöntem - A: (Tersinir olmayan indikatör ile). Yaklaşık 4,0 g dolaylında iyice toz edilmiş potasyum antimonil tartarat duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda su ile 250 ml ye çözülür. Buradan alınan 25,0 ml lik bir örnek 250 ml lik bir erlene alınır, üzerine 25 ml su, 10 ml derişik klorür asidi ve 2 damla metil kırmızısı (veya daha iyisi Naphthol Blue Black, Brilliant Ponceau 3R veya Ponceau) indikatörü katılır. Çözüm sürekli karıştırılarak indikatörün rengi sönükleşinceye kadar standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir. Bir damla indikatör daha katılır ve bromat çözeltisi 2-3 saniye aralıklarla damla damla karıştırarak titrasyon tamamlanır. Titrasyon iki kez daha tekrarlanarak örnekteki antimon yüzdesi hesaplanır***.

Yöntem - B: (Tersinir indikatör ile). (Yöntem - A) da belirtildiği gibi hazırlanmış potasyum antimonil tartarat çözeltisinden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene alınır, üzerine 3 ml derişik klorür asidi, 10 ml % 10 luk KBr çözeltisi, 0,5 g tartarik asit, 25 ml su ve 0,3 ml *o* -sulfotilavon indikatörü katılır. Ardından, çözeltinin rengi renksizden turuncuya keskin olarak değişinceye kadar standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon iki kez daha tekrarlanır ve örnekteki antimon yüzdesi hesaplanır****.

---

* *o* -sulfodiazonun saf olması önemlidir. Madde, E.N. 155 - 156 °C dan beyaz kristaller bir kitledir. İndikatör çözeltisi 0,3 g saf bileşiğin 100 ml etanollü çözeltisinin hazırlanır.

** p-nitrofenolün indikatör çözeltisi 0,1 g maddenin 100 ml su veya etanollü çözeltisinin hazırlanır.

*** Titrasyonun sonuçları 70 °C ye ısıtılmasından sonra indikatör çözeltisi katılarak sıcakta yapılması da tavsiye edilmektedir. (Alexeyev, s. 383). Ayrıca, titrasyonun tekrarında ilk titrasyonda harcanandan 0,5 - 1,0 ml daha az $KBrO_3$ çözeltisi katılıp daha sonra çözelti 70 °C ye ısıtılarak indikatör katılıp renksizleşinceye kadar titre edilmesi de önerilmektedir.

**** Titrasyon 2 damla p-nitrofenolün indikatörlüğünde de yapılabilir. Ancak, indikatörün kırmızı (pembe) den çok açık sarıya olan renk değişimi sınırlar ortaya çıkmadığından eşdeğer nokta yakınında bromat çözeltisi yavaşça katılmalıdır.

Bromat yayıl indirgenler ile sadece elementel bromu veya tamı olmayan bir biçimde brom-bromür karışımına indirgenir. Ortama $Hg(II)$ katılması durumunda Br^- dissosiye olmayan $HgBr_2$ biçiminde bağlanır ve reaksiyonun iyi bir biçimde yürümesini sağlar. Bu durumda, $Fe(II)$, $H_2C_2O_4$, $Mn(II)$ (MnO_2 ye yükseltgenir) ve nitrit doğrudan titre edilebilirler.

ÖRNEK: 0,2000 g As_2O_3'ün titrasyonu için 47,33 ml $KBrO_3$ çözeltisi harcandığına göre, çözeltinin normalite ve molaritesini bulunuz.

Çözüm: As_2O_3'ün etkime değerinin 4 olduğu göz önüne alınarak,

$$T = \frac{197,84 \quad 47,33 \quad N}{4 \quad 1000} = 0,2000 \text{ g}$$

yazılır ve buradan potasyum bromat çözeltisinin normalitesi,

$$N = 0,08508 \text{ eg/l}$$

olarak bulunur. Potasyum bromatın etkime değeri 6 olduğundan çözeltinin molaritesi de $M = 0,08508/6 = 0,01418$ mol/l olarak bulunur.

16.3. POTASYUM BROMAT İLE YAPILAN DOLAYLI TİTRASYONLAR

Bir çok madde potasyum bromat ile doğrudan yükseltgenemekle birlikte elementel bromun aşırısı ile kantitatif olarak reaksiyon verir. Standart brom çözeltileri bromun uçuculuğu nedeniyle bu amaç için duyarlı bir biçimde kullanılamazlar. Bunun yerine, bir sisteme bilinen miktarda serbest brom sokulması için sistem asitlendirilir, aşırı miktarda KBr katılır ve ardından kan veya standart çözelti biçiminde ölçülmüş miktarda $KBrO_3$ kadarak bilinen miktarda elementel brom sistem içinde oluşturulur:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (16.9)$$

Bu reaksiyonda bir mol bromat altı brom atomu verdiğinden eşdeğer ağırlığı $KBrO_3/6$ dır ve bu da potasyum bromatın daha önceki eşdeğer ağırlığına eşittir. Ortamdaki bromun aşırısı, aşırı potasyum iyodür katılıp açığa çıkan iyodun sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu yoluyla tayin edilebilir:

$$2I^- + Br_2 \rightarrow I_2 + 2Br^- \qquad (16.10)$$

Bromun çok uçucu olması nedeniyle işlemler olanak oranında düşük sıcaklıkta ve ısı kapanan cam kapaklı kaplarda yapılmalıdır.

Bir çok dolaylı tayin işlemi bu reaksiyon üzerine temellenir. Fenoller ve anilinler gibi bazı organik bileşikler elementel brom ile kantitatif olarak reaksiyon verirler ve bu yolla tayin edilebilirler. Örneğin fenol tayininde örnek üzerine süllat asidi, aşırı miktarda KBr ve bilinen miktarda $KBrO_3$ katılıp bromlanma reaksiyonunun tamamlanması için bir kaç dakika beklenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(16.11)

Reaksiyona girmeden kalan bromun aşırısı çeşitli yollarla tayin edilebilir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı iyodometrik olanıdır.

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Br^- \qquad (16.12)$$

I_2 → Standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilir.
Br_2 → KI aşırısı olarak kalır.

ÖRNEK: Bir fenol örneğine H_2SO_4, aşırı KBr ve 50,00 ml 0,0500 M $KBrO_3$ çözeltisi katılıyor. Fenolün bromlanması tamamlandıktan sonra KI aşırısı katılıyor. Elde geçen karışımın titrasyonu için 8,54 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcandığına göre örnekteki fenol miktarını bulunuz.

Çözüm:

$$\left(\begin{array}{c}\text{Örnekteki}\\ \text{mmol fenol}\end{array}\right) = \frac{1}{3}\left(\begin{array}{c}\text{Bromlandırmada kullanılan}\\ \text{mmol } Br_2\end{array}\right)$$

$$= \frac{1}{3}\left[\left(\begin{array}{c}\text{Katılan toplam}\\ \text{mmol } Br_2\end{array}\right) - \left(\begin{array}{c}\text{İyodometrik olarak titre}\\ \text{edilen mmol } Br_2\end{array}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{3}\left[\underbrace{(0{,}0500 \cdot 50{,}00 \cdot 3)}_{\text{Katılan mmol } KBrO_3} - \underbrace{(0{,}1000 \cdot 8{,}54 \cdot 1/2)}_{\text{mg } Na_2S_2O_3}\right]$$

$KBrO_3$'den oluşan mmol Br_2 — mmol I_2 veya mmol Br_2 aşırısı

$$= 2{,}358$$

Fenol miktarı $= 2{,}358 \cdot 94{,}113 = 221{,}9$ mg

Bromat ile bromür arasındaki reaksiyon tayin edilen bileşiğin yükseltgenmesi ile birlikte yürüdüğü dolaylı titrasyonlarda sistem bromu elementel brom ve +1 değerlikli brom gibi ara yükseltgenme basamaklarında içerir. Bu çeşitli ara yükseltgenme basamakları indirgen ile, özellikle indirgen bir organik molekül ise, değişik hızlarda reaksiyona girerek değişik ürünler verirler. Buna göre, stokiyometri aşırı oranda reaksiyon koşullarına bağlıdır ve pek fazla tekrarlanabilir değildir. Stokiyometrik sonuçların elde edilebilmesi için çeşitli tipte organik bileşikler

durumunda koşulların seçimi Schulek ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir*.

Hidroksilamin tayini

NH_3OH^+'in H_2SO_4'lü ortamda demir(II) iyonlarının kaynatılarak indirgenmesi ve ardından soğukta standart potasyum permanganat çözeltisi ile titrasyonu temeline dayanan tayin yöntemi titrasyon koşullarının çok iyi denetlenmemesi durumunda yüksek sonuçların bulunmasına neden olur.

$$2NH_3OH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O \qquad (16.13)$$

1 ml 0,1 N $KMnO_4$ = 0,001652 g NH_3OH

Buna karşılık, hidroksilaminin klorür asitli ortamda potasyum bromat ile yükseltgenmesi durumunda daha iyi sonuçlar alınır.

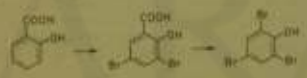
$$NH_3OH + BrO_3^- \rightarrow NO_3^- + Br^- + H^+ + H_2O \qquad (16.14)$$

İşlemin yapılışı: Hidroksilaminin çözeltisi üzerine 10-20 ml aşırısı olacak biçimde ölçülmüş hacimde standart 0,1 N (M/60) potasyum bromat çözeltisi ve ardından 40 ml 5 N klorür asidi çözeltisi katılır. 15 dakika bekletildikten sonra bromatın aşırısı potasyum iyodür çözeltisi kaydırılıp standart 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisiyle iki titre edilerek tayin edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,0005305 g NH_3OH

Fenollerin tayini

Fenoller, klorür asitli ortamda ve bromür varlığında standart potasyum bromat çözeltisi katılarak bromlandırılır ve brom aşırısı iyodometrik yöntemle tayin edilir. Fenollerin bromlanış biçimi sıcaklığa, brom aşırısına ve zamana bağlıdır. En iyi sonuçlar oda sıcaklığında veya daha düşük sıcaklıklarda elde edilir. Bu koşullarda yan zincirlerin bromlanması genellikle çok yavaştır. Brom aşırısı ise yan zincirlerin bromlanmasına neden olabilir. Fenol, bromlandırılınca 2,4,6-tribromofenol verir. Halkada orto ve para yerlerinde halojen ve nitro gruplarının bulunması bromlanmayı engellemez. Buna karşılık bu yerlerde bulunan hidroksil ve amino grupları bromlanmayı engeller. Karboksil ve sülfon asitli gruplarının varlığında önce dibrom türevi ve ardından brom aşırısı ile bu grupların giderilmesi sonucunda tribrom türevi oluşur. Örneğin, salisilik asitten 2,4,6-tribromofenol oluşur.



(16.15)

Bromun % 100 aşırısının kullanılması koşuluyla ortalama bromlanma süresi 30 dakikadır. Bazı fenoller için harcanan brom atomu sayıları aşağıda verilmiştir: fenol (6); p-klorfenol (4); o-veya p-nitrofenol (4); m-nitrofenol (6); 2,4-dinitrofenol (2); m-kresol(6); resorsinol (6); β -naftol(2); salisilik asit (6); m-hidroksibenzoik asit (6);

* Schulek, E., Burger, K. ve Lasztóczky, J. Talanta, 7, 34 (1961).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

metil salisilat (6); fenil salisilat (12) ve asetilsalisilik asit (6) Salisilik asit esterleri bromlandırmadan önce seyreltik alkali ile hidrolizlenmelidir.

İşlemin yapılışı: Deneyin olarak tartılmış 0,25 g dolayında fenol 2 ml % 10 luk sodyum hidroksit çözeltisinde çözülür ve bir ölçü balonuna aktarılıp 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik cam kapaklı bir erlene aktarılır. 5 g potasyum bromür, 50,0 ml 0,1 N standart potasyum bromat çözeltisi ve 25 ml su katılır. Asidinden 5 ml derişik klorür asidi katılıp kapak hemen kapanır. Bir dakika süreyle çalkalanır ve arada sırada çalkalanarak 30 dakika beklenir. Erlen ağzı ve ağzında veya boyun arda soğutucular ve lavabo kaybını önlemek için kapak hafifçe aralanarak 10 ml % 20 lik potasyum iyodür çözeltisi katılır ve 30 saniye süreyle çalkalanır. On dakika beklendikten sonra kapak alınır, kapak ve erlenin boynu birkaç su ile yıkanır ve ağağa çıkan iyot 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Aynı koşullarda bir tanık deneme yapılır ve azami miktarı fenolünde olduğu gibi hesaplanır.

Örnekteki fenol yüzdesi,

$$\% \text{ Fenol} = \frac{M_1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 100}{Z \cdot 1000 \quad W} \qquad (16.16)$$

formülü ile hesaplanır. Burada, V_1 = tanık deneme için harcanan sodyum tiyosülfat hacmı (ml); V_2 = örnek için harcanan sodyum tiyosülfat hacmı (ml); N = sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi; M = fenolün molekül ağırlığı; W = alınan örnek miktarı ve Z = fenol molekülüne giren brom atomu sayısıdır.

Aminlerin tayini

Aminler, fenollere benzer biçimde davranırlar ve tayin edilirler. Anilin bromlanma sonucunda 2,4,6-tribromoanilin verir.

$$C_6H_5 - NH_2 + 3Br_2 \rightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2 + 3HBr \qquad (16.17)$$

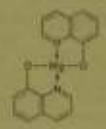
Bazı aminler için harcanan brom atomu sayısı ve dakika cinsinden bromlanma süresi aşağıda verilmiştir: anilin (3; 5-10); p-kloroanilin (4; 10); o-nitroanilin (4; 30); m-nitroanilin (6; 30); asetanilid (6; 5-10); m-aminobenzoik asit (6; 10-15); sulfanil asidi (6; 30); antranil asidi (6; 30) ve m-toluidin (6; 5-10).

İşlemin yapılışı: Deneyin olarak tartılmış 0,25 g dolayında amin (örneğin anilin) 250 ml lik bir ölçü balonunda oranık ortamında az miktarda seyreltik klorür asidinde çözülüp 250 ml ye tamamlanır. Buradan alınan 25,0 ml örnek cam kapaklı bir erlene aktarılır. 2 g potasyum bromür, 50,0 ml 0,1 N standart potasyum bromat çözeltisi, 25 ml su ve 5 ml derişik klorür asidi katılıp kapak hemen kapanır. Bir dakika süreyle çalkalanıp, arada sırada çalkalayarak 10 dakika beklenir, dışları su ve soda ile yıkanırlar ve brom kaybını önlemek için kapak hafifçe aralanarak 10 ml % 20 lik potasyum iyodür çözeltisi katılır. Erlen 30 saniye çalkalanır ve 5-10 dakika beklenir. Kapak alınır, kapak ve erlenin boynu birkaç su ile yıkanır ve ağağa çıkan iyot 0,1 N standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Aynı koşullarda bir tanık deneme yapılır ve azami miktarı fenolünde olduğu gibi hesaplanır.

16.4. 8-HİDROKSİKİNOLİN İLE METALLERİN TAYİNİ

Çeşitli metaller (örneğin, alüminyum, demir, bakır, çinko, kadmiyum, nikel, kobalt, mangan ve magnezyum) belirli pH aralıklarında 8-hidroksikinolin ile kristalize çökeltiler verirler.* Metalin (M) değerliği (n) olmak üzere çökeltilerin genel formülü $M(C_9H_6ON)_n$ dir. Metal oksinatların kantitatif olarak çökmeleri için gerekli pH aralıkları (Çizelge - 35) de gösterilmiştir.

8-hidroksikinolinin metaller ile oluşturduğu çökeltiler bazı *kompleks bileşik* veya *metal kelat*'lardır. Kompleks oluşumu, 8-hidroksikinolinin hidroksil hidrojeninin ayrılmasıyla birlikte yürür ve bu nedenle ortamın pH ına bağlıdır. Bu bileşiklerin yapısına örnek olarak magnezyum kelatının açık formülü aşağıda verilmiştir.



(16.18)

ÇİZELGE - 35

Metal oksinatların çökükleri pH aralıkları

(Vogel, s. 387)

Metal	pH	
	Çökme başlangıcı	Tam çökme
Alüminyum	2,9	4,7 – 9,8
Bakır	3,0	5,5 +
Bizmut	3,1	5,2 – 9,8
Çinko	3,3	5,5 +
Demir(III)	2,5	4,4 – 11,2
Kadmiyum	4,3	5,5 – 13,2
Kalsiyum	6,4	9,2 – 12,7
Kobalt	3,5	4,9 – 11,6
Kurşun	4,8	8,4 – 12,3
Magnezyum	7,0	8,7 +
Manganı	4,3	5,9 – 8,3
Molibden	2,0	3,6 – 7,3
Nikel	3,3	4,6 – 10,0
Titan	3,6	4,6 – 8,6
Toryum	3,9	4,4 – 8,8
Tungsten	3,3	3,9 – 3,7
Uran	3,7	4,9 – 9,3
Vanadiyum	1,4	2,7 – 6,1

Metaller (örneğin magnezyum) oksinatları biçiminde çöktürüldükten sonra elde geçen metal oksinat çökeltisi süzülür, yıkanır ve seyreltik klorür asidinde çözülür. Çözeltiye aşırı KBr ile ölçülmüş miktarda $KBrO_3$ katılır. Oluşan elemental brom 8-

* 8-hidroksikinolin (C_9H_7NO = 145,15; 8-oksokinolin; enol; K.N. = 76 °C ve K.N. = 267°C olan beyaz kristaller biçimindedir. Su ve etanolde çözünmez. Alkol, aseton, kloroform, benzen ve soğuk mineral asitlerde çözünür. Metallerin oluşturduğu bileşikler (kelatlar) "metal oksinat"lar olarak adlandırılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

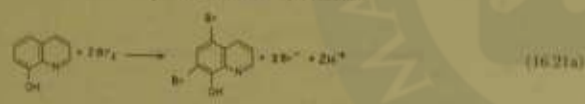
hidroksikinolini 5,7-dibrom-8-hidroksikinolin vererek bromlandırır. Bromun reaksiyona girmeden kalan aşırısı iyodometrik yöntemde tayin edilir. Tayin işleminin temeli aşağıda gösterilmiştir:

$$\underset{\text{8-hidroksikinolin}}{Mg^{2+} + 2C_9H_7ON} \rightarrow \underset{\substack{\text{Mg okinat}\\(\text{biz. zıka})}}{Mg(C_9H_6ON)_2} + 2H^+ \qquad (16.19)$$

$$Mg(C_9H_6ON)_2 + 2H^+ \xrightarrow[\text{çözülür}]{\text{Asetik}} 2C_9H_7ON + Mg^{2+} \qquad (16.20)$$

$$2C_9H_7ON + 4Br_2 \rightarrow 2C_9H_5ONBr_2 + 4H^+ + 4Br^- \qquad (16.21)$$

$KBrO_3$ + aşırı KBr olarak katılır. Bromlaşmadan sonra Br_2 aşırısı iyodometrik olarak tayin edilebilir.



$$+ 2Br_2 \rightarrow + 2Br^- + 2H^+ \qquad (16.21a)$$

8-hidroksikinolin — 5,7-dibrom-8-hidroksikinolin

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Br^- \qquad (16.22)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (16.23)$$

Aluminyum tayini

Analitikçe saf 8-hidroksikinolinin 2 N asetik asitteki % 2 lik çözeltisi hazırlanır, bu çözeltiye kalsa bir çökelti oluşuncaya kadar amonyak çözeltisi katılır ve oluşan çökelti süzularak yeniden çözülür*.

Yaklaşık 3,5 g dolayında potasyum şap ($K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda 250 ml ye çözülerek iyice çalkalanır. Buradan alınan 25,0 ml lik bir örnek çözeltisi (yaklaşık 0,02 g Al içerir) bir erlene aktarılır, üzerine 125 ml su katılır ve 50 - 60 °C ye ısıtılır. Aynı sıcaklıktaki çözeltiye 8-hidroksikinolin çözeltisinin % 20 aşırısı (1 ml si 0,001 g Al çökertir) katılır ve $Al(C_9H_6ON)_3$ kompleksi oluşur. Çökmenin tamamlanması için 4,0 g amonyum asetatın sıcak ortamda az miktarda çözeltisi katılır, karışım karıştırılır ve soğumaya bırakılır. Tamamlık yapılmış çökelti süzgeçli cambuz yardımıyla bir süzgeç krozesinden (N_{10}, 4) veya bir porselen süzgeç krozesinden süzülür ve sıcak su ile yıkanır**. Çökelti süzgeç üzerinde sıcak derişik klorür asitteki çözeltisi ve çözelti 250 ml lik ölçü kaşıklı bir erlende toplanır. Çözeltiye bir kaç damla indikatör (metil kırmızısı sodyum tuzunun % 0,1 lik çözeltisi veya metil oranj'ın % 0,1 lik çözeltisi) ve 0,3 - 1 g saf potasyum bromür katılır. Ardından standart 0,1 N (M/10) potasyum bromat çözeltisi ile renk tam sarı oluncaya kadar yavaşça titre edilir. Kesin son noktanın belirlenmesi güçlük ve daha iyi bir yöntem olarak standart bromat

* Aluminyum komplekslerini alkolde kolay çözünmesi nedeniyle alkollü çözelti kullanılmaz. Çökeltiyi yıkamak için de alkol kullanılmaz.

** Bu oksinat aşırısını alır ve böylece aşırı adsorpsiyonu nedeniyle sonuca yüksek güçlüklerden kaçınılmış olunur.

çözeltisinin katkı aşırısı katılır. Bu durumda serbest brom oluşur ve ortamda kalmayıp bulunmadığı çözeltinin bir damla alınarak iyodürlü nişasta kağıdı ile kontrol edilir*. Çözelti ortamının sıcaklığında 5,7-dibrom-8-hidroksikinolinin çökmesini önlemek için 2 N klorür asitli ile aygıt sıcaklığa soğutulur. Ardından beş dakika bekletildikten sonra 10 ml % 10 luk potasyum iyodür çözeltisi katılıp açığa çıkan iyot miktarı indikatörlüğünde standart 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir**. Titrasyon 25,0 ml lik örneklerle iki kez daha tekrarlanır ve aluminyum yüzde değeri hesaplanır.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,0002703 g Al***

Magnezyum tayini

Yaklaşık 1,0 g dolayında kristalize magnezyum sülfat (tercihen analitik saflıkta) duyarlı olarak tartılır ve bir ölçü balonunda su ile 250 ml ye çözülüp iyice karıştırılır. Buradan alınan 25,0 ml temiz bir behere aktarılır, üzerine 50 ml suda çözülmüş 2,0 g amonyum klorür ile 2-3 damla o-fenantrolin indikatörü katılır. 6 N amonyak çözeltisi ile nötralleştirilir (renk mordan-sarıya) amonyak çözeltisinin 2 ml aşırısı katılır. Karışım 70-80 °C ye ısıtılır ve 8-hidroksikinolinin 2 N asetik asitteki % 2 lik çözeltisi eşdeğer karışıncaya ve sarı renge çökme tamamlanıncaya kadar katılır****Tortuyu çözeltinin sarı renk almasına kadar 8-hidroksikinolin çözeltisinin biraz aşırısı katılır ve bir su banyosu üzerinde 10 dakika tutulduktan sonra bir saatcheğinde cam süzgeç krozesinden (N_{10}, 3) veya bir porselen süzgeç krozesinden süzülür. Çökelti sıcak su ile iyice yıkanır ve süzgeç üzerinde 2-3 N klorür asitli çözeltisi ile çözülür***** Süzgeç ayrı asit çözeltisi ile yıkanır, süzalı renksiz olunceya kadar yıkanır, süzüntü ve yıkama suları birleştirilir ve iyi kapanan cam kapaklı bir kolu aktarılır. 1 g saf potasyum bromür ve bir kaç damla indikatör (metil kırmızısı veya metil oranj) katılarak aluminyum tayininde anlatılığı biçimde standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir. Burada da son noktanın belirlenmesinde benzer güçlüklerle karşılaşılır ve aynı biçimde davranılarak bulunan ortalama değer iki kez daha 25,0 ml lik örneklerle tekrarlanır ve örnekteki magnezyum yüzdesi hesaplanır.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,0003040 g Mg

Bu yöntem magnezyumun Al(III) ve Fe(III) varlığında kurulan ilmenin tartımsal komplekse biçimsel bağlanması koşuluyla tayinine olanak sağlar. Ancak bileşiklerinde çözeltiye amonyak yerine sodyum hidroksit çözeltisi katılması gerekliliği. Kalsiyum oksinatın sıcak amonyak çözeltisinde oldukça kolay çözünmesi nedeniyle magnezyum kalsiyum varlığında da tayin edilebilir. Bununla birlikte, çökeltme ortamında az miktarda kalsiyumun sürüklenmesi nedeniyle yeniden çöktürme işlemine gerek vardır.

* Başka bir yol çözeltiye bir kaç damla daha indikatör çözeltisi katılır ve çözümün son noktasının rengin vakitinden önce gözlemeden karmaklamp kaçınılmamalığı önerilmiştir.

** Titrasyon sırasında dibrom bileşiği ile tuzdan kahverengi bir kanlma ürünü ayrılabilir. Bu bileşik çeşitlilik reaksiyonlarla titrasyon sırasında sarı bir çözelti vererek çözünür ve böylece son noktası nişasta indikatörü ile belirlenebilir. Bazı durumlarda, adsorplanmış iyot üzerine bir kırmızı renkli kanlma ürünü kolaylıkla çözünmeyebilir ve bu da son noktasının belirlenmesini güçleştirir. Potasyum iyodür çözeltisi kullanılmadan önce sırasına 10 ml kadarı dışarılır (I_2) katılarak bunun sonra geçirilebilir.

*** Bir değerlikli metaller durumunda 1 mol metal oksinat 8 atom bromu, üç değerlikli metaller durumunda ise 12 atom bromu yaklaşırdır. Buna göre 1 Al = 12Br veya bir başka deyişle 1 Al = 12.000 ml 1 N $KBrO_3$ (veya 1 N $Na_2S_2O_3$) olur.

**** 2 g analitik saflıkta 8-hidroksikinolin 100 ml 2 N asetik asitte çözülür, bulanma başlayıncaya kadar damla damla amonyak çözeltisi katılır ve ardından biraz sıcak asit karışımı çözeltisi sağlanmalıdır. Bu çözelti taze hazırlanmış olmalıdır.

***** Magnezyum oksinat sıcak suda belirgin bir biçimde çözünür ve bu nedenle yıkama sırasının rengi koyu sarıdan açık sarıya dönünce yıkama işlemi durdurulur. Bu iş için yaklaşık 30 ml su gerekliliği. Yıkama işleminde % 1 - 2 lik sıcak amonyak çözeltisi de uygulanabilir daha iyi bir sonuç alınmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kadmiyum tayini

Yaklaşık 0,1 g dolayında kadmiyum içeren 100 ml çözelti hafif bazlaşıncaya kadar sodyum karbonat çözeltisi ile işlenir çökeltir. Bulamıklık seyreltik asetik asit kullanılarak giderilir. Karışım 60 °C ye ısıtılır ve 3-5 g sodyum asetat katılır*. Asidik Cu-8-hidroksikinolinin alkollü % 2 lik çözeltisinin hafif aşırısı karıştırılarak katılır, çünkü çözelti altın sarısı bir renk alır ve açık sarı renkte $Cd(C_9H_6ON)_2.2H_2O$ çöker. Karışım birkaç dakika kaynatıldıktan sonra, bir kaç dakika bekletilir, bir sinterlenmiş cam veya porselen süzgeç kullanılarak süzülür, sıcak su ile yıkanır** ve sıcak derişiklikte klorür asitlinde (örneğin 4 N) çözülerek standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,001405 g Cd

Kobalt tayini

Nötral veya zayıf asitli (asetik asit) kobalt(II) tuzu çözeltisinin (0,06 g dolayında kobalt içeren 150 ml çözelti) 5 g sodyum asetat katılır, 70 °C ye ısıtılır, 8-hidroksikinolinin alkollü % 2 lik çözeltisinin hafif aşırısı katılır ve açık kahverengi esmer kobalt oksinat çökeltisi, $Co(C_9H_6ON)_2.2H_2O$, kristalleşinceye kadar dikkatlice kaynatılır. Çökeltinin dibe çekilmesi beklenir, bir sinterlenmiş cam veya porselen süzgeç kullanılarak süzülür, sıcak su ile yıkanır, oldukça derişik klorür asitlinde çözülür ve standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,005868 g Co

Nikel tayini

3-5 g sodyum asetat ile % 8-10 oranında asetik asit içeren 150 ml nikel(II) tuzu çözeltisi (0,1 g dolayında nikel kapsayan) 70 °C ye ısıtılır, 8-hidroksikinolinin % 2'lik alkollü çözeltisinin aşırısı katılır ve $Ni(C_9H_6ON)_2.2H_2O$ çöktüğü tamamlanıncaya kadar kaynatılır. Çökelti bir sinterleşmiş cam veya porselen süzgeç kullanılarak süzülür, sıcak su ile yıkanır, klorür asitlinde çözülür ve standart 0,1 N $KBrO_3$ çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,005935 g Ni

Titan tayini

0,05 g dolayında titan içeren 150 ml çözeltiye 1 g tartarik asit ile 0,5 g sodyum asetat katılır, amonyak ile fenolftalein karşı basik yapılır ve asitlenen 1,5 ml fazla asitle karılır. Çözelti 60 °C ye ısıtılır, 8-hidroksikinolinin alkollü % 2 lik çözeltisinin aşırısı karıştırılarak katılır ve asitlendiğinde titanil oksinatın, $TiO(C_9H_6ON)_2.2H_2O$, çökeltileşmesi için 10 dakika kaynatılır. Çökelti bir sinterleşmiş cam veya porselen süzgeç kullanılarak süzülür, sıcak su ile yıkanır***, klorür asitlinde çözülür ve standart 0,1 N $KBrO_3$ çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,0023908 g Ti

* Eğer başlangıçta çözelti içinde bakır varsa çökeltide içerisi sodyum asetat kullanmadan % 10 luk asetik asit çözeltisi içinde yapılmalıdır. Bu durumda bakır, $Cu(C_9H_6ON)_2$ biçiminde kantitatif olarak çöker ve kadmiyum süzüntüde kalır. (Bakırın gravimetrik tayini için çökelti 105 - 110°C de kurutulur ve % 18,07 oranında bakır içeren $Cu(C_9H_6ON)_2$ biçiminde tartılır). Süzüntüde kalan kadmiyum sitratleştirilerek ve sodyum asetat katılarak çöktürülür.

** Kadmiyumun gravimetrik tayini söz konusu ise çökelti 120 °C de kurutulur ve % 28,05 oranında kadmiyum içeren $Cd(C_9H_6ON)_2$ biçiminde tartılır.

*** Yıkama sularının renksiz olması durumunda 8-hidroksikinolinin aşırısının giderilmiş olduğu anlaşılır. Bununla birlikte, kaşıklığa durulandığında hafif içeren görmek için süzüntünün 25 ml si 10 ml derişik klorür asitle karıştırılır, 2 damla metil kırmızısının alkollü % 0,2 lik çözeltisi (veya sodyum nitrürün sulu çözeltisi) ve bir-iki potasyum bromür çözeltisi katılır. Karışım bir damla 0,1 $KBrO_3$ çözeltisi katıldığında renksiz olmalıdır.

ÖRNEK: Titanyumun titanil oksinat, $TiO(C_9H_6ON)_2.2H_2O$, biçiminde çöktürülüp bromat ile titrasyonunda 1,00 ml 0,0100 M $KBrO_3$ çözeltisinin titan eşdeğerini gram cinsinden bulunuz.

Çözüm: 0,0100 M $KBrO_3$ çözeltisi 0,0600 N dir. Bir titan atomu iki molekül 8-hidroksikinoline ve bromat titrasyonunda da 4/3 $KBrO_3$ veya 4/3 . 6 = 8 hidrojen iyonuna eşdeğerdir. Buna göre,

$$T = \frac{47,90 \cdot 1,00 \cdot 0,0600}{8 \cdot 1000} = 0,0003592 \text{ g Ti/1,00 ml } KBrO_3$$

bulunur.

Çinko tayini

Çinko (10 ml nötr ya da (1) 5 g sodyum veya amonyum asetat ile 5 g asetik asit ve ılık (2) 5 g sodyum tartarat ile 2,5 ml 1 N sodyum hidroksit içeren ve 0,15 g dan fazla çinko bulundurmayan bir) durumunda çözelti 60 °C ye ısıtılır, 8-hidroksikinolinin alkollü veya 2 N asetik asitli % 2 lik çözeltisinin hafif aşırısı katılır, bir kaç dakika kaynatılır, süzülür ve sıcak su ile yıkanır*. (2) durumunda çözeltiye soğukta 8-hidroksikinolinin alkollü % 2 lik çözeltisi katılıp çökeltinin kristalleşmesi beklenir, sonra dönüşümsüz kalır 60 °C de tartılır ve süzülür. İyice yıkanmış çökelti* 2 N klorür asitlinde çözülür ve standart 0,1 N potasyum bromat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $KBrO_3$ = 0,0006815 g Zn

16.5. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

16.1. 0,3500 g potasyum bromatın suda çözülüp 250,0 ml ye tamamlanmasıyla elde edilen çözelti Br^- veren bir reaksiyonda kullanıldığında normalitesi ne olur?

16.2. Bir $KBrO_3$ çözeltisinin yükseltgen olarak (indirgenme ürünü Br^-) normalitesinin birinde 26,40 g saf $H_4Ce(SO_4)_4$ içeren çözeltinin normalitesine eşit olması için litrede kaç gram $KBrO_3$ içermelidir?

16.3. Standart $KBrO_3$ çözeltisi ile doğrudan titre edilebilen maddelerle ilgili titrasyon reaksiyonlarının denklemlerini yazınız.

16.4. Aşağıdaki maddelerin her biri için 0,1000 M $KBrO_3$ çözeltisinin eşdeğerini mg/ml cinsinden bulunuz: (a) As_2O_3; (b) TiCl; (c) $K_4Fe(CN)_6$; (d) $FeSO_4$; (e) $MnCl_2$; (f) KNO_2; (g) Fenol, C_6H_5OH; (h) $MgCl_2$.

(Cevap: (a) 29,7 mg/ml; (b) 21,9 mg/ml; (f) 25,5 mg/ml)

16.5. 0,1100 N $KBrO_3$ çözeltisinin (a) As_2O_3 ve (b) Sb eşdeğerini g/ml cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: (a) 0,005441 g/ml ve (b) 0,006697 g/ml)

* Çinkonun gravimetrik tayini için çökelti 130 - 140 °C de kurutulur ve % 18,49 oranında çinko içeren $Zn(C_9H_6ON)_2$ biçiminde tartılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16.6. 0,1596 g saf KNO_2 nin titrasyonu için kaç ml 0,1432 N $KBrO_3$ çözeltisi gereklidir?

(Cevap: 26,19 ml)

16.7. 0,2770 g stibnit (Sb_2S_3) örneği antimonun tümü $SbCl_3$'e dönüşecek ve kükürdün tümü de H_2SO_4'e yükseltgenecek biçimde çözülüyor. $SbCl_3$'ün titrasyonu için 29,89 ml 0,1065 N $KBrO_3$ çözeltisi harcandığına göre örneğin antimon içeriğini % Sb_2S_3 cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 97,6)

16.8. Na_3AsO_3 ile Na_2AsO_4 içeren bir çözeltiye 0,100 mmol $KBrO_3$ katıldığında As(III)'ü yükseltgeyip metil kırmızısının rengini gideriyor. Elde geçen sonuç çözeltideki toplam As(V) uranil iyonu ile $UO_2NH_4AsO_4.xH_2O$ biçiminde çöktürülüyor. Bu çökelti 0,400 mmol U_3O_8 verdiğine göre, ilk örnekteki Na_2AsO_4 miktarını bulunuz.

(Cevap: 187,1 mg)

16.9. 1,0000 g babbitt alaşımı sülfat asidinde çözülüp çözeltideki Sb(III), 21,40 ml 0,1100 N $KBrO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Aynı çözeltideki kalay metalik kurşun yardımıyla indirgendikten sonra 17,00 ml iyot çözeltisi ile titre ediliyor. Alaşımdaki antimon ve kalay yüzdesini hesaplayınız. (T_{I-Sn} = 0,00600 g/ml dir).

(Cevap: % 14,33 Sb ve % 10,26 Sn)

16.10. Bir örnekteki arseniğin tayininde 1 ml $KBrO_3$ çözeltisinin 20,00 mg As_2O_3'ü göstermesi için çözeltinin normalitesi ne olmalıdır?

(Cevap: 0,4044 N)

16.11. Kalay(II) ile kalay(IV) içeren asitli bir çözeltiden alınan 25,00 ml örnek içersine kalay iyonlarını elementel kalaya indirgemek için metalik alüminyum katılıyor. Oluşan elementel kalay ve alüminyumun aşırısı karbon dioksit atmosferinde klorür asidinde çözülüyor. Ele geçen kalay(II) çözeltisine bromun açık sarı rengi oluşuncaya kadar 38,50 ml 0,01826 M $KBrO_3$ çözeltisi katılıyor. Daha sonra KI aşırısı katılarak bunun brom ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyot nişasta indikatörlüğünde 3,31 ml 0,01000 M $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnek çözeltisinin ml sinde bulunan kalay miktarını hesaplayınız.

(Cevap: 9,80 mg/ml)

16.12. Arsenü asidi potasyum bromat tarafından kantitatif olarak arsenat asidine yükseltgenir. Arsenüün tümü arsenata yükseltgendikten sonra katılan bromat aşırısı daha önce oluşan bromür ile reaksiyona girerek elementel brom verir. Oluşan elementel brom da metil oranj indikatörü ile reaksiyona girerek

rengini giderir. Metil oranjın kırmızı renginin kaybolması titrasyonun son noktasını belirler. Reaksiyonlar

$$3HAsO_3^{-} + BrO_3^{-} + 6H^{+} \rightarrow Br^{-} + 3H_3AsO_4$$

$$BrO_3^{-} + 5Br^{-} + 6H^{+} \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

50,00 ml arsenür asidi çözeltisi metil oranjın rengi gidene dek 47,44 ml 0,04263 M $KBrO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Arsenür asidi çözeltisinin molaritesini bulunuz.

(Cevap: 0,1213 M)

16.13. Fenol (C_6H_5OH) içeren (S) g örneğe (X) ml 0,1000 M $KBrO_3$ çözeltisi, aşırı asit ve KBr ile birlikte katılıyor. Bromlanmanın tamamlanmasından sonra aşırı KI katılıyor ve sonuç çözeltı karışımı (Y) ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki fenol yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % Fenol = 1/3 (0,30X − 0,05Y) . C_6H_5OH . 100/1000 S)

16.14. Alüminyum içeren bir çözeltiden alınan 25,00 ml örnekteki alüminyum 8-hidroksikinolin ile çöktürülüyor, çökelti yıkanıyor ve seyreltik klorür asidinde çözülüp 2 g KBr katılıyor. Daha sonra bir kaç damla metil oranj indikatörü katılarak indikatörün rengi brom aşırısı tarafından gideriliceye kadar 0,0891 N $KBrO_3$ çözeltisi ile 8-hidroksikinolin titre ediliyor. 8-hidroksikinolinin bromlanmasının yavaş yürümesi nedeniyle metil oranjın rengi gittikten sonra reaksiyonun tamamlandığına emin olmak için biraz bromat aşırısı katılıyor ve katılan bromat miktarı toplamı 38,50 ml bulunuyor. Ortamdaki brom aşırısını tayini için 1 g KI katılıyor ve açığa çıkan iyot nişasta indikatörlüğünde 3,76 ml 0,0214 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Alüminyum çözeltisinin molaritesini hesaplayınız.

(Cevap: 0,0112 mol/l)

16.15. Alüminyum içeren 1,0000 g örnek çözülerek alüminyum 8-hidroksikinolin ile çöktürülüyor. Çökelti yıkandıktan sonra asitte çözülerek 40,50 ml $KBrO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. Bromat çözeltisi litrede 2,2500 g saf $KBrO_3$ içerdiğine göre örnekteki alüminyum yüzdesini % Al_2O_3 cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: % 1,39)

16.16. $MgCl_2$ ve NaCl içeren bir örnekteki magnezyum 8-hidroksikinolin ile çöktürülüyor ve süzülüp yıkandıktan sonra asitte çözülüyor. Çözeltiye aşırı KBr ve 25,00 ml 0,0500 M $KBrO_3$ çözeltisi katılıyor. Bromlanmanın tamamlanmasından sonra aşırı KI katılıp açığa çıkan iyodun titrasyonu için 3,02 ml 0,1000 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanıyor. Örnekteki $MgCl_2$ miktarını bulunuz.

(Cevap: 85,68 mg)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16.17. Bir dolomitli kireç taşından alınan 0,5000 g örnekteki magnezyum $Mg(C_9H_6ON)_2$ biçiminde çöktürülüyor ve süzüp çözülerek 40,00 ml 0,1050 N potasyum bromat çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki magnezyum oranını % MgO cinsinden hesaplayınız.

16.18. Bir dolomitli kireç taşından alınan 0,4000 g örnek asitte çözülüyor. Çözeltinin pH'ı 11 olarak ayarlandıktan sonra 50,00 ml 8-hidroksikinolin çözeltisi katılarak magnezyum $Mg(C_9H_6ON)_2$ biçiminde çöktürülüyor. Çökelti süzülüp yıkanıyor ve süzüntü ile yıkama suları birleştirilerek 22,50 ml 0,1000 N potasyum bromat çözeltisi ile titre ediliyor. 50,00 ml 8-hidroksikinolin çözeltisi aynı potasyum bromat çözeltisinin 43,70 ml si ile titre edildiğine göre, örnekteki magnezyum yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: % 1,56 Mg)

V

KOMPLEKSOMETRİ

BÖLÜM – 17 : KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

BÖLÜM – 18 : KOMPLEKSOMETRİK TAYİNLER

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM – 17

KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

17.1. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ

Koordinasyon bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri, bir metal iyonunun çevresinin buna kovalent bağlarla bağlı molekül veya iyonlar tarafından belirli bir geometrik düzene uygun biçimde sarılmasıyla oluşmuş bileşiklerdir. Koordinasyon bileşikleri sabit oranlar yasası'na uyarlar. Merkezdeki metal iyonunun belirli bir geometrik düzen içinde saran iyon veya moleküllere *ligand* ve metal iyonunun ligandlar ile oluşturduğu toplam kovalent bağ sayısına da metalin koordinasyon sayısı adı verilir. Koordinasyon bileşikleri merkezdeki metal iyonu ve onun çevresinde koordine olmuş ligandların taşıdıkları yüklere göre bir anyon, bir katyon veya bir nötral molekül olabilir.

Bu tür bileşiklere, *koordinasyon bileşikleri*, eğer bileşik elektrikçe yüklü bir iyon ise *kompleks iyonlar*, *Werner kompleksleri*, *koordinasyon kompleksleri* veya kısaca *kompleksler* adı verilir.

Alışageldiniz kimyasal bileşiklerden oluşum koşulları ve bileşimleri bakımından farklılıklar gösteren koordinasyon bileşikleri konusundaki deneysel sonuçlar 1893 yılında A. Werner tarafından ortaya konulan koordinasyon kuramı ile doğru olarak açıklanmıştır.* Werner, platin ve kobalt amin komplekslerinin eşdeğer iletkenliklerini, donma noktasını düşürmelerini ve $AgCl$ biçiminde çöktükten sonra serbest klorür iyonu sayılarını inceleyerek bir *birincil*, (primer, normal veya asli) valansın varlığının yanında *ikincil* (sekonder veya artık) valans kavramını ortaya koymuştur. Werner'e göre:

1. Elementlerin büyük bir bölümü iki çeşit valans gösterirler: a) birincil valans ve b) ikincil valans. Bugün birincisine yükseltgenme basamağı ve ikincisine de koordinasyon sayısı adı verilmektedir.

* Werner, A., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **3**, 267 (1893).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Her elemen birincil ve ikincil valanslarını doyurma eğilimindedir.

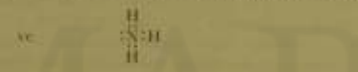
3. İkincil valanslar uzayda sabit ve belirli durumlara yönelmişlerdir ve kompleksin geometrik düzenini belirlerler.

Buna göre, $CoCl_3.6NH_3$ kompleksi doğru olarak $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ biçiminde formüllendirilebilir. Burada, kobalt(III)'ün birincil valansı (veya yükseltgenme basamağı) üçtür ve üç klorür iyonu bu valansları dengelerarak kobalt iyonunun yükünü nötralleştirmiştir. Kobalt(III)'ün ikincil valansı (koordinasyon sayısı) altıdır. Koordinasyon sayısı metal iyonuna doğrudan bağlı atom veya molekül (ligand) sayısı olduğundan amonyak molekülleri ikincil valansı kullanarak *merkeze koordine olmuşlar* ve metalin *koordinasyon küresi*'ne yerleşmişlerdir. Benzer düşüncelerle $CoCl_3.5NH_3$ kompleksi de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ biçiminde formüllendirilir.*

Koordinatif bağ kuramları

Werner'in koordinasyon kuramında ortaya attığı ikincil valans kavramı komplekslerin birçok özelliklerini ve stereokimyasını açıklamada çok yararlı olmuştur. Daha sonra atomun elektron yapısının aydınlatılması sonucunda ikincil valansa *koordinatif bağ* adı verilmiştir. Koordinasyon bileşiklerinin bağlarının ve geometrilerinin açıklanmasında başlıca üç kuramdan yararlanılır. Bunlar, L. Pauling tarafından ortaya atılan valans *bağ kuramı* (VBT), *elektrostatik kristal alan* kuramı (CFT) ve *moleküler orbital kuramı* (MOT) dır. Bu kuramlar genel kimya açısından koordinatif bağı, komplekslerin oluşumunu ve yapısını açıklamakla birlikte analitik kimya açısından kompleks oluşumunu bir asit-baz reaksiyonu olarak açıklayan Lewis'in *elektron çifti bağı kuramı* çok daha kullanışlıdır.

G.N. Lewis 1916 yılında Werner'in ikincil valansını ve koordinasyon bileşiklerindeki bağları elektron çiftleri ile açıklamıştır.** Buna göre, iki atom arasındaki kimyasal bağ bir elektron çiftinden oluşur. *Kovalent bağ* olarak adlandırılan bu elektron çifti bağı her iki atomun bütün elektronunun ortaklaşması sonucu ortaya çıkar. Buna göre, CH_4 ve NH_3 molekülleri aşağıdaki biçimde gösterilebilir.



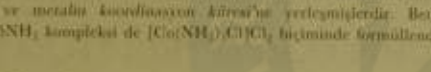
(17.1)

Moleküllerin bu tür gösterilişine *Lewis diyagramı* adı verilir. Bu diyagramların incelenmesi, CH_4 ve NH_3 moleküllerinde karbon ve azot atomlarının çevrelerinde sekizer elektronun toplanmış olduğunu gösterir. Buna karşılık, NH_3 molekülünde azotun iki elektronu herhangi bir hidrojen atomu ile ortaklaşmamıştır ve azot üzerinde bir serbest elektron çifti vardır. Amonyak molekülü bir reaksiyon sırasında

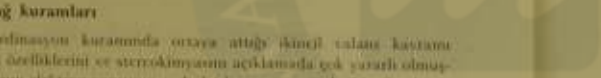
* Komplekslerin formülünün yazılmasında komplekli oluşturan bileşenler (merkezi metal iyonu ve ligandlar) köşeli parantez içine alınarak belirtilir.

** Lewis, G.N., *Journal of the American Chemical Society*, **38**, 762 (1916).

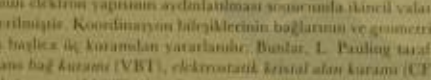
bu serbest elektron çiftini başka bir atoma vererek bir bağ oluşturabilir. Bu yolla oluşan bağ da kovalent bir bağdır yani bir elektron çiftinden oluşmuştur ve *koordinatif kovalent* bağ olarak adlandırılır. Kovalent bağ iki atomun birer elektronunun çiftleşmesi sonucu oluştuğu halde, koordinatif kovalent bağ her iki elektronunun da bir atom tarafından verilmesi sonucu oluşur. Amonyak, asitlerle reaksiyona girerek bir koordinatif kovalent bağ oluşturur. Meydana gelen NH_4^+ iyonundaki dört tane N – H bağı birbirine eşdeğerdir. Bu durum koordinatif ve normal kovalent bağlar arasında büyük bir fark olmadığını gösterir.



(17.2)



(17.3)



(17.4)

Bu reaksiyonlar sulu çözeltilerde meydana gelir. Daha doğru olarak, metallerin koordinasyon küreleri ndeki su molekü llerinin amonyak molekü lleri ile yerdeğiştirmesi sonucu oluşurlar söylenebilir. Örneğin, yukarıdaki komplekleşme reaksiyonları aşağıdaki biçimde gösterilebilir.

$$[H{:}OH_2]^+ + {:}NH_3 \rightleftharpoons [H{:}NH_3]^+ + H_2O \tag{17.5}$$

$$[Ag(:OH_2)_2]^+ + 2{:}NH_3 \rightleftharpoons [Ag(:NH_3)_2]^+ + 2H_2O \tag{17.6}$$

$$[Cu(:OH_2)_4]^{2+} + 4{:}NH_3 \rightleftharpoons [Cu(:NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O \tag{17.7}$$

$$[Ni(:OH_2)_6]^{2+} + 6{:}NH_3 \rightleftharpoons [Ni(:NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \tag{17.8}$$

Bütün bu reaksiyonlar *Lewis asit-baz reaksiyonları*'dır. Merkez metal iyonu ile ligandlar arasındaki koordinatif bağlar ligandın doğasına bağlı olarak tam kovalent veya kısmen iyonik olabilirler. Bu bağlar M ← L veya $M^{\delta-}$ – $L^{\delta+}$ biçiminde ile gösterilirler.

Lewis, Brönsted kuramında protona verilen özel rolü elektron çiftlerine vererek daha geniş kapsamlı bir asit-baz kuramı geliştirmiştir. Buna göre, bir elektron çifti alabilen maddelere asit (elektron akseptör) ve bir elektron çifti verebilen maddeler baz (elektron donör) olarak tanımlanır. Böylece akseptör ve donör terimleri asit ve baz terimleri yerine kullanılır. Bu kuram sınır tarafla ve protonsuz asitlerin (BF_3, $AlCl_3$, SO_3, SiF_4 gibi) reaksiyonlarının açıklanmasında yararlıdır. Ayrıca, metal

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

koordinasyon komplekslerinin oluşumu asit-baz reaksiyonları olarak düşünülerek kolayca anlaşılabilir.

Ligandlar ortaklanmamış elektron çifti içerdiklerinden birer Lewis bazıdırlar. Buna göre kompleks oluşumu,

$$\underset{\text{Metal iyonu (asit, alıcıdır)}}{A} + \underset{\text{Ligand (baz, donör)}}{:B} \rightarrow \underset{\text{Lewis tuzu (koordinasyon bileşiği)}}{A:B} \qquad (17.9)$$

biçiminde gösterilir. Yukarıdaki metal amonür örneklerinde bu açıkça görülmektedir. F_3BNH_3 ve $C_5H_5NSO_3$ gibi bileşikler katılma bileşikleri olarak adlandırılır. Oysa bunlar Lewis'e göre koordinasyon bileşikleridir. Örneğin,

$$\begin{matrix} F & H & F & H \\ F:\ddot{B} & + & :\ddot{N}:H & \rightarrow & F:\ddot{B}:\ddot{N}:H \\ F & & H & & F & H \end{matrix} \qquad (17.10)$$

$$AlCl_3 + :Cl^- \rightarrow [AlCl_4]^- \qquad (17.11)$$

$$SO_3 + C_5H_5N: \rightarrow C_5H_5N{:}SO_3 \qquad (17.12)$$

$$SiF_4 + 2:F^- \rightarrow [SiF_6]^{2-} \qquad (17.13)$$

Lewis asit-baz kuramı Brönsted kuramından daha geniş kapsamlı olmakla birlikte iki kuram arasında uyum vardır. Bir Lewis bazı olan NH_3 aynı zamanda bir Brönsted bazı ve bir Lewis asidi olan H^+ aynı zamanda bir Brönsted asididir. Lewis'e göre bir nötralleşme reaksiyonu,

$$H^+ + :OH^- \rightarrow H{:}OH \qquad (17.14)$$

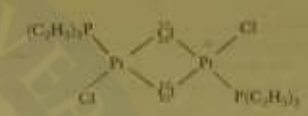
biçiminde gösterilir. Gümüş diamminür kompleksinin oluşumunda Ag^+ iyonu, protona benzer biçimde ve bir diprotik asit gibi davranır ve koordinasyon sayısı amonyakla yer değiştirir.

Ligandlar metallerle paylaşacakları elektron çiftlerine sahip olduklarından birer Lewis bazıdırlar. Molekül ligandlar için H_2O:, $:NH_3$, $(C_2H_5)_3P$:, :CO ve $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ örneklerini, iyonik ligandlar için de,

$$:\ddot{Cl}:^- \quad :C{\equiv}N:^- \quad :\ddot{O}H^- \quad :\ddot{N}O_2^- \quad O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O:^{2-}$$

$$OOCCH_2 \quad \ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N} \quad CH_2COO^-$$
$$OOCCH_2 \quad\quad\quad CH_2COO^-$$

örneklerini verebiliriz. Eğer bir ligand atomu birden fazla serbest elektron çifti içeriyor bir köprü grubu olarak rol oynar. Örneğin,



de olduğu gibi.

Koordinasyon sayıları

Metal iyonları genellikle kararlı elektron düzenlerine sahip olmakla birlikte donör atomların çiftlerini alarak yeni ve tamamlanmış elektron kabukları oluştururlar. Bir metal iyonunun aldığı elektron çifti sayısına koordinasyon sayısı adı verilir. Başka bir deyimle koordinasyon sayısı, belirli bir metal iyonu ile kovalent bağlar yapan donör grupların sayısıdır. Birçok metal iyonu için tek bir karakteristik koordinasyon sayısı vardır. Bununla birlikte, bir metal iyonunun koordinasyon sayısı koordine olan ligandın doğasına bağlı olarak değişebilir. Örneğin, nikel(II) çeşitli komplekslerinde dört, beş ve altı koordinasyon sayısına sahip olabilir. Bazı metal iyonları belirli sayıda ligandla koordinasyona hazır oldukları halde aynı ligandın ek sayılarına karşı büyük direnç gösterirler. Örneğin, civa(II)'nin dörtlü koordinasyon bileşikleri meydana getirmesine karşın ligandlardan ikisi diğer ikisine oranla bağlanmaya daha yatkındır. J. Bjerrum'a göre civa(II)'nin değeri iki olan bir *karakteristik koordinasyon sayısı* ve değeri dört olan bir maksimum koordinasyon sayısı vardır. Böylece, merkez atomun bağlayabileceği maksimum ligand sayısına maksimum koordinasyon sayısı ve bu durumdaki bir merkez atoma da *koordinatif doymuş* atom adı verilir. Buna karşın, örneğin $HgCl_4^{2-}$ deki dört klorür iyonu eşdeğerdir. Buna benzer durumlar bakır(II) ve gümüş(I) komplekslerinde de ortaya çıkar.

En çok karşılaşılan koordinasyon sayıları dört ve altıdır. Bu metaller en kuvvetli kompleks yapıcılardır. Üç ve yedi sayılarına nadiren rastlanır. Ayrıca, metalin aynı yükseltgenme basamağında iki değişik koordinasyon sayısına sahip olması ve aynı metalin farklı yükseltgenme basamaklarında farklı koordinasyon sayısına sahip olması durumlarına seyrek rastlanır. Metallerin koordinasyon sayılarının periyodik çizelgeye göre dağılımı (Şekil-58) de gösterilmiş ve bazı metallerin koordinasyon sayıları (Çizelge-36) da verilmiştir. Metalin koordinasyon sayısı oluşan kompleksin geometrik yapısını da belirler.

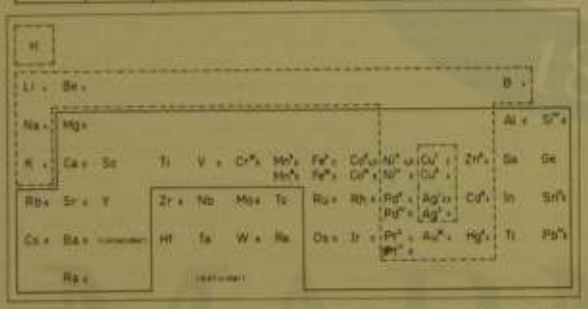
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 36

Bazı metallerin koordinasyon sayıları

(Mattoll ve Calvin, s. 6)

İyon	Koordinasyon sayısı	Örnek	İyon	Koordinasyon sayısı	Örnek
H^+	2	HF_2^-	Al^{3+}	6	AlF_6^{3-}
Ag^+	2	$Ag(NH_3)_2^+$	Fe^{3+}	6	$Fe(CN)_6^{3-}$
B^{3+}	4	BF_4^-	Cr^{3+}	6	$Cr(H_2O)_6^{3+}$
Zn^{2+}	4	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	Co^{3+}	6	$Co(NH_3)_6^{3+}$
Cu^{2+}	4	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	La^{3+}	6	$La(C_2O_4)_3^{3-}$
Cd^{2+}	4	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	Si^{4+}	6	SiF_6^{2-}
Hg^{2+}	4	$Hg(CN)_4^{2-}$	Sn^{4+}	6	$SnCl_6^{2-}$
Pt^{2+}	4	$Pt(NH_3)_4^{2+}$	Pb^{4+}	6	PbF_6^{2-}
Fe^{2+}	6	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pt^{4+}	6	$Pt(NH_3)_6^{4+}$
Co^{2+}	6	$Co(NH_3)_6^{2+}$	Mo^{5+}	8	$Mo(CN)_8^{3-}$
Ni^{2+}	6	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	W^{6+}	8	$W(CN)_8^{2-}$



Şekil 33 : Metallerin koordinasyon sayılarının periyodik çizelgeye göre dağılımı (Mattoll ve Calvin, s. 240).

Ligandların sınıflandırılması

Ligandlar, koordinasyon bağları ile merkez metal iyonuna bağlanmaya yatkın ortaklanmamış elektron çiftine sahip iyon ve moleküllerdir. Buna göre, bütün Lewis bazları ligand özellikleri gösterirler. En çok karşılaşılan ligandlar, Cl^-, SCN^-, CN^-, OH^-, H_2O, NH_3 ve organik bazlardır. Ligandın merkez atoma doğrudan bağlanan atomuna *donör atom* adı verilir. Merkez atoma bağlı donör atomların sayısı, merkez atomun koordinasyon sayısını verir.

Ligand bir, iki, üç veya daha fazla sayıda donör atoma sahip olabilir. Örneğin, EDTA da altı tane donör atom vardır. Böyle durumlarda ligand merkez atomun birden fazla koordinasyon yerini kaplar. Ligandların sahip oldukları *donör* atom sayısına göre sınıflandırılması (Çizelge-37) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 37

Ligandların donör atom (diş) sayısına göre sınıflandırılması

Donör atom (diş) sayısı	Adlandırma	Örnekler
1	Monodentat (bir dişli)	H_2O, NH_3, Cl^-
2	Bidentat (iki dişli)	CO_3^{2-}, $NH_2CH_2CH_2NH_2$
3	Tridentat (üç dişli)	$NH(CH_2CH_2NH_2)_2$
4	Tetradentat (dört dişli)	$N(CH_2CH_2NH_2)_3$
5	Pentadentat (beş dişli)	
6	Heksadentat (altı dişli)	$[-CH_2N(CH_2COO)_2]_2^{4-}$

Daha çok sayıda donör atoma sahip ligandlara *polidentat*, *multidentat* veya çok *dişli* adı verilir. Ligandlar elektron yapılarına göre iki büyük gruba ayrılırlar:

1- Bir veya daha çok sayıda serbest elektron çiftine sahip olanlar. Örneğin, H_2O, NH_3, I^-, CN^-, NH_2^- ve Cl^-

2- Serbest elektron çiftine sahip olmayıp π elektronlarına sahip olanlar. Örneğin, etilen ve benzen.

Genellikle bütün anyonlar donör nitelikte olmakla birlikte kompleks oluşturma kuvvetleri veya eğilimleri farklıdır. Sülfat ve nitrat aynı komplekleşme eğilimine sahipsir fakat bunlar zayıf ligandlardır. Perklorat için komplekleşme eğilimi çok düşüktür.

Organik ligandlar farklı türde ve değişik sayıda donör grup içerirler. Azot içeren grup taşıyan organik ligandlar arasında *aminler*, *amidler*, *Schiff* bazları, nitrozo (–NO), azo (–N = N–) ve siyanür (–CN) bileşikleri sayılabilir. Alkolik, fenolik, eter ve keto oksijeni ile benzeri kükürt içeren gruplar koordinasyon yeteneği gösterirler. Bunlara ek olarak, iyonlaşabilen hidrojen atomu içeren gruplar H^+ iyonunun ayrılmasından sonra metal iyonları ile koordine olurlar. Bu tür gruplara *tuz oluşturan gruplar* adı verilir. Başlıca tuz oluşturan gruplar –COOH (karboksil), –OH (alkolik veya fenolik), –COSH (tiyokarboksil) –SH (merkapto), = NOH, (oksim) ve = NH (imin) dir. Örneğin, bir organik asidin koordinasyon sayısı 2 olan bir metal ile kompleksleşmesi,

$$M^{+} + 2R\overset{\overset{O}{\|}}{C}\overset{\cdot\cdot}{O}H + 2H_2O \rightleftharpoons \left[R\overset{\overset{O}{\|}}{C}\overset{\cdot\cdot}{O}\cdot M \cdot \overset{\cdot\cdot}{O}\overset{\overset{O}{\|}}{C}R\right]^{-} + 2H_3O^{+} \qquad (17.15)$$

biçiminde gösterilebilir. Yalnız koordinatif bağ oluşturan elektron çifti göz önüne alındığında daha basit olarak,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$M^{+} + 2RCOOH + 2H_2O \rightleftharpoons [RCOO\text{-}M/2]_2 + 2H_3O^{+} \quad (17.16)$$

yazılabilir.

17.2. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN KARARLILIĞI

Kararlılık sabitleri

Sulu çözeltide bulunan metal iyonlarının koordinasyon yerleri su molekülleri tarafından doldurulmuştur ve metal iyonları hidratlı durumdadır. Örneğin Ag^{+} iyonları sulu çözeltide başlıca $[Ag(H_2O)_2]^{+}$ biçiminde bulunur. Ortamda başka donör grupları bulunduğu zaman metalın koordinasyon küresindeki su molekülleri bu gruplar ile basamaklı bir biçimde yerdeğiştirir ve sonuç olarak yeni bir kompleks oluşur. Genel olarak sulu çözeltideki kompleks oluşumu,

$$[M(H_2O)_n](aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-1}L](aq) + H_2O \quad (17.17)$$

$$[M(H_2O)_{n-1}L](aq) + L(aq) \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-2}L_2](aq) + H_2O \quad (17.18)$$

biçiminde yürür. Örneğin, Ag^{+} içeren bir çözeltide amonyak konsantrasyonu arttırılırsa su molekülleri basamak basamak amonyak molekülleri ile yer değiştirirler.

$$[Ag(H_2O)_2]^{+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(H_2O)(NH_3)]^{+} + H_2O \quad (17.19)$$

$$[Ag(H_2O)(NH_3)]^{+} + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^{+} + H_2O \quad (17.20)$$

Basamaklı olarak yürüyen kompleks oluşum reaksiyonu genel olarak,

$$[M(H_2O)_n](aq) + nL(aq) \rightleftharpoons [ML_n](aq) + nH_2O \quad (17.21)$$

biçiminde yazılabilir. Burada M = metal iyonu ve L = liganddır. Su moleküllerini göz önüne almazsak, maksimum koordinasyon sayısı N olan bir M metal iyonunun monodentat bir L ligandı ile aynı çözeltide bulunması durumunda kompleks oluşumu aşağıdaki basamaklar üzerinden yürür.

$$M + L \rightleftharpoons ML \quad ; K_1 = [ML]/[M][L] \quad (17.22a)$$

$$ML + L \rightleftharpoons ML_2 \quad ; K_2 = [ML_2]/[ML][L] \quad (17.22b)$$

$$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3 \quad ; K_3 = [ML_3]/[ML_2][L] \quad (17.22c)$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$ML_{N-1} + L \rightleftharpoons ML_N \quad ; K_N = [ML_N]/[ML_{N-1}][L] \quad (17.22d)$$

Burada, her bir basamağı belirleyen $K_1, K_2, K_3, \ldots K_N$ denge sabitlerine *arabasamak oluşum veya kararlılık sabitleri* adı verilir.

Eğer kompleks oluşumu tek bir basamak üzerinden düşünülecek olursa,

$$M + NL \rightleftharpoons ML_N \quad (17.23)$$

yazılabilir. Bu reaksiyonun denge sabiti ise,

$$K_T = \frac{[ML_N]}{[M]\,[L]^N} \quad (17.24)$$

olur. K_T ye *toplam kararlılık sabiti* adı verilir ve,

$$K_T = K_1 K_2 \ldots K_N \quad (17.25)$$

dir.

Birbirini izleyen K değerleri arasındaki fark yeter derecede büyükse ($K_n/K_{n-1} > 100$) kompleksleşme sırasında bir önceki tür bütünüyle oluştuktan sonra bir sonraki tür ortaya çıkar. (Poliprotik asitlerin birbirinden farklanmış tampon alanları ile karşılaştırın). Eğer sabitler arasındaki fark küçükse çeşitli kompleks türlerinin varoluş alanları çakışır. Bu durumda denge sabitlerini tek tek saptamak ve belirlemek güçleşir.

Kararlılık sabitlerinin değerinin bilinmesi, dengedeki kompleks türlerinin konsantrasyonlarının bilinmesinden daha yararlıdır. Kararlılık sabitleri metal komplekslerinin dengedeki davranışlarını göstermek için kullanılır. Kararlılık sabiti asosiyasyon derecesinin bir ölçümüdür. Kompleksin disosiyasyonunu belirleyen ve kararlılık sabitinin karşıtı olan sabite *kararsızlık, instabilite* veya *disosiyasyon sabiti* adı verilir.

Kararlılık sabitinin sayısal değeri dengedeki türlerin bağıl konsantrasyonunu gösterir. Büyük kararlılık sabitleri, kompleks konsantrasyonunun ona meydana getiren bileşenlerin konsantrasyonlarına oranla daha büyük olduğunu belirtir. Eğer denge sabiti kompleksin oluşumu lehinde ise kompleksin kararlı olduğunu söyleyebiliriz.

Kompleks oluşumundaki denge ilişkileri başka bir biçimde de gösterilebilir:

$$M + L \rightleftharpoons L_1 \quad \beta_1 = [ML]/[M][L] = K_1 \quad (17.26a)$$

$$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \quad \beta_2 = [ML_2]/[M][L]^2 = K_1 K_2 \quad (17.26b)$$

$$M + 3L \rightleftharpoons ML_3 \quad \beta_3 = [ML_3]/[M][L]^3 = K_1 K_2 K_3 \quad (17.26c)$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$M + NL \rightleftharpoons ML_N \quad \beta_N = [ML_N]/[M][L]^N = K_1 K_2 K_3 \ldots K_N \quad (17.26d)$$

Burada, kompleks oluşumunun basamaklarını belirleyen $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \ldots \beta_N$ denge sabitlerine *toplam oluşum veya kararlılık sabitleri* adı verilir*. Bazı durumlarda

* Bu bir gösterişteki β_N değeri (17.23) deki K_T değerine eşittir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dengenin bu biçimde belirlenmesi daha kullanışlıdır. Arabasamak oluşum sabiti K_i ile toplam oluşum sabiti β_i arasındaki ilişki aşağıdaki genel bağıntı ile verilir:

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \ldots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \qquad (17.22)$$

Komplekslerin oluşum veya kararlılık sabitlerinin bilinmesi belirli bir ortamda hangi tür kompleksin oluşabileceği konusunda bilgi verir. Her bir kompleksin bağıl miktarı metal iyonu ve ligand konsantrasyonlarına bağımlıdır. Bir örnek olarak bakır(II) iyonu ile amonyağın oluşturduğu ammin komplekslerini göz önüne alalım. Kompleks oluşumu aşağıdaki basamakları izler:

$$\underset{(I)}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{(II)}{[Cu(NH_3)(H_2O)_3]^{2+}} + H_2O \qquad (17.28a)$$

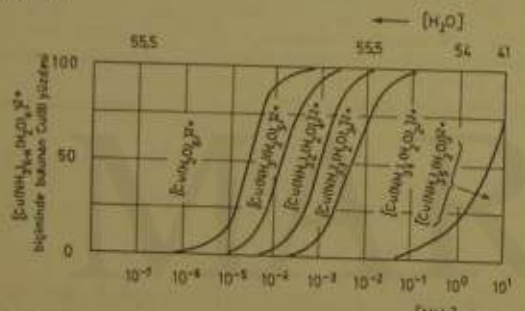
$$[Cu(NH_3)(H_2O)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{(III)}{[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}} + H_2O \qquad (17.28b)$$

$$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{(IV)}{[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}} + H_2O \qquad (17.28c)$$

$$[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{(V)}{[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}} + H_2O \qquad (17.28d)$$

$$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons \underset{(VI)}{[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}} + H_2O \qquad (17.28e)$$

Farklı konsantrasyonlarda serbest amonyak içeren çözeltiler için çeşitli ammin kompleksleri biçiminde ortamda bulunan Cu^{2+} yüzdesinin değişimi (Şekil-59) da gösterilmiştir.



Şekil 59 : Farklı konsantrasyonlarda serbest amonyak içeren çözeltilerde çeşitli ammin kompleksleri biçiminde bulunan Cu^{2+} yüzdesinin değişimi. Örneğin, serbest NH_3 konsantrasyonu $4,0.10^{-3}$ M olduğunda toplam Cu^{2+} nin % 65'i $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$, % 30'u $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ ve % 5'i de $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ biçimindedir (Basolo ve Johnson, a. 153).

ÖRNEK: Gümüş klorürün 0,10 M amonyak çözeltisindeki çözünürlüğünü hesaplayınız.

Çözüm: Çözeltide bulunan dengeler:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \qquad K_s = 1,78 \cdot 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] \qquad (a)$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \qquad K_1 = 2,04 \cdot 10^3 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+][Cl^-]} \qquad (b)$$

$$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad K_{12} = 1,91 \cdot 10^5 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2} \qquad (c)$$

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+ \qquad K_1 = 2,04 \cdot 10^3 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \qquad (d)$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_{12} = 1,59 \cdot 10^7 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \qquad (e)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = 1,82 \cdot 10^{-5} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (f)$$

Bu denklem sisteminin çözümü çok karmaşıktır. Bununla birlikte, denge sabitlerinin büyüklükleri göz önüne alınarak bazı yaklaşımlarla çözülebilir. Amonyak konsantrasyonu oldukça yüksek ve (e) reaksiyonunun denge sabiti oldukça büyük olduğundan çözeltideki gümüşün başlıca $Ag(NH_3)_2^+$ biçiminde bulunduğu varsayılabilir. Bu durumda, çözeltideki belirleyici dengeler (a) ve (e) dir. Gümüş klorürün molar çözünürlüğü X ise,

$$[Cl^-] = [Ag(NH_3)_2^+] = X \qquad (g)$$

yazılabilir. K_s çok küçük olduğundan amonyağın önemsenecek oranda iyonlaşmadığını varsayabiliriz. Bu durumda,

$$[NH_3] = 0,10 - 2X \qquad (h)$$

olur. (a), (e), (g) ve (h) denklemleri X için çözülürse,

$$\frac{X^2}{1,78.10^{-10}\,(0,10 - 2X)^2} = 1,59.10^7 \qquad (i)$$

$$X = AgCl \text{ için molar çözünürlüğü} = 0,0048 \text{ M} \qquad (j)$$

bulunur. Elde edilen değer yardımıyla yapılmış olan yaklaşımlar denetlenebilir. Gümüş içeren bütün öteki türlerin konsantrasyonları hesaplanırsa bunların $[Ag(NH_3)_2^+]$ veya 0,0048 M yanında ihmal edilecek düzeyde oldukları görülür. Örneğin, (a), (g) ve (j) denklemlerinden,

$$[Ag^+] = \frac{1,78.10^{-10}}{0,0048} = 3,7.10^{-8} \text{ M}$$

bulunur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Organik ligandların büyük çoğunluğu zayıf asit veya baz özelliği gösterdiğinden bunların kompleksleşme etkinlikleri ortamın pH ından doğrudan etkilenir. Bu durum aşağıdaki örnekte açıklanmıştır.

ÖRNEK: Bir çözelti 0,010 M HZ (zayıf asit, $K_a = 2{,}0.10^{-5}$) ve $1{,}0.10^{-3}$ M MCl_2 içeriyor. Ortamda yalnız MZ_2 kompleksinin oluştuğu varsayılıyor:

$$2HZ + M^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MZ_2 + 2H_3O^+ ; K = \frac{[MZ_2][H_3O^+]^2}{[M^{2+}][HZ]^2} = 0{,}0010 \quad (a)$$

pH = 5,00 ve pH = 2,00 olarak tamponlanmış çözeltilerde kompleks olarak bağlanmış metalin kompleksleşmemiş metale oranının $[MZ_2]/[M^{2+}]$ hesaplayınız.

Çözüm: pH = 5,00 için $[H_3O^+] = 1{,}0.10^{-5}$ dir ve [HZ] değeri asidin iyonlaşma sabiti ifadesinden hesaplanabilir:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Z^-]}{[HZ]} = 2{,}0.10^{-5} \quad (b)$$

Buradaki $[Z^-]$ terimi toplam ligand konsantrasyonu için konsantrasyon dengesi bağıntısı kullanılarak [HZ] cinsinden bulunabilir:

$$0{,}010 = [Z^-] + [HZ] + 2[MZ_2] \quad (c)$$

Toplam metal konsantrasyonu çok düşük olduğundan $2[MZ_2]$ terimi ihmal edilebilir ve

$$[Z^-] = 0{,}010 - [HZ] \quad (d)$$

bulunur. Bu değer (b) de yerine konularak,

$$\frac{(1{,}0.10^{-5})(0{,}010 - [HZ])}{[HZ]} = 2{,}0.10^{-5} \quad (e)$$

ve $[HZ] = 0{,}0033$ M (f)

bulunur. Bulunan bu değer yardımıyla (a) denkleminden pH = 5,00 için,

$$\frac{[MZ_2]}{[M^{2+}]} = K\frac{[HZ]^2}{[H_3O^+]^2} = 0{,}0010\,\frac{(0{,}0033)^2}{(1{,}0.10^{-5})^2} = 110 \quad (g)$$

bulunur.

pH = 2,00 de asitlik yeterli oranda yüksek olduğundan kompleks yapısının hemen tümü disosiye olmamış biçimdedir ve [HZ] = 0,010 M alınabilir. Bu değer yardımıyla (a) denkleminden pH = 2,00 için,

$$\frac{[MZ_2]}{[M^{2+}]} = K\frac{[HZ]^2}{[H_3O^+]^2} = 0{,}0010\,\frac{(0{,}010)^2}{(0{,}010)^2} = 0{,}0010 \quad (h)$$

bulunur.

(g) ve (h) denklemlerinin karşılaştırılması, ortamın asitliğinin pH = 5 den pH = 2 ye düşmesi durumunda metalin bütünüyle kompleksleşmiş durumdan bütünüyle kompleksleşmemiş duruma geçtiğini göstermektedir. Bu davranış metal-organik komplekslerin çoğu için ortaya çıkar. Ortamın pH sının denetlenmesi yoluyla kompleks oluşumunun denetlenebilmesinin analitik kimyada çok geniş bir uygulama alanı vardır.

Komplekslerin kararlılık dizileri

Koordinasyon bileşikleri Lewis asit-baz reaksiyonları sonucu meydana geldiğinden hiren Lewis asidi olan bütün metal iyonlarının koordinasyon bileşikleri meydana getirmeye eğilimi vardır. Bu eğilim metal iyonunun elektron ilgisi ile birlikte artar. Genellikle bütün molekül ve iyonlar en az bir serbest elektron çiftine sahip olduklarından metal iyonları ile kompleks yapma eğilimindedirler ve bu eğilim ligandın baz kuvveti (proton ilgisi) ile birlikte artar.

Salisil aldehit, glisin ve 8-oksikinolin ile yapılan çalışmalar sonucu iki değerlikli transisyon metal iyonlarının komplekslerinin kararlılıklarının ligandın cinsine bağlı olmaksızın,

$$Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn \quad (17.29)$$

sırasını izlediği anlaşılmıştır. Birinci transisyon dizisinin iki değerlikli metal komplekslerinin kararlılığı doğal sıra adı verilen $Cu > Ni > Co > Fe > Mn$ sırasına uyar. Çok seyrek durumlarda bu sıradan sapmalar olur. Bir değerlikli iyonlar için dibenzoilmetanat iyonuna göre,

$$Ag > Tl > Li > Na > K > Rb > Cs \quad (17.30)$$

sırasının, üç değerlikli iyonlar için asetonilasetonat iyonuna göre,

$$Fe > Ga > Al > Sc > In > Y > Pr > Cr > La \quad (17.31)$$

sırasının varlığı ortaya konulmuştur. Ayrıca, transisyon dizilerinde birinciden ikinciye ve ikinciden üçüncüye geçişte kararlılıklar artar. Örneğin, nikel(II) kompleksleri en az kararlı, paladyum(II) kompleksleri daha kararlı ve platin(II) kompleksleri en kararlı olanlardır.

Genellikle metal komplekslerinin kararlılığı, metal iyonunun yükü, çapının küçüklüğü ve elektron ilgisi ile birlikte artar. Bunun sonucu, alkali metal iyonları kompleks oluşturmaya çok az eğilim gösterirler. Buna karşılık eğilimi en fazla olanlar transisyon metallerinin iyonlarıdır. Bazı alkali metal kompleksleri izole edilmiştir.

Belirli bir metal iyonu ile belirli bir ligand arasında çeşitli ara kompleksler oluştuğundan kararlılık sabitlerinin tayini oldukça güçtür. Bazı kompleksler derişik çözeltilerde oluşur ve bu durumda aktiflik etkileri büyük önem kazanır. Kararlılık sabitlerini tayin yöntemleri çeşitli kaynaklarda verilmiştir.*

*Rossotti, F.J.C. ve Rossotti, H., *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, 1961

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kompleksler ve çift tuzlar

Uzun süre, bileşikler hepsi aynı türdenmiş gibi varsayılarak formülendirilmiş ve adlandırılmışlardır. Örneğin, $2KCl.HgCl_2$ ve $2KCl.MgCl_2$ gibi. Daha sonra bu ikisinin aynı yapıda olmadığı anlaşılmıştır. Her ikisinin de sulu çözeltisinde potasyum iyonları bulunmasına karşın birincisi mol başına üç ve ikincisi mol başına yedi iyon içerir. Bugün birincisinin civaya kuvvetle bağlı dört klorür iyonu içeren ve $K_2[HgCl_4]$ biçiminde formülendirilen bir koordinasyon bileşiği ve ikincisinin de yukarıda olduğu gibi formülendirilen bir çift tuz olduğunu biliyoruz.

Bir bileşiğin sulu çözeltideki davranışı çift tuz-kompleks ayrımı için yeterli değildir. Örneğin, $K_2[CoCl_4]$ bileşiğinin X ışınları ile yapılan incelemesi dört klorür iyonunun kobalt(II) karşısında tetrahedral olarak dizildiğini göstermiştir. Buna göre, bu bileşik bir çift tuz olmayıp bir koordinasyon bileşiğidir. Fakat, bu kabil (kararsız) komplekse su ile pembe bir çözelti vermek üzere reaksiyona girer:

$$K_2[CoCl_4] + 6H_2O \rightleftharpoons 2K^+ + [Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \qquad (17.32)$$

Böylece, sulu çözeltideki davranışı bir çift tuz gibidir. Aslında aralarında bir ilke farkı olmayıp sadece dissosiyasyon derecesi farkı vardır.

17.3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİNİN YAPISI

Koordinasyon bileşiklerinin uzaysal yapısı başta metalin koordinasyon sayısı olmak üzere, koordinatif bağı oluşturan hibrit orbitallerinin yönelişine, metal iyonunun çapına ve ligand molekülünün büyüklüğüne bağlıdır. Koordinasyon bileşiklerinin uzaysal yapıları koordinasyon sayıları ve hibrit orbitallerine göre (Çizelge-38) de toplu olarak gösterilmiştir. Geometrik yapı çeşidi bükülmeler ve dönmeler nedeniyle tam simetrik olmayabilir. Genellikle, bükülmenin artması kompleksin kararlılığının azalması ile sonuçlanır. Belirli bir ligand için bükülmenin çok büyük olması durumunda kompleks önemsenecek oranda oluşamayabilir.

Ligandların çok büyük olması durumunda bunlar metalın koordinasyon küresinde yeterli yer bulamazlar ve metalın koordinasyon yerlerinin tümünü doldurmazlar. Böyle durumlarda metalın boş kalan koordinasyon yerleri küçük ligandlar veya su molekülleri tarafından doldurulur.

Koordinasyon sayısı 4 olan metallerin kompleksleri *kare düzlem* (örneğin, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$) veya *tetrahedron (düzgün dörtyüzlü;* örneğin, $[Zn(OH)_4]^{--}$) yapısında olabilirler. Koordinasyon sayısı 6 olan metallerin kompleksleri *oktahedron (düzgün sekizyüzlü)* yapısındadır. Bu yapılar (Şekil-60) da gösterilmiştir.

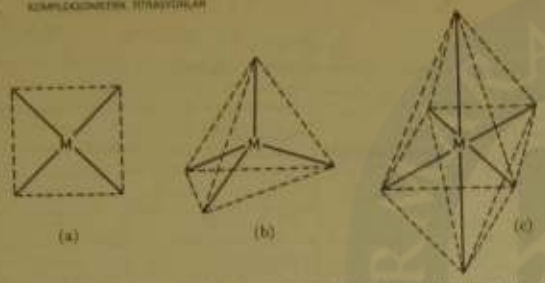
ÇİZELGE - 38

Hibrit orbitalleri ve yönelişleri

Koordinasyon sayısı	Bağ orbitalleri	Sağlamlık	Geometrik düzen	Örnek
1	s	1,00	—	—
1	p	1,73	—	—
2	sp	1,93	doğrusal	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$
2	p^2	—	açısal	H_2O, SCl_2, H_2S
3	sp^2	1,99	üçgensel	BX_3 (X = halojen)
3	p^3	—	üçgen piramit	NH_3, PH_3
4	sp^3	2,00	tetrahedron	CH_4, CCl_4, NH_4^+, SO_4^{--}, PO_4^{---}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$
4	dsp^2	2,69	kare düzlem	Ni^{2+}, Cu^{2+}, Au^{3+}, Pt^{2+} ve Pd^{2+} kompleksleri. Örneğin, $[PtCl_4]^{2-}$ gibi
5	dsp^3, spd^3	—	trigonal bipiramit	$Fe(CO)_5$
5	d^2, sp^2, spd^3	—	kare piramit	—
6	d^2, sp^3	2,92	oktahedron	Co^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Pt^{4+} iyonlarının iç ve Co^{2+}, Fe^{2+} iyonlarının dış orbital kompleksleri
8	—	—	antiprizma veya sonbük dodekahedron	

ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

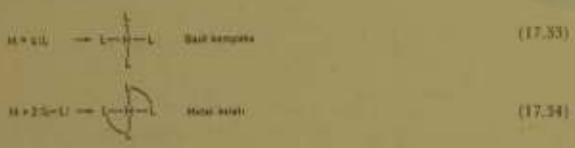


Şekil 60 : En sık karşılaşılan geometrik biçimler. a) Kare düzlem, b) Tetrahedron (düzgün dörtyüzlü), c) Oktahedron (düzgün sekizyüzlü)

17.4. METAL KELATLARI

Metal kelatları

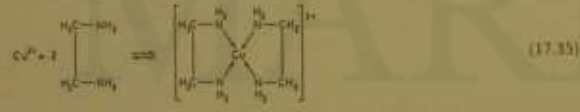
Eğer ligand bir tane donör atoma sahipse, metal atomu ile meydana getirdiği koordinasyon bileşiğine *basit kompleks* adı verilir. Eğer ligand iki veya daha fazla sayıda donör atoma sahipse, koordinasyon durumunda metal iyonu ile ligand atomları bir halka oluştururlar. Bu tür koordinasyon bileşiklerine *metal kelatı* veya kısaca *kelat* adı verilir.*



(17.33)

(17.34)

Örneğin, koordinasyon sayısı 4 olan Cu(II) bir bidentat ligand olan etilendiamin(en) ile aşağıdaki biçimde bir kompleks oluşturur:



(17.35)

* Kelat adı Yunanca makas anlamına gelen Χηλή sözcüğünden gelir. Halka oluşumunda kelat terimi ilk kez Morgan ve Drew tarafından kullanılmıştır. [Morgan ve Drew, *Journal of the Chemical Society*, **117**, 1456 (1920)].

Buna göre, oluşan $[Cu(en)_2]^{2+}$ kompleksi iki tane beşli halka içeren bir *kelat bileşiği*'dir. Etilendiamin ise bir *kelat ligandı* veya *kelat yapıcı*'dır.

Kelatlarda merkez atomu olan katyonun elektrik yükü çevresindeki ligandlar tarafından genellikle karşılanır ve metalin koordinasyon sayısı doldurulur. Kelat oluşturan başlıca metallerin periyodik dağılımı (Şekil-61) de gösterilmiştir. İlk incelenen kelatlar aminoasitlerin kelatlarıdır. 1904 yılında bunları inceleyen H. Ley, karakteristik renk vermenin kelatlar için son derece önemli bir özellik olduğunu farketmiş ve bunları *iç kompleks tuzlar* olarak adlandırmıştır. Bakır glisinatı inceleyen H. Ley bunun halkalı ve kovalent yapılı olduğunu göstermiştir.*



Şekil 61 : Kelat oluşturan metallerin periyodik çizelgeye göre dağılımı (Martell ve Calvin, s. 182).

Kelatlar anyon, katyon veya nötral durumda olabilirler. Kelat kompleksleri benzerleri olan basit metal komplekslerinden daha sağlamdırlar. Bu durum kelatlaşmadan dolayı ortaya çıkar ve kelat halkasındaki atomların sayısına bağlıdır. Genellikle en sağlam kelat halkaları çifte bağ içermeyen beşli ve çifte bağ içeren altılı halkalardır. Yedili halkalara çok seyrek rastlanır ve bugün için daha büyük halkalar bilinmemektedir.

Bir kelat yapıcı ligandın belirli bir metal iyonu ile oluşturduğu beş veya altı üyeli halkalarının sayısı arttıkça kelatın kararlılığı da artar.** Nikel amonin komplekslerı için kelattaki halka sayısının artışıyla birlikte kararlılık sabitlerinin de büyümesi (Çizelge-39) da gösterilmiştir. Kelat yapıcı ligandın diş sayısının artmasına bağlı olan bu kararlılık artışına *kelat etkisi* adı verilir. Kelat etkisi, transisyon metalleri için öteki metallere oranla daha büyüktür. Amonyak molekülündeki hidrojen atomlarının

* Ley, H., *Zeitschrift für Elektrochemie*, **10**, 954 (1904).

** Schwarzenbach, G., *Analytical Chemistry*, **32**, 6 (1960).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

kelatlaşma olanağı sağlayan asetat grupları ile yerdeğiştirmesi sonucunda ortaya çıkan kararlılık artışı (Çizelge-40) da verilmiştir.

ÇİZELGE - 39

Nikel amonin komplekslerinin kararlılık sabitleri.
(t = 20 °C; I = 0,1). [G. Schwarzenbach, *Analyst*, **80**, 714 (1955)]

Kompleks Yapısı □ = bazik azot • = karbon	Aralarında Kararlılık Sabitleri (log K)					
Amonyak NH_3 □	2,8	2,2	1,7	1,2	0,7	~0,0
Etilendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ □—•—•—□	7,7		6,3		3,1	
1,3-diaminopropan $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ □—•—•—•—□	6,4		4,3		1,2	
Dietilentriamin	10,7			8,3		
1, 2, 3-triaminopropan	9,3			6,5		
Trietilentetramin	14,0					
ß, ß', ß''-triaminotrietilamin	14,8					
Pentaetilenheksamin	19,3					

Ligandın doğasının kompleksin kararlılığı üzerine olan etkisi ligandın bazikliği, ligand başına düşen metal kelat halkası sayısı, kelat halkalarının büyüklüğü, sterik etki, rezonans etkileri ve donör atomun cinsi gibi etkenlere bağlıdır. Bunların arasında en etkili olan ligandın bazikliğidir. Bir protona karşı büyük ilgisi olan bir ligand (kuvvetli bazik) metal iyonlarına karşı da aynı davranışı gösterir. Kelatların

ÇİZELGE - 40

Çinko komplekslerinin (1:1) kararlılık sabitleri. (t = 20 °C; I = 0,1)
[G. Schwarzenbach, *Analyst*, **80**, 713 (1955)]

Kompleks yapısı	Kararlılık sabiti (log K_1)
Amonyak, NH_3	2,27
Aminoasetat, $H_2N-CH_2-COO^-$	4,80
Iminodiasetat, $HN(CH_2-COO)_2^{2-}$	7,27
Nitrilotriasetat, $N(CH_2-COO)_3^{3-}$	10,53
Etilendiamintetraasetat, $\left[\begin{matrix}CH_2-N(CH_2-COO)_2\\ |\\ CH_2-N(CH_2-COO)_2\end{matrix}\right]^{4-}$	16,52

kararlığı ve bazik kuvvet arasındaki bağıntı ilk kez Calvin tarafından gösterilmiştir.* Genellikle oluşum sabitleri ile ligandın baz kuvveti doğrusal bir uygunluk içindedir. Bazı durumlarda kelat oluşumu protonun anyonla birleşmesi ile birlikte yürür.

Eğer bir ligand iki metal atomunu birbirine bağlıyorsa *köprü grubu* adını alır ve meydana gelen komplekse de *köprü kompleksi* adı verilir. Buna göre, kelatları sahip oldukları merkez metal atomu sayısına göre *mononükleer*, *binükleer* ve *polinükleer* kompleksler olarak sınıflandırabiliriz. "Poli" öneki yüksek bir molekül ağırlığını gösterir, oysa bu tür kompleksler genellikle sadece dimer ve trimerdir. Bu nedenle polinükleer deyimi yerine köprü kompleksi deyimini kullanmak daha uygundur.

Genellikle, aynı merkez atoma bağlı donör atomlar içeren multidentat ligandlar kelat oluşturmak yerine zincirler veya polinükleer kompleksler oluştururlar. Örneğin, demir(III) ile fosfat arasında,

$$\cdots - Fe - O - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{\overset{|}{P}}} - O - Fe - O - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{O}{\overset{|}{P}}} - O - Fe - \cdots \qquad (17.36)$$

biçiminde bir zincir oluşur. Polinükleer kompleksler kompleksometrik titrasyonlar açısından önemsizdirler.

Basit kompleks ve kelatlar genellikle bütün metaller tarafından meydana getirilir. Bilinen ligandlar çok sayıda olmakla birlikte metal ile birleşebilen donör atomlar periyodik çizelgenin V A ve VI A gruplarında bulunan ametallerdir. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürt'tür. Genellikle, bir elektron çiftine sahip olan donör atomlar iki veya üç elektron çiftine sahip olanlara oranla tercih edilir. Örneğin, $[Cu(H_2O)_4]^{++}$ üzerine

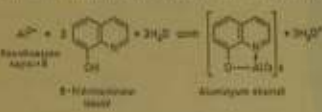
* Calvin, M ve Wilson K. W., *Journal of the American Chemical Society*, **67**, 2003 (1945).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

amonyak katılırsa $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleksi meydana gelir. Zaten sulu çözeltideki kompleksleşme reaksiyonları metal iyonlarının aquo komplekslerindeki (örneğin, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ve $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ gibi) H_2O moleküllerinin daha kuvvetle bağlanan ligandlar ile yerdeğiştirmesi biçiminde yürür.

Bu yerdeğiştirme olayı kompleksleşme reaksiyonlarının hızını belirler. Örneğin, $Cr(SCN)^{2+}$ kompleksi kararlı bir kompleks olmakla birlikte oluşabilmesi için krom(III) ve rodanürün 90 °C de birkaç saat ısıtılması gereklidir.

Tuz oluşturucu grup içeren kelat yapıcılar nötral kompleksler oluştururlar.



(17.37)

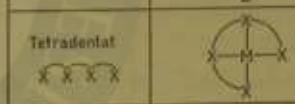
Genel olarak, yüklü kompleksler suda çözünürler, fakat organik çözücülerde çözünmezler. Buna karşılık, nötral kompleksler suda çözünmezler, fakat organik çözücülerde çözünme eğilimindedirler. Komplekslerin bu özelliklerinden analitik ayırmalarda geniş oranda yararlanılır.

Karışım kompleksler

Bir metal iyonunun koordinasyon sayısı bununla kompleksleşebilen maksimum dönör atom sayısını belirler. Koordinasyon sayısı 6 olan bir metal üç tane bidentat, iki tane tridentat veya bir tane heksadentat ligand bağlayarak kelat oluşturur. Ortamda birden fazla kompleks yapıcının bulunması, ligandın diş sayısı ile metalin koordinasyon sayısının uyuşmaması veya ortamda metal iyonuna oranla daha az sayıda ligand molekülünün bulunması durumunda *karışım kompleksler* oluşur. Bu tür komplekslerde bir metal iyonu birden fazla türde ligand molekülü ile kompleksleşmiştir. Genellikle, çok dişli kelat yapıcı ligandların varlığında metalin boş kalan koordinasyon yerleri monodentat ligandlar tarafından ve sulu çözelti durumunda H_2O veya OH^- tarafından doldurulur.

Koordinasyon sayısı 6 olan bir metalin (M) bir tridentat ligand (X_3) ile kompleks oluşturmasını göz önüne alalım. Oluşan kompleksin bileşimi çözeltideki bileşenlerin oranına bağlıdır. Eğer, $[X_3] / [M]$ oranı büyükse başlıca kompleks olarak $M(X_3)_2$ oluşur. Bu oranın azalması durumunda başlıca kompleks olarak $M(X_3)Z_2$ oluşur. Burada Z = monodentat bir liganddır. $[X_3] / [M]$ oranının çok küçük olması durumunda bir ligand birden fazla metal iyonu ile kompleksleşerek polinüklear kompleksler oluşturabilir. Metalin koordinasyon sayısı ve ligandın diş sayısına bağlı olarak oluşabilen kelat türleri (Çizelge-41) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 41

Ligand	Metalin koordinasyon sayısı	
	4	6
Bidentat		
Tridentat		
Tetradentat		
Heksadentat	—	

Alkargı kompleks

17.5. KOMPLEKS OLUŞUMUNUN ANALİTİK UYGULAMALARI

Kompleks oluşumu reaksiyonlarının analitik kimyadaki uygulamaları çok çeşitlidir. Bununla birlikte, bunlar genellikle üç grup altında toplanabilir: (1) kimyasal özelliklerin denetlenmesi, (2) renkli bileşiklerin oluşumu ve (3) kompleksleşme titrasyonları. İlk iki gruba giren reaksiyonları burada kısaca gözden geçirip üçüncü gruba giren uygulamaları ileriki bölümlerde ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

Kimyasal özelliklerin denetlenmesi ve ayırmalar

Kimyasal maddelerin etkinlikleri bunların komplekleşmesi durumunda büyük oranda azalır. Böylece, kompleks oluşumu yoluyla ortamdan herhangi bir maddenin alınmasına gerek olmaksızın kimyasal dengenin yer değiştirmesi ve çeşitli girişimlerin önlenmesi sağlanabilir. Aşağıda bu konuda çeşitli örnekler verilmiştir.

1. Girişim yapan bir maddenin etkisi çoğu kez bu maddeyi bir kompleks biçiminde bağlayarak azaltılır veya bütünüyle giderilir. Çok bilinen bir örnek, manganın permanganat biçiminde spektrofotometrik yöntemle tayininde girişim yapan hidrate demir(III) iyonlarının sarı renginin bunları renksiz demir(III) – fosfat kompleksi biçiminde bağlayarak giderilmesidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Redoks çiftlerinin kompleks oluşumundan önemli oranda etkilenir. Örneğin, bakır(II) nin iyodometrik yöntemde titrasyonunda ortama, bulunan demir(III) iyonlarının yükseltgeyerek girişim yapar. Demir(III) iyonları FeF_6^{3-} kompleksi biçiminde bağlanırsa yükseltgeme kuvveti iyodürü yükseltgeyemeyecek kadar azalır.

Kompleks oluşturan ligandın türüne bağlı olarak metal iyonunun redoks gerilimi önemli oranda değişir. Redoks gerilimleri üzerine kompleks oluşumunun etkisi (Çizelge - 42) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 42

Kompleks oluşumunun redoks gerilimi üzerine etkisi

Reaksiyon	E° (Volt)
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$	0,77
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
$[Fe(EDTA)]^- + e \longrightarrow [Fe(EDTA)]^{2-}$	−0,12
$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$	1,84
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0,10

3. Kompleks oluşumundan ayırmalarda geniş ölçüde yararlanılır. Örneğin, kadmiyum sülfürün çözünürlüğünün bakır sülfürün çözünürlüğünden daha büyük olmasına karşın ortama siyanür iyonları katılıp bakır(II) iyonları $[Cu(CN)_4]^{2-}$ kompleksi biçiminde bağlanırsa bakır sülfürün çözünürlük çarpımına ulaşılamaz ve kadmiyum sülfür, bakır(II) varlığında çöktürülebilir. Benzer örnekler, çözücü ile ekstraksiyon, iyon değiştirme ve elektrolitik yoldan yapılan ayırmalarda da ortaya çıkar.

4. Bazı metal kelatlarının sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Bunların kararlı olan ve kolayca saflaştırılabilenleri gravimetrik analizde kullanılır. Organik çöktürücülerin (kelat yapıcıların) özel üstünlüğü kompleksin çözünürlüğünün pH ile denetlenebilmesidir. Buna örnek olarak metal iyonlarının 8-hidroksikinolin (oxine) ile çöktürülmesi verilebilir. Oluşan komplekslerin çözünürlüğü ortamın asitliğine bağlıdır. Metaller tam olarak çökmeleri için gerekli pH değerlerine göre dört gruba ayrılabilir.

I. pH < 3 bölgesinde çökenler: Ca, Fe, Ga, Pd
II. pH = 4 – 5 aralığında çökenler: Al, Be, Cd (pH = 3,4), Co, In, Mo (pH = 3,6), Ni, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr
III. pH = 6 – 7 aralığında çökenler: Sb, Mn, Nb, Sc
IV. pH> 8 bölgesinde çökenler: Ca, Cr, Cr, Mg, Pb

Farklı gruplarda bulunan metaller ortamın pH değeri ayarlanarak aynı çözeltiden 8-oksikinolin ile çöktürülerek ayrılabilirler.

Renkli komplekslerin oluşması

Kompleks oluşumu ile birlikte metal ve ligandın elektron yapılarında değişiklikler ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak, oluşan kompleksin ışık absorpsiyonu metalin ve ligandın tek başına yaptıkları absorpsiyonlardan farklı bir dalga boyunda ortaya çıkar. Bu etki çok ileri düzeyde olabilir ve özellikle konjuge çift bağ veya kromofor gruplar içeren kelatlar durumunda çok şiddetli renkler ortaya çıkabilir yani bu komplekslerin absorbansları çok yüksek olabilir. Komplekslerin renklilikleriden hem kalitatif ve hem de kantitatif analizde yararlanılır.

Kalitatif analiz. Organik ve anorganik maddelerin bir çoğunun kalitatif olarak belirlenmesi renk oluşumu reaksiyonlarına dayanır. *Spot test*'lerin çoğu bir damla (0,05 ml) veya daha az örnek ile yapılır ve sulumikrogram düzeyinin altındaki madde eserleri 0,01 – 0,1 ppm aralığındaki konsantrasyonlarda belirlenebilir. Bununla birlikte, spot test'lerde belirlenen maddenin konsantrasyonunun çok düşük olduğu durumlarda komplekslerin rengi bunların çözünürlük sınırlarının oldukça altında önem kazanır.

Kalitatif analizde belirlenen bir kompleks yapıcı ile yapılan tanıma denemelerinde girişimleri gidermek amacıyla başka kompleks yapıcılar girişim yapan maddeleri maskeleyici olarak geniş oranda kullanılırlar. Renk oluşturucu ve maskeleyici maddeler ile pH un uygun bir biçimde seçilmesi bir çok madde yanında belirli bir madde için oldukça özgül bir test yapılmasına olanak sağlar. Bunun bir örneği aşağıda verilmiştir.

Difenilkarbazon civa(II) ile koyu menekşe renkli bir kelat oluşturur ve bu kelat kuvvetli asitli çözeltilerde bile çözünmez. Başka metaller zayıf asitli veya bazik çözeltilerde benzer komplekser oluştururlar fakat yalnız civa(II) kompleksi 0,2 M HNO_3 çözeltisinde kararlıdır. Asitli çözeltide molibdat ve kromat yapısı bilinmeyen renkli bileşikler oluşturarak girişim yaparlar. Molibden(VI), oksalik asitle renksiz ve çok kararlı bir kompleks oluşturarak maskelenir ve krom(VI) da etkin olmayan krom(III) durumuna indirgenerek deneme civa(II) için çok özgül (spesifik) bir duruma getirilir.

Spektrofotometrik tayinler. Renkli komplekslerin çoğunun kararlılığı spektrofotometrik yöntem ile yapılan tayinler için uygundur. Kelatların bir çoğunun organik çözücülerde çözünmesi susuz çözeltilerde absorbans ölçümlerinin yapılmasına olanak sağlar. Belirli bir organik madde çok sayıda metal iyonu ile kelat oluşturur ve bu bakımdan pek fazla seçimli değildir. Bununla birlikte, farklı metallerin aynı organik madde ile oluşturdukları kelatların kararlılıklarının büyük oranda birbirinden farklı olması seçicinliğe olanak sağlar. Maskeleyiciler kullanılarak seçimlilik arttırılabilir. Uygulamaya ilişkin bir örnek aşağıda verilmiştir.

Ditizonun kloroformdaki seyreltik çözeltisi yeşilimsi renklidir. Bu çözelti kompleks oluşturabilen metal iyonlarının sulu çözeltisi ile çalkalanırsa oluşan menekşe, sarı, turuncu veya kırmızı renkli kompleksler kloroform fazına geçer. Ağır metal iyonlarının çoğu ditizonatlar oluşturmakla birlikte, yalnız Pd, Au, Hg, Ag ve Cu ditizonatlar asitli çözeltiden ekstrakte edilebilecek kadar kararlıdırlar. Uygun

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

maskeleyiciler kullanılarak bu metaller arasında seçimlilik sağlanabilir. Örneğin, asitli çözeltiye Br^- (Pd, Au ve Cu maskelenir) ile SCN^- (Hg, Au ve Cu maskelenir) katılırsa ekstraksiyon edilebilen tek kompleks olarak gümüş kompleksi kalır ve bu tayin işlemi gümüş için özgüldür.*

17.6. KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

Kompleksometrik veya *kompleksleşme titrasyonları* eşdeğer noktada çözünür, kararlı yani disosiye olmayan ve bileşimi belirli (stokiyometrik) bir kompleksin oluşumu üzerine temellenir. Genel olarak, kompleksometrik titrasyonlarda çekilme titrasyonlarında ortaya çıkan birlikte çökmeden kaynaklanan hatalar söz konusu değildir. Ayrıca, tek bir kelat yapıcının standart çözeltisi ile ortamın asitliği denetlenerek çeşitli metaller seçimli olarak titre edilir.

Kompleks oluşumu daha önce de görüldüğü gibi basamaklar üzerinden yürür. Arabasamak oluşum veya kararlılık sabitleri arasındaki fark yeteri kadar büyük değilse basamaklara ilişkin dengelerden birkaçı ve bu basamaklarda oluşan kompleks türleri çözeltide birbirine yakın miktarlarda bulunurlar. Bunun sonucunda keskin bir dönüm noktası elde edilemez.

Arabasamak oluşum sabitleri arasındaki farkın büyüklüğü ve ara basamak sayısının azlığı oranında bir kompleks oluşumunun kompleksometrik titrasyonlarda kullanılması iyi sonuç veriri. Metal atomunun koordinasyon sayısının azalması ve ligandın diş sayısının artması sonucunda arabasamak sayısı da azalır. Bu nedenle, çok dişli (polidentat) ligandlar kompleksometrik titrasyonlar için daha uygundur.

Monodentat kompleks yapıcılar ile titrasyon

Eskiden yalnız monodentat (tek dişli) ligandlar bilindiğinden bunlarla yapılan kompleksometrik titrasyonların sayısı çok sınırlı kalmıştır. Bunlar arasında en yaygın olarak uygulananı siyanürün gümüş iyonu ile titrasyonuna ilişkin *Liebig titrasyonu*'dur.

Monodentat ligandların oluşturduğu örneğin $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ve $[Ag(NH_3)_2]^+$ gibi komplekslerin kompleksometrik titrasyonlarda kullanılması olanaksızdır ve bunlar kalitatif analizde önem taşırlar. Polidentat ligandların bulunması kompleksometrik titrasyonlara büyük bir önem ve uygulama alanı kazandırmıştır. Aşağıda monodentat ligandlar ile yapılan titrasyonlara iki örnek verilmiştir.

Klorürün standart cıva(II) nitrat çözeltisi ile titrasyonu

Klorür iyonunun standart $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile titrasyonu,

$$\underset{\text{Örnek çözeltisi}}{2Cl^-} + \underset{\text{Standart çözelti}}{Hg^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{Disosiye olmayan tür}}{HgCl_2} \qquad (17.38)$$

* Sandell, E.B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed. Wiley, New York, 1959.

reaksiyonu üzerine temellenir. Cıva(II) ve klorür iyonları arasında basamaklı olarak ortaya çıkan kompleksleşme sonucunda bir dizi kompleks oluşur: $[HgCl]^+$, $HgCl_2$, $[HgCl_3]^-$ ve $[HgCl_4]^{2-}$. Oluşan çeşitli kompleks türleri arasındaki denge değişimi bunların oluşum veya disosiyasyon sabitleri yardımıyla belirlenir.

$$HgCl^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + Cl^- \quad ; \quad k_1 = \frac{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]}{[HgCl^+]} \qquad (17.39a)$$

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^- \quad ; \quad k_2 = \frac{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]^2}{[HgCl_2]} \qquad (17.39b)$$

$$HgCl_3^- \rightleftharpoons HgCl_2 + Cl^- \quad ; \quad k_3 = \frac{[HgCl_2]\,[Cl^-]}{[HgCl_3^-]} \qquad (17.39c)$$

$$HgCl_4^{2-} \rightleftharpoons HgCl_3^- + Cl^- \quad ; \quad k_4 = \frac{[HgCl_3^-]\,[Cl^-]}{[HgCl_4^{2-}]} \qquad (17.39d)$$

Bu ara basamakların tümünü kapsayan toplam disosiyasyon dengesi Hg^{2+} ve Cl^- iyonları cinsinden,

$$[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^- \quad ; \quad K = \frac{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]^4}{[HgCl_4^{2-}]} \qquad (17.40)$$

biçiminde gösterilebilir. Burada, K = toplam disosiyasyon sabitidir.

Oluşan her kompleks türü arabasamak disosiyasyon sabiti k_n (veya pk_n) ile belirlenir. Kompleksin kararlılığı arttıkça k_n değeri azalır veya pk_n artar. Toplam disosiyasyon sabiti ile arabasamak disosiyasyon sabitleri arasındaki ilişki,

$$pK = pk_1 + pk_2 + pk_3 + pk_4 \qquad (17.41)$$

dür. Burada, bir kompleksin disosiyasyonu ile bir asidin disosiyasyonu arasında benzerlik vardır. Örneğin, bir HX asidinin disosiyasyonu için,

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^- \quad ; \quad K_a = \frac{[H^+]\,[X^-]}{[HX]} \qquad (17.42)$$

yazılabilir. Böyle bir denge için, ortamın pH değeri Henderson denklemi ile hesaplanır.

$$pH = pK_a + \log\frac{[Baz]}{[Asit]} \qquad (17.43)$$

Disosiyasyon açısından, çok kararlı bir kompleks zayıf bir asidc, kararlılığı düşük olan bir kompleks de oldukça kuvvetli bir asidc benzer biçimde davranır. Buna göre, örneğin $[HgCl]^+$ kompleksinin disosiyasyon dengesinden,

$$pCl = pk_1 + \log\frac{[Hg^{2+}]}{[HgCl^+]} \qquad (17.44)$$

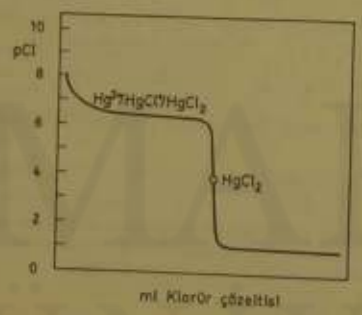
yazılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bir kompleks oluşum dizisinin titrasyon işlemine uygulanmasında, bu basamaklardan bir tanesinde belirli bir MX_n kompleksinin oluşumundan sonra titrasyon kesilebilmelidir. Bu kompleks oldukça kararlı olmalı ve kararlılığı da ardışık kompleks olan MX_{n+1} kompleksinin kararlılığından önemli oranda farklı olmalıdır. Başka bir deyimle, pk_n ve $pk_n - pk_{n+1}$ farkı büyük olmalıdır. Uygulamada bir titrasyonun yeterli duyarlıkta yapılabilmesi için $pk_n > 4$ ve $pk_n - pk_{n+1} > 4$ olması gerektiği bulunmuştur. Bu koşul poliprotik asitlerin titrasyonunda basamakların ayrılabilmesi için gerekli koşul ile aynıdır. Titrasyon çok ender durumlarda bir ara komplekste tam olarak durdurulabilir. Genellikle titrasyon oluşan son kompleksz kadar sürdürülür. Bununla birlikte, civa(II) iyonunun kompleksleri bir istisna oluşturur ve titrasyon bir ara basamak olan $HgCl_2$ oluşumunda kesilebilir.

Bir çözünür klorür örneğinin standart civa(II) tuzu (nitrat veya perklorat) çözeltisi ile titre edilmesini göz önüne alalım. Arabasamakların disosiyasyon sabitleri sırasıyla $pk_1 = 6,7$; $pk_2 = 6,5$; $pk_3 = 0,8$ ve $pk_4 = 1,0$ dir ve $pk_2 - pk_3 = 5,7$ olduğundan titrasyon eğrisi üzerinde $HgCl_2$ oluşumuna karşılık bir dönüm noktası gözlenebilir. (Şekil-62). Titrasyon sırasındaki pCl değişimi, tetraprotik bir asidin standart baz çözeltisi ile titrasyonu sırasındaki pH değişimine benzer. Titrasyonun son noktasındaki pCl değeri yaklaşık olarak $pCl = 1/2(pk_2 + pk_3) = 3,7$ dir. Bu son noktası uygun bir indikatör kullanılarak veya potansiyometrik yoldan saptanabilir. Sodyum nitroprussiyat (Na_2 [$Fe(CN)_5NO$]) uygun bir indikatördür ve eşdeğer noktadan sonra katılan civa(II) aşırısı ile beyaz bir çökelti oluşturur. Başka bir indikatör olarak difenilkarbazon, pH = 3,0 – 3,5 dolayındaki çözeltilerde (daha iyisi bromfenol mavisi varlığında) civa(II) aşırısı ile menekşe bir renk verir.

Bu yöntemin özel üstünlüğü, asitli çözeltide klorür iyonlarının görünür bir indikatör ile doğrudan titrasyonuna olanak sağlamasıdır. Bromür ve iyodür de benzer biçimde titre edilebilirler.



Şekil 62 : Hg^{2+} çözeltisinin Cl^- iyonu ile kompleksometrik olarak titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrisi.

Klorür titrasyonuna benzer biçimde, asitli çözeltide civa(II) iyonu standart KSCN çözeltisi ile titre edilebilir:

$$\underset{\text{Örnek çözeltisi}}{Hg^{2+}} + 2\underset{\text{Standart çözelti}}{SCN^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Disosiye olmamış tuz}}{Hg(SCN)_2} \qquad (17.45)$$

Titrasyonun son noktası indikatör olarak demir(III) kullanılarak saptanabilir. Eşdeğer noktadan sonra katılan ilk rodanür aşırısı demir(III) ile kırmızı renk verir.

$$\underset{\text{İndikatör}}{Fe^{3+}} + \underset{\text{Ajan}}{SCN^-} \rightleftharpoons \underset{\text{Kırmızı}}{Fe(SCN)^{2+}} \qquad (17.46)$$

Bu titrasyon yöntemi temel olarak Volhard yöntemine göre gümüş tayinine benzer.

Liebig titrasyonu*

Siyanür iyonunun standart $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonu,

$$\underset{\text{Örnek çözeltisi}}{2CN^-} + \underset{\text{Standart çözelti}}{Ag^+} \rightleftharpoons \underset{\text{Disosiye olmayan kompleks}}{[Ag(CN)_2]^-} \quad ; \quad K = 7{,}0.10^{19} \qquad (17.47)$$

kompleks oluşum reaksiyonu üzerine temellenir. Kuramsal olarak, eşdeğer noktaya ulaşıldıktan sonra katılan ilk $AgNO_3$ aşırısı ile beyaz renkli AgCN çökeltisinin oluşumu son noktasını belirler:

$$\underset{}{[Ag(CN)_2]^-} + \underset{\text{Ajan}}{Ag^+} \rightleftharpoons \underset{\text{Beyaz çökelti}}{2AgCN \text{ (veya } Ag[Ag(CN)_2])} \qquad (17.48)$$

Bununla birlikte, yerel olarak oluşabilen AgCN çökeltisinin karıştırmakla kolay çözünmemesi nedeniyle titrasyonun bu biçimde yapılması uygun değildir. Uygulamada titrasyon amonyaklı çözeltide yapılır ve indikatör olarak potasyum iyodür kullanılır. Amonyak, AgCN çökeltisinin oluşumunu engeller fakat çok kararlı olan $[Ag(CN)_2]^-$ kompleksinin oluşumunu engellemez. Eşdeğer noktadan önce ortamda siyanür bulunduğu sürece AgI çökeltisi oluşmaz. Eşdeğer noktadan sonra katılan ilk Ag^+ aşırısı ile amonyakta çözünmeyen sarı renkli AgI çökeltisi oluşur:

$$\underset{\text{İndikatör iyonu}}{I^-} + \underset{\text{Ajan}}{Ag^+} \rightleftharpoons \underset{\text{Sarı çökelti}}{AgI} \qquad (17.49)$$

Liebig yöntemi, çok kararlı siyanür kompleksleri oluşturan nikel, kobalt, çinko ve bakırın dolaylı yoldan titrasyonunun temelini oluşturur.

Yukarıda verilen birkaç örnek dışında monodentat komplekse yapıcılar üzerine temellenen ve uygulanabilir nitelikte olan komplekasometrik titrasyon yöntemi yoktur.

* Liebig titrasyonunun ayrıntıları daha önce çökelme titrasyonları anlatılırken verilmiştir (s. 186 - 188).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Arabasamak kararlılık sabitleri arasındaki farkın büyük olmaması nedeniyle metal iyonu eşdeğer noktada kantitatif olarak tek bir stokiyometrik komplekse dönüşmez ve titrasyon eğrisi keskin bir dönüm göstermez. Bu duruma tipik bir örnek olarak çinko(II) nin davranışı aşağıdaki örnekte tartışılmıştır.

ÖRNEK: 50,00 ml 0,100 M $ZnCl_2$ çözeltisi ile 50,00 ml 0,400 M NH_3 çözeltisinin karıştırılmasıyla oluşan çözeltide çinko içeren çeşitli türlerin konsantrasyonlarını hesaplayınız. (Bu çözelti, çinko(II) nin "standart" NH_3 çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer noktaya karşılık olan çözeltiye benzer bir bileşimdedir)

Çözüm: Çinko tetraammin kompleksinin oluşum basamaklarını ve arabasamak oluşum sabitlerini yazalım:

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+} \qquad K_1 = 3{,}9 \cdot 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]} \qquad (a)$$

$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+} \qquad K_2 = 2{,}1 \cdot 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]} \qquad (b)$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+} \qquad K_3 = 102 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} \qquad (c)$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad K_4 = 51 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} \qquad (d)$$

(a) – (d) denklemlerinde altı tane bilinmeyen olduğundan çözüm için iki denkleme daha gerek vardır. Bu iki denklem, Zn^{2+} ve NH_3 için madde dengesinden elde edilebilir:

$$0{,}050 = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}] \qquad (e)$$

$$0{,}200 = [NH_3] + [Zn(NH_3)^{2+}] + 2[Zn(NH_3)_2^{2+}] + 3[Zn(NH_3)_3^{2+}] + 4[Zn(NH_3)_4^{2+}] \qquad (f)$$

(a) – (d) denklemleri yardımıyla (e) ve (f) denklemlerinde $[Zn^{2+}]$ ve $[NH_3]$ dışındaki tüm terimler yokedilir. Hesaplamada kolaylık için, $[Zn^{2+}] = x$ ve $[NH_3] = y$ alınarak,

$$[Zn(NH_3)^{2+}] = K_1xy \qquad (g)$$

$$[Zn(NH_3)_2^{2+}] = K_1K_2xy^2 \qquad (h)$$

$$[Zn(NH_3)_3^{2+}] = K_1K_2K_3xy^3 \qquad (i)$$

$$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = K_1K_2K_3K_4xy^4 \qquad (j)$$

$$0{,}050 = x + K_1xy + K_1K_2xy^2 + K_1K_2K_3xy^3 + K_1K_2K_3K_4xy^4 \qquad (k)$$

$$0{,}200 = y + K_1xy + 2K_1K_2xy^2 + 3K_1K_2K_3xy^3 + 4K_1K_2K_3K_4xy^4 \qquad (l)$$

bulunur.

(k) ve (l) denklemlerinden x yokedilirse yalnız y'yi içeren bir denklem elde geçer. Bu denklem belirli bir hata sınırı içinde yaklaşımlarla çözülerek,

$$K_1K_2K_3K_4y^5 + K_1K_2K_3y^4 + (K_1K_2 - 0{,}050\,K_1K_2K_3)y^3 + (K_1 - 0{,}100K_1K_2)y^2 + (1 - 0{,}150K_1)y - 0{,}200 = 0 \qquad (m)$$

$$4{,}26 \cdot 10^8y^5 + 8{,}36 \cdot 10^6y^4 - 53{,}6 \cdot 10^4y^3 - 78{,}1 \cdot 10^2y^2 - 57{,}5y - 0{,}200 = 0 \qquad (n)$$

$$y = [NH_3] = 0{,}0306\ M \qquad (o)$$

$$x = [Zn^{2+}] = 7{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad (p)$$

elde edilir. (o) ve (p) deki değerler (g) – (j) denklemlerinde yerine konularak kompleks iyonların konsantrasyonları hesaplanır:

$$[Zn(NH_3)^{2+}] = 0{,}00085\ M$$
$$[Zn(NH_3)_2^{2+}] = 0{,}0054\ M$$
$$[Zn(NH_3)_3^{2+}] = 0{,}0170\ M$$
$$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = 0{,}0265\ M$$

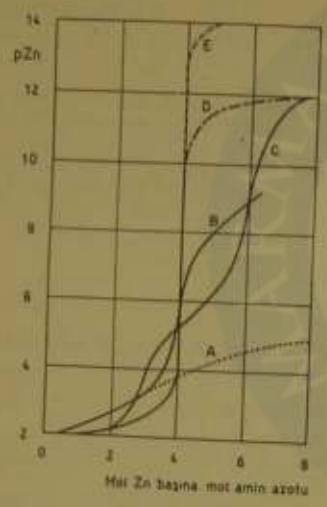
Görüldüğü gibi, ortamda bir mol Zn(II) için dört mol NH_3 bulunmasına karşılık $Zn(NH_3)_4^{2+}$ kompleksi denge bileşimini belirleyici değildir. Öte yandan, aynı durum bir mol Zn(II) başına 1,2 veya 3 mol NH_3 içeren çözeltilerde de ortaya çıkar ve ortamda bulunan türlerden hiçbiri belirleyici değildir. Bu nedenle, Zn(II) nin NH_3 ile titrasyonu olanaksızdır.

Multidentat kompleks yapıcılar ile titrasyon

Multidentat (çok dişli) ligandlar durumunda kompleks oluşumundaki ara basamak sayısı azalır ve buna karşılık arabasamak kararlılık sabitleri arasındaki fark monodentat ligandlardakine oranla daha büyük. Kompleks yapıcı molekülde metalin koordinasyon küresinin tümünü doldurmaya yetecek kadar dönör atom varsa bir tek kararlı kompleks oluşur ve titrasyon eğrisi tek bir dik dönüm bölgesi gösterir. Bu genelleme, çinko(II) nin çeşitli ligandlar ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrilerinde görülmektedir. (Şekil-63). Kompleks yapıcı moleküldeki dönör atom sayısının artmasıyla birlikte dönüm bölgesinin dikliği ve uzunluğu artar. (Şekil-63) den görüldüğü gibi, amonyak ile titrasyon bütünüyle olanaksızdır.

Multidentat ligandlar kelat oluşturduklarından bunlarla yapılan kompleksometrik titrasyonlara *kelatometri* adı da verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 63 : Çinko(II) iyonunun çeşitli aminler ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrileri (Blaedel ve Meloche, s. 575).

Eğri	Titrasyon aracı ve formülü □ = Bazik azot; • = Karbon	Aralarındaki kararlılık sabitleri				Toplam kararlılık sabiti (log K)
		$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$	
A	Amonyak, □	2,2	2,8	2,4	2,1	9,2
B	Etilendiamin, □—•—•—□	5,9	3,2			11,1
C	Dietilentriamin, □—•—•—□—•—□	8,9	3,3			14,4
D	Trietilentetramin, □—•—•—□—•—•—□	13,1				12,1
E	Tetraminotrietilamin,	14,7				14,7

Maltodentat ligandlar metal iyonlarını basamaklar üzerinden kompleks oluşturmaya eğilirler. Donör atom (diş) sayısı (n) olan bir ligandın (X) donör atomlarının basamaklar üzerinden koordinasyonu aşağıdaki biçimde gösterilebilir:

$$M + X \rightleftharpoons MX \;;\; k_1 \qquad (17.50a)$$

$$MX + X \rightleftharpoons MX_2 \;;\; k_2 \qquad (17.50b)$$

$$MX_{n-1} + X \rightleftharpoons MX_n \;;\; k_n \qquad (17.50c)$$

Burada, M üzerindeki sayılar koordine olan donör atom sayısını göstermektedir. Uygulamada karşılaşılan durumlarda toplam kararlılık sabiti (K) 10^5 den büyük olduğundan aralarındaki konsantrasyonlar ihmal edilerek,

$$M + X \rightleftharpoons MX_n \;;\; K = k_1 k_2 \ldots k_n \qquad (17.51)$$

dengesi üzerinden hesaplamalar yapılabilir.

Schwarzenbach 1945 yılında aminopolikarboksilli asitlerin çok iyi kompleks yapıcılar olduğunu bulmuştur.* Bunlar arasında en önemlisi etilendiaminotetraasetik asittir. Başta aminopolikarboksilli asitler olmak üzere komplekssometrik titrasyonlarda kullanılan kelat yapıcılar (Çizelge-43) de toplu olarak gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 43

Komplekssometrik titrasyonlarda kullanılan kelat yapıcılar

(Blaedel ve Meloche, s. 578)

Kelat yapıcı	Sembol	Protonlanma basamakları sırasıyla asitlik sabitleri formülü	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
Trietilentetramin	Trien	$CH_2NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ $CH_2NH-CH_2-CH_2-NH_2$	3,0	6,67	9,89	9,90	
Tetraetilenpentamin	Tetren	$H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ $CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$	2,8	4,1	8,5	9,0	10,0
Nitrilotriasetik asit veya aminotriasetik asit	NTA	$N(CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2)_3$	1,9	2,49	9,73		
Etilendiaminotriasetik asit	EDTA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	2,0	2,67	6,16	10,26	
1,2-Diaminosiklohekzantetraasetik asit	DCTA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH(CH_2)_4CH-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	2,64	3,39	6,59		
Etilendiaminodipropionik asit	EDDPA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	1,96	2,67	8,80	9,99	
Etilen glikoldietileneter-dinitrotetraasetik asit (EGTA veya ethylene-bis-oxyethylene-nitrilo-tetraacetic acid)	EGTA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	2,0	2,68	8,85	9,41	
Dietilentriaminpentaasetik asit	DTPA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	2,00	2,55	4,27	8,60	10,55
Nitrilotriasetik asit veya aminotriasetik asit	NTA	$(HOOC-H_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ $HOOC-H_2C$ CH_2-COOH	2,00	2,55	6,13	11,79	

* Schwarzenbach, G., *Schweiz. Chem. Ztg. Tech. Ind.*, **28**, 337 (1945).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asit biçiminde olan ligandlar ile asit veya kısmen protonlar uğramış anyonlarının oluşturduğu kompleksler, bütünüyle protonlar uğramış asit anyonlarının oluşturdukları komplekslere oranla çok daha az kararlıdır. Örneğin, etilendiaminotetraasetik asit için aşağıdaki magnezyum komplekseleri bunu göstermektedir:

$$Mg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MgY^{2-} \quad ; \log K = 8,7 \qquad (17.52)$$

$$Mg^{2+} + H_4Y \rightleftharpoons MgYH_2^{2+} \quad ; \log K = 2,3 \qquad (17.53)$$

Kompleksometrik titrasyonlarda kullanılan çeşitli kelat yapılarının metal komplekslerinin kararlılık sabitleri (Çizelge-44) de verilmiştir.

ÇİZELGE - 44

1:1 Oranındaki metal kelatlarının kararlılık sabitleri*

(Bassett ve Mekshe, s. 526)

Kelat / Metal iyonu	LogK								
	Ytrio	Ytrio	NTA	EDTA	HEDTA	EDDHA	EGTA	DTPA	CDTA
Ag^{+}	—	—	5,4	8,7	7,0	8,0	6,9	8,6	10,0
Ca^{2+}	—	—	6,4	10,7	8,0	10,6	10,9	10,7	12,5
Sr^{2+}	—	—	5,0	8,7	6,8	8,6	8,5	9,7	10,6
Ba^{2+}	—	—	4,8	7,8	6,2	8,7	8,4	8,6	8,0
Ra^{2+}	—	—	4,4	6,1	5,8			6,3	
B^{3+}			10,4	15,9	13,0			19,5	
Y^{3+}			14,4-15,5	18,08-19,8	14,1-15,8				19,8-21,3
Sc^{3+}	4,0	3,0	9,4	13,8	10,7	15,5	10,9	13,5	15,8
Fe^{3+}	7,0		8,9	14,4	11,6			16,3	
Al^{3+}			11,4	16,1				18,6	
Ga^{3+}			11,8	20,3				21,3	
In^{3+}	11,0	11,1	10,4	16,3	14,9	14,2	12,5	19,0	18,8
La^{3+}	11,5	11,8	11,5	15,8	13,9	14,5	13,0	20,2	19,8
Ce^{3+}	12,1	12,9	12,6	16,8	17,9	17,8	17,9	21,0	21,3
Pr^{3+}	12,3	13,4	13,5	16,5	14,5	13,8	13,0	19,8	18,8
Nd^{3+}	12,0	14,0	5,8	16,3	15,0	16,5	13,0	19,8	19,2
Sm^{3+}	12,0	12,3		15,1	13,1	16,5	13,0	19,8	19,2
Eu^{3+}	—	—		15,1	13,1	15,1	13,0	17,9	17,9
Tb^{3+}	12,3	14,11	11,1	17,9	15,3	14,8	14,0	19,8	19,7

*. Kelat oluşumu:

$$M^{m+} + Z^{n-} \rightleftharpoons MZ^{m-n} \quad ; K = \frac{[MZ^{m-n}]}{[M^{m+}]\,[Z^{n-}]}$$

** RE = nadir toprak metalleri (lantanitler)

17.7. EDTA İLE TİTRASYONLAR*

EDTA nın yapısı ve özellikleri

Kompleksleşme titrasyonlarında kullanılan maddeler arasında en yaygın ve çok yönlü olanlarından biri etilendiaminotetraasetik asit (kısaca EDTA veya H_4Y) dir. EDTA nın öteki kompleks yapıcılara göre bazı özel üstünlükleri vardır:

1) Birçok metal iyonu ile çok kararlı, suda çözünen ve EDTA/Metal = 1/1 olan stokiyometrik komplekaler oluşturur.

* Flaschka, H.A., *EDTA Titrations*, Pergamon Press, New York, 1959.
Reilley, C.N., Schmid, R.W., ve Sadek, F.S., *Journal of Chemical Education*, **36**, 555, 619 (1959).

2) Çeşitli metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri birbirinden geniş ölçüde farklı olduğundan (Çizelge-44) titrasyonun yapıldığı ortamın pH ının denetlenmesi yoluyla çeşitli katyonlar arasındaki ayrımlar kolaylıkla yapılabilir.

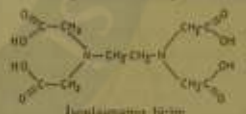
3) EDTA nın disodyum tuzu bir birincil standart olarak alınabilir.

4) Metal komplekslerinin çözünür olması nedeniyle birlikte çökme hataları ortaya çıkmaz.

5) Eşdeğer nokta çeşitli yollarla saptanabilir.

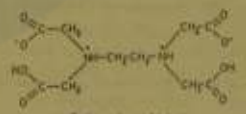
6) EDTA öteki kompleks yapıcılara oranla bağıl olarak daha ucuzdur.

EDTA nın ilk iki protonu oldukça kolaylıkla ayrılır ($pK_1 = 2,00$; $pK_2 = 2,67$) ve çözeltide bir dikarboksilli asit gibi davranır. Üçüncü ve dördüncü protonlar zayıfça iyonlaşır ($pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$) ve bunlar amonyum protonudur.* Buna göre, EDTA sulu çözeltide bir çift zwitterion (iç tuz) biçiminde bulunur.



(17.54)

İyonlaşmamış biçim



(17.55)

Zwitter iyon biçimi

EDTA nın asit biçiminin suda az çözünmesi nedeniyle analitik işlerde disodyum tuzu yaygın olarak kullanılır. Gerek EDTA ve gerekse disodyum tuzu Trilon B Komplekson III, Sequestrene, Versene ve Chelaton 3 adlarıyla da anılır. Titrasyon işlemleri söz konusu olduğunda EDTA genellikle disodyum tuzu anlamına kullanılır.

EDTA sulu çözeltide dört basamak üzerinden iyonlaşır:

$$H_4Y + H_2O \rightleftharpoons H_3Y^- + H_3O^+ \quad ; K_1 = \frac{[H_3Y^-]\,[H_3O^+]}{[H_4Y]} \qquad (17.56)$$

$$H_3Y^- + H_2O \rightleftharpoons H_2Y^{2-} + H_3O^+ \quad ; K_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]\,[H_3O^+]}{[H_3Y^-]} \qquad (17.57)$$

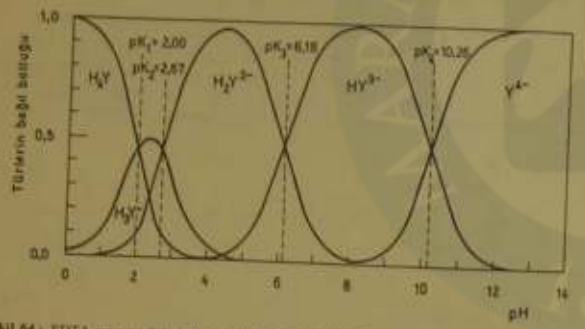
* $pK_1 = 1,996$; $pK_2 = 2,672$; $pK_3 = 6,161$; $pK_4 = 10,262$ (20°C; 0,1 M KCl). [G. Schwarzenbach ve H. Ackermann, *Helvetica Chimica Acta*, **30**, 1798 (1947)]

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_2Y^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HY^{3-} + H_3O^+ \quad ; K_3 = \frac{[HY^{3-}]\,[H_3O^+]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad (17.58)$$

$$HY^{3-} + H_2O \rightleftharpoons Y^{4-} + H_3O^+ \quad ; K_4 = \frac{[Y^{4-}]\,[H_3O^+]}{[HY^{3-}]} \qquad (17.59)$$

EDTA nın protolizi sonucu oluşan türlerin ortamın pH ına bağlı olarak bağıl bollukları (Şekil-64) de gösterilmiş ve bu türlerin belirleyici oldukları pH aralıkları (Çizelge-45) de verilmiştir.



Şekil 64 : EDTA nın protolizi sonucu oluşan türlerin bağıl bolluklarının ortamın pH ına bağlı olarak değişimi.

ÇİZELGE - 45

Etilendiaminietraasetik asit (H_4Y) çözeltisinde değişik pH aralıklarında ortamda bulunan başlıca iyon türleri

pH aralığı	Başlıca iyon türü
$pH < 2,0$	H_4Y
$2,0 < pH < 2,7$	H_3Y^-
$2,7 < pH < 6,2$	H_2Y^{2-}
$6,2 < pH < 10,3$	HY^{3-}
$10,3 < pH$	Y^{4-}

Bir EDTA çözeltisinde iyonlaşma sonucu oluşan H_4Y, H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} ve Y^{4-} türleri yanyana bulunur. Bu türlerin bulunuş oranları ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Kompleks oluşumu açısından Y^{4-} iyonunun konsantrasyonu büyük

önem taşır. Çözeltide bulunan *kompleksleşmemiş EDTA türlerinin* toplam konsantrasyonu,

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \qquad (17.60)$$

dir. Bu bağıntıdaki ilk dört terimin yerine EDTA nın iyonlaşma dengelerine ilişkin (17.56), (17.57), (17.58) ve (17.59) bağıntılarından bulunan değerler konularak,

$$C_Y = [Y^{4-}]\left[1 + \frac{[H_3O^+]}{K_4} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_4K_3} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_4K_3K_2} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_4K_3K_2K_1}\right] \qquad (17.61)$$

bağıntısı elde edilir. Buradan paydalar eşitlenerek ve kesir ters çevrilerek,

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y} = \frac{K_4K_3K_2K_1}{[H_3O^+]^4 + K_1[H_3O^+]^3 + K_2K_1[H_3O^+]^2 + K_3K_2K_1[H_3O^+] + K_4K_3K_2K_1} \qquad (17.62)$$

bulunur. Bu bağıntı, herhangi bir pH değeri için ortamda kompleksleşmemiş olarak bulunan Y^{4-} iyonunun kesrini toplam konsantrasyondan bağımsız olarak verir.

EDTA molekülü altı tane donör atom içeren altı dişli (heksadentat) bir ligandtır. Metal iyonları ile metalin koordinasyon sayısının 4 veya 6 olmasına göre bu donör atomların dörtlüsü veya tümünü kullanarak geniş bir koşul aralığında genellikle 1 : 1 oranında kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler çok kararlı olan beş üyeli kelat halkaları içerirler. Oluşan metal komplekslerinin uzaysal yapısı (Şekil-65) de gösterilmiştir. Bu komplekslerin yapıları benzer olmakla birlikte, yükleri merkezi metal iyonunun değerliğine bağlı olarak değişir. Ayrıca, bu komplekslerde metal iyonunun altıya kadar olan koordinasyon sayıları tek bir ligand molekülü tarafından doyurulduğundan bunlar çok kararlıdır.

Metal katyonları ile H_2Y^{2-} arasında ortaya çıkan kompleksleşme reaksiyonu genel olarak,

$$M^{m+} + H_2Y^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons MY^{m-4} + 2H_3O^+ \qquad (17.63)$$

biçiminde gösterilebilir. Görüldüğü gibi, bütün durumlarda metalin değerliğine bağlı olmaksızın bir metal iyonu ile bir H_2Y^{2-} kompleksleşmekte ve bunun sonucunda iki tane proton açığa çıkmaktadır.

EDTA komplekslerinin oluşum etkinliği çözeltideki Y^{4-} iyonunun konsantrasyonuna bağımlıdır ve bu da ortamın pH değişiminden doğrudan etkilenir. Çözeltinin pH ının azalması sonucunda kompleks yapıcı türlerin konsantrasyonu da azalır. Bunun sonucu olarak, metal komplekslerı en iyi bazik ortamda oluşur. Kalsiyum ve öteki toprak alkali metallerinin iyonları dışındaki metal iyonları için kompleks oluşum etkinliği oldukça düşük pH değerlerine kadar önemli oranda azalmaz. Örneğin, bakır pH = 3,5 da bütünüyle kompleksleşir. Magnezyum ve kalsiyum için pH = 7,5 değerinin altında kompleksleşme etkinliğinde hafif bir azalma ortaya çıkar. Çözeltinin pH değerinin artmasıyla birlikte az çözünen metal hidroksitlerinin oluşma eğilimi de artar. Bu durum,

$$MY^{m-4} + mOH^- \rightleftharpoons M(OH)_m + Y^{4-} \qquad (17.64)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

denklemi ile gösterilebilir. Oluşan MY^{n-4} kompleksinin hidrolizi metal iyonunun özelliğine, metal hidroksidin çözünürlük çarpımına ve kompleksin kararlılık sabitine bağlıdır. Böylece, demir(III) bazik çözeltide hidroksit biçiminde çöker ($K_{ç}$ = $3{,}2 \cdot 10^{-38}$) fakat nikel ($K_{ç} = 6{,}3 \cdot 10^{-18}$) komplekslaşmış olarak çözeltide kalır. EDTA çözeltisinin aşırısının kullanılması bazik çözeltideki hidrolizin etkisini azaltır.

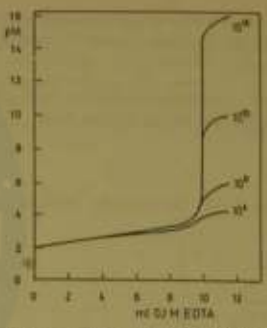
Genel olarak, bazı istisnaların dışında, iki değerlikli metal iyonlarının EDTA kompleksleri bazik veya hafif asitli çözeltide kararlıdırlar. Buna karşılık, üç ve dört değerlikli metal iyonlarının EDTA kompleksleri pH = 1 – 3 arasındaki çözeltilerde bulunabilirler.



Şekil 65 : EDTA nın koordinasyon sayısı altı olan metaller ile oluşturduğu 1:1 komplekslerin uzaysal yapısı.

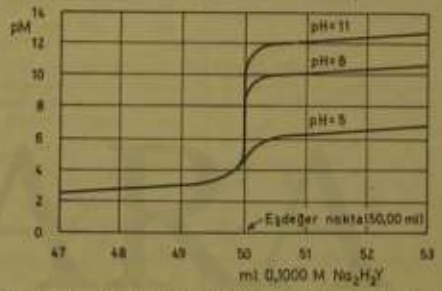
EDTA titrasyon eğrileri

Bir metal iyonu (M^{n+}) çözeltisi standart Na_2H_2Y çözeltisi ile titre edilirken, titrasyon ilerledikçe metal iyonu konsantrasyonu azalır ve bunun sonucu olarak pM = – log $[M^{n+}]$ değeri artar. Oluşan MY^{n-4} kompleksinin kararlılığı yeterli ucanda büyük ve çözeltinin asitliği eşdeğer noktasta komplekain kantitatif olarak oluşumunu engellemeyecek düzeyde ise eşdeğer nokta bölgesinde pM keskin bir biçimde artar. Kompleksin kararlılık sabitine bağlı olan bu pM artışı 10 birime ulaşabilir. Titrasyon sırasında pM nin standart Na_2H_2Y hacmuna karşı değişimini gösteren titrasyon eğrileri pH titrasyon eğrilerine benzer ve S biçimlidir. Tipik pM titrasyon eğrileri (Şekil-66) da gösterilmiştir.



Şekil 66 : 50,0 ml 0,01 M metal iyonu çözeltisinin 0,01 M EDTA çözeltisi ile sabit pH da titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrileri. Metal - EDTA komplekslerinin kararlılık sabitleri eğrilerin sağında gösterilmiştir. Ortamın pH nın nötr kalmasına karşın eşdeğer nokta bölgesindeki dikliğin kararlılık sabitinin büyümesi ile birlikte artmakta ve pM sıçraması 10 birimin üzerine kadar çıkmaktadır (Vogel, s. 419).

Asitliğin azalmasıyla komplekslesme iletler ve eğrilerin eşdeğer nokta bölgesindeki diklikleri artar. Buna karşılık, asitliğin artması komplekleşmeyi engeller ve eğrilerin diklikleri azalır. Asitliğin çok fazla artması durumunda komplekleşme olmaz ve belirgin bir dönüm noktası da görülmez. Çözeltinin asitliğinin titrasyon eğrisinin dikliği üzerine olan etkisi (Şekil-67) de verilmiştir.



Şekil 67 : MX_2 çözeltisinin Na_2H_2Y çözeltisi ile titrasyonu. Koşullar: (1) 50,00 ml 0,1000 M MX_2 çözeltisi 0,1000 M Na_2H_2Y çözeltisi ile titre edilyor; (2) H_2Y için ionleşme sabitleri hesaplanan kolaylaştırmak amacıyla yuvarlatılmıştır: $pK_1 = 2{,}00$; $pK_2 = 3{,}00$; $pK_3 = 6{,}00$; $pK_4 = 10{,}00$; (3) MY^{2-} kompleksi için kararlılık sabiti $\log K = 14{,}00$; (4) Hacimların toplamsal, aktiflik etkilerinin ihmal edilebilir düzeyde ve MY^{2-} nin oluşan tek kompleks olduğu varsayılmıştır ; (5) Tampon çözeltinin pH lan eğriler üzerinde gösterilmiştir (Blaedel ve Meloche, s. 519).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kompleksleşme titrasyonlarının tamponlanmış çözeltilerde (sabit pH da) yapılması titrasyon eğrilerinin hesaplanmasını kolaylaştırır. Kompleks oluşumu,

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightarrow MY^{(n-4)} \qquad (17.65)$$

biçiminde yazılabilir ve Y^{4-} konsantrasyonu daha önce gösterildiği gibi ortamın pH ına bağlıdır. Kompleksin oluşum sabiti,

$$K = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]\,[Y^{4-}]} \qquad (17.66)$$

dir. Burada $[Y^{4-}]$ yerine (17.62) bağıntısından bulunan,

$$[Y^{4-}] = (\alpha_{Y^{4-}})\,C_Y \qquad (17.67)$$

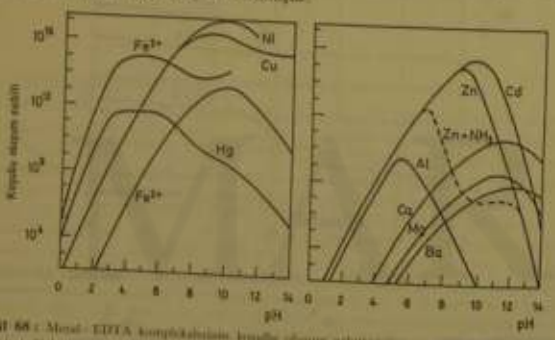
değeri konularsa,

$$K = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]\,(\alpha_{Y^{4-}})\,C_Y} \qquad (17.68)$$

olur ve bu ifadenin yeniden düzenlenmesiyle,

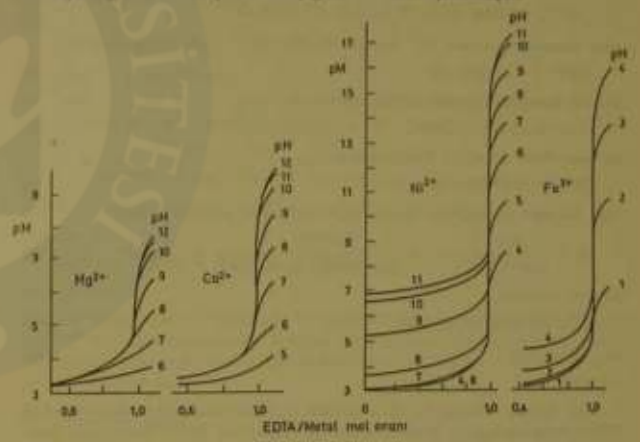
$$K' = (\alpha_{Y^{4-}})\,K = \frac{[MY^{(n-4)}]}{[M^{n+}]\,C_Y} \qquad (17.69)$$

bağıntısı elde edilir. Burada elde edilen yeni oluşum sabiti K' çözeltinin pH ına bağımlıdır ve *koşullu oluşum veya denge sabiti* olarak adlandırılır. Bu sabit ancak belirli bir pH değeri için anlam taşır. Koşullu oluşum sabitlerinin ortamın pH ına bağlı olarak değişimi ortamın asitliği ayarlanarak çeşitli metallerin yanyana tayinine olanak sağlar. Çeşitli metallerin koşullu oluşum sabitlerinin ortamın pH ına bağlı olarak değişimleri (Şekil-68) de verilmiştir.



Şekil 68 : Metal - EDTA komplekslerinin koşullu oluşum sabitlerinin ortamın pH ına bağlı olarak değişimi. Noktalı eğri, $[NH_3] + [NH_4^+] = 1$ M olması durumunda yükseltgen koşullu oluşum sabitinin değişimini göstermektedir (Laitinen ve Harris, s. 196).

Çeşitli metal iyonları için çeşitli asitliklerdeki titrasyon eğrileri (Şekil-69) da gösterilmiştir. Eğrilerin incelenmesinden görüldüğü gibi, toprak alkali metalleri bazik çözeltide titre edilebilirler. Buna karşılık, çok kuvvetle kompleksleşen demir(III) kuvvetli asitli çözeltilerde titre edilebilir. Ayrıca, nikel pH = 4 de kalsiyum veya magnezyumun girişimi olmaksızın duyarlı bir biçimde titre edilebilir. Titrasyon eğrilerinin hesaplanması aşağıdaki örnekte açıklanmıştır.



Şekil 69 : Çeşitli metal tuzlarının EDTA ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrilerinin çözeltinin pH ına bağlı olarak değişimi. Titre edilen çözeltinin pH ının artmasıyla birlikte eşdeğer nokta bölgesindeki pM uçlarının da büyümekte ve bunun sonucu olarak eğrilerin eşdeğer nokta bölgesindeki keskinlik ve diklikleri artmaktadır (Blaedel ve Meloche, s. 582).

ÖRNEK: 50,00 ml 0,1000 M MCl_2 çözeltisi pH = 5,00 olarak tamponlanıp (Şekil-67) deki koşullarda 0,1000 M Na_2H_2Y çözeltisi ile titre ediliyor. Aşağıdaki hacımlarda standart çözelti katılması durumunda pM değerlerini hesaplayınız: (a) 50,20 ml; (b) 50,00 ml (eşdeğer nokta); (c) 49,70 ml.

Çözüm: Kompleksleşmemiş EDTA nın kesri (17.62) bağıntısından pH = 5,00 için,

$$\alpha_{Y^{4-}} = 9{,}0.10^{-7} \qquad (a)$$

olarak bulunur. Buna göre,

$$[Y^{4-}] = 9{,}0.10^{-7}.C_Y \qquad (b)$$

dir. $\alpha_{Y^{4-}}$ değerinin küçüklüğü, kompleksleşmemiş EDTA nın çok büyük bir

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bölümünün başka protonlanmış biçimlerde bulunduğunu gösterir pH = 5 değeri pK_2 = 6 ya yakın olduğundan ortamda bulunan başlıca türler H_2Y^{2-} ve HY^{3-} dir ve (17.58) bağıntısından $[H_2Y^{2-}]/[HY^{3-}] = 10$ olduğu görülür.

(a) 50,20 ml standart Na_2H_2Y çözeltisi katıldığında,

$$[Na_2H_2Y] = 0,1000.50,20/(50 + 50,20) = 0,05010 \text{ M} \quad (c)$$

ve $[M^{2+}]_T = 0,1000.50,00/(50 + 50,20) = 0,04990 \text{ M}$ (d)

olur. Komplekleşmemiş M^{2+} konsantrasyonu $[M^{2+}] = X$ olarak alınırsa,

$$[MY^{2-}] = 0,04990 - X \quad (e)$$

olur ve komplekleşmemiş EDTA toplamı da,

$$C_Y = 0,05010 - (0,04990 - X) = 0,00020 + X \quad (f)$$

bulunur. Buna göre, (b) bağıntısından,

$$[Y^{4-}] = (0,00020 + X) . (9,0.10^{-7}) \quad (g)$$

olur. Bulunan bu değerler oluşum sabiti ifadesinde yerine konulursa,

$$K = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]\,[Y^{4-}]} = \frac{0,04990 - X}{(X)(0,00020+X)(9,0.10^{-7})} = 1,00.10^{18} \quad (h)$$

olur ve buradan,

$$X = [M^{2+}] = 2,8.10^{-6} \text{ M} \quad (j)$$

ve $pM = 5,56$ (k)

bulunur.

(b) Eşdeğer noktada her iki çözeltiden 50,00 şer ml katıldığından ortamdaki EDTA türlerinin toplam konsantrasyonu M^{2+} türlerinin toplam konsantrasyonuna eşit olup her biri,

$$0,1000 . 50,00/(50,00 + 50,00) = 0,05000 \text{ M}$$

olur. Komplekleşmemiş M^{2+}konsantrasyonu $[M^{2+}] = Z$ olarak alınırsa,

$$[MY^{2-}] = 0,05000 - Z$$

$$C_Y = 0,05000 - (0,05000 - Z) = Z$$

ve $[Y^{4-}] = 9,0.10^{-7} . Z$

olur. Bu değerler oluşum sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K = \frac{(0,05000 - Z)}{(Z)(9,0.10^{-7})(Z)} = 1,00.10^{18}$$

$$Z = [M^{2+}] = 2,36.10^{-5} \text{ M}$$

ve $pM = 4,63$

bulunur.

(c) 49,70 ml standart Na_2H_2Y çözeltisi katıldığında ortamdaki EDTA türlerinin toplam konsantrasyonu,

$$[Na_2H_2Y] = (0,1000.49,70)/(50,00 + 49,70) = 0,04985 \text{ M}$$

ve M^{2+} türlerinin toplam konsantrasyonu da,

$$[M^{2+}]_T = (0,1000.50,00)/(50,00 + 49,70) = 0,05015 \text{ M}$$

olur. Buna göre,

$$[Y^{4-}] = 9,0.10^{-7} C_Y$$

$$[MY^{2-}] = 0,04985 - C_Y$$

ve $[M^{2+}] = 0,05015 - (0,04985 - C_Y) = 0,00030 + C_Y$ olur. Bu değerler oluşum sabiti ifadesinde yerine konularak,

$$K = \frac{(0,04985 - C_Y)}{(0,00030 + C_Y)\,(9,0.10^{-7} . C_Y)} = 1,00.10^{18}$$

ve $C_Y = 1,8.10^{-5}$ M

bulunur. Buna göre,

$$[M^{2+}] = 0,00030 + 1,8.10^{-5} = 0,00030 \text{ M}$$

ve $pM = 3,52$

bulunur. Sonuçlardan görüldüğü gibi, komplekleşme kantitatiftir ve komplekleşmemiş M^{2+} konsantrasyonu eşdeğer noktaya çok yakın olan noktalar dışında toplam M^{2+} konsantrasyonu ile katılan toplam EDTA konsantrasyonu arasındaki farktan kolayca hesaplanabilir.

Titrasyon hatası

Komplekleşme titrasyonlarında 1:1 oranında komplekslerin oluşması durumu için Ringbom titrasyon hatasını veren bir formül türetmiştir:*

$$\% \text{ TH} = \frac{[L]_{son} - [M]_{son}}{C_M} . 100 \quad (17.70)$$

Burada, C_M = çözeltideki toplam metal iyonu konsantrasyonudur. Eşdeğer nokta ile son nokta arasındaki mutlak hata, $\triangle pM = - \triangle pL$ olduğundan $\pm \triangle pM$ veya $\pm \triangle pL$ dir. Buna göre,

$$\triangle pM = pM_{son} - pM_{eşdeğer} \quad (17.71)$$

veya $[M]_{son} = [M]_{eşdeğer} . 10^{-\triangle pM}$ (17.72)

ve $[L]_{son} = [L]_{eşdeğer} . 10^{-\triangle pL}$ (17.73)

yazılabilir. $[M]_{eşdeğer} = [L]_{eşdeğer}$ olduğu göz önüne alınarak (17.71), (17.72) ve (17.73) değerleri (17.70) bağıntısında yerine konulursa,

* Ringbom, A., *Complexation in Analytical Chemistry*. Wiley, New York, 1963.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

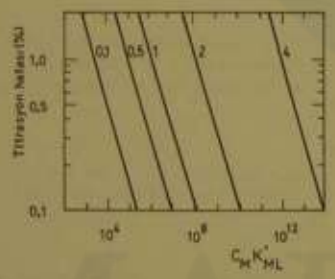
$$\% \text{ TH} = 100.[\text{M}]_{\text{eşdeğer}} \cdot \frac{10^{\triangle pM} - 10^{-\triangle pM}}{C_M} \qquad (17.74)$$

$$= 100 \cdot \frac{10^{\triangle pM} - 10^{-\triangle pM}}{\sqrt{C_M \cdot K'}} \qquad (17.75)$$

olur. $\triangle$ değerleri yeterince küçük ise ($\triangle pM \ll 0,4$) bundan yerine diferansiyelleri konulabilir.

$$\% \text{ TH} = 100 \cdot \frac{4,6 \ \triangle pM}{\sqrt{C_M \cdot K'}} \qquad (17.76)$$

Titrasyon hatası ile $C_M K'$ çarpımı arasındaki ilişki (Şekil-70) de gösterilmiştir. (Şekil-68) metallerin çoğu için koşullu oluşum sabitinin en az 10^{10} düzeyinde olduğu bir pH bölgesinin bulunabileceğini göstermektedir. (Şekil-70) böyle metallerin 0,01 M çözeltileri için titrasyon hatasının % 0,1 düzeyinde olduğunu göstermektedir. 0,01 M metal iyonu çözeltisinin titrasyonunda titrasyon çözeltisinin % 0,1 bağıl aşırısı için kompleksleşmemiş Y^{4-} konsantrasyonu 10^{-5} M dır. $K' = 10^8$ değeri için, $[MY]/C_M = 1000$ olduğundan metalin % 99,9 oranında kompleksleştiği görülür.



Şekil 70 : Titrasyon hatasının, $\triangle pM = 0,1 - 4$ değerleri için koşullu oluşum sabitine bağlı olarak değişimi (Laitinen ve Harris, s. 200).

17.8. EŞDEĞER NOKTANIN BELİRLENMESİ

Metallerin EDTA ile titrasyonunda eşdeğer nokta bölgesinde keskin bir pM yükselişi olur ve bu yükseliş çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. EDTA titrasyonlarında son noktasının belirlenmesi için çok sayıda yöntem olmakla birlikte, bunlardan en yaygın olarak kullanılan üç tanesi aşağıda açıklanmıştır.

Potansiyometrik titrasyon ($Hg - HgY^{2-}$ elektrodu)*

Kuramsal olarak, bir pM titrasyon eğrisi titre edilen metal iyonunun kapsayan herhangi bir elektrot yardımıyla potansiyometrik olarak izlenebilir. Uygulamada ise ancak birkaç metalin titrasyonu bu yolla doğrudan izlenebilir. Bakır, çinko, kadmiyum ve kurşunun amalgam elektrodları bu metal iyonlarının çözeltideki konsantrasyonlarının ölçülmesinde kullanılabilir, fakat bu elektrotların duyarlığı yavaştır. Bu yolla duyarlı olarak belirlenebilen birkaç metal iyonundan biri Hg^{2+} iyonudur ve bir cıva metal elektrodu yardımıyla belirlenebilir.

EDTA ile titre edilebilen metal iyonlarının büyük çoğunluğunun dolaylı olarak ölçülmesinde $Hg - Hg^{2+}$ elektrodu kullanılabilir. Gerilimi belirleyen madde olan Hg^{2+}, tayin edilen M^{n+} metal iyonu ile dengededir. Eşdeğer nokta bölgesinde pM değişimi pHg değişimine neden olur ve bunun sonucunda $Hg - Hg^{2+}$ elektrodunun E gerilimi de değişir.

Bir M^{n+} iyonu çözeltisine az miktarda ve belirli konsantrasyonda Na_2HgY katarak bu çözeltiyi (Şekil-71) deki düzenekte standart EDTA çözeltisi ile titre edelim. Nernst denklemine göre cıva elektrodunun elektrot gerilimi,

$$E = E^\circ_{Hg} + \frac{0,05916}{2} \log [Hg^{2+}] \qquad (17.77)$$

dir. Titrasyonun herhangi bir noktası için ortamda HgY^{2-} ve MY^{M-4} iyonlarının her ikisi de vardır. Bu iyonlar arasında,

$$HgY^{2-} + M^{n+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + MY^{n-4} \ ; K = \frac{[Hg^{2+}][MY^{n-4}]}{[HgY^{2-}]\ [M^{n+}]} \qquad (17.78)^{**}$$

dengesi vardır. (17.77) ve (17.78) denklemleri aralarında Hg^{2+} terimi yok edilerek birleştirilirse,

$$E = E^\circ + 0,02958 \log \frac{K[Hg^{2+}][M^{n+}]}{[MY^{n-4}]} \qquad (17.79)$$

veya,

$$E = E^\circ + 0,02958 \log \frac{K[HgY^{2-}]}{[MY^{n-4}]} - pM \qquad (17.80)$$

elde edilir. (17.80) denklemine göre, eğer titrasyon süresince $[HgY^{2-}]$ ve $[MY^{n-4}]$ sabit kalırsa, E gerilimi pM ile doğrusal olarak değişir ve E gerilimine katılan standart Na_2H_2Y hacmına karşı değişimi S-biçimli bir titrasyon eğrisi verir. Bununla

---

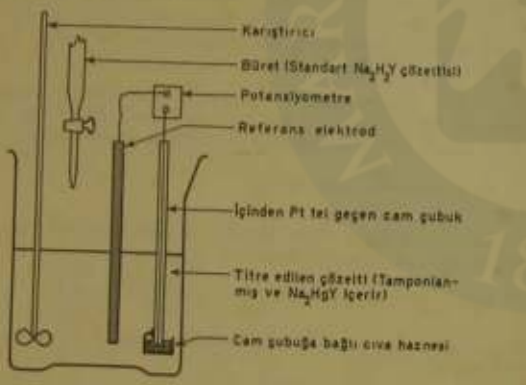
* Schmid, R.W., Chemist-Analyst, **51**, 56, 60 (1962).

** K denge sabiti HgY^{2-} ve MY^{n-4} komplekslerinin K_{HgY} ve K_{MY} kararlılık sabitleri ile ilişkilidir:

$$K = \frac{[Hg^{2+}][MY^{n-4}]}{[HgY^{2-}]\ [M^{n+}]} \cdot \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{K_{MY}}{K_{HgY}}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

birlikte, titrasyonun başlangıcında ortama sabit konsantrasyonda Na_2HgY katılmasına karşın, HgY^{2-} kompleksinin kararlılığı MY^{m-4} kompleksinin kararlılığından çok büyük değişse $[HgY^{2-}]$ titrasyon süresince sabit kalamaz ve HgY^{2-} kompleksindeki Hg^{2+} iyonu (17.7B) dengesi uyarınca çözeltideki M^{2+} iyonları ile yer değiştirir. Bunun sonucu olarak titrasyon sırasında $[HgY^{2-}]$ değişir ve E ile pM arasındaki doğrusal ilişki bozulur. Bununla birlikte, HgY^{2-} kompleksinin kararlılığı, başka metallerin MY^{m-4} komplekslerinin hemen tümünden daha büyüktür (Çizelge-44) ve Hg – HgY^{2-} elektrodu EDTA titrasyonlarının çok büyük bir çoğunluğuna uygulanabilir. Potansiyometrik olarak EDTA ile titre edilebilen metaller ve titrasyon koşulları (Çizelge-46) da verilmiştir.



Şekil 71 : EDTA titrasyonlarında potansiyometrik olarak son noktasının saptanmasında kullanılan Hg – HgY^{2-} elektrodu (Blaedel ve Meloche, s. 388)

Bütün titrasyon süresince $[MY^{m-4}]$ değişir, fakat eşdeğer noktaya yaklaşıldığında değişme hızı yavaşlar ve eşdeğer noktada maksimum konsantrasyona ulaşır. Böylece, eşdeğer nokta yakınında E gerilimindeki değişme bütünüyle pM deki değişimden kaynaklanır.

Titrasyon üzerine pH etkisi oldukça karmaşıktır. Ortamın pH'sı MY^{m-4} kompleksinin son noktasında önemsenecek oranda dissosiye olmasını önleyecek kadar yüksek olmalıdır. Karşıt durumda son noktası keskin olmaz. MHY^{m-3} ve $HgHY^-$ gibi asidik karışım kompleksler pH = 4'ün altında oluşmaya başlar. Buna karşılık, pH = 8'in üzerinde ise $MOHY^{m-5}$ ve $HgOHY^{3-}$ gibi bazik karışım kompleksler oluşmaya başlar. Her iki durumda da E ile pM arasındaki doğrusal ilişki bozulur ve

titrasyon eğrisinin eşdeğer nokta bölgesindeki dikliği azalır. Bu nedenle, pH = 2'nin altında ve pH = 10'un üzerinde yapılan titrasyonlarda duyarlık azalır.

ÇİZELGE - 46

Hg - HgY^{2-} elektrodu ile yapılan EDTA titrasyonları
(Blaedel ve Meloche, s. 384)

pH[1,2]	Tampon Sistemler[3]	Titre edilebilen metal iyonları
1,5 - 2,5	HNO_3 veya klorosulfonik asit	Hg^{2+}, Bi^{3+}, Th(IV)
4,0 - 4,5	Asetat veya hekzametilentetramin	VO^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, RE^{3+}, *Zr(IV), *Hf(IV), *Th(IV), *Al^{3+}, *Ga^{3+}, *In^{3+}, *Cr^{3+}, *Fe^{3+}, *Ni^{2+}
8,0 - 10,0	NH_3, trietanolamin, etanolamin	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, *Cu^{2+}, *Ni^{2+}, *Co^{2+}, *Zn^{2+}, *Cd^{2+}, *Pb^{2+}, *In^{3+}, *Hg^{2+}, *Tl^{3+}, *Bi^{3+}, *RE^{3+}

Çizelge ile ilgili notlar

(1) Metallerin çoğu hem düşük ve hem de yüksek pH da tayin edilebilirler. Bununla birlikte, özellikle yüksek pH larda metal hidroksitlerin çökmesini önlemek için bazı durumlarda ortama ikincil bir kompleks oluşturucu maddenin katılması gereklidir. Böylece, nötrüm ve kuvşan tartarat varlığında pH = 8-10 aralığında doğrudan titre edilebilir.

(2) Büyük metal yüksek pH larda titre edilebilir fakat düşük pH larda titre edilemez. Bu metaller düşük pH larda yapılan titrasyonlarda girişim yapmadıklarından ortamın pH'sı ayarlanarak karışımların titrasyonu yapılabilir. Örneğin, bizmut, kadmiyum ve kalsiyum içeren bir çözeltideki bizmut, pH = 2 de ötekî metallerin girişimi olmaksızın titre edilebilir. Bizmutun son noktasına ulaşıldıktan sonra pH = 4,5 yapılarak kalsiyumun girişimi olmaksızın kadmiyum ve sırdaşları pH = 6,5 yapılarak kalsiyum titre edilebilir.

(3) Titrasyon sırasında pH değişimini önlemek için ortama tampon katılması gereklidir. Bununla birlikte, son noktasındaki gerilim değişiminin azalmasına nedeniyle tamponun aşırısının katılmamasına özen gösterilmelidir.

* Bu metaller için EDTA ile reaksiyon hızı yavaş olduğundan bunlar dolaylı olarak veya geri titrasyonla tayin edilebilirler. RE = nadir toprak metalleri (lantanitler).

Potansiyometrik titrasyonlar tamponlanmış çözeltide yapılır. Ortamda Hg^{2+} iyonu ile kuvvetli kompleksler oluşturan Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, ve S^{2-} gibi iyonlar bulunmamalıdır. Ortama Na_2HgY katılması herhangi bir hataya neden olmaz. Çünkü, Hg^{2+} ve Y^{4-} eşdeğer noktada bulundukları biçimde ortama katılmaktadır. Bununla birlikte, indikatör ortama $Hg(NO_3)_2$ biçiminde katılırsa tanık deneme yapılması gereklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Metal indikatörleri*

Kompleksometrik titrasyonların son noktası, eşdeğer nokta bölgesindeki pM değişmesi ile renk değiştiren bir indikatör kullanılarak saptanabilir. Bu amaçla kullanılan indikatörlere *metal indikatörleri* adı verilir. Metal indikatörleri, asit-baz indikatörlerinin özelliklerini taşıyan organik boyarmaddelerdir. Bir protonun boyarmadde molekülüne katılması veya ayrılması durumunda renk değişimine uğrarlar. Asit-baz indikatörlerinden farklı olarak, metal indikatörlerinin molekülleri aktarılabilen ve renkten sorumlu konjuge bağ sistemi ile bağlantılı olan proton veya protonları kapsayan bir kelat yapıcı grup da içerirler. Başka bir deyimle, bunlar hem kelat yapıcılardır ve hem de asit-baz indikatörüdürler yani hem pM ve hem de pH indikatörüdürler. İndikatör molekülünün bir metal iyonu ile koordinasyonunda moleküldeki aktarılabilen proton, metal iyonu bulunmadığı durumdakine oranla daha düşük bir pH da yerdeğiştirir. Başka bir deyimle, bir metal iyonu ile koordinasyon, indikatörün normal geçiş pH sının altındaki bir pH da bazik biçimine geçmesine neden olur.** Metal indikatörleri metal iyonları ile genel olarak 1:1 oranında kompleksler oluştururlar. Bunların yanında 1:2 veya 2:1 oranındaki komplekslere de rastlanır.

Bir metal indikatörünün EDTA titrasyonlarındaki davranışı aşağıdaki biçimde açıklanabilir. Titrasyonun başlangıcında ortama indikatör katıldığında, metal iyonlarının bir bölümü metal-indikatör komplrksi oluşturarak bağlanır:

$$M + In \rightleftharpoons M(In) \; ; \; K_{In} = \frac{[M(In)]}{[M]\;[In]} \qquad (17.81)$$

Bu kompleksin oluşumu nedeniyle çözelti belirli bir renk alır. Çözelti EDTA çözeltisi ile titre edilirken önce serbest metal iyonları kompleks olarak bağlanır. Serbest metal iyonlarının tümü kompleksleştikten sonra metal-indikatör kompleksindeki metal iyonları EDTA tarafından çekilir. Bunun sonucunda indikatör serbest kalarak çözeltinin rengini değiştirir ve böylece titrasyonun son noktası saptanır:

$$M(In) + EDTA \rightleftharpoons M(EDTA) + In \qquad (17.82)$$

Bu reaksiyonun ulaşılabilmesi için, metal-indikatör kompleksinin kararlılığının metal-EDTA kompleksinin kararlılığından daha az olması gereklidir. Başka bir deyimle, metal-indikatör kompleksinin *oluşum* veya *kararlılık sabiti* olan K_{In} nin değeri metal-EDTA kompleksinin kararlılık sabitinden daha küçük olmalıdır. Metal-indikatör kompleksinin oluşumu pH'a bağlı olduğundan uygulamada metal-indikatör kompleksleri için pH ile birlikte değişen *koşullu kararlılık sabitleri*'nin kullanılması daha uygundur. Koşullu kararlılık sabiti H_2In^- biçimindeki bir indikatör (örneğin Erio T) için aşağıdaki biçimde tanımlanır:

* Barnard, A.J., Broad, W.C., ve Flaschka, H., *Chemist-Analyst*, **45**, 80 (1956); **46**, 18, 46, 76 (1957); Vogel, A.I., *A Text-Book of Quantitative Analysis*, 3rd ed. Longmans, London, 1968.

** Kotrlý, J., ve Pribil, R., *Collection of Czechoslovak Communications*, **22**, 1122 (1957).

$$K'_{In} = \frac{[MIn^{(m-3)}]}{[M^{m+}]\;[In]} \qquad (17.83)$$

Burada, $[MIn^{(m-3)}]$ = metal-indikatör kompleksinin konsantrasyonu; $[M^{m+}]$ = metal iyonu konsantrasyonu ve [In] = metal iyonu ile kompleksleşmemiş indikatör konsantrasyonudur. Göz önüne alınan örnek indikatör için,

$$[In] = [H_2In^-] + [HIn^{2-}] + [In^{3-}] \qquad (17.84)$$

dir. (17.83) denklemi logaritmik biçime getirilerek,

$$\log K'_{In} = pM + \log \frac{[MIn^-]}{[In]} \qquad (17.85)$$

olarak yazılabilir. Buna göre, $\log K'_{In}$ değeri indikatörün yarısının kompleksleştiği durumdaki pM değerine eşittir. Rengin döndüğü bölgenin pH indikatörlerinde olduğu gibi 1:10 ile 10:1 oranları arasında olduğu varsayılırsa, bir metal indikatörü için geçiş aralığı,

$$pM = \log K'_{In} \pm 1 \qquad (17.86)$$

olur.

Metal indikatörü olarak kullanılan çeşitli o,ö-dihidroksiazo boyarmaddelerinin fenol gruplarının pK değerleri ile kalsiyum ve magnezyum komplekslerinin kararlılık sabitleri (Çizelge-47) de verilmiştir. Bunlardan eriokrom siyah T (Erio-T) nin kalsiyum ve magnezyum ile oluşturduğu komplekslerin koşullu kararlılık sabitlerinin pH ile değişimi (Çizelge-48) de gösterilmiştir.

ÇİZELGE - 47

o,ö-dihidroksi boyarmaddeleri [G. Schwarzenbach ve W. Biedermann, *Helvetica Chimica Acta*, **31**, 678 (1948)]

İndikatör	pK_1	pK_2	Log K	
			Mg	Ca
Eriokrom mavisiyah B	8,2	12,5	5,4	5,7
Eriokrom mavisiyah R	7,0	13,5	7,56	5,25
Eriokrom siyah T	6,3	11,55	7,0	5,4
Eriokrom siyah A	8,2	13,0	7,2	5,25

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

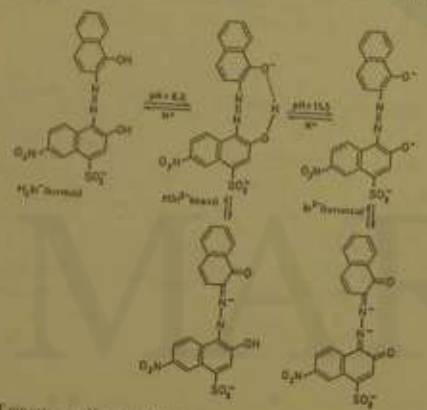
ÇİZELGE - 48

Erio-T nin kalsiyum ve magnezyum ile oluşturduğu metal-indikatör komplekslerinin koşullu kararlılık sabitlerinin pH ile değişimi

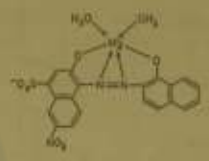
pH	Log K'_{In}	
	$CaIn^-$	$MgIn^-$
7,0	0,8	2,8
8,0	1,9	3,9
9,0	2,8	4,9
10,0	3,8	5,9
11,0	4,7	6,8
12,0	5,5	6,8

Titrasyon hatasının küçük olması için $K'_{In} > 10^5$ ve metal-EDTA kompleksinin koşullu kararlılık sabiti K'_{MY} nin metal-indikatör kompleksinin koşullu kararlılık sabitine oranı $K'_{MY}/K'_{In} > 10^4$ olmalı ve indikatör konsantrasyonunun metal konsantrasyonuna oranı 10^{-2} den daha küçük olmalıdır.

Metal indikatörleri arasında iyi incelenmiş olanlardan birine örnek olarak bir o,o-dihidroksiazo boyarmaddesi olan eriokrom siyah T (Eriochrome Black T, Erio T) nin davranışı ve özellikleri (Şekil-72) de gösterilmiştir. Erio T geniş bir pH aralığında metaller ile 1:1 oranında kelatlar oluşturur. Magnezyum ile oluşturduğu kompleksin yapısı,

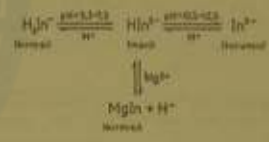


Şekil 72 : Erio T nin ortamın pH ına bağlı olarak gösterdiği yapılar. HIn^{2-} ve In^{3-} lerinin yalnız birer resonans biçimleri gösterilmiştir.



(17.87)

biçimindedir*. Oluşan kompleksin kırmızı rengi $10^{-6} - 10^{-7}$ M Mg^{2+} içeren çözeltilerde bile Erio T nin rengi yanında farkedilebilir. Renk değişimlerini kapsayan dengeler (Şekil-73) de verilmiştir.



Şekil 73 : Erio T nin renk değişimlerini kapsayan dengeler.

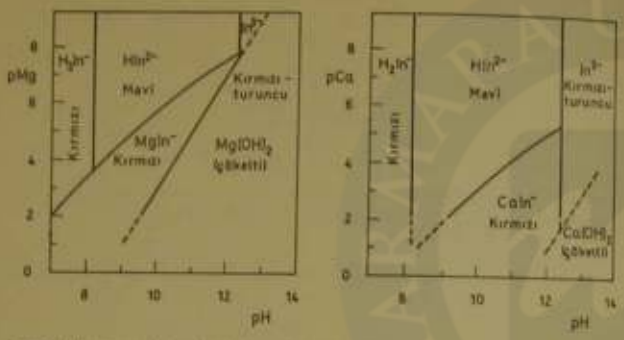
Metal indikatörünün uygun işlev görmesi için koşulların çok dikkatle denetlenmesi gereklidir. En önemlisi pH doğru olarak ayarlanmalıdır. Örneğin Erio T pH = 7–11 aralığında kullanılmalıdır. Bu aralıkta indikatörün kendisi mavidir ve kırmızı magnezyum kompleksinin oluşumu kolaylıkla farkedilebilir. pH = 7–11 aralığının dışında komplekleşmiş ve komplekleşmemiş indikatörün renkleri arasında belirgin bir fark yoktur. Renk farklılığı başka etkenlere de bağlıdır. Örneğin, ortamın asitliği pH = 10 dan çok düşük ise, protonlanmış tür olan HIn^{2-} çok kararlıdır ve çözeltide uygun bir Mg^{2+} aşırısı olunceya kadar magnezyum kompleksi oluşmaz. Çözeltinin çok bazik olması durumunda ise $Mg(OH)_2$ çökeltisi oluşur.

Bir indikatörün belirli bir metalin standart Na_2H_2Y ile titrasyonunda kullanılabilmesi için metal-indikatör kompleksinin kararlılık sabitinin metal-EDTA kompleksinin kararlılık sabitinden yaklaşık 10 kez küçük olması gereklidir. Eğer indikatörün oluşturduğu kompleks çok kararlı ise son noktası eşdeğer noktadan önce gelir. Karşıt durumda son noktası eşdeğer noktada sonra gecikerek ortaya çıkar. Örneğin Erio T, Mg^{2+} nin standart Na_2H_2Y ile titrasyonunda uygundur, fakat Ca^{2+} nin doğrudan titrasyonu için uygun değildir. Kalsiyum ise magnezyuma oranla Erio T ile daha az kararlı ve EDTA ile daha kararlı kompleksler oluşturur. Bununla birlikte, kalsiyum tayini Erio T indikatörlüğünde dolaylı yoldan yapılabilir.

---

* Schwarzenbach, G. ve Bildermann, W., *Helvetica Chimica Acta*, **31**, 678 (1948).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 74 : Kalmagit'in pH ile pMg (solda) ve pCa (sağda) değişimine bağlı olarak dar aralığını gösterim ve belirli türlerin sınırı oldukları bölgeleri belirten diyagramlar. Renk değişimleri belirli bir aralıkta ortaya çıkar (Laitinen ve Harris, s. 202).

Eriо T nin bağıl olarak yüksek pH da (pH= 7–11) işlev görmesi bunun asitli ortamlarda yapılan titrasyonlarda kullanılmasını engeller. Değişik pH aralıklarında kullanılabilen çok sayıda metal indikatörü bilindiğinden bunlar arasından kolaylıkla seçim yapılabilir. Bunlar arasında bir sülfonftalein boyarmaddesi olan ksilenol oranj kırmızıdan sarıya keskin bir renk geçişi gösterir ve kuvvetli asitli ortamda kullanılabilir. Örneğin, Zr(IV) başka metallerin girişimi olmaksızın 1 M HNO_3 içinde EDTA ile titre edilebilir. Pirokateşol viyole indikatörlüğünde otuzdan fazla metal pH = 0,5 – 9,5 aralığında EDTA ile titre edilebilir*.

Bir boyarmaddenin metal indikatörü olarak kullanılabilmesi için belirli özellikleri taşıması gereklidir. Bu özelliklerin başlıcaları şöyle sıralanabilir:

1. Renk reaksiyonu özgül (spesifik) veya en azından seçimli (selektif) olmalıdır.

2. Serbest indikatör ile metal-indikatör kompleksi arasındaki renk farkı kolaylıkla gözlenebilmelidir.

3. İndikatör metal iyonlarına yani pM'ye karşı çok duyarlı olmalı ve böylece renk değişimi olanak oranında eşdeğer nokta yakınında ortaya çıkmalıdır.

4. Renk reaksiyonu, metal iyonlarının yaklaşık tümü EDTA ile kompleksleştiği anda yani eşdeğer noktadan hemen önce ortaya çıkmalı ve şiddetli olmalıdır.

5. Metal-indikatör kompleksi yeterince kararlı olmalıdır. Karşıt durumda, kompleksin disosiyasyonu nedeniyle keskin bir renk dönümü elde edilemez. Buna

* Suk, V. ve Malat, M., *Chemie Analyse*, **45**, 20 (1956).

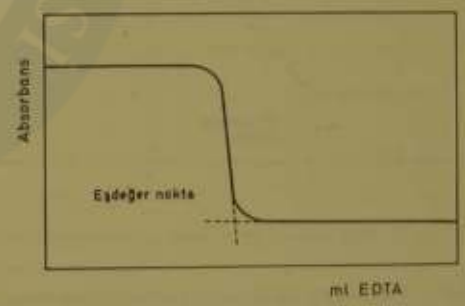
karşılık, metal-indikatör kompleksinin kararlılığı metal-EDTA kompleksinin kararlılığından daha az olmalıdır. Karşıt durumda, metal iyonları EDTA tarafından metal-indikatör kompleksinden sökülüp alınamaz. Ayrıca, metal-indikatör kompleksi ile metal-EDTA kompleksi arasındaki değişim hızlı ve keskin olmalıdır.

6. Yukardaki gereksinimler titrasyonun yapıldığı pH aralığı için karşılanabilmelidir.

İndikatörün renk değişimlerinin gözle açık olarak izlenememesi durumunda fotometrik ölçümlere başvurulabilir.

Fotometrik titrasyonlar*

EDTA ile renkli kompleks oluşturan bazı metaller (Cu, Ni, Fe) fotometrik olarak titre edilebilir. Absorbansın titrasyon çözeltisinin hacmına karşı değişimi S biçimli bir eğri verir. (Şekil-75). Bu yöntemde metal iyonu EDTA ile veya EDTA metal iyonu ile titre edilebilir.



Şekil 75 : Magnezyumun Eriо T indikatörlüğünde EDTA ile fotometrik olarak titrasyonu. Koşullar: 20,0 ml 0,05 M $MgCl_2$ çözeltisi NH_3 – NH_4Cl tamponunda (pH = 10) 0,05 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir. Son noktanın hacmi 150 ml. Ölçümler sırbest Eriо T nin Mg^{2+} – Eriо kompleksine oranla daha düşük absorpsiyon yaptığı 546 nm dalga boyunda yapılmıştır (Blaedel ve Malmstadt, s. 388).

Fotometrik titrasyon renksiz EDTA kompleksi oluşturan metal iyonlarının titrasyonuna da uygulanabilir.

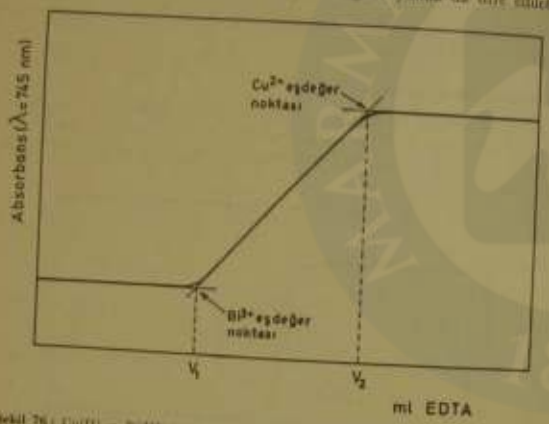
1. Pb^{2+} ve Bi^{3+} ultraviyole bölgede titre edilebilir. Burada kompleksleşmemiş EDTA ile kompleksin absorpsiyon yaptıkları dalga boyları farklıdır.

2. Bi^{3+} ile Cu^{2+} yanyana titre edilebilir. Bizmut kompleksi 265 nm dalga boyunda (ultraviyole bölge) ve bakır kompleksi 745 nm dalga boyunda (görünür

* Headridge, J.B., *Photometric Titrations*, Pergamon Press, New York, 1961.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bölge) absorpsiyon yapar. Bi^{3+} ve Cu^{2+} karışımı 745 nm dalga boyunda ölçüm yapılarak titre edilirse bizmutun kompleksleşmesi bitinceye kadar absorbans sabit kalır. Ardından bakırın kompleksleşmeye başlamasıyla birlikte absorbans yükselir ve sonuçta (Şekil-76) daki gibi bir eğri elde edilir. Bu eğriden her iki eşdeğer noktası saptanabilir. Tek başına Bi^{3+}, 265 nm dalga boyunda titre edilebileceği gibi ortama ölçülmemiş miktarda Cu^{2+} katılarak 745 nm dalga boyunda da titre edilebilir.



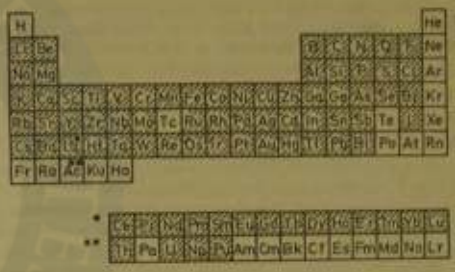
Şekil 76 : Cu(II) – Bi(III) karışımının EDTA çözeltisi ile fotometrik olarak titrasyonu.

3. Renksiz kompleks oluşturan metaller geri titrasyon yöntemiyle titre edilebilir. Ortama standart EDTA çözeltisinin aşırısı katılıp renkli kompleks oluşturan bir metalin standart çözeltisi ile geri titre edilir.

4. Fe^{3+} üzerine ölçülmemiş miktarda salisilik asit katılır ve oluşan kırmızı renkli Fe^{3+} – salisilik asit kompleksi standart EDTA çözeltisi ile fotometrik olarak titre edilir.

17.9. TİTRASYON YÖNTEMLERİ

Birçok elementin EDTA çözeltisi ile doğrudan titre edilebilmesine karşılık bazı elementler çeşitli nedenlerle dolaylı yoldan tayin edilebilirler. Doğrudan veya dolaylı yolla EDTA çözeltisi yardımıyla tayin edilebilen elementler (Şekil-77) de gösterilmiştir. EDTA ile yapılan tayinlerde uygulanan başlıca titrasyon yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 77 : EDTA yardımıyla doğrudan veya dolaylı yöntemler ile tayin edilebilen elementler (Minczewski, s. 228).

Doğrudan titrasyon

Doğrudan titrasyonda, tayin edilecek metal iyonunu içeren çözelti gerekli pH değerine tamponlanır (örneğin pH = 10 için amonyum klorür-amonyak tamponu ile) ve standart EDTA çözeltisi ile doğrudan titre edilir. Metallerin hidroksit veya bazik tuz biçiminde çökmelerini önlemek için ortama tartarat, sitrat veya trietanolamin gibi kompleks yapıcı bazı maddeler katılabilir. Titrasyonun son noktası genellikle bir metal indikatörü yardımıyla belirlenir. Bunun yanında son noktası amperometrik, kondüktimetrik, spektrofotometrik veya bazı durumlarda potansiyometrik yöntemlerle de belirlenebilir.

Geri titrasyon

Bazı metaller, titrasyon için gerekli pH aralığında çökmeleri, uygun bir metal indikatörünün bulunmaması veya kompleksleşme reaksiyonunun çok yavaş olması gibi çeşitli nedenlerle doğrudan titre edilemezler. Böyle durumlarda, ortama standart EDTA çözeltisinin aşırısı katılır ve pH ayarlanır. Tayin edilmek istenilen metal iyonu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

EDTA aşırısı ile komplekleşir ve pH yüksek olsa bile herhangi bir çökelti vermez. Daha sonra, standart EDTA çözeltisinin aşırısı bir standart metal çözeltisi ile ve bu metale göre seçilen bir metal indikatörü kullanılarak geri titre edilir. Standart metal çözeltisi olarak genellikle magnezyum klorür, magnezyum sülfat, çinko klorür veya çinko sülfat çözeltileri kullanılır. Bu yöntem ile $PbSO_4$ ve CaC_2O_4 gibi çökeltiler ve doğrudan titrasyon için EDTA ile çok yavaş reaksiyona giren Al^{3+} ve Ni^{2+} gibi metal iyonları tayin edilebilirler.

Yerdeğiştirme titrasyonları

Tayin edilen metal iyonunun bir metal indikatörü ile hiç veya doyurucu bir biçimde reaksiyon vermemesi veya tayin edilen maddenin EDTA ile reaksiyona girmemesi gibi durumlarda çeşitli dolaylı titrasyon yollarına başvurulur. EDTA ile doğrudan reaksiyon vermeyen maddeler kendilerine eşdeğer olan ve EDTA ile reaksiyona giren bir başka maddeye dönüştürülerek tayin edilebilirler. Örneğin, fosfat önce $MgNH_4PO_4$ biçiminde çöktürülüp ardından magnezyumun EDTA ile titrasyonu yoluyla tayin edilebilir.

Kalsiyum, Erio T indikatörü ile yeterli sağlamlıkta bir kompleks oluşturmadığından EDTA ile Erio T indikatörlüğünde doğrudan titre edilemez. Buna karşılık kalsiyum EDTA ile magnezyum kompleksinden daha kararlı bir kompleks oluşturur. Kalsiyum iyonu içeren örneğe 1:1 MgY^{2-} kompleksini içeren çözeltinin aşırısı katılır. Komplekstaki Mg^{2+}, EDTA ile daha kararlı bir kompleks oluşturan Ca^{2+} iyonu ile yerdeğiştirir. Daha sonra, Mg^{2+} iyonları standart EDTA çözeltisi ile titre edilir.

$$\underset{\text{Örnek}}{Ca^{2+}} + \underset{\text{Aşırı}}{MgY^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{EDTA ile titre edilir.}}{Mg^{2+}} + CaY^{2-} \qquad (17.88)$$

Bu yöntem, EDTA ile oluşturdukları kompleksler magnezyum kompleksinden daha kararlı olan bütün metallerin tayinine uygulanabilir.

$$M^{n+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + Mg^{2+} \qquad (17.89)$$

Alkalimetrik titrasyon

Metal iyonu içeren bir çözeltiye Na_2H_2Y çözeltisi katılırsa komplekleşme sırasında oluşan her bir kompleks başına iki tane proton serbest kalır.

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} + 2H^+ \qquad (17.90)$$

açığa çıkan hidrojen iyonları bir standart baz çözeltisi ile bir asit baz indikatörü kullanılarak veya potansiyometrik yöntemle titre edilir. Başka bir yol olarak, çözeltiye iyodat-iyodür karışımı katılır ve açığa çıkan iyot standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Metal iyonu çözeltisi tayin işleminden önce duyarlı bir biçimde nötralleştirilmelidir. Bu durumda metal tuzlarının genellikle hidrolizlenmesi nedeniyle alkalimetrik titrasyon yönteminin uygulama alanı çok sınırlıdır.

Dolaylı yöntemler

Potasyum tuzu kolaylıkla hazırlanabilen nikel tetrasiyanür kompleksi ($[Ni(CN)_4]^{2-}$) ile yerdeğiştirme reaksiyonu veren elementler açığa çıkan Ni^{2+} iyonunun EDTA ile titrasyonu yoluyla tayin edilebilirler. Bu yöntemin uygulama alanı sınırlı olmakla birlikte, gümüş, palladyum ve altın gibi EDTA ile doğrudan titre edilemeyen elementler bu yolla tayin edilebilirler.

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2Ag^+ \rightleftharpoons 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} \qquad (17.91)$$

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + Pd^{2+} \rightleftharpoons [Pd(CN)_4]^{2-} + Ni^{2+} \qquad (17.92)$$

Bu reaksiyonlar az çözünen gümüş tuzları ile de yürüdüğünden Cl^-, Br^-, I^- ve SCN^- iyonları dolaylı yoldan tayin edilebilir. Bunun için bu anyonlar önce gümüş tuzları biçiminde çöktürülür, çökelti $[Ni(CN)_4]^{2-}$ çözeltisinde çözülür ve gümüşe eşdeğer miktarda açığa çıkan Ni^{2+} iyonları murexid, bromopirogallol kırmızısı veya eriokrom kırmızı B gibi uygun bir indikatör kullanılarak standart EDTA çözeltisi ile hızla titre edilir.

Sülfat, baryum veya kurşun sülfat biçiminde çöktürülür, çökelti standart EDTA çözeltisinin aşırısında çözülür ve Erio T indikatörlüğünde standart magnezyum veya çinko çözeltisi ile geri titre edilir.

Fosfat, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ biçiminde çöktürülür, çökelti seyreltik klorür asidinde çözülür, standart EDTA çözeltisinin aşırısı katılır, ortam pH = 10 olarak tamponlanır ve Erio T indikatörlüğünde standart magnezyum çözeltisi ile geri titre edilir.

Karışımların titrasyonu

EDTA çok sayıda metal iyonu ile kompleks oluşturduğundan çeşitli yöntemler ile seçimliliği arttırılarak yanyana bulunan metal iyonlarının tayini sağlanabilir.

1. Ortamın asitliğinin denetlenmesi ve uygun metal indikatörlerinin seçilmesiyle çeşitli metaller aynı çözeltide yanyana tayin edilebilir. Örneğin, bizmut asitli çözeltide (pH = 2-3) ksilenol oranj indikatörlüğünde iki değerlikli metal iyonlarının varlığında ve bunların girişimi olmaksızın titre edilebilir.

2. Girişim yapan metal iyonları metal indikatörü ve EDTA ile reaksiyon vermeyen ve metal-EDTA komplekslerine oranla daha kararlı bir kompleks oluşturan bir başka kompleks yapıcı yardımı ile bağlanır. Bu işleme *maskeleme* ve bu amaçla kullanılan maddelere de *maskeleyici* adı verilir. Siyanür iyonu etkin bir maskeleyicidir ve kadmiyum, çinko, civa(II), bakır, kobalt, nikel, gümüş ve platin grubu metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur.

$$M^{n+} + 4\,CN^- \rightarrow [M(CN)_4]^{2-} \qquad (17.93)$$

Siyanür ile kararlı kompleks oluşturmayan kalsiyum, magnezyum, kurşun ve mangan gibi metallerin tayininde ortama sodyum veya potasyum siyanür katılarak girişim yapan yukarıdaki metaller maskelenir. EDTA titrasyonlarında kullanılan çeşitli maskeleyiciler (Çizelge-49) da toplu olarak gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 43
EDTA titrasyonlarında kullanılan çeşitli maskeleyiciler
(Letre, s. 122 - 125)

Maskeleyici	pH	İndikatör	Maskelenen iyonlar	Titre edilen iyonlar
Oksalik asit	2,5	Pirokatesol viyolü	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}	Bi^{3+}, $Th(IV)$
Askorbik asit + KCN	10	Eriyo T	Fe^{3+} ve KCN ile oranlı kompleks iyonları	Mg^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}
Dimerkaprolar	10	Eriyo T	Hg^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}	Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}
Fluorür iyonu	5	PAN*	Bi^{3+}, $Sb(V)$, $Ce(IV)$, $Ti(IV)$	Cu^{2+}, Zr^{2+}
	4	Pirokatesol viyolü	Al^{3+}, $Th(IV)$	Cu^{2+}, Ti^{4+} (az miktarda)
	10	Eriyo T	Al^{3+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, RE^{3+}**	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} (Ti ve geri dönmesi)
Formik asit veya formiatlar	5,5	Pirokatesol viyolü	Hg^{2+}	Bi^{3+}, $Th(IV)$
Hidrojen peroksit	10	Eriyo T	$Th(IV)$, UO_2^{2+}	Zn^{2+}, Mg^{2+}
Laktik asit	3,5	PAN	Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}	Zn^{2+}
Oksalat iyonu	7	Pirokatesol viyolü	Sn^{2+}, Bi^{3+}	Bi^{3+}
Sitrat iyonu	3,4	PAN	UO_2^{2+}, $Th(IV)$, $Zr(IV)$, Sn^{2+}	Zn^{2+}
Siyanür iyonu	10	Eriyo T	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ag^{+}, Tl^{3+}, ...	Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, RE^{3+}, Co^{2+}
Sülfosalisilik asit	4,5	Pirokatesol viyolü	UO_2^{2+}, Al^{3+}	RE^{3+}, Fe^{3+}, $Th(IV)$
Tartarik asit	3,4	PAN	UO_2^{2+}, Sb^{3+}	Bi^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, RE^{3+}
Tiosülfat	3,4	PAN	Cu^{2+}, Ag^{2+}	Zn^{2+}
Trietanolamin	7	PAN	Cu^{2+}, Ag^{2+}	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}
Trisülfat iyonu	9	PAN	Cu^{2+}	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}
Tiyosiyanat	10	Eriyo T	Al^{3+}, Zr^{2+}, hafif Ti^{4+}	Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}
	(1-12)	Murexid	Al^{3+}, Zr^{2+}, $Mo(III)$	Cr^{3+}, Ni^{2+}

* PAN = 1-(2-piridilazo)-2-naftol
** RE = nadir toprak metalleri (lantanitler, Y ve Sc)
*** Cd^{2+} ve Zn^{2+} nun maskelenmesi formaldehit veya diğer bakır ile yapılır.

3. Bazı durumlarda girişim yapan metal iyonunun değerliği değiştirilerek girişimi önlenir. Örneğin, bakır(II) yanında bulunan nikel veya kobaltın tayininde ortama hidroksilamin veya askorbik asit katılarak girişim yapan bakır(II) indirgenir. Daha sonra bu metaller bakır(I) yanında müreksid indikatörlüğünde titre edilebilir.

4. Çinko ve kadmiyumun siyanür kompleksleri asetik asitli çözeltide formaldehit yardımıyla bozulur (Maskelenmenin giderilmesi).

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4H^+ + 4HCHO \rightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN \qquad (17.94)$$

Örneğin, magnezyum, çinko ve bakır(II) içeren bir çözeltide bu metaller yanyana tayin edilebilir. Önce örnek çözeltisine standart EDTA çözeltisinin aşırısı katılır ve bunun fazlası Eriyo T indikatörlüğünde standart $MgSO_4$ çözeltisi ile titre edilerek metallerin toplamı tayin edilir. Alınan başka bir örnek üzerine aşırı KCN katılıp yukarıdaki gibi titre edilerek magnezyum tayin edilir. Daha sonra bu çözeltiye formaldehit-asetik asit çözeltisi (3:1) katılıp açığa çıkan çinko titre edilir. Bakır miktarı ise aradaki farktan bulunur.

5. Girişim yapan veya tayin edilmek istenilen metal çözeltiden çöktürülerek ayrılır. Daha sonra çökelti çözülüp içindeki metal EDTA ile titre edilebilir. Örneğin, kalsiyum iyonu oksalat, nikel iyonu dimetilglioksimat biçiminde çöktürülüp ayrılabilir.

6. Uygun çözücüler yardımıyla ekstraksiyon uygulanabilir. Örneğin, bakır ve kurşun yanında bulunan çinko ortama amonyum rodanür katılıp çinko rodanür biçiminde izobutil metil keton fazına çekilir, organik çözücü su ile seyreltilir ve EDTA ile titre edilir.

7. Ortofosfat gibi kompleksometrik titrasyonlarda girişim yapan anyonlar işlemden önce bir iyon değiştirici yardımıyla çözeltiden alınır.

17.10. ÇEŞİTLİ KELAT YAPICI TİTRASYON ARAÇLARI

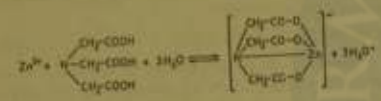
Kompleksometrik titrasyonlarda kullanılan çeşitli kelat yapıcılar (Çizelge-43) de verilmişti. Bunlar arasında çeşitli üstünlükleri nedeniyle en yaygın olarak kullanılan EDTA olmakla birlikte bazı özel durumlarda başkaları da kullanılır. Örneğin, magnezyum yanında kalsiyum tayini için EGTA çok kullanışlıdır. Poliamin türü kelat yapıcılar yardımıyla özellikle transisyon (geçiş) metalleri toprak alkali metalleri, nadir toprak metalleri, Al^{3+} ve Pb^{2+} gibi ağır metaller yanında titre edilebilir. Aşağıda EDTA dışındaki kelat yapıcılardan iki tanesi kısaca incelenmiştir.

Nitrilotriasetik asit

Nitrilotriasetik asit, *Komplekson I* veya *Titriplex I* olarak da adlandırılır ve kısa olarak *NITA* veya *NTA* biçiminde gösterilir. Mol ağırlığı 191,14 dür. Suda güç ve alkalilerde kolay çözünen beyaz bir tozdur. Asit sabitleri $pK_1 = 1,9$; $pK_2 = 2,49$ ve

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$pK_3 = 9,73$ dür.* Bir iç tuz biçiminde bulunur. Değişik protoliz basamaklarına ilişkin iyonların belirleyici olarak bulundukları pH aralıkları (Çizelge-50) de verilmiştir. Genellikle koordinasyon sayısı dört olan metaller ile tetrahedral yapıda kompleksler oluşturur. Metaller ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri (Çizelge-44) de verilmiştir. NTA nın çinko ile kompleksleşmesi,



(17.95)

biçimindedir ve oluşan kompleksin uzaysal yapısı (Şekil-78) de gösterilmiştir.



Şekil 78 : Nitrilotriasetik asit - çinko kompleksinin uzaysal yapısı

ÇİZELGE - 50

Nitrilotriasetik asit (XH_3) çözeltisinde değişik pH aralıklarında ortamda bulunan başlıca iyon türleri

pH aralığı	Başlıca iyon türü
$pH < 1,9$	XH_3
$1,9 < pH < 2,3$	XH_2^-
$2,3 < pH < 9,7$	XH^{2-}
$9,7 < pH$	X^{3-}

1,2-Diaminosikloheksan-N,N,N',N'-tetraasetik asit

Kompleksan IV veya *Titriplex IV* olarak da adlandırılır ve kısaca *DCYTA* veya *DCTA* biçiminde gösterilir. Suda güç ve alkallerde kolay çözünen beyaz bir tozdur.

* Schwarzenbach asit sabitlerini $pK_1 = 3,01$; $pK_2 = 3,07$ ve $pK_3 = 10,30$ olarak vermektedir. [Schwarzenbach, G., Kampitsch, E. ve Steiner, R., *Helvetica Chimica Acta*, **28**, 828 (1945)].

İç tuz yapısındadır ve *trans*- biçiminde bulunur. Metaller ile oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri (Çizelge-44) de verilmiştir. Metaller ile EDTA ya oranla oldukça yavaş olarak kompleks oluşturur. Bu nedenle titrasyonun son noktası gecikme eğilimindedir. Oluşturduğu komplekslerin kararlılık sabitleri genellikle karşılık olan EDTA komplekslerininkinden daha büyüktür.

17.11. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

Kompleks oluşumunun analitik uygulamaları

17.1. Bir $MgCl_2$ çözeltisinden alınan 5,76 g örnek 8-hidroksikinolin ile 0,916 g magnezyum oksinat çökeltisi veriyor. Örnekteki Mg ve $MgCl_2$ yüzdelerini bulunuz.

(Cevap: % 1,236 Mg ve % 4,84 $MgCl_2$)

17.2. Bir çözelti 0,0020 M $CdCl_2$ ile 0,0030 M antranilik asit (o-aminobenzoik asit) içeriyor. Bu çözeltiye bir baz katıldığında ilk kalıcı çökelti pH= 5,26 da ortaya çıkıyor. Kadmiyum antranilatın çözünürlük çarpımını bulunuz. (Antranilik asit için $pK_a = 5,17$).

17.3. pH= 4,00 olarak tamponlanmış 0,0010 M $CuCl_2$ çözeltisinin litresine 0,0050 mol antranilik asit (o-aminobenzoik asit) katıldığında çözeltide kalan Cu yüzdesini bulunuz. (Antranilik asit için $pK_a = 5,17$ ve bakır antranilat için $pK_a = 13,22$).

(Cevap: % 0,17)

17.4. (Problem - 17.3) deki çözeltinin aynı zamanda 0,0010 M $MnCl_2$ içermesi durumunda mangan antranilat ($K_s = 5,3.10^{-3}$) çöker mi? Mangan antranilatın çökmeye başlaması için pH hangi değere yükseltilmelidir?

17.5. 1,00 mmol $NiCl_2$ ve 4,00 mmol kinaldinik asit ($pK_a = 4,90$) üzerine su katılarak 50,00 ml çözelti elde ediliyor. Çöken nikel yüzdesini bulunuz. (Nikel kinaldinat için $pK_s = 10,10$)

(Cevap: % 3,0)



Kinaldinik asit

17.6. Bir çözelti $CdCl_2$ ve $CuCl_2$ bileşiklerinin her birini 0,0010 M olarak içermektedir. Bu iki metalin kinaldinik asit ile ayrılmaları için gerekli koşulları bulunuz ve bu koşullarda çöken Cu(II) yüzdesini hesaplayınız. (Kinaldinik asit için $pK_a = 4,90$; bakır kinaldinat için $pK_s = 16,80$; kadmiyum kinaldinat için $pK_s = 12,30$).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.7. Sulu çözeltide Ag^+ iyonu Fe^{2+} tarafından indirgenmez. Buna karşılık, EDTA içeren çözeltilerde Ag^+ iyonu Fe^{2+} tarafından indirgenir. Bu olayın nedenini açıklayınız.

17.8. $FeCl_3$ çözeltisine pH = 2 – 3 olan bir ortamda KI katılırsa elementel iyot açığa çıkar. Bu çözeltiye Na_2H_2Y katılırsa iyodun rengi kaybolur. Olayı açıklayınız.

17.9. Demir(II) nin Na_2H_2Y varlığında hava tarafından daha kolaylıkla yükseltgenmesinin nedenini açıklayınız.

17.10. $FeY^- + e \rightleftharpoons FeY^{2-}$ reaksiyonuna ilişkin E° değerini hesaplayınız. EDTA demir(III) ün yükseltgeme kuvvetini arttırır mı yoksa azaltır mı?

Monodentat ligandlar ile titrasyon

17.11. $HgCl_2$ çözeltisinin standart KSCN çözeltisi ile duyarlı bir biçimde titre edilememesinin nedenini açıklayınız. Bununla birlikte, tamponlanmamış çözeltide ve son noktasını belirlemek için bir pH – metre kullanılarak bir $HgCl_2$ çözeltisi standart KCN çözeltisi ile titre edilebilir. Bu yöntemdeki reaksiyonları açıklayınız.*

17.12. 0,1000 M KCl içeren bir çözelti standart 0,0500 M $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile $HgCl_2$ son noktasına kadar titre ediliyor.

a) Titrasyonun potansiyometrik olarak izlenebilmesi için uygun bir elektrot sistemi tasarlayınız.
b) Ölçümlerin yapılacağı düzeneğin şemasını çiziniz.
c) Eşdeğer noktada tek önemli dengenin, $HgCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$ olduğunu varsayarak eşdeğer noktadaki Hg^{2+} konsantrasyonunu ve tek elektrot gerilimini hesaplayınız.
d) Titrasyon eğrisini çizerek genel biçimini gösteriniz.
e) Eşdeğer noktadaki $HgCl_3^-$ ve $HgCl_4^{2-}$ konsantrasyonlarını hesaplayınız. Bu konsantrasyonların ihmal edilmesi sonucu (c) de ortaya çıkan hatayı kabaca belirleyiniz.
f) Bu titrasyonda eşdeğer noktada $Hg(OH)_2$ çökeltisi olmaksızın en yüksek hangi pH da çalışılabilir? ($HgOH^+$ oluşumu ihmal edilecektir).

(Cevap: (c) $1,7.10^{-7}$ M; 0,655 V; (f) pH = 4,78)

17.13. 0,0333 M KCl ve 0,0333 M $Hg(NO_3)_2$ içeren bir çözelti (Problem – 17.12) deki titrasyonun $HgCl^+$ oluşumuna ilişkin yarıyol noktasına karşılıktır. Bu çözeltideki Hg^{2+} içeren türlerin konsantrasyonlarını hesaplayınız. Titrasyon eğrisi bu noktada keskin bir dönüm gösterirmi?

* Muir, R.L., Pollock, J. Mc C. ve Magee, R.J., *Talanta*, **1**, 184(1958)

17.14. 0,1000 M KCl çözeltisinin standart 0,0500 M $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile titrasyonu için eşdeğer noktanın % 0,1 önesinden % 0,1 sonrasına geçişte pHg veya pCl değişimini hesaplayınız. Tek önemli dengenin, $HgCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$ olduğu varsayılacaktır. Bu yaklaşımı tartışınız.

(Cevap: 0,25 pHg birimi)

17.15. Halogenürlerin standart $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile titrasyonu ortama yüzde birkaç oranında $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,03 M $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinden birkaç damla katılarak potansiyometrik olarak izlenebilir. $Hg_2Fe(CN)_6$ nın çözünmeyen bir tuz olduğu bilindiğine göre, indikatör etkiyi açıklayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz.

17.16. Liebig yöntemi ile siyanür tayininde iyodür iyi bir indikatördür.

a) AgI çökeltisi NH_3 çözeltisinde çözünmemelidir. Bu durumu, toplam NH_3 konsantrasyonunun 0,50 M olduğunu varsayarak gösteriniz.
b) Aynı zamanda, AgI çökeltisi KCN çözeltisinde çözünmelidir. Bu durum, 0,2000 M KCN çözeltisinin standart 0,1000 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğer noktanın hafifçe geçilmesine karşılık olan 0,0500 M $KAg(CN)_2$ ile 0,000010 M KCN içeren bir çözeltide AgI çökeltisi olmaksızın bulunabilecek I^- konsantrasyonunu hesaplayarak gösteriniz.

17.17. Liebig yöntemine göre 0,0100 KCN çözeltisinin 0,0100 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titrasyonunda son noktası hatasını hesaplayınız. Eşdeğer ve son noktası dolayında $[NH_3] = 0,100$ M; $[I^-] = 0,0100$ M olduğu ve son noktasını görmek için litrede $1,0.10^{-6}$ mol AgI çökeltisinin oluşmasının yeterli olduğu varsayılacaktır.

(Cevap: % – 0,32, KCN aşırısı)

17.18. Liebig yöntemine göre Ni(II) nin dolaylı titrasyonu Ag^+ ve Ni^{2+} iyonlarının CN^- ile stokiyometrik olarak reaksiyona girerek $Ag(CN)_2^-$ ve $Ni(CN)_4^{2-}$ komplekslerini oluşturmalarına dayanır. $Ni(NO_3)_2$ içeren 10,00 ml örnek çözeltisine 25,00 ml standart KCN çözeltisi katılıp fazının aşırısı 5,51 ml 0,1013 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre ediliyor. 25,00 ml standart KCN çözeltisi 25,62 ml 0,1013 M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edildiğine göre $Ni(NO_3)_2$ çözeltisinin molar konsantrasyonunu bulunuz.

17.19. 100 ml 0,00100 M NaCl, 100 ml 0,300 M NH_3 ve 100 ml 0,100 M $AgNO_3$ çözeltisi birbirine karıştırılıyor. Bu çözeltide AgCl çökermi?

(Cevap: Çökmez)

17.20. 0,01 M; 0,1 M ve 1 M serbest amonyak içeren çözeltilerde komplekleşmeden kalan Zn^{2+} kesrini hesaplayınız. (Çinko tetraammin kompleksi için oluşum sabitleri $\log K_1 = 2,27$; $\log K_2 = 2,34$; $\log K_3 = 2,40$ ve $\log K_4 = 2,03$)

(Cevap: 0,035; $8,0.10^{-5}$; $8,6.10^{-10}$)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.21. pH = 1 de H_2S ve CdS ile doyurulmuş bir çözeltide Cd^{2+} konsantrasyonu 0,01 M dır. pH = 10 da H_2S ve CdS ile doyurulmuş 1 M siyanür çözeltisinde $Cd(CN)_4^{2-}$ konsantrasyonu 0,001 M dır. İkinci çözeltideki Cd^{2+} konsantrasyonunu ve $Cd(CN)_4^{2-}$ için β_4 sabitini bulunuz. (Ortamdaki dengelere ilişkin denge sabitlerinin sayısal değerleri gerekli değildir)

(Cevap: $[Cd^{2+}] = 1,0.10^{-21}$ M; $\beta_4 = 1,0.10^{16}$)

EDTA çözeltileri ve titrasyonları

17.22. EDTA molekülündeki iyonlaşabilen dört protonun da özdeş yerlerde olmasına karşılık ardışık iyonlaşma sabitlerinin küçülmesinin nedenini açıklayınız.

17.23. H_4Y için dört iyonlaşma sabiti bilindiğine göre ZnY^{2-} kompleksinin kararlılık sabitinin bulunması için bir yöntem tasarlayınız.

17.24. pH = 6,00 olarak tamponlanmış çözletide 50,00 ml 0,0600 M $ZnCl_2$ çözeltisi 0,0400 M Na_2H_2Y çözeltisi ile titre ediliyor. 74,95; 75,00 ve 76,00 ml Na_2H_2Y çözeltisi katıldığı durumlar için pZn değerlerini hesaplayınız.

17.25. (Şekil-67) deki koşullar altında ve pH = 11,00 de 30,00; 50,00 ve 50,02 ml Na_2H_2Y çözeltisi katıldığı durumlar için pM değerlerini hesaplayınız.

(Cevap: 50,02 ml için pM = 10,56)

17.26. 20,00 ml 0,100 M Ba^{2+} çözeltisinin 0,100 M EDTA çözeltisi ile pH = 10,00 da titrasyonunda 0 ; 5,00 ; 10,00 ; 15,00 ; 20,00 ; 25,00 ; 30,00 ve 40,00 ml EDTA çözeltisi katıldığı noktalar için pBa değericini hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz.

17.27. 50,00 ml 0,0100 M Mn^{2+} çözeltisinin 0,100 M EDTA çözeltisi ile pH = 8,00 de titrasyonunda 0 ; 2,00 ; 4,00 ; 5,00 ; 6,00 ; 8,00 ve 10,00 ml EDTA çözeltisi katıldığı noktalar için pMn değerlerini hesaplayınız ve titrasyon eğrisini çiziniz.

17.28. pH = 12 olarak tamponlanmış ve $[Na^+] = 0,1$ M olan bir EDTA çözeltisinde $\alpha_{Y^{4-}}$ değerini hesaplayınız.

(Cevap: 0,17)

17.29. Baryum(II)– EDTA kompleksinin koşullu oluşum sabitini pH = 10,00 için hesaplayınız.

17.30. Mangan(II) – EDTA kompleksinin koşullu oluşum sabitini pH = 8,00 için hesaplayınız.

17.31. Toplam konsantrasyonu 0,1 M olacak biçimde NH_3 ($pK_b = 4,7$) ve amonyum iyonu tampon sistemi içeren ve pH değerleri 8,9,10 ve 11 olan bir dizi çözeltide kompleksleşmeden kalan çinko kesrini bulunuz. Toplam Zn^{2+} konsantrasyonunun 10^{-5} M olduğunu göz önüne alarak bu pH değerleri için çinkonun EDTA çözeltisi ile titrasyonuna ilişkin titrasyon eğrilerini hesaplayınız. (Katılan EDTA miktarının stokiyometrik miktarını % 0 ; 50 ; 91 ; 99 ; 99,9 ; 100 ; 100,1 ; 101 ve 110 olduğu durumlara karşılık gelen noktalar için pZn değerlerini hesaplayınız).

(Cevap: % 99,9 için pZn = 6,7; 9,3; 10,79 ve 11,06; % 100,0 için pZn = 8,93; 10,74; 11,92 ve 12,25; % 100,1 için pZn = 11,21; 12,22; 13,04 ve 13,83)

17.32. 60,00 ml 0,0100 M Na_2PbY çözeltisi ile 35,00 ml 0,0100 M $CuCl_2$ çözeltisi karıştırılıyor. Kompleksleşmemiş Cu^{2+} ve Pb^{2+} konsantrasyonlarını hesaplayınız.

(Cevap: $[Pb^{2+}] = 0,0032$ M; $[Cu^{2+}] = 0,0004$ M)

17.33. 0,100 M $CaCl_2$ ve 0,100 M $FeCl_2$ içeren bir çözelti pH= 8,00 olarak tamponlanmıştır. Bu çözeltiye eşit hacimde 0,100 M Na_2H_2Y çözeltisi katıldığında demir(II) nin % 0,1 den azının kompleksleşmeden kaldığını, kalsiyum(II) nin ise % 0,1 den azının kompleksleştiğini ve böylece Ca(II) varlığında Fe(II) nin titre edilebileceğini gösteriniz.

17.34. Son noktasının belirlenmesindeki hatanın $\triangle pM = 0,5$ olduğunu göz önüne alarak (Şekil-68 ve 70) deki bilgiler yardımıyla (a) 0,01 M alüminyum ve (b) 0,01 M kadmiyum çözeltilerinin % 0,1 duyarlıkla titre edilebilecekleri pH aralıklarını bulunuz.

(Cevap: (a) pH= 5 – 6 ; (b) pH= 4 – 13)

17.35. Bir Fe(III) örneğinin standart Na_2H_2Y çözeltisi ile titrasyonu indikatör olarak ortama eser miktarda Fe(II) katılıp potansiyometrik olarak izlenebilir. İndikatör etkiyi açıklayarak titrasyon eğrisini çiziniz ve bu titrasyonun neden dolayı havasız ortamda yapılması gerektiğini belirtiniz.

17.36. Metal indikatörlerinin bulunmasından önce EDTA titrasyonları alkalimetrik olarak yapılmaktaydı. Bunun için, asit veya baz aşırısı nötralleştirilen metal iyonu örneğine EDTA çözeltisinin ölçülmemiş aşırısı katılıp açığa çıkan protonlar bir asit-baz indikatörü kullanılarak pH = 5–6 dolayına kadar titre edilir. Bu yöntemin sınırlamalarını tartışınız.

Hg – HgY^{2-} elektrodu

17.37. Metalik cıva, Hg^{2+} iyonları içeren bir çözelti ile temasta ve standart redoks gerilimlerine göre, $Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ reaksiyonu ortaya çıkar. EDTA titrasyonlarının son noktasının saptanmasında Hg – HgY^{2-} elektrodu kullanıldığında bu reaksiyonun zararlı bir etkisi yoktur. Bunun nedenini açıklayınız.

17.38. 0,01 M Na_2HgY çözeltisinin hazırlanması için bir yöntem tasarlayınız.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.39. Hg – HgY^{2-} elektrodu, gerilimi Y^{4-} ile reaksiyona giren başka metal iyonlarının konsantrasyonundan etkilenmesi ve bu konsantrasyonların ölçümünde kullanılması nedeniyle "ikinci sınıf elektrot" olarak adlandırılır. Ag – AgCl elektrodunun da ikinci sınıf bir elektrot olduğunu gösteriniz.

17.40. Belirli bir metal iyonunun belirli koşullar altında Hg – HgY^{2-} elektrodu ile titrasyonuna ilişkin S - biçimli bir titrasyon eğrisi çiziniz. Aynı eğri üzerinde aşağıdaki durumların titrasyon üzerine olan etkisini gösteriniz: (a) Daha yüksek konsantrasyonda EDTA kullanılıyor; (b) 0,5 – 1 pH birimi daha yüksek pH da çalışılıyor ve önemli bir girişim reaksiyonu ortaya çıkmıyor; (c) $HgOHY^{3-}$ bileşiğinin oluşumunu sağlayacak bir pH da çalışılıyor; (d) Örneğe az miktarda KSCN katılıyor.

Fotometrik titrasyonlar

17.41. Demir(III)-salisilik asit kompleksi içeren 50,00 ml örnek standart 0,1000 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Titrasyon sırasında salisilik asit kompleksi bozulur ve daha kararlı olan demir(III)-EDTA kompleksi oluşur. Demir(III)- salisilik asit kompleksinin absorpsiyon yaptığı 525 nm dalga boyu kullanılarak titrasyon spektrofotometrik olarak izleniyor. EDTA kompleksi bu dalga boyunda absorpsiyon yapmaz. Titrasyon sırasında aşağıdaki sonuçlar elde edildiğine göre titrasyon eğrisini çiziniz ve örnekteki demir(III) konsantrasyonunu hesaplayınız.

Katılan EDTA hacmi (ml)	Absorbans (525 nm de)
0,000	0,995
0,100	0,883
0,300	0,665
0,500	0,442
0,700	0,220
0,900	0,048
1,100	0,000
1,300	0,000

17.42. 50,00 ml bakır(II) nitrat çözeltisi standart 0,100 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Oluşan bakır(II)– EDTA kompleksi 745 nm da absorpsiyon yapıyor. Spektrofotometrik titrasyon sonuçları aşağıda verildiğine göre, örnekteki bakır(II) konsantrasyonunu hesaplayınız.

Katılan EDTA hacmi (ml)	Absorbans (745 nm de)
0,000	0,000
0,200	0,089
0,400	0,180
0,600	0,271
0,800	0,350
1,000	0,373
1,200	0,373

Çeşitli problemler

17.43. Kelat yapıcıların çok özgül fakat çok önemli bir uygulama alanı *metal tamponları*'dır. Çoğu biyolojik öneme sahip çok sayıda kimyasal reaksiyon çok düşük konsantrasyonda metal iyonları tarafından katalizlenir. Bu tür reaksiyonlar ile çalışırken ortamın düşük konsantrasyonda metal iyonu ile tamponlanması veya başka bir deyişle ortamda sürekli olarak düşük konsantrasyonda metal iyonu bulunması istenir.

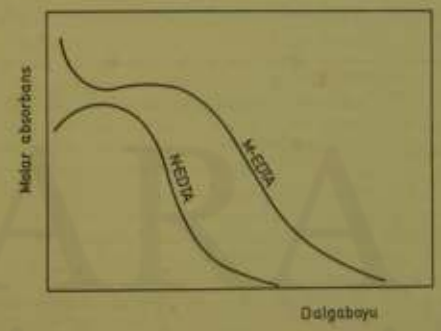
a) 0,10 M Na_2ZnY ve 0,10 M Na_2H_2Y içeren bir sistemin çinko iyonlarını tamponladığını ve Zn^{2+} konsantrasyonunun ortamın pH sına bağlı olduğunu kimyasal denklemler yardımıyla gösteriniz.*

b) Çözeltinin pH = 8,00 olarak tamponlanması durumunda Zn^{2+} konsantrasyonunu hesaplayınız.

c) Bu ortamda yürüyen bir reaksiyonun çözeltinin litresi başına 0,01 mol Zn(II) kullanması durumunda çözeltinin bileşimi 0,09 M Na_2ZnY ve 0,11 M Na_2H_2Y olur. Reaksiyon sırasında pH = 8,00 olarak kaldığını varsayarak Zn^{2+} konsantrasyonundaki değişimin yüzdesini hesaplayınız.

(Cevap: (b) $3,0.10^{-13}$ M ; (c) % 18 azalma)

17.44. İki metal iyonu (M ve N) EDTA ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır. M-EDTA kompleksinin kararlılığı N-EDTA kompleksinin kararlılığından daha büyüktür. Komplekslerin molar sönüm katsayıları aşağıdaki şekilde verildiğine göre, M ve N nin tek bir örnek içinde tayin edilebilmesine olanak sağlayan bir spektrofotometrik yöntem geliştiriniz.



* Martell, A.E. ve Calvin, M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1956.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.45. Bir çözelti, HX(K_a = 1,00.10^{-6}) ile renkli kompleksler oluşturan MCl_2 ve NCl_2 bileşiklerinin her ikisini de 1,00.10^{-3} M olarak içermektedir.

$$M^{2+} + 2X \rightleftharpoons MX_2 \; ; \; K_M = 2,00.10^{12}$$

$$N^{2+} + 2X \rightleftharpoons NX_2 \; ; \; K_N = 7,00.10^{6}$$

M(III) iyonunun spektrofotometrik tayininde bu iyonun % 99'dan fazlasının ve N(II) iyonunun da % 1 den azının kompleksleşmiş olduğu pH alanını bulunuz. İşlem sırasında toplam HX konsantrasyonu 0,0100 M dır.

17.46. Kompleks oluşturan bir (M) metal iyonunu göz önüne alalım.

$$\underset{\text{Reaktif}}{M} + \underset{\text{Reaktif}}{pX} \rightleftharpoons \underset{\text{Ürün}}{MX_p} \; ; \; K = \frac{[MX_p]}{[M]\,[X]^p}$$

Toplam metal (M) ve toplam ligand (X) konsantrasyonları farklı fakat bu ikisinin toplam konsantrasyonu (C M) aynı olan bir dizi çözelti hazırlanır. Buna göre, hazırlanan çözeltilerde toplam X konsantrasyonu x ise toplam M konsantrasyonu da C – x olur. Hazırlanan çözeltilerin absorbansları ölçülüp bunların x değerlerine karşı değişimini gösteren grafik çizilir. Bu grafik, x/(C–x) = p olan nokta için bir maksimum gösterir. Bu yöntem komplekslerin bileşiminin saptanmasında kullanılır ve *sürekli değişim yöntemi* veya *Job yöntemi* olarak adlandırılır*.

Toplam konsantrasyon 2,00.10^{-4} M olacak biçimde fakat farklı oranlarda metal iyonu ve ligand içeren bir dizi çözelti hazırlanıyor. Her bir karışımdaki ligand konsantrasyonu ve oluşan kompleksin belirli bir dalga boyundaki absorbansı aşağıda verilmiştir. Buna göre, komplekstaki ligand/metal oranını bulunuz.

Ligand konsantrasyonu (x 10^{-4} M)	Absorbans
0,20	0,111
0,40	0,222
0,60	0,338
0,80	0,451
1,00	0,563
1,20	0,679
1,40	0,784
1,60	0,678
1,80	0,352
2,00	0,000

17.47. Magnezyum(II) ile Eriö T arasında oluşan kompleksin bileşimini bulmak için bir işlem tasarlayınız.

* Mantell, A.E. ve Calvin, M., *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1956.

BÖLÜM – 18

KOMPLEKSOMETRİK TAYİNLER

18.1. STANDART ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

0,1 M EDTA çözeltisi

EDTA'nın disodyum tuzu dihidratı ($Na_2H_2Y.2H_2O$; $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2.2H_2O$; M = 372,242) analitik saflıkta kolaylıkla elde edilebilir ve iyi bir birincil standarttır*. Biraz nem içerir ve bu nem kolaylıkla kurutulabilir.

Yaklaşık bir saat süreyle 50°C de kurutulmuş tuzdan alınan 37,224 g tartım su ile bir ölçü balonunda litreye çözülür. Tuzun çözünmesi yavaş olduğundan uzunca bir süre karıştırmak gereklidir. Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu uzun süre değişmez. Ancak, çözelti uzun süre saklanacaksa (birkaç haftadan çok) veya çok duvarlı cahşılmak istenilyorsa bir polietilen şişede saklanmalıdır. EDTA camda bulunan metalleri kompleks oluşumu ile çözer ve bunun sonucunda konsantrasyonu değişime uğrar. Eğer tam yukarıda belirtilen miktarda tartım alınamamış ise, tartılan miktar yardımıyla çözeltinin molaritesi hesaplanır.

Genellikle, EDTA çözeltilerinin ayarlanmasına gerek yoktur. Eğer yüksek duyarlılık isteniliyorsa hazırlanan çözeltiler metalik demire veya demir amonyum şapına karşı demir tayinine benzer biçimde ayarlanabilir. Ayarlama için klorür asidinde çözülmüş saf çinko veya saf mangan da kullanılabilir.

* Gerekli durumlarda yeniden kristallendirilerek saflaştırılabilir. Bunun için 200 ml suda 20 g dolayında tuz çözülerek sıcak ortamda süzülür ve süzüntü oda sıcaklığında durmaya çözelti oda sıcaklığında durmaya bırakılır. Oluşan çökelti süzgeçleştirilmiş cam süzgeçten süzülür, azıcık su ve ardından eter ile yıkanır, önce bir gece oda sıcaklığında ve ardından 24 saat 80°C de kurutulur. Verim % 75 dolayındadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Daha seyreltik çözeltiler 0,1 M standart EDTA çözeltileri seyreltilerek hazırlanır. Özellikle seyreltik EDTA çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan suda iki ve üç değerlikli metal iyonları bulunmamalıdır. Bunun için, bünyesiyle Pyrex camından yapılmış bir düzenekte damıtılan su bir karışım değiştirici reçinelerden geçirilir. Musluk suyu genellikle iyon değiştiriciler sırasından tutulmayan safsızlıklar içerir ve bu nedenle önce damıtılması gerekir. Standart çözeltilerin hazırlanmasında olduğu gibi titrasyonlar sırasında da bu yolla hazırlanmış su kullanılmalıdır.

Çözeltilerin saklanmasında soda camından yapılmış kaplar kullanılamaz. EDTA çözeltileri bu tür cam kaplardan önemli oranda kalsiyum ve magnezyum çözer. Borosilikat (Pyrex) camından yapılmış kaplar daha dayanıklıdır. Bu kaplar EDTA çözeltisi konulmadan önce kuvvetli bazik % 2 lik EDTA çözeltisi ile birkaç saat kaynatılır ve ardından deiyonize su ile iyice yıkanır. Polietilen şişeler özellikle seyreltik çözeltilerin saklanması için çok uygundur.

Standart metal çözeltileri

0,1 M $ZnSO_4$ çözeltisi. Analitik saflıkta 28,754 g $ZnSO_4.7H_2O$ (287,54) bir ölçü balonunda damıtık su ile litreye çözülür. Hazırlanan $ZnSO_4$ çözeltisi çinko tayininde olduğu gibi standart EDTA çözeltisine karşı ayarlanır.

0,1 M $MgSO_4$ çözeltisi. Analitik saflıkta 24,648 g $MgSO_4.7H_2O$ (246,48) bir ölçü balonunda damıtık su ile litreye çözülür. Hazırlanan $MgSO_4$ çözeltisi magnezyum tayininde olduğu gibi standart EDTA çözeltisine karşı ayarlanır.

0,1 M $Bi(NO_3)_3$ çözeltisi. Analitik saflıkta 48,507 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (485,07) bir ölçü balonunda 20 ml derişik nitrat asidi içeren 100 ml suda çözülüp damıtık su ile litreye tamamlanır. Çözme sırasında hidrolizi önlemek için ısıtmaktan kaçınılmalıdır. Hazırlanan çözelti kalkenol oranj veya başka bir indikatör kullanılarak standart EDTA çözeltisine karşı ayarlanır.

0,1 M $Th(NO_3)_4$ çözeltisi. Analitik saflıkta $Th(NO_3)_4.xH_2O$ dan 23,204 g toryuma veya 40,006 g susuz tuza (400,058) karşılık olan miktarda tartılır ve damıtık su ile litreye çözülür. Hazırlanan çözelti kalkenol oranj veya başka bir indikatör kullanılarak standart EDTA çözeltisine karşı ayarlanır.

Tampon çözeltiler

Tampon çözelti pH = 10 *(Amonyak-amonyum klorür çözeltisi).* 54 g amonyum klorür 200 ml damıtık suda çözülür, bu çözeltiye 350 ml derişik amonyak çözeltisi (% 25; d = 0,910) katılır ve bir ölçü balonunda damıtık su ile litreye tamamlanır.* Eriochrom T indikatörlüğünde yapılan tüm titrasyonlarda bu tampon çözelti kullanılır. Titrasyon çözeltisine tampon çözelti katıldıktan sonra gerekli ise biraz amonyak çözeltisi katılıp pH yükseltilebilir.

* Başka bir yol olarak, 17,5 g amonyum klorür 142 ml derişik amonyak çözeltisinde (% 25) çözülür ve damıtık su ile 250 ml ye tamamlanır.

Tampon çözelti pH = 8,9 *(Amonyak-amonyum klorür çözeltisi).* Eşit hacimde 1 M amonyum klorür çözeltisi ile 1 M amonyak çözeltisi birbirine karıştırılır. Bu tampon çözelti bazik ortamda pirokateşol viyole ve pirogallol kırmızısı indikatörlüğünde yapılan titrasyonlarda kullanılır.

Tampon çözelti pH = 4,62 *(Standart asetat tamponu).* Eşit hacimde 2 M asetik asit ile 2 M sodyum asetat çözeltisi karıştırılır.* Bu tampon çözelti özellikle ditizon indikatörlüğünde yapılan titrasyonlarda kullanılır.

18.2. BAŞLICA METAL İNDİKATÖRLERİ

Metal indikatörü olarak kullanılan bazı maddelerin çözeltileri kararlı değildir ve sürekli olarak taze hazırlanmaları gerekir. Bu tür maddeler potasyum (veya sodyum) klorür veya sülfat ile uygun oranlarda karıştırılıp iyice öğütülerek katı indikatör karışımları hazırlanır. Titre edilen çözeltiye bu katı karışımdan katılır.

Titre edilen çözeltinin asitliği indikatör etki bakımından çok büyük önem taşıdığından tampon çözelti katıldıktan sonra ortamın asitliği bir pH - metre veya indikatör kağıdı ile denetlenmeli ve gereğinde gerekli pH ayarlaması yapılmalıdır.

Bromopirogallol kırmızısı. *(BPR; Bromopyrogallol Red).* Özellikle bizmutun asitli çözeltide tayininde kullanılır.

ÇİZELGE - 50

Metal iyonu	Titrasyon koşulları	Renk değişimi
Bi^{3+}	pH = 2 – 3; HNO_3	Kırmızı → Turuncu-sarı
Pb^{2+}	pH = 5 – 6	Mavi-menekşe → Kırmızı
Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}	pH = 9,2; NH_3/NH_4Cl tamponu	Mavi → Sarap kırmızısı
Mg^{2+}, Mn^{2+}	pH = 10; NH_3/NH_4Cl tamponu	Mavi → Menekşe-kırmızı

Pd^{2+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+} ve Ga^{3+} katyonları standart kurşun veya bizmut nitrat çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilir.

İndikatör çözeltisi. 0,5 g indikatör 100 ml % 50 lik etanolde çözülür.

3,3'-Dimetilnaftidin. [*DMN*; 4,4'-diamino-3,3'-(1,1'-dimetilbinafitil)]. Tayin işlemleri pH = 5 de ve biraz potasyum ferrosiyanür varlığında yapılır. *Renk değişimi* menekşeden renksizdir. Zn^{2+} doğrudan ve Al^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} ile Pd^{2+} da geri titrasyon yoluyla tayin edilir. Kadmiyum ile çinko, magnezyum ve toprak alkali metallerinin varlığında titre edilebilir.

* Başka bir yol olarak, 13,7 g sodyum asetat trihidrat ve 6,0 ml buzlu asetik asit çözülüp 100 ml ye tamamlanır (p = 4,5).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İndikatör çözeltisi. 1 g indikatör 100 g buzlu sirkede (% 99–100, d = 1,05) çözülür.

Ditizon. (Difeniltiyokarbazon). Özellikle çinko, kadmiyum ve kurşun tayininde kullanılır. Alüminyum ve kalay gibi ötekî metaller standart çinko sülfat çözeltisi ile geri titrasyon yoluyla tayin edilir.

ÇİZELGE - 31

Metal iyonu	Titrasyon koşulları	Renk değişimi
Cd^{2+}	pH = 4,5 ; % 30 etanol	Pembe → Sarı
Zn^{2+}	pH = 4-6 ; % 30 etanol	Pembe → pH'a bağlı olarak mavi, yeşil veya sarı
	veya dimetil keton	
Ni^{2+}	pH = 4,5 ; % 60 etanol	Pembe → Sarı
Pb^{2+}	pH = 4,7-5,4 ; % 30 etanol ve amonyum tamponu	Pembe → Sarı
Al^{3+}	pH = 4-5 ; % 30 etanol, $ZnSO_4$ ile geri titrasyon	

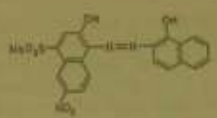
İndikatör çözeltisi. 0,025– 0,050 g ditizon 100 ml metanol veya mutlak etanolde çözülür.

Eriokrom mavi-siyah B. [*Eriochrome Blue-Black B*; 1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit sodyum tuzu]. Kalsiyum ile kadmiyum (pH = 11,5; NH_3) ve magnezyum ile çinko (pH = 10; NH_3/NH_4Cl tamponu) için *renk dönümü* kırmızıdan maviyedir. Şeker numunesinde kalsiyum tayini için kullanılır.*

İndikatör çözeltisi. 0,2-0,4 g indikatör 100 ml metanolde çözülür. Bu çözelti birkaç ay süreyle kararlıdır. Daha kararlı bir çözelti elde etmek için 0,5 g indikatör 1 ml 1 N sodyum karbonat, 30 ml izopropanol ve 60 ml su karışımında çözülür.

Eriokrom siyah T [*Eriochrome Black T; Solochrome Black T; Chrome Black Special ET 00; Acid Chrome Black Special; WDFA;* **Erio T**, 1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sülfonik asit sodyum tuzu]. Boyarmadde kuvvetli asitli çözeltilerde kırmızı-kahverengi bir ürün vererek polimerleşir ve bu nedenle çok ender durumlarda pH = 6,3 dan daha asitli çözeltilerde yapılan EDTA titrasyonlarında kullanılır. Genellikle titrasyonlar pH = 10–11 arasında ve amonyak-amonyum klorür ile tamponlanmış çözeltilerde yapılır. Erio T nin sülfon grubunun protonu çok düşük pH da gider ve indikatör olarak kullanıldığı pH = 7–12 aralığında H_2In^- olarak gösterilebilir. Fenol grupları için $pK_2 = 6,3$ ve $pK_3 = 11,5$ dur ve indikatör etki için bunların protonlarının ayrılması önemlidir. pH < 5,5 için renk kırmızı (H_2In^-) pH = 7 – 11 arasında renk mavi (HIn^{2-}) ve pH > 11,5 için renk sarımsı turuncudur (In^{3-}). pH = 7 – 11 arasında çözeltiye metal iyonları katıldığında renk maviden şarap kırmızısına döner.

* Schwarzer, T. ve Emmerich, A., *Zucker-Beihefte*, **1** (335, 61/1951).



$$M^{2+} + HIn^{2-} \text{ (mavi)} \rightarrow MIn^{-} \text{ (şarap kırmızısı)} + H^{+} \qquad (10.1)$$

Ortamın asitliğini sabit tutmak (pH = 10) için tampon çözelti kullanılır. En yaygın olarak kullanılan amonyak–amonyum klorür tamponudur. İndikatör katılmış çözeltinin EDTA ile titrasyonunda *renk dönümü* şarap kırmızısından maviyedir. İndikatörün maviden kırmızıya renk dönümü Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu, Al, Fe, Ti, Co, Ni ve Pt metalleri için gözlenir. Bu metallerin bazik alanda çözelti de tutulabilmesi için ortama amonyak veya tartarat gibi zayıf kompleks yapıcılar katılır. Cu, Co, Ni, Al, Fe(III), Ti(IV) ve bazı Pt metalleri Erio T ile kararlı indikatör komplekslerini oluşturduklarından bunların EDTA ile doğrudan titrasyonu olanaksızdır. İndikatör komplekslerinin bozunma hızı çok yavaş olan Cu, Co, Ni ve Al metalleri magnezyum veya çinko sülfat çözeltisi ile geri titrasyon yoluyla tayin edilebilir. Doğrudan titre edilebilen metaller durumunda çözelti de Cu, Ni, Co, Cr, Fe veya Al metalleri eser miktarda bile bulunmamalıdır. Eğer tayin edilen metal sıvanır veya trietanolamin ile reaksiyon vermiyorsa bu metaller maskelenebilir. EDTA titrasyonundan önce ortama 0,5–1 ml 0,001 M o-fenantrolin çözeltisi katılması durumunda bu metallerin Erio T ve kalkonol oranj indikatörleri üzerine olan tuzcu etkisi giderilebilir.

Erio T nin sulu çözeltisi kararlı değildir. Gerekli durumlarda etanoldeki % 0,2 lik çözeltisi kullanılır. 0,2 g indikatörün 15 ml trietanolamindeki çözeltisi viskozitesi azaltmak için 5 ml etanol katılarak hazırlanan indikatör çözeltisi daha kararlıdır ve birkaç ay dayanır. Metanoldeki % 0,4 lük çözeltisi en az bir ay dayanır. En iyisi 1 g indikatörün 99 g sodyum klorür ile karıştırılmasıyla hazırlanan katı indikatör karışımıdır ve çok dayanıklıdır.

ÇİZELGE - 32

Metal iyonu		Titrasyon koşulları
Al^{3+}	pH = 7 – 8	; Piridin varlığında $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Ba^{2+}	pH = 10	; Mg-EDTA kompleksi varlığında titrasyon
Bi^{3+}	pH = 8 – 10	; $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Ca^{2+}	pH = 10	; Mg-EDTA kompleksi katılarak titrasyon
Cd^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}	pH = 10	
Fe^{3+}, Ti(IV)		Piridin varlığında $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Cr^{3+}		Bazik ortamda $MnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Cu^{2+}	pH = 6,3 – 9,3	; $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Hg^{2+}	pH = 9 – 10	; Mg-EDTA kompleksi katılarak titrasyon
In^{3+}	pH = 8 – 10	; Sodyum potasyum tartarat varlığında titrasyon
Mn^{2+}	pH = 10	; Hidroksilamin katılarak titrasyon
Ni^{2+}, Pb^{2+}	pH = 10	; $MgSO_4$ veya $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
Th^{4+}	pH = 10	; Mg-EDTA katılarak titrasyon veya $MgSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon
V(IV)	pH = 10	; $MnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eriokrom kırmızı B. [*Eriochrome Red B, Omega Chrome Red B, Solochrome Red ERS*. 4-(2-hidroksi-4-sülfo-1-naftilazo)-3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-on sodyum tuzu]. Bir pirazolon azo- β-naftol boyarmaddesidir. Nikel iyonlarının sadece birkaç iyonun girişim yaptığı pH = 4 – 6 aralığında titre edilmesi için kullanılır. *Renk değişimi* genellikle kırmızının çeşitli tonlarından sarıyadır. Oda sıcaklığında renk dönüşümü yavaş olmakla birlikte 80 °C de aniden ortaya çıkar.

ÇİZELGE – 53

Metal iyonu	Titrasyon koşulları	Renk dönüşümü
Fe^{3+}	pH = 10 ; NH_3/NH_4Cl tamponu	Kırmızı → Sarı
Cu^{2+}	pH = 2 ; Klorasetik asit	Mor → Sarı
	pH = 4 ; Asetat tamponu	Mor → Yeşil
Mn^{2+}	pH = 8 – 10 ; NH_3/NH_4Cl tamponu, askorbik asit	Kırmızı → Sarı
Ni^{2+}	pH = 4 – 6 ; Asetat tamponu	Mor → Açık Sarı
Pb^{2+}	pH = 10 ; NH_3/NH_4Cl tamponu, tartarat	Turuncu-kırmızı → Sarı
Zn^{2+}	pH = 6,3 ; Urotropin tamponu	Kırmızı → Sarı

İndikatör çözeltisi. 0,2 g indikatör 100 ml etanolde çözülür. Çözelti sonsuz süre kararlıdır.

Fast sulfon siyah F. [*Fast Sulphon Black F*, 1-hidrokso-8-(2-hidroksinaftilazo)-2-(sülfonaftilazo)-3,6-disülfon asidi trisodyum tuzu]. Amonyaklı çözeltide yalnız bakır ve nikel ile kırmızı renkli kompleksler oluşturur. Renk oluşumu için ortamda amonyak veya piridinin bulunması gereklidir. Renk reaksiyonu bakır(II) iyonları için kesinlikle özgüldür. İndikatör etki nikel için zayıftır. Amonyaklı çözeltide bakırın titrasyonunda eşdeğer noktadaki *renk değişimi* bakır(II) iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak magenta veya açık maviden parlak yeşildir. Cd, Pb, Ni, Zn, Ca ve Ba gibi metallerin iyonları ortama standart bakır(II) çözeltisinin aşırısı katılıp EDTA ile geri titre edilerek tayin edilebilir.

İndikatör çözeltisi. 0,5 g indikatör 100 ml damıtık suda çözülür.

Kalkon. [*Calcon, Solochrome Dark Blue, Eriochrome Blue Black R, Erio R*. 2-hidroksi-1-(2'-hidroksinaftil-1'-azo)naftalin sülfonik asit-(4) sodyum tuzu]. İki tane fenol grubu (pK_2 = 7,4, pK_3 = 13,5) vardır. Özellikle magnezyumun yanında kalsiyum tayininde kullanılır. Dietilamin (5 ml/100 ml çözelti) ile pH = 12,5 dolayında tamponlanmış çözeltide magnezyum kantitatif olarak hidroksit biçiminde çöker ve magnezyumun girişimi olmaksızın kalsiyum titre edilir. *Renk değişimi* pembeden maviyedir. Cd^{2+} (pH= 11,5; NH_3), Mg^{2+}, Mn^{2+} ve Zn^{2+} (pH= 10; NH_3/NH_4Cl tamponu) titre edilebilir.

İndikatör çözeltisi. 0,4 g indikatör 100 ml metanolde çözülür. Çözelti haftalarca kararlıdır.

Kalmagit. [*Calmagite*; 1-(1-hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit]. Bu indikatör Erio T ile aynı renk değişimini gösterir, fakat renk değişimi biraz daha keskindir. Önemli bir üstünlüğü suda çözünürlüğü yüksek çözeltisinin sonsuz süre kararlı olmasıdır. Kalsiyum ve magnezyum tayininde deney koşulları değiştirilmeksizin Erio T yerine kullanılabilir. Bir asit-baz indikatörü olarak etkisi:



(10.2)

Sülfonik asit grubunun hidrojeninin kalmagitin bir metal indikatörü olarak davranışında herhangi bir işlevi yoktur. İki tane fenolik hidroksil grubu (pK_2 = 8,14 ve pK_3 = 12,35) vardır. Kalmagitin mavi rengi pH= 10 da magnezyum iyonları ile tersinir olarak kırmızıya döner:



(10.3)

Bu durum kalmagitin EDTA titrasyonlarındaki kullanılışının temelini oluşturur. Titrasyon için ortam NH_3/NH_4Cl tamponu ile (pH = 10) tamponlanır.

Kalmagit kalsiyum ve magnezyum ile 1:1 oranında kompleksler oluşturur, fakat magnezyum kompleksi daha kararlıdır. Erio T ye benzer biçimde ortamda bulunan bakır, demir ve alüminyum eserleri bitiş girişim yapar ve kalsiyum ile magnezyum tayininde bunlar benzer biçimde maskelenir. Örnek çözeltisindeki büyük asit miktarlarının nötralleştirilmesinde ortama giren fazla miktardaki sodyumun zararlı etkisi nedeniyle potasyum hidroksit kullanılmalıdır.

İndikatör çözeltisi. 0,03 g kalmagit 100 ml suda çözülür. Bu çözelti polietilen şişede ve güneş ışığından korunarak saklanmak koşuluyla en az bir yıl süreyle kararlıdır.

Kromazurol S. [*Eriochromazurol S, Alfloron*; 3''-sülfo-2'',6''-dikloro-3,3'-dimetil-4-hidroksitrifenilmetan-5,5'-dikarboksilli asit sodyum tuzu]. Özellikle, sodyum asetat ile tamponlanmış ortamda demir ve bakır tayini için kullanılır.

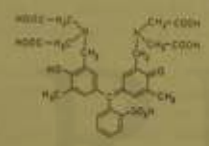
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - 54

Metal iyonu	Titrasyon koşulları	Renk değişimi
Al^{3+}	pH = 4 ; Asetat tamponu, 80 °C	Menekşe → Sarı-turuncu
Ca^{2+}	pH = 11 ; NH_3	Sıcak kırmızı → Tatlımsı sarı
Co^{2+}	pH = 6 – 6,5 ; Asetat tamponu	Mavi-menekşe → Yeşil
	pH = 8 – 10 ; NH_3	Menekşe → Sarı veya sarı-yeşil
Fe^{3+}	pH = 2 – 3 ; Klorosülfosalisilat tamponu, 60 °C	Yeşilimsi mavi → Sarı-turuncu
Mg^{2+}	pH = 11 ; NH_3	Kiraz kırmızı → Sarı
Ni^{2+}	pH = 11 ; NH_3	Mavi-menekşe → Sarı
SY^{3+}	pH = 8 ; Piridin + NH_3	Menekşe → Sarı
Th(IV)	pH = 1 – 3 ; HNO_3	Kırmızı-menekşe → Turuncu
VO^{2+}	pH = 4 ; Asetat tamponu	Mavi-menekşe →Kırmızı-turuncu

İndikatör çözeltisi. 0,1 – 0,4 g indikatör 100 ml damıtık suda çözülür.

Ksilenol oranj. [*Xylenol Orange*, 3,3'-*bis* [*NN*-di (karbokimetil-aminometil)-o-krezolsulfonftalein]. Ksilenol oranj, o-krezolsulfonftalein'in (Krezol kırmızısı; Cresol Red) formaldehit ve iminodiasetik asit ile kondrnzasyonu yoluyla elde edilir. İndikatör krezol kırmızısının asit-baz özelliklerini taşır ve asitli çözeltide (pH = 3 – 5) bir metal indikatörü olarak davranır.* Asitli çözeltide indikatör limon sarısı renginde dir ve bunun metal kompleksleri şiddetli kırmızıdır. Titrasyon sırasındaki *renk değişimi* kırmızıdan limon sarısınadır. İndikatör bazik alanda kırmızı-menekşe bir renk gösterir. Bi, Th, Zn, Cd, Pb, Cu ve benzeri metaller EDTA çözeltisi ile doğrudan ve kolaylıkla titre edilebilirler ve renk dönümü keskindir. Demir(III) ve alüminyum eserleri girişim yaparlar. Ortamın pH değerinin uygun bir biçimde ayarlanmasıyla çeşitli metal çiftleri aynı çözeltide yarıyana tayin edilebilirler. Örneğin, nitrat asitli ortamda bizmut (pH = 1 – 2) ile toryum (pH= 2,5 – 3,5) titre edildikten sonra ortam urotropin kanlıp hafif asitli (pH = 5) yapılarak bunların yanında kurşun, çinko, çinko veya lantan gibi metaller titre edilebilirler. Fazla miktarda klorür girişimi yaptığından titrasyondan önce gümüş nitrat yardımıyla çöktürülmesi uygundur.



* Kalkeol oranjın asit-baz özellikleri ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Ribán, B. ve Korbl, J., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **25**, 293 (1960).

ÇİZELGE - 55

Metal iyonu	Titrasyon koşulları
Bi^{3+}	pH = 1 – 2 ; HNO_3
Th(IV)	pH = 2,7 – 3,5 ; HNO_3
Zr(IV)	1 M HNO_3 ; 80 °C
Sc^{3+}	pH = 2 – 2,5
In^{3+}	pH = 1 – 3,5 ; Asetat tamponu, sıcak çözelti
Hg^{2+}, U^{2+}	pH = 4 – 5 ; Asetat tamponu
Cd^{2+}, Fe^{2+}	pH = 5 – 6 ; Üremşin tamponu
Cu^{2+}	pH = 5 – 6 ; Üremşin tamponu, 80 °C
SY^{3+}	pH = 5 – 6 ; Üremşin tamponu, sıcak çözelti
Pb^{2+}	pH = 5 ; Asetat tamponu
	pH = 6 ; Üremşin tamponu
Zn^{2+}	pH = 5 – 6 ; Asetat tamponu
	pH = 7 ; Üremşin tamponu
Fe^{2+}	pH = 1,5 ; Fe(II) varlığında CO_2 gazı ortamı, 80°C (Renk değişimi mavi-menekşeden sarıyadır.)

Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Sn(IV), U(IV) ve VO^{2+} katyonları standart EDTA çözeltisinin aşırısı kanlıp standart toryum(IV) çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilir.

İndikatör çözeltisi. 0,5 g ksilenol oranj 100 ml suda çözülür. Çözelti sonsuz süre kararlıdır.

Metil timol mavisi. [*Methyl Thymol Blue*; *MTB*, 3,3'-*bis* [*N,N'*-*bis*-(karbokimetilamino]-metil] -timolsülfonftalein sodyum tuzu]. Metil timol mavisi bir asit-baz indikatörüdür. Kuvvetli asitli çözeltide kırmızıdır. Renk, pH = 0,5 – 0,4 arasında sarıdan açık maviye, pH = 10,7 – 11,5 arasında açık maviden sarı-griye döner ve pH = 12,7 nin üzerinde koyu mavi olur. Çok sayıda metal katyonu ile renkli kompleksler oluşturur. İndikatör, pH = 0 – 6,5 arasındaki asit bölgede ve pH = 11,5 – 12,7 arasındaki bazik bölgede yapılan titrasyonlar için uygundur. Titrasyonun son noktasındaki renk dönümü birinci bölgede yapılan titrasyonlar için maviden sarıya ve ikinci bölgede yapılan titrasyonlar için de maviden griyedir. Ortamın asitliğinin denetlenmesiyle örneğin bizmut ve çinko gibi metaller aynı çözeltide yarıyana tayin edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

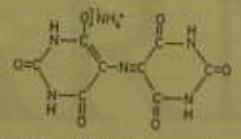
ÇİZELGE - 56

Metal iyonu	Titrasyon koşulları
Ba^{2+}, Sr^{2+}	pH = 10 – 11 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Ca^{2+}	pH = 12 ; NH_3 veya NaOH
Mg^{2+}	pH = 10 – 11,5 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Bi^{3+}	pH = 1 – 3 ; HNO_3
Cd^{2+}, Co^{2+}	pH = 5 – 6 ; Urotropin tamponu
	pH = 12 ; NH_3
Cu^{2+}	pH = 11,5 ; NH_3
Fe^{2+}	pH = 4,5 – 6,5 ; Urotropin tamponu
Hg^{2+}	pH = 6 ; Urotropin tamponu
In^{3+}	pH = 3 – 4 ; Asetat tamponu
Mn^{2+}	pH = 6 – 6,5 ; Urotropin tamponu
	pH = 11,5 ; NH_3
Pb^{2+}	pH = 6 ; Urotropin tamponu
	pH = 12 ; NH_3 ve tartarat
NT^{2+}	pH = 6 ; Urotropin tamponu
	pH = 2,2 ; HNO_3
Sn^{2+}	pH = 5,5 – 6; Prolin + Asetat + F^-
Zn^{2+}	pH = 6 – 6,5 ; Urotropin tamponu
	pH = 12 ; NH_3
Zr(IV)	pH = 1 – 2 ; Kloroasetik asit, 80 °C
Ga^{3+}, In^{3+}	pH = 4,5 – 6 ; Asetat tamponu

(Son noktasında indikatörün floresansı kaybolur)

İndikatör çözeltisi kararlı değildir. Bu nedenle 1 g indikatör 99 g potasyum nitrat ile karıştırılır.

Mürekkid. (*Murexide*; purpurik asit amonyum tuzu). EDTA titrasyonlarında kullanılan ilk metal indikatörüdür. Mürrkkid çözeltisi pH < 9 bölgesinde kırmızımsı menekşe (H_4In^-), pH = 9 – 11 aralığında mavi menekşe (H_3In^{2-}) ve pH > 11 bölgesinde mavi-menekşe veya mavi (H_2In^{3-}) renklidir. Bu renk değişmeleri büyük bir olasılıkla imido gruplarındaki protonların ayrılmasından kaynaklanır ve dört tane imido grubu olduğundan H_4In^- formülü ile gösterilebilir. Alkali hidroksit katıldığında bu dört protondan sadece iki tanesi alınabilir ve bu nedenle sadece iki tane pK değeri söz konusudur: $pK_a = 9,2$ ($H_4In^- \rightarrow H_3In^{2-}$) ve $pK_a = 10,5$ ($H_3In^{2-} \rightarrow H_2In^{3-}$). pH= 0 dolayında H_4In^- asyonu bir proton alarak sarı renkli ve kararsız purpurik aside dönüşür. Mürekkid çok sayıda metal iyonu ile kompleks oluşturmakla birlikte bunlar arasında yalnız Co, Ni, Cu, Ca ve nadir toprak metallerinin kompleksleri analitik amaçlarla kullanılabilecek kadar kararlıdır.



Bazik çözeltide bakır kompleksi turuncu, nikel ve kobalt kompleksleri sarı ve kalsiyum kompleksi de kırmızı renklidir. Komplekslerin renkleri ortamın pH'ına bağlı olarak biraz değişir. Titrasyonların son noktasında renk dönüşümü bu renklerden mavi-menekşeyedir.

İndikatör çözeltisi. Mürekkid çözeltisi kararsızdır ve her gün taze olarak hazırlanmalıdır. Bunun için 0,5 g mürekkid su ile iyice çalkalanır, çözünmeyen kısmın dibe oturması beklenir ve üstteki deyonize çözelti kullanılır.* Her gün üstteki renkteki çözelti aktarılır ve su konularak aynı işlem tekrarlanır. Bunun yerine 1 g mürekkid 199 g sodyum klorür ile karıştırılır ve titrasyonlarda bu katı karışım kullanılır. Katı karışım iyi kapanan bir şişede saklanmak koşuluyla uzunca süre kararlıdır. Daha iyi bir renk dönümü elde edebilmek için 0,2 g mürekkid 0,5 g naftol yeşili B (Naphthol Green B) ve 100 g sodyum klorür iyice karıştırılır. Bu perdelenmiş indikatör karışımından 100 ml titrasyon çözeltisi için 0,2 g yeterlidir. Kalsiyum için renk reytin yeşilimsi gri üzerinden geçerek anılan maviye döner.

PAN. [1-(2-piridilazo-2-naftol]. PAN ile asit çözeltide (pH= 5) toprak alkali metallerinin girişimi olmaksızın çeşitli tayinler yapılabilir. Son noktasındaki renk dönümü kırmızıdan sarıyadır.

ÇİZELGE - 57

Metal iyonu	Titrasyon koşulları
Bi^{3+}	pH = 1 – 2 ; HNO_3
Cd^{2+}	pH = 5 – 6 ; Asetat tamponu
Co^{2+}	pH = 5 – 5 ; Asetat tamponu, 70 – 80 °C
	pH = 9 – 10 ; NH_3/NH_4Cl tamponu, 50 °C
Ni^{2+}	pH = 4 ; % 25 metanol, 50 – 70 °C
Zn^{2+}	pH = 4 – 6 ; Asetat tamponu

Al^{3+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mo(V), Ni^{2+}, Pb^{2+}, NT^{3+}, UO_2^{2+} ve VO^{2+} katyonları bir bakır(II) tuzu çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilebilir.

İndikatör çözeltisi. Suda çok az, alkolde biraz daha çok çözünür. İndikatörün başlıca kötü yanı çözünürlüğünün az olmasıdır. Etanol veya metanoldeki doymuş çözeltisi kullanılır.

PAR. [4-(2-piridilazo)-resorsinol monosodyum tuzu]. PAN ile aynı uygulama alanına sahiptir fakat suda kolaylıkla çözünür. Metaller de PAN'a oranla daha koyu renkli kompleksler oluşturur. Titrasyonun son noktasındaki renk dönümü kırmızıdan sarıyadır.

* 20 °C de 100 ml suda 0,17 g mürekkid çözünür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE – 58

Metal iyonu	Titrasyon koşulları
Bi^{3+}	pH = 1 – 2 ; HNO_3
Hg^{2+}	pH = 1 – 6
Cd^{2+}	pH = 6 – 11,5; Urotropin veya NH_3/NH_4Cl tamponu
Cu^{2+}	pH = 3 ; Asetat tamponu
	pH = 8 ; Urotropin tamponu
	pH = 11,5 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Mn^{2+}	pH = 9 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Ni^{2+}	pH = 3 ; Asetat tamponu; 90 °C
Pb^{2+}	pH = 5 – 9,6; Urotropin veya NH_3/NH_4Cl tamponu
Sr^{2+} ve Y^{3+}	pH = 6 ; Asetat tamponu
Zn^{2+}	pH = 5 – 11,5; Urotropin veya NH_3/NH_4Cl tamponu

İndikatör çözeltisi. 0,1 g PAR 100 ml suda çözülür. Çözelti birkaç ay süreyle kararlıdır.

Patton-Reeder indikatörü. [*HHSNNA; Calcex; Kalkon karboksilli asit*; 2-hidroksi-1-(2-hidroksi-4-sülfo-1-natftilazo)-3-naftalin karboksilli asit]. Özellikle, magnezyum varlığında kalsiyumun doğrudan titrasyonu için kullanılır. Kalsiyum tayini için mürekkebi üstündür. Kalsiyum pH = 12 – 14 de titre edilir ve son noktasındaki renk dönümü şarap kırmızısından maviyedir.

İndikatör alkali çözeltide kararlı değildir. 1 g indikatör 99 g sodyum klorür veya sodyum sülfat ile karıştırılır. Her bir titrasyon için bu karışımdan 1 g alınması yeterlidir. İndikatör karışımına % 0,5 oranında metil oranj katılırsa renk dönümü kırmızıdan yeşile olur.

Pirokateşol viyole. [*Pyrocatechol Violet; Catechol Viyole; Pirokateşol sülfonftalein*]. Bir asit-baz indikatörüdür (H_4In). Rengi, pH < 1,5 için kırmızı, pH = 2 – 6 arasında sarı (H_3In^-), pH = 7 de menekşe (H_2In^{2-}) ve pH > 10 için mavidir (In^{4-}). Renk değişimi hidroksil protonlarının sırayla ayrılmasından kaynaklanır. Kuvvetli bazik çözeltideki mavi renk kararsızdır ve hava oksijeninin yükseltgemesi sonucunda oldukça hızlı bir biçimde kaybolur. Birçok metal ile genellikle mavi veya yeşil-mavi renkli kompleksler oluşturur. Bunların en kararlıları pH = 2 – 6 arasında ortaya çıkar ve indikatör çözeltisine bir metal iyonu katıldığında çözeltinin rengi keskin bir biçimde sarıdan maviye döner. Cu, Zn, Cd, Ni ve Co gibi metaller indikatör ile pH = 7 nin üzerinde kompleks oluştururlar ve bu durumda renk dönümü kırmızımenekşeden maviyedir. Bu renk dönümü kolaylıkla gözlenemez. Bununla birlikte, piridin tamponu varlığında bakır tayininde maviden yeşile veya sarımsı yeşile oldukça doyurucu bir renk dönümü elde edilebilir. Asit alanda yapılan tayinlerde titrasyonun son noktasındaki renk dönümü maviden sarıya ve bazik alanda yapılan titrasyonlarda ise maviden kırmızı menekşeyedir.

ÇİZELGE – 59

Metal iyonu	Titrasyon koşulları
Bi^{3+}	pH= 1 – 3 ; HNO_3
Cd^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}	pH = 10 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	pH = 9,3 ; NH_3/NH_4Cl tamponu
Cu^{2+}	pH = 5 – 6,5 ; Asetat tamponu
	pH = 6 – 7 ; Piridin tamponu
Fe^{3+}	pH = 3 – 6 ; Piridin - asetat tamponu
Mn^{2+}	pH = 9,3 ; NH_3/NH_4Cl tamponu + NH_4OH
Th(IV)	pH = 2,5 – 3,5 ; HNO_3, 80 °C
Pb^{2+}	pH = 5,5 ; Urotropin tamponu
Sn(IV)	pH = 5 ; $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titrasyon, 70 – 80 °C

Al^{3+}, Fe^{3+}, Pd^{2+} ve Th(IV)katyonları standart bizmut veya bakır(II) tuzu çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilebilir.

İndikatör çözeltisi. 0,1 g indikatör 100 ml damıtık suda çözülür. Çözelti birkaç hafta kararlıdır.

Pirogallol kırmızısı. [*Pyrogallol Red; Sülfongallein; pirogallol sulfonftalein*]. İndikatör özellikle bizmutun asitli ortamda (pH = 2 – 3, HNO_3) tayini için kullanılır. Kurşun, sodyum asetat ile tamponlanmış zayıf asitli (pH = 5 – 6) ve nikel ile kobalt, amonyak – amonyum klorür ile tamponlanmış bazik ortamda (pH = 9,3) titre edilebilir. Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+} ve Th(IV) gibi birçok metal iyonu standart kurşun veya bizmut tuzu çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilebilir. Titrasyonun son noktasında renk dönümü bizmut için kırmızıdan turuncu-sarıya, kobalt ile nikel için maviden şarap kırmızısına ve kurşun için menekşeden kırmızıyadır.

İndikatör çözeltisi. 0,05 g indikatör 100 ml % 50 lik etanolde çözülür.

Sülfosalisilik asit. Demirin özgül indikatörüdür. Demir(III), asetatla tamponlanmış (pH = 2 – 3) sıcak çözeltide titre edilir. Titrasyonun son noktasındaki renk dönümü kırmızıdan sarıyadır.



İndikatör çözeltisi. Sudaki % 5 lik çözelti kullanılır. Çözelti kararlıdır.

Timolftalekson. [*Thymolphthalexone; Timolftalein kompleksonu*; 3,3'-bis-[*N,N'*-di (karboksimetil aminometil] timolftalein). Kararlı bakır(II) kompleksini yalnız bazik ortamda reaksiyona girer. Özellikle kalsiyumun titrasyonu için uygundur. Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} ve Mn^{2+} amonyak veya sodyum hidroksit ile bazik yapılmış (pH = 10 – 11) ortamda titre edilebilir. Son noktasındaki renk dönümü maviden renksizdir. Mangan ve nikel standart $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titre edilerek de tayin edilebilir. Bu durumda renk dönümü çok açık mavidan koyu maviyedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İndikatör çözeltisi. 0,3 g indikatör 100 ml etanolde çözülür. Daha iyi bir yol olarak 1 g indikatör 99 g potasyum nitrat ile karıştırılarak katı indikatör karışımı hazırlanır.

Variamin mavisi B. (*Variamine Blue B*, 4-amino-4'-metoksidifenilamin sülfat). Özellikle demir tayininde kullanılan bir redoks indikatörüdür. Mikro düzeyde (8 mg dan az) demir içeren örnekler titre edilebilir. Demir(III) örneği çok az miktarda demir(II) varlığında pH = 1,7 – 3 de EDTA çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun son noktasına ulaşıldığında redoks gerilimindeki büyük bir sıçrama nedeniyle renk mavi menekşeden sarıya döner. Kadmiyum ve çinko pH = 5 de eser miktarda ferriyanür ve ferrosiyanür varlığında titre edilebilir. Burada renk dönümü menekşeden renksizedir. Alüminyum ve kurşun standart $ZnSO_4$ çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilebilir.

İndikatör çözeltisi. 0,2 g indikatör 100 ml suda hafifçe ısıtılarak çözülür.

18.3 METALLERİN TAYİNİ

Alüminyum tayini

Alüminyum geri titrasyon yoluyla ve indikatör olarak Eriо T (pH = 7 – 8), ditizon (pH = 4 – 6) veya kalkonol oranj (pH= 5 – 6) kullanılarak tayin edilebilir.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,002698 g Al

İşlemin yapılışı. a) Eriо T ile. Yaklaşık 0,1 M dolaylarında Al(III) içeren bir çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, üzerine standart 0,1 M EDTA çözeltisinin hafif aşırısı kadar ve amonyak çözeltisi kullanarak pH = 7 – 8 arasına ayarlanır. Komplekslaşmanın tamamlanması için çözelti birkaç dakika kaynatılır, sıcaklığına kadar soğutulur ve yeniden pH = 7 – 8 arasına ayarlanır. Daha sonra 50 mg Eriо T indikatör karışımı (veya birkaç damla indikatör çözeltisi) katılarak renk mavisinden şarap kırmızısına dönüşünceye kadar standart 0,1 M $ZnSO_4$ çözeltisi ile titre edilir.

Kullanılan EDTA çözeltisinin molaritesi M_1, hacmi V_1 ml ve geri titrasyonda harcanan $ZnSO_4$ çözeltisinin molaritesi M_2, hacmi da V_2 ml ise örnekteki alüminyum miktarı = $(V_1 \cdot M_1 - V_2 \cdot M_2)$ milimoldür. Bu miktar alüminyumun atom ağırlığı ile çarpılarak mg cinsinden alüminyum miktarı bulunur.

b) Kalkonol oranj ile. 25,0 ml örnek çözeltisi üzerine 50,0 ml standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile 2 ml 1 N klorür asitli karıştırılır dikkatle kaynatılır ve kaynar su ilmiğinin üzerinde 10 dakika tutulur. Çözelti soğuduktan sonra sodyum asetat ile pH = 5 – 6 olarak ayarlanır ve 3 damla indikatör çözeltisi katılıp renk sarıdan kırmızıya dönüşünceye kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

Bakır tayini

Bakır tayini çeşitli indikatörler yardımıyla yapılabilir. İndikator olarak mürekkid ve 4-(2-piridilazo)-rezorsinol monosodyum tuzu (PAR)kullanıldığında ortamda alkali metaller dışında başka metal iyonu bulunmamalıdır. Kromazurol S indikatörlüğünde yapılan titrasyonlar mürekkid ile yapılanlara oranla daha duyarlıdır. Özellikle asitli çözeltilerde yapılan titrasyonlar için PAR uygun bir indikatördür.

Mürekkid yardımıyla mikro düzeyde tayinler yapılabilir. Amonyaklı çözeltide fast sulfon siyah F bakır ile çok özgül bir renk reaksiyonu verir. Bu indikatör yalnız bakır ve nikel ile kırmızı renk oluşturur fakat nikel durumunda indikatör etki tayibir. Bakır tayininde alüminyum ile demir girişim yaparlar fakat bunlar işlemden önce amonyak çözeltisi ile çöktürülerek giderilebilirler.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,006354 g Cu

İşlemin yapılışı. a) Pirokateşol viyole ile. 25,0 ml asetil asitli örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılıp damlık su ile 100 ml ye seyreltilir ve rengi koyu mavi olunceya kadar pariding katılır. Ardından 5 – 6 damla indikator çözeltisi katılıp çözeltinin rengi sarımsı yeşil renge dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

b) Fast sülfon siyah F ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılıp damlık su ile 50 ml ye seyreltilir. 5 ml derişik amonyak çözeltisi ile 5 damla indikatör çözeltisi katılıp renk mavisinin koyu yeşile değişmeye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

c) Mürekkid ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır ve damlık su ile 50 ml ye seyreltilir. Seyreltik amonyak çözeltisi katılarak oluşan bulanıklık çözülür. Amonyağın aşırısının kaçırılmasından kaçınılmalıdır. Eğer bu işlem sırasında pH = 8 in üzerine çıkmış ise amonyum klorür katılarak düşürülür. Ardından 1 – 2 damla indikatör çözeltisi katılıp renk sarı-turuncudan parlak menekşe olunceya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

d) Asitli çözeltide PAR ile. Girişim yapan metallerin ayrılmasından sonra 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır. 0,5 ml klorür asitli ve 2 g amonyum asetat katılır. Ardından 0,3 ml indikatör çözeltisi kırmızılıp renk sarı-kırmızıdan yeşile dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun sonunda doğru EDTA çözeltisi yavaş yavaş katılmalıdır.

e) Kromazurol S ile*. 100 ml sirke asitli 10 mg dolayında bakır(II) içeren nötral örnek çözeltisine 5 ml 2 M sodyum asetat çözeltisi katılır (pH = 6 dolayında olmalıdır). Ardından 0,3 ml indikatör çözeltisi kırmızılıp renk mavisinin yeşile dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.**

Bizmut tayini

Bizmut tayini indikatör olarak kalkonol oranj, pirogallol kırmızısı veya pirokateşol viyole kullanılarak yapılabilir. Girişim yapan başlıca katyon toryumdur. Demir(III), askorbik asit yardımıyla indirgenebilir. Ortamda sitrik asit, oksalik asit ve tartarik asit gibi kelat yapıcılar ile fazla miktarda klorür, florür ve fosfat iyonları bulunmamalıdır.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,020898 g Bi

İşlemin yapılışı. a) Kalkonol oranj ile. *** Nitrat asitli ile asitlendirilmiş bizmut(III) çözeltisinden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılıp damlık su ile 150 ml ye seyreltilir. Bir indikatör kağıdı veya pH-metre ile denetlenerek çözeltiye dikkatli seyreltik

* Theis, M., *Zeitschrift für analytische Chemie*, **144**, 276 (1955).

** Bu yöntemle salma bakır(II) tayin edilebilir. Bakır(I) durumunda çözelti 0,5 ml nitrat asitli ile asitlendirilmiş renk ortaya çıkıncaya kadar amonyak çözeltisi ve ardından 5 ml 2 M sodyum asetat çözeltisi katılır. Yüksek konsantrasyonda amonyumun girişimi nedeniyle böyle durumlarda işlemden önce amonyak ve amonyum tuzları uçurulmalıdır. Yöntem nitrat ammonyum alınarak çalışmak koşuluyla bakır(I) ile bakır(II) nin yarıyarıya tayinine uygulanabilir.

*** Bu yöntem ile 0,01 M EDTA çözeltisi kullanılarak mikro düzeyde bizmut tayini yapılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

amonyak çözeltisi katılıp pH = 2 ~ 3 olarak ayarlanır. Ardından 3 ~ 4 damla indikatör çözeltisi (yaklaşık 100 ml örnek çözeltisi için 20 mg indikatör karışımı) katılıp standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. İndikatörün kırmızı rengi mavi-yeşil renge dönüşünce titrasyon sonlandırılır. Son noktasında çözeltinin kırmızı rengi parlak limon sarısına döner.

b) Pirogallol karışımı ile. 100 ml nitrik 10 mg demir(III) içerecek bir demir(III) nitrat asitli bir çözeltiden alınan 25,0 örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir. Bu indikatör kağıdı veya pH-metre ile damlatılarak çözeltinin asitliğinin amonyak çözeltisi katılıp pH = 2 ~ 3 olarak ayarlanır. El = 20 damla (0,3 ~ 1,0 ml) indikatör çözeltisi katılıp renk kırmızıdan sarı-turuncuya dönünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

c) Pirokateşol viyole ile*. 30 mg/100 ml dan fazla bulunan demir(III) içeriyen nitrat asitli çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve 50 ml ye seyreltilir. Seyreltik amonyak çözeltisi ile ve indikatör kağıdı veya pH-metre kullanılarak pH = 2,5 ~ 3,5 olarak ayarlanır. 3 ~ 5 damla (0,2 ~ 0,3 ml) pirokatesol viyole indikatör çözeltisi katılır. Çözelti mavi olmalıdır. Çözeltinin menekşe olması durumunda mavi renk ortaya çıkıncaya kadar pH ayarlanır. Daha sonra çözeltinin rengi saf mavi olunca kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktasından önce geçici bir menekşe renk oluşur.

Cıva tayini

Cıva, cıva(II) biçiminde bulunmalıdır. Cıva(I) bileşikleri işlemden önce nitrat asidi ile yükseltgenir ve asidin aşırısı sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilir. Halojenür ve siyanürler girişim yaparlar.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,020059 g Hg

İşlemin yapılışı. a) Eriо T ile. Yaklaşık 0,1 g Cıva(II) tuzu içeren 100 ml nitrat asitli örnek çözeltisine 25,0 ml standart 0,1 M EDTA çözeltisi katılır. Yaklaşık 3 dakika süren 2 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 3 ~ 4 damla Eriо T indikatör çözeltisi katılıp çözeltinin rengi pembe-kırmızı olunca kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

Girişim yapan elementlerin varlığında yukarıdaki gibi titre edilmiş çözeltiye 1-2 g potasyum siyanür (veya sodyum tiyosülfat) katılır. Bu durumda EDTA ile kompleksleşmiş olan cıva potasyum tetrasiyanomerkürat kompleksi oluşmaz ve serbest kalan EDTA da standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 M $ZnSO_4$ = 0,020059 g Hg

b) Kalkonol oranj ile. Nitrat veya asetat tuzu biçiminde 0,1 g dolayında cıva(II) içeren örnek çözeltisine pH = 6 oluncaya kadar hekzametilentetramin (urotropin) katılır. Ardından 100 mg kalkonol oranj indikatör karışımı katılıp çözeltinin rengi menekşeden sarıya dönünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

Çinko tayini

Magnezyum, kalsiyum ve ağır metaller titrasyonu bozar. Özellikle magnezyum ve kalsiyumun bulunduğu durumlarda indikatör olarak 2,3'-dimetilnaftidin kullanılır.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,06537 g Zn

İşlemin yapılışı. a) Eriо T ile. 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir. 2 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 30 mg dolayında Eriо T indikatör karışımı katılarak standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile renk pembe kırmızısından maviye dönünceye kadar titre edilir. İşlem bir kez daha tekrarlanır ve bulunan sonuçlar yardımıyla örnekteki çinko miktarı hesaplanır.

b) Kalkonol oranj ile. 25,0 örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır, damıtık su ile 75 ml ye seyreltilir ve 3 damla indikatör çözeltisi katılır. Sarı çözelti koyu kırmızı oluncaya kadar çözeltiye sıvı sülfosalisilik asit katılır. Ardından çözeltinin rengi kırmızıdan sarıya dönünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

c) 2,3'-dimetilnaftidin ile*. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır ve damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir. Çözeltiye 0,05 ml saf hemiformoz % 1 lik potasyum ferrosiyanür çözeltisi, 0,1-0 ml indikatör çözeltisi ve 2 ml 1 M sodyum asetat çözeltisi katılır. Çözelti pH = 5 ~ 6 dolayında olmalıdır. Gerektiğinde birkaç 1 M kimyon asidi katılabilir. Çözeltinin rengi menekşe olmalıdır. Ardından çözelti renksiz oluncaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun sonuna doğru titrasyon çözeltisi en az 15 saniye aralıklarla kuvvetli ve son noktasında pembe rengin bütünüyle kaybolmasından sonra çözelti en az bir dakika süreyle renksiz kalmalıdır.

Demir tayini

Demir, asitli ortamda (pH = 2,5) sülfosalisilik asit veya nitron indikatörlüğünde doğrudan titre edilerek tayin edilebilir. Kalkonol oranj indikatörlüğünde ve pH = 2 de standart tiryum nitrat çözeltisi ile yapılan geri titrasyonlarda daha keskin bir renk dönümü elde edilir. Demir, demir(III) biçiminde olmalıdır. Demir(II) tuzları işlemden önce nitrat asidi ile ısıtılarak yükseltgenir. Sulfosalisilik asit indikatörlüğünde yapılan tayinler oldukça seçimlidir. Toprak alkali metalleri, kobalt, bakır, mangan, nikel ve çinko indikatörün renk dönümü üzerine girişim yapmaz.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,005585 g Fe

İşlemin yapılışı. a) Sülfosalisilik asit ile. Demirin Fe(III) biçiminde bulunması gereklidir. Örnekte Fe(II) bulunması durumunda işlemden önce permanganat çözeltisi ile kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar önce edilerek yükseltgenir ve daha sonra permanganatın aşırısı tartarik asit yardımıyla giderilir. Yaklaşık 0,02 M dolayında Fe(III) içeren bir çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve 100 ml ye seyreltilir. Çözeltinin pH değeri 2,5 olacak biçimde sıvı amonyak ve ardından 1 ml sülfosalisilik asit indikatör çözeltisi katılarak kırmızı renk kayboluncaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Ortamda yeterli miktarda indikatör bulunmadığı zaman son noktasına erken ulaşılır ve bu da hatalı sonuçlara neden olur. Bunun önlenmesi için son noktasına yaklaşıldığında ortama birkaç damla daha indikatör çözeltisi katılır ve titrasyon sürdürülür.

b) Yavaş demir(II) ve demir(III) tayini. Herhangi bir yöntemden önceki demir(III) yukarıda anlatıldığı biçimde tayin edilir. Daha sonra ikinci bir örnek alınarak 1-2 ml nitrat asidi ile kaynatılıp demirin tümü demir(III) biçimine yükseltgenir ve yukarıda anlatıldığı yoldan tayin edilir. Bulunan iki demir miktarı arasındaki fark demir(II) miktarını verir.

Gümüş tayini

Gümüş iyonları tetrasiyanonikkelat iyonu ile,

$$2\,Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons 2\,[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} \qquad (18.4)$$

denklemi uyarınca reaksiyon vererek eşdeğer miktarda nikel(II) açığa çıkarırlar.

* Bu yöntem ile 0,01 M EDTA çözeltisi kullanılarak mikro düzeyde demir tayini yapılabilir.

* Brown, E.G. ve Hayes, T.J., Analytica Chimica Acta, **9**, 6 (1953).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Serbest kalan nikel(II) iyonları standart EDTA çözeltisi ile titre edilir. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ için toplam oluşum sabiti $K = 10^{22}$ ve $[Ag(CN)_2]^-$ için toplam oluşum sabiti $K = 10^{21}$ olduğundan denge bütünüyle sağ taraf lehinedir. (Denge sabiti, $K = 10^{[21]}$). Bu dolaylı yöntem ile gümüş, gümüşe benzer biçimde reaksiyon veren palladyum ile altın ve gümüş ile çökelti oluşturan klorür, bromür, iyodür, sudanür gibi anyonlar tayin edilebilir. Çözünmeyen gümüş tuzları potasyum tetrasiyanonikkelat içeren amonyak-amonyum klorür tampon çözeltisinde çözülür ve açığa çıkan nikel(II) iyonları standart EDTA çözeltisi ile titre edilir.*

1 ml 0,1 M EDTA = 0,010758 g Ag

Gümüş tayini. Duyarlı olarak saptanmış 50 mg dolaylarında gümüş klorürün saflaştırılması sırasında 10 ml derişik amonyak ile 10 ml 1 M amonyum klorür karışımı ve 0,2 g potasyum tetrasiyanonikkelat katılıp dikkatle ısıtılır. Çözünüşe 1 damla mürekkep indikatör çözeltisi katılır, 100 ml ye seyreltilir ve standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile renk yardan mordanın dönüşümüne kadar titre edilir. Son noktanın yaklaşılınca yavaşça çözeltisi çalkalanmalıdır.

Potasyum tetrasiyanonikkelat, $K_2[Ni(CN)_4]$. 25 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 50 ml damıtık suda çözülür, karıştırarak ve azar azar 25 g KCN katılır. Sarı bir çökelti oluşur ve beyaz K_2SO_4 çökeltisi ayrılır. Yavaş yavaş ve karıştırarak 100 ml % 95 lik etanol katılır, K_2SO_4 çökeltisi temizlenerek süzülür ve iki kez ikişer ml etanol ile yıkanır. Çözelti 70 °C de buharlaştırılır ve kristaller ayrılmaya başlayınca ısı tek karıştırılır. Buharlaştırma bir kristal yumuru oluşuncaya kadar sürdürülür, soğutulur, 50 ml etanol ile karıştırılır, emdirerek süzülür ve iki kez 5 ml etanol ile yıkanır. Elle geçen yarı kristaller bir süzgeç kağıdı üzerine yayılır ve toz haline kurumak 2-3 gün havada tutulur. Bu sırada KCN ağırsı K_2CO_3 verecek yükseltgenir. Daha sonra kapalı şişelerde saklanır.

Kadmiyum tayini

Kadmiyum tayininde girişim yapan katyonlardan toprak alkaliler, titan ve alüminyum florür yardımıyla çöktürülerek, demir, bizmut ve kurşun da hidroksitleri biçiminde çöktürülerek ayrılırlar. Ortamda çinko bulunmamalıdır.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,011242 g Cd

İşlemin yapılışı. a) Eriо T ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır, fazla asitli bir sodyum hidroksit çözeltisi ile yaklaşık olarak nötralleştirilir ve damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir. 2 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 3-4 damla indikatör çözeltisi (veya 50 mg Eriо T indikatör karışımı) katılıp renk kırmızıdan viole dönüşene kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.*

b) Ksilenol oranj ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır, damıtık su ile 75 ml ye seyreltilir ve 3 damla indikatör çözeltisi katılır. Ardından, 1 damla seyreltik sülfat asidi kondüktik çözelti eşit yapılır ve renk kırmızı kırmızı olduğuna kadar (pH= 6) üre sabunu (metenamin (heksametilentetramin)) katıştırılarak katılır. Daha sonra, renk kırmızıdan sarıya dönüşene kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.**

* Palladyum ve altın da benzer biçimde tayin edilebilir

$Pd^{2+} + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons [Pd(CN)_4]^{2-} + Ni^{2+}$

1 ml 0,1 M EDTA = 0,01065 g Pd = 0,01952 g Au

** Bu tayin yöntemi 0,01 M EDTA çözeltisi kullanılarak mikro düzeyde de yapılabilir.

Kalay tayini

Kalay, kalay(II) durumunda olmalıdır. Tayin işlemi sodyum asetat tamponu ile ksilenol oranj indikatörlüğünde doğrudan veya dönüşüm indikatörlüğünde geri titrasyon yoluyla yapılır. Dönüşüm ve kalıcınol oranj ile girişim yapan asetatlar işlemden önce elektroliz, ekstraksiyon veya başka yöntemlerle ayrılmalıdırlar.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,011869 g Sn

İşlemin yapılışı. a) Ksilenol oranj ile. 0,1 g dolaylarında kalay(II) içeren asitli örnek çözeltisi 250 ml ye seyreltilir ve sodyum asetat katılarak pH = 4 dolaylarına ayarlanır. Ardından 30-40 mg ksilenol oranj indikatör karışımı katılarak çözeltinin rengi kırmızıdan sarıya dönüşene kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

b) Dönüşüm ile. 50 mg dolaylarında kalay(II) içeren nötral veya zayıf asitli 25 ml örnek çözeltisi karışımına kadar seyreltilir. 10,0 ml standart 0,1 M EDTA çözeltisi katılır ve 3-6 dakika süreyle kaynar durumda tutulur. Soğutulduktan sonra 10 ml asetat tamponu çözeltisi (pH: 4,62) katılır ve gözlüklü 50 ml ye seyreltilir. Çözeltinin asitliği pH = 4,4 – 4,8 arasında olmalıdır. Çözeltiye 50 ml asetatsız ve dönüşüm indikatörlü % 0,05 lik çözeltisinden 0,2 ml katılıp çözeltinin rengi pembe-kırmızı olmuşuna kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

Kalsiyum tayini

Kalsiyum tayini kalsit, kalkor, kalkon karboksilli asit, mürekkid veya Eriо T indikatörlüğünde doğrudan titrasyon yoluyla yapılabilir. Bununla birlikte, mürekkidin son noktasındaki kırmızıdan menekşeye olan renk dönüşümü duyarlıdır ve özellikle demir ile bakır başta olmak üzere ağır metal eserlerine karşı duyarlıdır. Eriо T, magnezyum varlığında yapılan yer değiştirme titrasyonlarında kullanılır.

Kalsiyum iyonları EDTA ile titre edildiğinde oldukça kararlı bir komplekse oluşur:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2H^+ \qquad (18.5)$$

Titrasyon pH = 11 dolayında yapıldığından bu pH da Eriо T bir asit-baz indikatörü olarak davranır ve son noktasında kırmızıdan mavisye olan renk dönüşümü keskin değildir. Magnezyum iyonları varlığında kalsiyum kompleksine oranla birazı daha az kararlı olan bir kompleks oluşur:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ \qquad (18.6)$$

Buna karşılık, magnezyumun Eriо T ile oluşturduğu kompleks kalsiyumun Eriо T ile verdiği kompleksten daha kararlı fakat MgY^{2-} kompleksinden daha az kararlıdır. Böylece, magnezyum ve kalsiyum iyonlarını içeren bir çözeltinin Eriо T varlığında EDTA çözeltisiyle titrasyonunda önce serbest kalsiyum iyonları, sonra serbest magnezyum iyonları ve en son olarak da Eriо T kompleksindeki magnezyum kompleksleşir. pH = 7 – 11 arasında magnezyum-Eriо T kompleksi yarap kırmızısı ve serbest indikatör de mavi renkli olduğundan keskin bir son noktası elde edilir:

$$\underset{\text{(kırmızı)}}{MgIn^-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + \underset{\text{(mavi)}}{HIn^{2-}} + H^+ \qquad (18.7)$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ortamda magnezyum iyonu yoksa renk değişiminin görülebilmesi için ortama katılması gereklidir. Yaygın bir yol olarak, ayarlama işleminden önce EDTA çözeltisine biraz magnezyum katılır. EDTA çözeltisinin başka titrasyonlarda da kullanılabilmesi için tampon çözeltiye % 1-10 oranında MgY^{2-} veya Kalsiyum iyonu çözeltisine biraz 0,1 M MgY^{2-} katılır.

$$MgY^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaY^{2-} + Mg^{2+} \qquad (10.8)$$

Kobalt, nikel, bakır, çinko, cıva ve mangan gibi birçok metalin eserleri kalsiyum ve magnezyumun Erio T indikatörü kullanılarak yapılan tayininde girişime yapar. Bunların girişimleri ortama biraz hidroksilamin hidroklorür katılıp bunların bir bölümü düşük değerlikli olanlarına indirgenerek veya alkali siyanürler katılıp kararlı siyanür kompleksleri oluşturularak (maskelenme) önlenir. Demirin zararlı etkisi biraz sodyum sülfür katılarak giderilir.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,004008 g Ca

İşlemin yapılışı. a) Mürekkid ile. Yaklaşık 0,1 M dolaylarında $CaCl_2$ içeren çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır. Örnek damlık ve dir 100 ml ye seyreltilir ve % 10'luk sodyum hidroksit çözeltisi yardımıyla pH = 12 yapılır. Ardından murekkid indikatörü katılarak standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile çözeltinin rengi turuncudan menekşe'ye dönüşünceye kadar titre edilir. Kalsiyum hidroksidin çökerek zerrecikların indirmek amacıyla titrasyon olarak sırasında çalkak yapılmalıdır.

b) Erio T ile yerdeğiştirme titrasyonu. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır, 25 ml damlık su, 2 ml tampon çözeltisi (pH = 10), 1 ml 0,1 M Mg-EDTA çözeltisi ve 3-4 damla Erio T indikatörü katılır. Ardından standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile renk şarap kırmızısından mavisi dönüşünceye kadar titre edilir. Eşdeğer nokta yakınında titre edilmeyi yavaşlatılır.

0,1 M EDTA-magnezyum kompleksinin hazırlanması. Eşit hacimde 0,4 M EDTA çözeltisi ile 0,4 M $MgSO_4$ çözeltisi karıştırılır, fenolftalein indikatörlüğünde (pH = 8-9) sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilir. Çözeltiden alınan bir hacmine biraz tampon çözelti (pH = 10) ve 1-2 damla Erio T katılır. Gerektiğinde kırlı mavidan bir renk oluşur. Renk mavi ise bu damla 0,01 M EDTA çözeltisi, renk şarap kırmızısı ise bir damla 0,01 M $MgSO_4$ çözeltisi katılır. Eğer gerekli ise bunlar ana çözeltiye de eklenir ve çözelti 0,1 M olarak biçimde seyreltilir. Çözeltinin standardizasyonu gerek yoktur.

Kobalt tayini

1 ml 0,1 M EDTA = 0,005893 g Co

İşlemin yapılışı. a) Kalkonol oranj ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır ve damlık su ile 50 ml ye seyreltilir. Ardından 3 damla indikatör çözeltisi ve renk kırmızıdan mavi'ye dönünceye kadar çok seyreltik sülfat asidi çözeltisi katılır. Kırmızı renk tekrar oluşuncaya kadar (pH = 6) bir miktar amonyak (hekzametilentetramin) karıştırılarak katılır. Çözelti 40 °C ye ısıtılır ve sıcak kırmızıdan saf-turuncuya dönünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktaya yakınında titrasyon hızı yavaşlatılır. Son noktaya ulaşıldığında renk değişimi çok keskin olmadığından EDTA çözeltisi damla damla katılmalıdır.

b) Erio T ile geri titrasyon. 5-6 mg dolaylarında kobalt içeren 100 ml nötral örnek çözeltisine 5,0 ml standart 0,1 M EDTA çözeltisi katılır. Çözeltinin asitli olması durumunda EDTA çözeltisi katıldıktan sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilir. 2 ml tampon çözeltisi (pH = 10) ve 3-4 damla Erio T çözeltisi (veya 30 mg Erio T indikatör karışımı) katılıp renk saf-mavi kırmızıya dönünceye kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

Titrasyon 0,01 M çözeltiler kullanılarak çok duyarlıca biçimde yapılabilir. 3-6 mg/100 ml den daha fazla kobalt içeren çözeltilerde oluşan oldukça kararlı kobaltamin kompleksinin kırmızı rengi son noktasının saptanmasını güçleştirir. Bu sorunlu örnek çözeltileri uygun işlemlerden önce seyreltilmelidir.

Kurşun tayini

Kurşun tayini Erio T, metiltimol mavisi veya kalkonol oranj indikatörlüğünde yapılabilir. Ağır metal iyonları, demir, toprak alkaliler ve mangan girişim yaparlar. Bu durumda kurşun, sülfat biçiminde çöktürülüp girişim yapan metal iyonlarından ayrılır.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,020719 g Pb

İşlemin yapılışı. a) Erio T ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır. 1-2 g sodyum potasyum tartarat, 2 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 3-4 damla Erio T indikatör çözeltisi (veya 30 mg Erio T indikatör karışımı) katılır. pH = 10 – 10,5 dolaylarında olmalıdır. Eğer gerekli ise %5'lik amonyak katılarak pH ayarlanır. Daha sonra çözelti 40 °C ye ısıtılıp standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile indikatörün rengi kırmızıdan saf-mavi dönünceye kadar titre edilir.

b) Kurşun sülfat çökeltisinin tayini. Duyarlı olarak tartılmış 0,3 g dolayında kurşun sülfat çökeltisine 1 ml % 96 lık asetik asit ve 2 ml amonyak çözeltisi katılır ve kurşun çözünene kadar ısıtılır veya kadar hafifçe ısıtarak çalkalanır. Damlık su ile 200 ml ye seyreltilir, 1-2 g sodyum potasyum tartarat katılır ve sayın işlemi yukarıda anlatıldığı biçimde sürdürülür.

c) Kalkonol oranj ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml lik bir erlene aktarılır, 25 ml damlık su ve 3 damla indikatör çözeltisi katılır. Çözeltinin rengi kırmızı olana, renk saf-mavi oluncaya kadar çok seyreltik sulfat asidi çözeltisi katılır. Ardından çözeltinin rengi koyu kırmızı oluncaya kadar (pH = 6) saf edilmiş urotropin (hekzametilentetramin) katılır ve renk saf-mavi olmaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Gerektiğinde titrasyon sırasında beyaz bir çökelti oluşur ve bu çökelti son noktasında kaybolur. Bu nedenle, titrasyon sırasında çözelti iyice karıştırılır, son noktası yakınında titrasyon çözeltisi damla damla katılır ve titrasyonun sonunda 2-3 dakika beklendikten sonra hüsrt okunur.

Magnezyum tayini

1 ml 0,1 M EDTA = 0,002432 g Mg

İşlemin yapılışı. Yaklaşık 0,1 M dolaylarında $Mg(II)$ içeren çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır ve damlık su ile 100 ml ye seyreltilir. Daha sonra 2 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 30 mg Erio T indikatör karışımından (veya 3-4 damla çözeltisinden) kırmızıdan standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan mavi'ye dönünceye kadar titre edilir. Kompleks oluşumu hızlı olmadığından son noktaya yaklaşıldığında titrasyon yavaşça yapılmalıdır. Başka bir yol olarak çözeltinin 60°C dolaylarına ısıtılarak da yapılabilir.

Mangan tayini

Mangan tayininde iki değerlikli metaller ve fazla miktarda demir girişim yapığından titrasyondan önce ayrılmalıdırlar.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,005494 g Mn

İşlemin yapılışı. a) Erio T ile. Mangan(II) içeren çözeltiden alınan 25,0 ml örnek (= 20 mg Mn içermelidir) 250 ml lik bir erlene aktarılır. Manganın yükseltgenmesini önlemek için

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yaklaşık 0,5 g hidroksilamin hidroklorür katılır, suyla ve önceden kaynatılmış damıtık su ile 100 ml'ye seyreltilir. Çözelti azotlu bir seyreltik sodyum hidroksit çözeltisiyle nötralleştirilir, 2 ml nötralleşmiş ve 2 ml tampon çözeltisi (pH = 10) katılır. Ardından 3-4 damla Erio T indikatör çözeltisi (veya 50 mg Erio T indikatör karışımı) katılıp standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile indikatörün rengi kırmızıdan maviye dönüncaye kadar titre edilir.

b) Timolftalekson ile. 10,0 ml nikel(II) tuzu(I) 250 ml'lik bir erlene aktarılır, 3 ml % 10 luk hidroksilamin hidroklorür çözeltisi, 20 ml % 20 lik sodyum asetat çözeltisi, 30-35 ml derişik amonyak çözeltisi ve 3-6 damla indikatör çözeltisi katılıp renksizleşinceye kadar 0,1 M EDTA çözeltisi ile indikatörün rengi maviden renksize (veya çok açık grenilere) dönüncaye kadar titre edilir. Son noktasına yaklaşıldığında EDTA çözeltisi yavaş yavaş katılmalıdır.*

c) Geri titrasyon yöntemi. Fazla miktarda mangan içeren örneklerin çözümünde geri titrasyon yönteminden faydalanılır. Örnek çözeltisine standart 0,1 M EDTA çözeltisinin aşırısı katılır. Ardından borlaşı sodyumlu asit kristali, 1,5 ml asetonçuk çözeltisi, 2 ml tampon çözeltisi (pH = 10) ve 3-4 damla Erio T indikatör çözeltisi katılıp indikatörün rengi yeşilden kırmızıya dönüncaye kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

Nikel tayini

Nikel çeşitli indikatörler kullanılarak doğrudan veya geri titrasyon yöntemleri ile tayin edilebilir. Kadmiyum, kobalt ve çinko küçük miktarlarda bile olsalar girişim yaparlar. İşlemden önce cıva potasyum iyodür ile, toprak alkali metalleri ve nadir toprak metalleri de fluorür ile çöktürülmelidir.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,005871 g Ni

İşlemin yapılışı. a) Murekzid ile. Yaklaşık 0,1 M dolaylarda Ni(II) içeren bir çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 250 ml'lik bir erlene aktarılacak 100 ml ye seyreltilir. Çözeltiye 20 mg murekzid indikatör karışımı (veya 3-6 damla indikatör çözeltisi) ile 10 ml 1 M NH_4Cl-3 çözeltisi ve çözeltinin rengi sarı olana kadar (pH ~ 7) damla damla amonyak çözeltisi katılır. Daha sonra standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktasına yaklaşıldığında 10 ml derişik amonyak çözeltisi katılarak renk sarıdan mavimsi menekşeye dönüşünceye kadar titrasyon sürdürülür. Nikelin EDTA ile verdiği komplekse oldukça yavaş oluştuğundan son noktasına yaklaşıldığında EDTA çözeltisi damla damla katılmalıdır.**

b) Eriо T ile. 25,0 ml nötral örnek çözeltisine standart 0,1 M EDTA çözeltisinin hafif aşırısı (30-35 ml) katılır, çözelti 200 ml ye seyreltilir, 4 ml tampon çözeltisi (pH = 10) ile 3-4 damla Eriо T indikatör çözeltisi katılır ve EDTA aşırısı standart 0,1 M çinko veya magnezyum sülfat çözeltisi ile renk mavidən şarap kırmızısına dönüncaye kadar titre edilir.**

Bu yöntem nikelin girişim yapan elementlerden çöktürülerek ayrılması durumunda nikel dimetil glioksimat gibi çöktürülere de uygulanabilir. Yıkanan çökelti ısıtılmış asetonda olarak oranında az sıcak seyreltik klorür asidi ile çözülür ve sıcaklığı su ile yıkanır. Standart 0,1 M EDTA çözeltisinden aşırısı katılır, derişik amonyak çözeltisi ile metil kırmızısı indikatörlüğünde nötralleştirilir. Çözelti nikel konsantrasyonu yaklaşık 0,001 M olacak biçimde seyreltilir, çözeltinin her 100 ml si için 2 ml tampon çözeltisi (pH= 10) katılır ve EDTA aşırısı standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile Eriо T indikatörlüğünde titre edilir.

Çözeltinin nikel yanında kobalt içermesi durumunda ısıya yukarıdaki yöntemle göre iki mevalin toplamı tayin edilir. Ardından alıktan başka bir örnekteki kobalt + nikelin 8 nalfol ile çöktürülür ve klorofomla ile ekstrakte edilir. Ardından çözeltide kalan nikel yukarıdaki yöntemle göre tayin edilir.

c) Eriokrom kırmızı B ile. 10,0 ml örnek çözeltisi 100 ml ye seyreltilir, 10 ml asetat tampon çözeltisi (pH = 4,3) ve 0,3-0,4 ml indikatör çözeltisi katılır. Çözelti 80°C ve sonlar ve renk pembeden açık sarıya dönüncaye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

* Bu yöntem EDTA çözeltilerinin saf manganı karşı ayarlanması için çok uygundur.

** Bu tayin işlemi standart 0,01 M çözeltiler kullanılarak da düşük bir biçimde yapılabilir.

d) Bromopirogallol kırmızısı ile. 25,0 ml örnek çözeltisi bir erlene aktarılıp 150 ml ye seyreltilir. 15 damla indikatör çözeltisi ve 10 ml tampon çözelti (pH= 8,9) katılıp renk mavidən kırmızıya dönüncaye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

e) Pirokateşol viyole ile. 30 mg dolayında nikel içeren örnek çözeltisi 100 ml ye seyreltilir, 10 ml tampon çözelti (pH= 8,9) ve 0,2-0,3 ml indikatör çözeltisi katılıp renk mavidən menekşeye dönüncaye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

Sodyum tayini

Sodyum tayini, sodyumun çinko uranil asetat ile çöktürülmesi ve çözülen çökeltideki uranyumun karbonat kompleksi biçiminde tutulmasından sonra çinkonun standart EDTA çözeltisi ile titrasyonu yoluyla yapılır.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,002299 g Na

İşlemin yapılışı. Yaklaşık 25 mg sodyum içeren nötral veya asetik asitle hafif asitlendirilmiş örnek çözeltisine çinko uranil asetat çözeltisi katılır. 1 mg sodyum asetat için 2-3 ml çözelti yeterlidir. Çözelti 12 saat buzda bekletilir, oluşan çökelti bir süzgeç kroze ünden süzülür ve 3-4 kez cıl alkol ile yıkanır. Beherde kalan çökelti 10-20 ml 1 N klorür asidi ile bir su banyosunda çözülür. Bu çözelti, çökelti bütünüyle çözününceye kadar süzgeç kroze ünden geçirilir. Ardından krozu 4-5 kez damıtık su ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilir ve tam hacimlemiş veya pipetten pipete saklanır. %10 luk amonyum karbonat çözeltisi ile nötralleştirilir. Ardından 2-3 ml amonyum karbonat çözeltisi aşırısı katılıp uranyumun karbonat kompleksi biçiminde bağlanması sağlanır. 3-4 ml tampon çözelti (pH = 10), 2-4 ml amonyak çözeltisi ve 7-8 damla Eriо T indikatör çözeltisi katılıp çözeltinin rengi yeşil olmaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

Çinko uranil asetat çözeltisi. 10 g uranil asetat 2 g asetik asitle (% 96; d = 1,055 = 1,064) nötralleştirilerek çözülür ve su ile 50 ml ye tamamlanır. (Çözelti A). 30 g çinko asetat aynı asetik asitten 1 g da çözülür ve su ile 50 ml ye tamamlanır (Çözelti B). Her iki çözelti taatlıp birleştirilir, saat miktarda sodyum klorür katılır, 24 saat bekletilir ve çökelti süzülerek atılır.

Toryum tayini

Tayinin asitli ortamda yapılması nedeniyle toryumun titrasyonu oldukça seçimlidir. Bizmut, zirkonyum, demir ve cıva girişim yapar. Sitrat, oksalat ve tartarat gibi kelat yapıcılar ile sülfat ve fluorür anyonları da girişim yapar.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,023204 g Th

İşlemin yapılışı. a) Pirokateşol viyole ile.* 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml'lik bir erlene aktarılır ve damıtık su ile 50 ml ye seyreltilir. Çözeltinin asitliği gereğince göre sitrat asitli veya amonyak kanlarak pH = 2-3 olacak biçimde ayarlanır. Daha sonra 3-5 damla (0,1 ml) indikatör çözeltisi katılıp renk kırmızıdan sarıya dönüncaye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin 40°C dolayına ısıtılması gerekliliği.**

b) Ksilenol oranj ile. 25,0 ml örnek çözeltisi 250 ml'lik bir erlene aktarılır ve 25 ml damıtık su katılarak seyreltilir. Seyreltik nitrat asitli katılarak pH = 2-3 yapılır. Genellikle 0,3 ml 2,3 M sitrat asitli katılması yeterlidir. Ardından 3 damla indikatör çözeltisi katılıp renk kırmızıdan litron sarısına dönüncaye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.**

* Malet, Suk ve Bylin, Chem. Listy, **48**, 332 (1954).

** Bu tayinler standart 0,01 M EDTA çözeltisi kullanılarak mikro düzeyde de yapılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.4. METALLERİN YANYANA TAYİNİ

Bizmut - kurşun yanyana tayini

Bizmut ve kurşun aynı örnek çözeltisinde indikatör olarak ksilenol oranj kullanılarak yanyana tayin edilebilir. Önce pH = 1–2 de bizmut ve ardından pH = 5–6 da kurşun titre edilir. Bizmut-kadmiyum veya bizmut-çinko karışımları da aynı yöntemle yanyana tayin edilebilirler.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,020898 g Bi
1 ml 0,1 M EDTA = 0,020719 g Pb

İşlemin yapılışı. Bizmut ve kurşun içeren örnek çözeltisinin asitliği nitrat asidi ile pH = 1–2 yapılır. Ardından 50–100 mg ksilenol oranj indikatör karışımı katılıp indikatörün rengi kırmızıdan limon sarısına dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Daha sonra, çözelti şişelik menekşe-kırmızı bir renk görününceye kadar (pH = 5–6) katı hekzametilentetramin (urotropin) katılır ve renk parlak sarı olunceya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek kurşun tayin edilir.

Demir - aluminyum yanyana tayini

Aluminyum ve demir(III) içeren çözeltilerde önce pH = 2–2,5 dolayında sülfosalisilik asit indikatörlüğünde demir(III) ve ardından pH = 5 de aluminyum ksilenol oranj indikatörlüğünde ve geri titrasyon yöntemiyle tayin edilir.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,005585 g Fe
1 ml 0,1 M EDTA = 0,002698 g Al

İşlemin yapılışı. Yaklaşık 30 mg aluminyum ile 25 mg demir içeren örnek çözeltisi 200 ml ye seyreltilir.* Çözeltinin asitliği pH = 2–2,5 olacak biçimde ayarlanır ve 1 ml sülfosalisilik asit çözeltisi katılıp renk parlak yeşil-sarı oluncaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktasına yaklaşıldığında titrasyon çözeltisi yavaş yavaş kaynatılır.

Titre edilmiş örnek çözeltisine 25,0 ml standart 0,1 M EDTA çözeltisi katılıp dikkatli kaynatılır ve asetat tamponu ile pH= 5 yapılır. Ardından 100 mg ksilenol oranj indikatör karışımı katılıp çözeltinin rengi sarıdan kırmızıya dönüşünceye kadar standart 0,1 M çinko sülfat çözeltisi ile geri titre edilir.

Demir - çinko yanyana tayini

İşlemin yapılışı. Çinko ve demir içeren örnek çözeltisine 10 ml trietanolamin katılarak demir çöktürülür. Ardından 2 ml tampon çözeltisi (pH = 10), 1 ml amonyak çözeltisi (çözelti pH = 10-11 dolayında olmalıdır) ve 3-4 damla Eriokrom T indikatörü katılıp indikatörün rengi kırmızıdan yeşile dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Demir konsantrasyonunun yüksek olduğu örneklerde son noktasında gümüş yeşil bir renk ortaya çıkar ve EDTA çözeltisinin aşırısının katılmasıyla renk saf kahverengi olur. Çözeltiden alınan başka bir örnekte demir sülfosalisilik asit indikatörlüğünde 60'dan soğuktan tayin edilir.

* Demir(II) iyonunda önce nitrat asidi ile oksidatik demir(III) durumuna yükseltgenmelidir.

Mangan - magnezyum - çinko yanyana tayini

Mangan-magnezyum karışımlarında toplam metal miktarı karşım değiştan standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek tayin edilir. Fluorür iyonu magnezyumu EDTA kompleksinden çıkartır. Standart mangan(II) çözeltisinin aşırısının katılması durumunda,

$$MgY^{2-} + 2F^- + Mn^{2+} \rightarrow MgF_2 + MnY^{2-} \qquad (18.9)$$

reaksiyonu oda sıcaklığında ortaya çıkar. Mangan(II) iyonu aşırısı standart EDTA çözeltisi ile geri titre edilerek tayin edilir. Reaksiyonda harcanan mangan(II) miktarı fluorür iyonları tarafından açığa çıkarılan EDTA miktarına ve dolayısıyla çözeltideki magnezyum miktarına eşdeğerdir.

Mangan-magnezyum-çinko karışımları da benzer biçimde tayin edilir. Önce karışım standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek toplam metal miktarı tayin edilir. Ardından ortama fluorür iyonları katılıp Mg-EDTA kompleksinden açığa çıkan EDTA yukarıda belirtilen biçimde standart mangan(II) çözeltisi ile titre edilir. Daha sonra çözeltiye siyanür iyonları katılır. Siyanür Zn-EDTA kompleksindeki çinko ile $[Zn(CN)_4]^{2-}$ kompleksini oluşturur ve serbest kalan EDTA da standart mangan(II) çözeltisi ile titre edilir.

İşlemin yapılışı. Mangan, magnezyum ve çinko içeren çözeltiden alınan 10,0 ml örnek 250 ml lik bir erlene aktarılır, damıtık su ile 100 ml ye seyreltilir, 0,25 g hidroksilamin hidroklorür katılır. Daha sonra 10 ml tampon çözelti* ve yeterli miktarda Eriokrom T indikatörü katılıp 40°C ye ısıtılır ve renk kırmızıdan maviye dönüşünceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sırasında çözeltinin magnetik karıştırıcıyla karıştırılması sağlanır.

Son noktasına ulaşıldıktan sonra 2,5 g sodyum fluorür katılır ve bir dakika süreyle karıştırılır. Ardından süreklı karıma bir renk ortaya çıkmaya kadar bir büret yardımıyla en 1 ml lik bölümleri biçiminde standart mangan(II) çözeltisi** katılır, katılan toplam hacim kaydedilir ve bir dakika süreyle karıştırılır. Mangan(II) aşırısı çözeltinin rengi mavi olunceye kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

İkinci son noktasına ulaşıldıktan sonra 4–5 ml % 35 lik pentaeritrol tetranitrat çözeltisi katılır ve çözeltinin rengi mavidan kırmızıya dönüşünceye kadar standart mangan(II) çözeltisi ile titre edilir.

Örnek çözeltisinin metal içeriği aşağıdaki örnekte açıklanan yoldan hesaplanır.

ÖRNEK: Mangan, magnezyum ve çinko içeren bir çözeltiden alınan 10,0 ml örnek Erio T indikatörlüğünde 36,42 ml 0,1050 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Son noktasına ulaşıldıktan sonra ortama fluorür ve ardından 14,00 ml 0,0995 M $MnSO_4$ çözeltisi katılıp mangan(II) fazlası 2,52 ml 0,1050 M EDTA çözeltisi ile geri titre ediliyor. Ardından ortama siyanür katılıp renk kırmızıya dönüşünceye kadar 8,42 ml 0,0995 M $MnSO_4$ çözeltisi ile titrasyon sürdürülüyor. Örnek çözeltisindeki mangan, magnezyum ve çinko miktarlarını bulunuz.

* Tampon çözelti (*pH = 10*): 0,8 g amonyum sülfatın 45 ml damıtık sudaki çözeltisine 35 ml derişik amonyak çözeltisi (d = 0,88) katılarak hazırlanır.

** Yaklaşık 0,1 M olarak hazırlanan mangan(II) sülfat çözeltisi standart EDTA çözeltisi ile titrasyon sırasında olduğu gibi ayarlanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözüm: Çözeltinin toplam metal içeriği = 36,42 . 0,1050 = 3,8241 mmol (Mn + Mg + Zn) dir. Çözeltideki magnezyum miktarı ikinci titrasyondan; (14,00 . 0,0995) − (2,52 . 0,1050) = 1,3930 − 0,2646 = 1,1284 mmol olarak bulunur. Üçüncü titrasyona göre, çinko miktarı da 8,42 . 0,0995 = 0,8378 mmol dür. Buna göre çözeltide, 1,1284 mmol = 1,1284 . 24,305 = 27,43 mg Mg; 0,8378 mmol = 0,8378 . 65,37 = 54,77 mg Zn ve 3,8241 − (1,1284 + 0,8378) = 1,8579 mmol = 1,8579 . 54,938 = 102,07 mg Mn vardır.

18.5. SU SERTLİĞİNİN TAYİNİ

Suyun sertliği (geçici ve kalıcı) genellikle çözünmüş olarak bulunan kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklanır. Sertlik tayini su örnekleri Erio T indikatörlüğünde standart EDTA çözeltisi ile titre edilerek yapılır. Suyun metal içeriği düşük olduğundan 0,01 M EDTA çözeltisi kullanılır.

1 ml 0,01 M EDTA = 1,000 mg $CaCO_3$

Toplam sertlik tayini. 50 ml su örneğine 1 ml tampon çözelti ve 3-4 damla Erio T indikatörü katılıp çözeltinin rengi şarap kırmızısından tam mavisi dönüşünceye kadar standart 0,01 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.* Suyun magnezyum içeriminin durumunda indikatörden önce 0,1 ml 0,1 M magnezyum-EDTA kompleksi katılır. Suyun toplam sertliği miligramda kesin (ppm) $CaCO_3$ veya başka sertlik dereceleri cinsinden hesaplanır.**

Kalıcı sertlik tayini. 250 ml su örneği 600 ml lik bir behere alınır ve 20-30 dakika süreyle kaynatılır. Soğutulur ve 250 ml lik bir ölçü balonuna doğrudan süzülür. Süzgeç kağıdı yıkanmaz ve süzüntü damlık su ile 250 ml ye tamamlanarak iyice çalkalanır. Buradan alınan 50 ml çözelti toplam sertlik tayininde olduğu gibi titre edilir ve bulunan sonuçtan kalıcı sertlik ppm $CaCO_3$ cinsinden hesaplanır. Geçici sertlik ise toplam sertlikten kalıcı sertlik çıkarılarak bulunur.

18.6. ANYONLARIN TAYİNİ

Arsenat (arsenik) tayini

Arsenat biçiminde bulunan arsenik amonyaklı çözeltide standart magnezyum sülfat çözeltisinin ölçülmüş aşırısı kullanılarak $Mg(NH_4)AsO_4.6H_2O$ biçiminde çöktürülür, süzülür ve süzüntüdeki magnezyum fazlası standart EDTA çözeltisi ile tayin edilir. Arsenik(III) perhidrol ile arsenata yükseltgenir ve perhidrolün aşırısı amonyaklı çözeltide kaynatılarak bozulur.

1 ml 0,1 M EDTA = 1 ml 0,1 M $MgSO_4$ = 0,007492 g As

İşlemin yapılışı. 40-100 mg Arsenik(V) içeren örnek çözeltisine 100 ml lik bir ölçü balonunda 1 g amonyum klorürün 5 ml amoniyaklı çözeltisi ve 25 ml standart 0,1 M magnezyum sülfat çözeltisi katılır. Çözelti 100 ml ye tamamlanır, iyice çalkalanır ve ara sıra çalkalayarak en az 15 dakika süreyle bekletilir. Çökelti dibe oturduktan sonra katışkısı süzülür. İlk 10 - 20 ml süzüntü atılır ve bunun ardından gelen 50 ml süzüntüdeki magnezyum Erio T indikatörlüğünde bilinen yoldan standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir.

Bromür tayini

Klorür, bromür ve iyodür gümüş nitrat çözeltisi ile çöktürülür, çökelti süzülür ve gümüş içeriği gümüş tayininde olduğu gibi tayin edilerek buradan bolgenür miktarına geçilir.

1 ml 0,1 M EDTA = 0,01598 g Br = 0,00709 g Cl = 0,02538 g I

İşlemin yapılışı. Bromür içeren çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 400 ml lik bir behere aktarılır, seyreltik gümüş nitrat çözeltisinin aşırısı katılır, çöken gümüş bromür tamamlaşmış tamdan yapılmış bir süzgeç krozesinden süzülür ve soğuk su ile yıkanır. Çökelti, 15 ml derişik amoniyak ile 15 ml 1 M amonyum klorür çözeltisinin sıcak karışımında çözülür ve 0,3 g potasyum tetraasetatoetilendiamindiakidat katılır. Çözelti 100 - 200 ml ye seyreltilir, 3 damla xilenol indikatör çözeltisi katılır ve standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile sarıdan menekşeye dönüşünceye kadar titre edilir. Son noktasına yaklaşınca dönüşüm çözeltisi yavaş yavaş kahverengileşir.

Fluorür tayini

Alkali fluorürler ve amonyum fluorür standart kalsiyum klorür çözeltisi ile çöktürülür ve kalsiyumun aşırısı standart EDTA çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 M $CaCl_2$ = 0,003801 g F

İşlemin yapılışı. 50 mg dan fazla fluorür içermeyen nötral örnek çözeltisine 25,00 ml 0,1 M standart kalsiyum klorür çözeltisi katılır. Daha sonra çözeltiye eşit hacimde etanol katılıp 6ss içinde 10 dakika soğutulur. Ardından çözeltı kalsiyum tayininde olduğu gibi standart 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Tayin işlemi 0,01 M çözeltiler kullanılarak da yapılabilir.

Fosfat tayini

Bir çözeltide bulunan fosfat, $Mg(NH_4)PO_4.6H_2O$ biçiminde çöktürülür, çökelti süzülüp yıkanır, seyreltik klorür asidinde çözülür, standart EDTA çözeltisinin aşırısı katılır, pH = 10 olarak ayarlanır ve EDTA nın reaksiyona girmeden kalan fazlası Erio T indikatörlüğünde standart çinko veya magnezyum sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Ortamda magnezyum ile benzer çökeltiler oluşturan arsenat gibi iyonlar ve fosfat ile benzer çökeltiler oluşturan çinko gibi iki değerlikli iyonlar bulunmamalıdır. Tayin işleminden önce çözelti bir katyon değiştirici reçineden geçirilerek bütün katyonlar tutulur. Başka bir yol olarak çöktürme işleminden önce çözeltiye yeterli miktarda 2 M EDTA çözeltisi katılıp bütün iki ve üç değerlikli katyonlar komplekse biçiminde tutulur. Daha sonra sırasıyla magnezyum sülfat ve amonyak çözeltisi katılarak çöktürme yapılır. Çöktürme işleminin magnezyum yerine çinko ile yapılması durumunda $Zn(NH_4)PO_4.6H_2O$ çökeltisinin kaba kristalli olması süzme ve yıkama işlemlerinde kolaylık sağlar. Çünkü kullanılarak fosfat tayini 0,1 − 200 mg arasında fosfat içeren örnekler için ayrıntılı olarak incelenmiş, kimyasal güvenler.

* Suda girişim yapan iyonların varlığından kuşkulanılırsa 4 ml tampon çözelti konulduktan sonra 30 mg hidroksilamin hidroklorür ile 30 mg sodyum siyanür katılır ve ardından indikatör konularak titrasyon yapılır. Daha kesin son noktaları elde edilebilmesi için tampon ve indikatör çözeltisi katılmadan önce seyreltik klorür asidi ile asitlendirilen örnek çözeltisinin bir dakika süreyle kaynatılarak karbon dioksidin çıkarılması ve çözeltinin sodyum hidroksit çözeltisi ile nötralleştirilmesi uygundur.

** 50 ml örnek kullanıldığında; 1 ml 0,01 M EDTA = 1,12 Alman sertliği = 2,00 Fransız sertliğidir. 1 Alman sertliği = 10 mg/l CaO ve 1 Fransız sertliği = 10 mg/l $CaCO_3$.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dökme denir ve fosfat tayinine ilişkin yöntemler geliştirilmiştir.* Arsenat da fosfata benzer yoldan $Mg(NH_4)AsO_4.6H_2O$ biçiminde çöktürülerek tayin edilir.

İşlemin yapılışı. Fosfat içeren çözeltiden alınan 25,0 ml örnek 50 ml ye seyreltilir, 1 ml derişik klorür asidi ve birkaç damla metil kırmızısı indikatörü çözeltisi katılır. Ardından 1 M magnezyum sülfat çözeltisinin aşırısı (~ 2 ml) katılır, çözelti kuvvetli asa kadar amonyak çözeltisi katılır ve 2 ml fazlası eklenir. Çözelti bir gece bekletilir, çökeli süzeçkâğıdıyla yardımı bir süzgeç krozesinden (G4) süzülür ve 4 M amonyak çözeltisi ile iyice yıkanır. Yaklaşık 100 ml çözelti ortaya çıkar. Çökeltisinde kaptığı bahsiz 2,0 ml 3 M ve sıcak klorür asidi çözeltisi kondur ve bu çözelti de süzgeç kroze deki çökeltiyi çözülür. Bahsiz ve kroze 10 ml 1 M klorür asidi ve yaklaşık 75 ml su ile yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilir. 20 ml 0,1 M standart EDTA çözeltisi katılır, 1 M NaOH eşeltisi ile nötralleştirilir, 4 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 1–2 damla Eriyo T indikatör çözeltisi katılıp renk sıvıdan saf kırmızıya dönünceye kadar 0,1 M standart çinko veya magnezyum sülfat çözeltisi ile geri titre edilir.

Sülfat tayini

Sülfat iyonu baryum sülfat veya kurşun sülfat biçiminde çöktürülerek kompleksometrik olarak tayin edilebilir.

Sülfat içeren asitli kaynak çözeltiye baryum klorür çözeltisi katılarak baryum sülfat çöktürülür, çökelti süzülüp yıkandıktan sonra amonyaklı ortamda standart EDTA çözeltisinin ölçülmüş aşırısında çözülür ve EDTA nın fazlası Eriyo T indikatörlüğünde standart magnezyum veya çinko sülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Başka bir yol olarak, çöktürme işlemi standart baryum klorür çözeltisinin ölçülmüş aşırısı ile yapılır, çökelti süzülür ve süzüntüdeki baryum fazlası standart EDTA çözeltisi ile titre edilir.

İkinci yönteme göre sülfat iyonu, çökeltinin çözünürlüğünü azaltmak için % 50 izopropil alkol içeren % 10 luk nitrat asidi çözeltisinden kurşun nitrat çözeltisi yardımıyla kurşun sülfat biçiminde çöktürülür. Çökelti süzülür, yıkanır, standart EDTA çözeltisinin ölçülmüş aşırısında çözülür ve EDTA nın aşırısı Eriyo T indikatörlüğünde standart çinko sülfat çözeltisi ile geri titre edilir.

İşlemin yapılışı. Sülfat içeren çözeltiden alınan 10,0 ml örnek bir behere aktarılır, 50 ml ye seyreltilir, 2 M klorür asidi ile pH = 1 olacak ayarlanır ve kırmızının noktanın yakınına kadar ısıtılır. Aynı biçimde sırasıyla 15 ml yaklaşık 0,05 M baryum klorür çözeltisi şiddetle karıştırarak ve oldukça hızlı olarak katılır. Çözelti bir su banyosunda bir saat tutulur, soğutulur, mavi bantlı bir süzgeç kağıdından süzülür ve klorür kalmayıncaya kadar yıkanır. Nemli çökeltiyi içeren süzgeç kağıdı çökeltinin yapıldığı behere alınır, 20 ml 0,1 M standart EDTA çözeltisi ile 5 ml derişik amonyak çözeltisi katılıp 15–20 dakika dikkatle kaynatılır. 30 dakika sonunda soğuyan çözeltinin kalsiyumunu için 2 ml amonyak çözeltisi daha katılır.** Soğutulan sıvılara çözeltiye 10 ml tampon çözelti (pH = 10) ve 2–4 damla Eriyo T indikatörü katılıp EDTA nın aşırısı standart 0,1 M magnezyum sülfat çözeltisi ile çözeltinin rengi kırmızı olmuyana kadar titre edilir.***

* Buss, H., Kohlschütter, H.W. ve Preiss, W., *Zeitschrift für Analytische Chemie*, **193**, 264 (1963); **193**, 329 (1963).

** Baryum sülfat çökeltisinin çözünmesini hızlandırmak için EDTA aşırısı iki kat civarında amonyak çözeltisi, 2–3 ml 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi katılabilir.

*** Titrasyondan önce pH = 10–11 olmalıdır.

18.7. METAL İNDİKATÖRÜ KULLANILMADAN YAPILAN TAYİNLER

Alkalimetrik tayinler

Kompleksleşme sırasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının standart baz çözeltisi ile titrasyonu yoluyla metal tayinleri yapılabilir. Bu yöntemle yapılan titrasyonlarda örnek çözeltisinde serbest asit ve tampon etkisi yapan maddeler bulunmamalıdır. Asit ayrışmının bulunması durumunda kadmiyum, kobalt, mangan, nikel ve çinko tayininde ortama % 1 konsantrasyon oluşturacak biçimde amonyum klorür katılır ve çözelti metil kırmızısı indikatörü kullanılarak nötralleştirilir. Kurşun içeren asitli çözeltiler kurşun sodyum sülfat ile çöktürülebilirken sonra nötralleştirilir ve çökelti süspansiyon durumuna getirilerek tayin işlemi yapılır. Civa tayininde nötralleştirilmeden önce hidrolizi önlemek için ortama sodyum klorür katılır. Bakır durumunda ön nötralleştirme işlemi uygulanmaz ve çözeltideki serbest asit başka bir örneğin standart baz çözeltisi ile titrasyonu yoluyla tayin edilip esas tayin işleminde harcanan standart baz hacminden çıkarılır.

İşlemin yapılışı. Yüzyanı bulunan iki hücreli kitte 0,1 M nitrilotriasetik asit (NTA) ve ürünü ile standart 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi kondur. Nötral veya zayıfça asidiktiği biçimde metil kırmızısına* karşı nötralleştirilmiş örnek çözeltisinin eşdeğerden az miktarda NTA çözeltisi katılır, indikatörün rengi kırmızıya döner ve oluşan asit 0,1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. İşlem kaşık kazımlarda NTA çözeltisi katılıp açığa çıkan asit titre edilerek sürdürülür. Titrasyon NTA çözeltisi katıldığında renk değişimi ortaya çıkmayıncaya kadar sürdürülür.

1 ml 0,1 N NaOH = 11,240 mg Cd
5,893 mg Co
6,354 mg Cu
20,059 mg Hg
5,871 mg Ni
20,719 mg Pb
6,537 mg Zn

İyodometrik tayinler

Kompleksleşme sırasında açığa çıkan hidrojen iyonlarının iyodür-iyodat karışımından açığa çıkardığı iyodun standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu yoluyla kurşun, kobalt, nikel ve çinko tayini yapılabilir. Kurşun iyodür ile çökeltiverdiğinden özel önlemlerin alınması gerekliliktir.

İşlemin yapılışı. Örnek çözeltisinde bulunan 1 mmol metal başına 3 ml 0,1 M iyodür-iyodat çözeltisi katılır.** Çözeltide bulunabilecek olası olan serbest asit tutulduğu açığa çıkarılan iyot miktarının indikatörlüğünde standart 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Örneğin

* Metil kırmızısının stanoldeki % 0,2 lik çözeltisi kullanılır. 0,2 g metil kırmızısı ile 0,3 g bromtimol yeşilinin 100 ml stanoldeki çözeltilerinin karışımı indikatör kırmızından yeşile daha keskin bir renk dönüşü gösterir.

** 0,1 *M* iyodür-iyodat çözeltisi: 35 g potasyum iyodür ve 21,4 g potasyum iyodat bir ölçü balonunda karbon dioksitsiz damıtık su ile bir litreye çözülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

serbest asit konsantrasyonunun yüksek olması durumunda bu aşamada ayrılan iyot miktarı yüksek olacağından katılan fazlalık iyodür çözeltisi miktarı artırılmalıdır. Bu işlemin ardından reaksiz çözeltiye her 1 mmol metal başına 10 ml 0,1 M NTA çözeltisi katılır ve açığa çıkan elementel iyot nişasta indikatörlüğünde standart 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

1 ml 0,1 N $Na_2B_4O_7$ = 5,893 mg Co
= 5,871 mg Ni
= 20,719 mg Pb
= 6,537 mg Zn

18.8. ÇÖZÜLECEK PROBLEMLER

18.1. Kalsiyum içeren bir çözeltiden alınan 50,0 ml örnek Erio T indikatörlüğünde 32,26 ml 0,1002 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltideki Ca^{2+} iyonu konsantrasyonunu bulunuz.

(Cevap: 0,0657 M)

18.2. Nikel(II) ve kalsiyum(II) içeren bir çözeltiden alınan 25,00 ml örnek üzerine asetat tamponu katılıp pH = 5 yapılıyor ve nikel(II) iyonları 22,35 ml 0,1025 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Ardından çözelti pH = 10 olarak tamponlanıyor ve çözeltide kalan kalsiyum(II) iyonları 14,75 ml aynı EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltideki nikel(II) ve kalsiyum(II) konsantrasyonunu hesaplayınız.

(Cevap: 0,09164 M Ni^{2+}; 0,06048 M Ca^{2+})

18.3. Bir çözeltiden alınan 20,00 ml örneğin titrasyonunda 10,15 ml 0,1000 M EDTA çözeltisi harcandığına göre çözeltideki zirkonyum konsantrasyonunu hesaplayınız.

(Cevap: 0,05075 M)

18.4. Bir çözeltideki molibdat miktarının tayini için MoO_4^{2-} iyonları $CaMoO_4$ biçiminde çökürülüyor ve çökeltideki kalsiyum 11,17 ml 0,1002 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Çözeltideki molibdat iyonu miktarını bulunuz.

(Cevap: 179,0 mg)

18.5. $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ içeren bir çözeltiden alınan 20,00 ml örnek Erio T indikatörlüğünde 18,15 ml 0,1120 M EDTA çözeltisi ile titre edilerek kalsiyum ve magnezyum toplamı bulunuyor. Kalsiyum tayini için çözeltiden alınan başka bir 20,00 ml örnek üzerine 19,00 ml 0,1120 M EDTA çözeltisi katılıp bunun aşırısı müreksid indikatörlüğünde 12,00 ml 0,1021 M $CaCl_2$ çözeltisi ile geri titre ediliyor. Çözeltideki Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonu konsantrasyonlarını bulunuz.

(Cevap: 0,0565 M Mg^{2+}; 0,04514 M Ca^{2+})

18.6. 0,4965 g saf $CaCO_3$ seyreltik klorür asidinde çözülerek bir ölçü balonunda 500 ml'ye tamamlanıyor. Buradan alınan 25,0 ml örnek 23,62 ml EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Sertliği tayin edilmek istenen bir sudan alınan 100,0 ml örnek aynı EDTA çözeltisinin 30,15 ml'si ile titre edildiğine göre suyun toplam sertliğini milyonda kısım (ppm) $CaCO_3$ cinsinden hesaplayınız.

(Cevap: 318)

18.7. Toplam sertliği 900 ppm $CaCO_3$ dolayında olan bir suyun sertliğinin $CaCO_3$ eşdeğeri 0,0385 mg olan bir EDTA çözeltisi ile 50 ml lik bir büret kullanılarak tayini için kaç ml örnek alınmalıdır?

(Cevap: 17 ml den az)

18.8. $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ içeren bir çözeltiden alınan 50,00 ml örnek pH = 12 olarak ayarlanıp kalkon indikatörlüğünde 20,65 ml 0,0563 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Alınan başka bir örnek pH = 10 olarak tamponlanıp Erio T indikatörlüğünde aynı EDTA çözeltisinin 42,15 ml'si ile titre ediliyor. Örnekteki $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ konsantrasyonlarını hesaplayınız.

(Cevap: 0,02325 M $CaCl_2$; 0,02421 M $MgCl_2$)

18.9. Litresinde 24 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ içeren bir çözeltinin 10,0 ml sini titre etmek için 10,30 ml EDTA çözeltisi harcandığına göre titrasyon çözeltisinin konsantrasyonunu ve bu çözeltinin Fe_2O_3 ile CaO eşdeğerlerini bulunuz.

(Cevap: 0,0965 M; 1 ml EDTA = 0,003853 g Fe_2O_3 = 0,001936 g CaO)

18.10. Bir çözeltinin Al(III) içeriğinin tayini için çözeltiye 15,00 ml 0,1100 M EDTA çözeltisi katılıyor ve bunun kompleksleşmeden kalan aşırısı 3,00 ml 0,1010 M $ZnSO_4$ çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki alüminyum miktarını bulunuz.

(Cevap: 18,20 mg)

18.11. Bir su örneğinin 100 ml sindeki magnezyumun tayininde 19,20 ml 0,1012 M EDTA çözeltisi harcandığına göre suyun magnezyum içeriğini mg/l cinsinden bulunuz.

(Cevap: 472,54 mg/l Mg(II))

18.12. EDTA ile kompleksleşmeyen Ag(I) için dolaylı bir titrasyon yöntemi tasarlayınız.

18.13. Bir ön ayırma olmaksızın aşağıdaki karışımlardaki bileşenlerin EDTA yardımıyla nasıl tayin edilebileceğini açıklayınız:

a) Al(III); Fe(III)
b) Pb(II); Zn(II); Fe(III)
c) Ca(II); Bi(III); Pb(II)
d) Zn(II); Fe(III); Cu(II); Ca(II)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.14. Aşağıdaki metal karışımlarını oluşturan bileşenleri bir ön ayırma yapmadan tayin edebilmek için uygun kelat yapıcı titrasyon çözeltileri bulunuz.

a) Fe(III); Ca(II); Zn(II); Cu(II)
b) Cu(II); Zn(II); Bi(III); Pb(II); Mg(II)

18.15. Bir standart EDTA çözeltisi içinde bulunduğu piyasa'dan Ca^{2+} iyonlarının alınış olmasını sağlamak için pH= 10 da $CaCl_2$ çözeltisine karşı yeniden ayarlanıyor. Kalkmid oranj ile pH = 6 da Zn^{2+} nin titrasyonu için hangi molaritenin (önceki ve yeniden ayarlandıktan sonraki) kullanılması daha uygundur?

18.16. Aluminyum ve indiyum bileşikleri içeren 4,013 g örnek 400,08 ml ye çözülüyor. Buradan alınan 10,014 ml çözelti koşulların ayarlanmasından sonra 36,52 ml 0,01036 M EDTA çözeltisi ile titre ediliyor. Alınan ikinci bir örnek çözelti 18,43 ml 0,01142 M TTHA çözeltisi ile titre ediliyor. Örnekteki aluminyum ve indiyum yüzdelerini hesaplayınız.*

(Cevap: % 2,228 Al ve % 1,277 In)

18.17. Besindede civa iki biçimde bulunur: (a) civa(II) olarak ve (b) organik civa olarak (örneğin CH_3Hg^+). Her iki durumda da civanın sülfhidril grubu içeren amino asitler, proteinler ve öteki bileşiklerin iyonlaşmış sülfhidril gruplarına (RS^-) bağlı olduğu varsayılır. Metilcıva tayininde bunun besinlerden ve $RSHgSR$ bileşiklerinden ayrılması gerekir. Bir yönteme göre**, HCl ile CH_3HgCl biçimine dönüştürülen CH_3Hg^+ grupları RSH ile benzen fazına $RSHgSR$ biçiminde ekstrakte edilir. Benzenli ekstraktı sulu $HgCl_2$ çözeltisi ile çalkalanarak benzende çözünen $RSHgSR$ bileşiklerinin tiyol grupları ile kararlı kompleksler oluşturulur. Bunun ardından benzenli çözelti 2 M NH_3 ile çalkalanıp metilcıva sulu faza CH_3HgOH biçiminde geçirilir. Yöntemin başarısı, metilcıvanın HCl çözeltisinde CH_3HgCl biçimine tam olarak dönüşmesi ve amonyaklı çözeltide RSH ın civa(II) üzerine maskeleyici etkisinin bulunmamasına dayanır.

a) Sülfhidril bileşiklerinin toplam konsantrasyonunun 10^{-4}M ve metilcıva bileşiklerinin toplam konsantrasyonunun 10^{-7} M olduğunu varsayarak 2 M HCl çözeltisi içinde $[CH_3HgCl] / [CH_3HgSR]$ oranını hesaplayınız.

b) Sulu amonyak çözeltisinde metilcıva bileşiklerinin toplam konsantrasyonunun 10^{-7} M, sülfhidril bileşiklerinin toplam konsantrasyonunun 10^{-4} M ve hidroksil iyonu konsantrasyonunun 0,1 M olduğunu varsayarak $[CH_3HgOH] / [CH_3HgSR]$ oranını hesaplayınız.

$RSH \rightleftharpoons RS^- + H^+$; $K_a = 3,0.10^{-10}$

$CH_3Hg^+ + Cl^- \rightleftharpoons CH_3HgCl$; $K = 1,8.10^5$

$CH_3Hg^+ + RS^- \rightleftharpoons CH_3HgSR$; $K = 1,3.10^{15}$

$CH_3Hg^+ + OH^- \rightleftharpoons CH_3HgOH$; $K = 4,3.10^{10}$

(Cevap: (a) $1,8.10^5$; (b) 0,36)

---

* *TTHA* = trietilentetraaminhekzaasetik asit. 10 dişli bir ligand olduğundan metaller ile 1 : 1 komplekslerin yanında binüklear kompleksler de oluşturur. Örneğin, toryum, zirkonyum, indiyum ve uranyum ile ML bileşiminde ve aluminyum, demir ve galyum ile de M_2L bileşiminde kompleksler oluşturur. Örneğin, toryum ile demir içeren bir çözelti önce EDTA ve ardından TTHA ile titre edilirse her iki çözeltiden harcanan miktarlar arasındaki farktan çözeltideki toryum ve demir miktarları hesaplanabilir.

Pribil, R. ve Vesely, V., *Talanta*, **9**, 910(1962); **10**, 899(1963); **11**, 1313(1964); **18**, 395(1971); Pribil, R., *Talanta*, **12**, 925(1965); **13**, 1223(1966). Harju, L. ve Ringbom, A., *Analytica Chimica Acta*, **48**, 205, 221(1969).

** Vesely, G., *Acta Chemica Scandinavica*, **20**, 2331(1966); **21**, 1290(1967); **22**, 2277(1968).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

VI

EK ÇİZELGELER

MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E1

Asit-baz indikatörlerinin iyonlaşma sabitlerinin sıcaklık ve iyonik kuvvete bağlı olarak değişimi. (Lurie, s. 210).

İndikatör	pK_1, (I = 0 için farklı sıcaklıklarda; t = ... °C)	pK_1 (t = 20 °C) İyonik kuvvet (I)			
		0,01	0,05	0,1	0,5
A. Monobazik indikatörler					
Fenolsülfonftalein	7,98 + 0,009 .A	—	7,86	7,80	—
Klorfenol kırmızısı	6,68 + 0,007 .A	6,60	—	6,39	6,41
α Dinitrofenol	4,14 + 0,006 .A	—	4,01	3,92	3,80 (0,4)
β Dinitrofenol	5,70 + 0,006 .A	—	5,51	5,38	5,20 (0,4)
γ Dinitrofenol	7,08 + 0,0041 .A	—	7,17	7,11	7,05 (0,4)
p - Nitrofenol	7,98 + 0,013 .A	—	—	—	—
o - Nitrofenol	8,28 + 0,01 .A	—	8,36	8,31	8,16 (0,4)
B. Dibazotik indikatörler					
Timol mavisi (asit bölge)	1,61 (I = 0) °C)	—	1,61	1,61	1,61
Metil oranj	3,46 + 0,014 .A	3,46	3,46	3,46	3,46
Bromfenol mavisi	4,10 (I = 0) °C)	4,08	4,09	4,05	4,71 (0,5)
Bromkrezol mavisi (asit)	4,90 (I = 0) °C)	4,80	4,74	4,66	4,38 (0,4)
Metil kırmızısı	5,00 + 0,006 .A	5,00	5,00	4,99	4,99
Klorofenol kırmızısı	6,13 + 0,003 .A	6,12	6,05	6,01	5,9 (0,5)
Bromkrezol mavisi	6,89 + 0,002 .A	6,28	6,23	6,13	5,8 (0,5) 5,8 (Na-Cl)
Bromtimol mavisi	7,30 (I = 0) °C)	7,19	7,14	7,10	6,9 (0,5) 6,9 (Na-Cl)
Fenol kırmızısı	8,00 + 0,005 .A	7,70	7,54	7,43	7,0 (0,5) 7,1 (Na-Cl)
Timol mavisi	9,20 (I = 0) °C)	9,10	8,93	8,90	—

Metil oranj, metil kırmızısı ve timol mavisi (asit bölge) indikatörlerinin hidrojen iyonlaşma sabitlerinin I = 0,3 değerine kadar ortamda bulunan elektrolitlerden etkilenmemesidir. Çizelgede: pK_1 değerleri I = 0 ve 20 °C için verilmiştir ve t = denemenin yapıldığı sıcaklıktır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E2

Başlıca asit-baz indikatörleri (Lurie, s. 176 - 197)

No	İndikatör	%	Çözücü	pH aralığı ve renkler
1	Metil viyole (Hetsel dönüm) (Bak. No 7 ve No 13)	0,5 ve 0,01	Su	0,13 - 0,5 sarı → viyole
2	α - Naftolbenzein (Hetsel dönüm) (Bak. No 31)	0,01	% 50 alkol	0,0 -1,0 pembe → sarı
3	Pikrik asit (2,4,6 - trinitrofenol)	0,3	Su	0,0 - 1,3 renksiz → sarı
4	Metil viyole	0,01	Su	0,1 - 3,0 sarı → viyole - mavi
5	Kresol kırmızısı (Hetsel dönüm) (o - kresolsülfoftalein)	0,04	% 50 alkol	0,2 - 1,8 kırmızı → sarı
6	Metanil viyole (Hetsel dönüm) (Bak. No 10)	0,1	Su	0,13 - 2,9 sarı → mavımsı viyole
7	Metil viyole (Alcock dönüm) (Bak. No 4 ve No 13)	0,1	Su	1,0 - 1,5 mavi → viyole
8	Metil sarısı (Tropeolin sarısı, maganlan G)	0,1	Su	1,2 - 2,3 kırmızı → sarı
9	Benzil sarısılfonsuzu	0,05	% 50 alkol ve eşdeğer 0,1 ml çözelti 1 ml 1 N HCl katılır	1,4 - 1,8 sarı → mor
10	m - Kresol mavi (Hetsel dönüm) (m - kresolsülfoftalein) (Bak. No 30)	0,04	% 20 alkol	1,2 - 2,8 kırmızı → sarı
11	Dimetil sarısı (Hetsel dönüm) (monoazofloftalein) (Bak. No 16)	0,1	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 4,3 ml 0,01 N NaOH	1,2 - 2,8 kırmızı → sarı λ_{max} = 500-520 nm
12	Kalsa sarısı (Hetsel dönüm) (p-hidroazofloftalein) (Bak. No 14)	0,04 0,02	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 5,3 ml 0,01 N NaOH	1,2 - 2,8 kırmızı → kahverengi - sarı
13	Bromfenolmavi kırmızısı	0,1	% 20 alkol	1,2 - 3,2 kırmızı - menekşe → sarımsı
14	Tropeolin 00 (sonuç IV, dönüm sonuç)	1,0 0,1 ve 0,02	Su	1,4 - 2,2 kırmızı → sarı
15	Metil viyole (Alcock dönüm) (Bak. No 4 ve No 7)	0,1	Su	1,6 - 1,9 mavi → menekşe
16	Metanil sarısı B (Hetsel dönüm)	0,1	Su	1,5 - 2,1 kırmızı → sarı
17	Benzil viyole	0,01	Su	1,9 - 2,3 kırmızı → sarı
18	Bromkresolyeşili AB (Hetsel dönüm) (Bak. No 19)	0,1 0,2	Su % 50 alkol	1,3 - 4,0 menekşe menekşe → kahverengi
19	β - Dinitrofenol (2,6-dinitrofenol)	0,1 0,01 ve 0,05	Su	2,4 - 4,0 renksiz → sarı
20	m - Dinitrofenol (2,4 - dinitrofenol)	Doyma ve 0,01 0,1	Su Alkol	2,8 - 4,4 renksiz → sarı

ÇİZELGE - E2 (Devamı)

No	İndikatör	%	Çözücü	pH aralığı ve renkler
21	Metil sarısı (Acidol şekeri)	0,1 ve 0,01	% 90 alkol	2,9 - 4,0 kırmızı → sarı
22	Metil viyole (Hetsel'in B'si-sonuç III)	0,1	Su	3,1 - 4,5 kırmızı → mavi - menekşe λ_{max} = 555-564 nm
23	Bromfenol mavisi (o-sulfobenzoik-o-sulfonik)	0,1	(a) % 20 alkol (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 3,0 ml 0,01 N NaOH	3,0 - 4,6 sarı → mavi λ_{max} = 436-592 nm
24	Bromkresolyeşili sarısı	0,04	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 3,2 ml 0,01 N NaOH	3,8 - 4,8 sarı → mavi
25	Kongo kırmızısı	0,1 ve 0,01	Su	3,0 - 5,2 menekşe menekşe → kırmızı
26	Glisolu kırmızısı B (sonuç dönüm) (Alkanna b, sulfonaftalein) (Bak. No 61)	0,1	Su	4,2 - 5,2 sarı → menekşe
27	Bromkresol mavisi (bromkresol yeşili)	0,1	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 2,9 ml 0,01 N NaOH	3,8 - 5,4 sarı → mavi λ_{max} = 468 - 617 nm
28	m - Nitrel kırmızısı	0,1	% 50 alkol	4,3 - 5,7 menekşe → kahverengimsi - sarı
29	β - Dinitrofenol (2,5 - dinitrofenol)	0,1 ve 0,025	Su	4,0 - 5,4 renksiz → sarı
30	Lakmoid ($C_{12}H_9O_3N$)	0,2 ve 0,5	% 90 alkol	4,8 - 6,4 kırmızı → mavi
31	Metil kırmızısı	0,1 ve 0,2	% 60 alkol	4,2 - 6,3 kırmızı → sarı λ_{max} = 520 - 432 nm
32	Krezolsülf	0,1	Su	4,8 - 7,0 kırmızı → sarı
33	Lyakmoid (sentetik lakmoid)	0,1	Su (bozuldu ekin sarı % 70 lik alkolde çözülür)	4,5 - 8,3 renksiz → kırmızı
34	Bromkresolsülf	0,1	% 90 alkol	5,0 - 6,0 sarı → menekşe
35	Klorofenol kırmızısı (diklorofenolsülfoftalein)	0,1	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 4,7 ml 0,01 N NaOH	5,0 - 6,6 sarı → kırmızı
36	Bromkrezol kırmızısı (dibromkresolsülfoftalein)	0,1 ve 0,04	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 3,9 ml 0,01 N NaOH	5,0 - 6,8 sarı → kırmızı
37	α - Nitrofenol	0,1	% 20 alkol	5,0 - 7,0 renksiz → sarı
38	Bromkresol mavisi (dibrom - o - kresolsülfoftalein)	0,1	(a) % 20 alkol, (b) Su ve ok eşdeğ. 100 mg indikatör başına 3,7 ml 0,01 N NaOH	5,2 - 6,8 sarı → mavi λ_{max} = 430 - 591 nm
39	Nitrazin sarısı	0,1	Su	6,0 - 7,0 sarı → mavi - menekşe
40	p - Nitrofenol	0,1	Su	5,6 - 7,6 renksiz → sarı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E2 (Devamı)

No.	İndikatör	%	Çözücü	pH aralığı ve renkler
41	Benzidinol asetat (dihenzoatoetanolsülfonat)	%10 ve fazl	(a) % 10 alkol. (b) Su ve ok. (Sirke 100 mg indikatör başına 3,2 ml 0,05 N Na_2SO_4	6,0 - 7,0 sarı ve kırmızı λ_{max} = 415 - 417 nm
42	p - Kresolü asit (dinitrofenilsülfonik asetat, sarı, metilkresol, sarı kırmızı)	0,1 ve fazl	% 50 alkol	6,2 - 8,0 sarı ve kırmızı
43	Nötral kırmızı	0,1	% 60 alkol	6,8 - 8,4 kırmızı ve sarı - kahverengi
44	Fenol kırmızısı (fenolsülfonftalein)	0,1 ve 0,05	(a) % 20 alkol. (b) Su ve ok. (Sirke 100 mg indikatör başına 2,7 ml 0,05 N Na_2SO_4	6,8 - 8,4 sarı ve kırmızı λ_{max} = 420 - 560 nm
45	Kresilin mavisi (oksazin)	0,1	% 50 alkol	7,0 - 8,0 renksiz ve menekşe
46	m - Nitrofenol	0,5	Su	6,6 - 8,6 renksiz ve sarı
47	Nötral kırmızısı (a - Naftalofenol)	0,1	(a) % 50 alkol. (b) Su ve ok. (Sirke 100 mg indikatör başına 2,3 ml 0,1 N Na_2OH	7,2 - 8,8 sarımsı sarıya ve menekşeye Kırmızı λ_{max} = 430 - 552 nm
48	α - Naftolftalein	0,1 ve 0,0	% 50 alkol	7,4 - 8,6 sarı - gümüşi ve mavi - yeşil
49	Krl - Na (2,6 - dibromfenol - indol	0,1	alkol	7,8 - 9,0 renksiz ve mavi
50	m - Kresol mavisi (kresol ftalein) (bak. No 10)	0,04	% 20 alkol	7,8 - 9,0 sarı ve mavi
51	Ftaleinler (60)	0,1 ve 1,0	Su	7,8 - 9,8 renksiz - yeşilimsi ve gümüşi
52	Kresolsülfon (kresol ftalein)	0,1	% 50 alkol	7,8 - 9,2 sarı - ve kahverengi - kırmızı
53	Timol mavisi (timol ftalein) (bak. No 11)	Bak. No 11		8,0 - 9,6 sarı ve mavi λ_{max} = 430 - 596 nm
54	Kalsit reaktifi (timol ftalein) (bak. No 12)	Bak. No 12		8,2 - 9,8 sarı ve mavi
55	o - Kresolftalein	0,2 ve 0,05	% 90 alkol	8,2 - 9,8 renksiz ve kırmızı
56	Fenolftalein	0,1 ve 1,0	% 60 alkol	8,2 - 10,0 renksiz ve kırmızı λ_{max} = 554 nm
57	α - Naftolftalein (timol ftalein) (bak. No 8)	Bak. No 2		8,8 - 10,0 sarı ve mavi
58	p - Kresolftalein	0,1	% 60 alkol	8,2 - 10,2 renksiz ve mavi
59	Timolftalein	0,1 0,04	% 90 alkol % 20 alkol	9,3 - 10,5 renksiz ve mavi λ_{max} = 598 nm
60	Nil mavisi	0,5	Su	10,1 - 11,1 mavi ve kırmızı
61	Alizarin kırmızısı S (kresol ftalein) (bak. No 26)	Bak. No 26		10,0 - 12,0 sarımsı - ve turuncu
62	Kresolftalein (kresol ftalein) (bak. No 13)	Bak. No 13		10,2 - 11,8 Kahverengi kırmızı ve sarı - turuncu
63	β - Naftol mavisi	0,04	Su	10,0 - 12,1 sarı - turuncu ve menekşe

ÇİZELGE - E2 (Devamı)

No.	İndikatör	%	Çözücü	pH aralığı ve renkler
64	Alizarin sarısı (bak. No)	0,1	Su	10,0 - 12,0
65	Alizarin sarısı R	0,1	Su	10,1 - 12,1 sarı ve kırmızı
66	Alizarin sarısı GG	0,1	Su	10,1 - 12,1 sarı ve kahverengi kırmızı
67	Timolftalexon (60)	0,04	Su	10,6 - 12,0 sarı - turuncu ve yeşil - mavi
68	Ftaleinler (bak. No) (timol ftalein, kresol ftalein)	0,1	Su	11,0 - 12,6 sarı ve turuncu kahverengi
69	Alizarin yeşili (kresol ftalein) (bak. No 8)	Bak. No 8		11,3 - 13,0 turuncu yeşil ve menekşe
70	o-n - Dinitrofenol	0,5 ve 0,1	% 90 alkol	11,3 - 13,0 renksiz ve turuncu
71	Alizarin 11	0,1	Su	11,5 - 13,0 sarı ve kırmızı
72	Sodyum karmuğ (sodyum nitroprussit)	0,25	% 50 alkol	11,6 - 13,4 kırmızı ve sarı
73	1,3,5 - Trinitrobenzen	0,1 ve 0,1	% 50 alkol	12,2 - 14,0 renksiz ve turuncu
74	Benzopurpurin 4B (kresol ftalein) (bak. No 18)	Bak. No 18		12,0 - 14,0 turuncu ve kırmızı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E3

Karışım indikatörler (Lurie, s. 201 - 202)

pT	Bileşenler	Hacim oranı	İndikatör rengi	
			Asidik ortam	Bazik ortam
3,25	Metil sarısı (Alkolde %0,1) Metilen mavisi (Alkolde % 0,1)	1 : 1	Mavi-menekşe	Yeşil
4,1	Metil oranj (Suda % 0,1) İndigo karmin (Suda % 0,25)	1 : 1	Menekşe	Yeşil
4,3	Bromkresol mavisi (Na, suda % 0,1) Metil oranj (Suda % 0,2)	1 : 1	Sarı	Mavi-yeşil
5,1	Bromkresol mavisi (Alkolde % 0,1) Metil kırmızısı (Alkolde % 0,2)	3 : 1	Şarap kırmızısı	Yeşil
5,4	Metil kırmızısı (Alkolde % 0,2) Metilen mavisi (Alkolde % 0,1)	1 : 1	Kırmızı-menekşe	Yeşil
6,1	Bromkresol mavisi (Na, suda % 0,1) Klorfenol kırmızısı (Na, suda % 0,1)	1 : 1	Sarı-yeşil	Mavi-menekşe
6,7	Bromkresol mora (Na, suda % 0,1) Bromtimol mavisi (Na, suda % 0,1)	1 : 1	Sarı	Mavi-menekşe
7,0	Nötral kırmızısı (Alkolde % 0,1) Metilen mavisi (Alkolde % 0,1)	1 : 1	Menekşe-mavi	Yeşil
7,2	Nötral kırmızısı (Alkolde % 0,1) Bromtimol mavisi (Alkolde % 0,1)	1 : 1	Pembe	Yeşil
7,5	Bromtimol mavisi (Na, suda % 0,1) Fenol kırmızısı (Na, suda % 0,1)	1 : 1	Sarı	Menekşe
8,3	Kresol kırmızısı (Na, suda % 0,1) Timol mavisi (Na, suda % 0,1)	1 : 3	Sarı	Menekşe
8,8	m.-Nafolftalein (Alkolde % 0,1) Fenolftalein (Alkolde % 0,1)	1 : 3	Soluk pembe	Menekşe
9,0	Timol mavisi (% 50 alkolde % 0,1) Fenolftalein (% 50 alkolde % 0,1)	1 : 3	Sarı	Menekşe
9,9	Fenolftalein (Alkolde % 0,1) Timolftalein (Alkolde %0,1	1 : 1	Renksiz	Menekşe
10,2	Timolftalein (Alkolde % 0,1) Alizarin sarısı (Alkolde % 0,1)	2 : 1	Sarı	Menekşe

pT= Titrasyon indeksi olup gözlemlenen indikatörün renginin değiştiğini açıkça gösterdiği pH değerinde ve titrasyonun son noktasını belirler. Na = sodyumlu; K = potasyum tuzunun alındığını gösterir.

ÇİZELGE - E4

Adsorpsiyon indikatörleri ile yapılan titrasyonlar[a]

İndikatör	Türe edilen iyon	Türe edici	Ortam	Renk değişimi
Fluoresein (Alkolde % 0,1 ile çözülür)	Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-, CN^-, OCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Ag^+	pH = 7 – 10 (Nötral veya zayıf bazik)	Sarımsı yeşil → Pembe
	$C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}, OH^-	Pb^{2+}	Nötral	Sarımsı yeşil → Pembe
	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Bazik	Sarımsı yeşil → Pembe
2,4,7,8-Tetrabromfluoresein (Eosin) (% 50 – 70 lik alkolde) % 0,1 lik suya çözünen tuzunun sulu % 0,1 lik çözeltisi	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$	Ag^+	pH = 4,4 – 7	Sarımsı yeşil → Kırmızı
	Merkaptotriazol	Ag^+	Bazik, NH_3	Sarımsı yeşil → Kırmızı
	PO_4^{3-}, BO_2^-, OH^-	Pb^{2+}	Nötral	Sarımsı yeşil → Kırmızı
Rodamin 3B (Tetraetildiaminoftalein) çözeltisi (% 50 – 70 lik alkol) ile % 0,1 lik suya çözünen tuzunun sulu % 0,2 lik çözeltisi	Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	pH = 2 – 6 (Daha iyisi HAc çözeltisinde)	Pembe → Kırmızımsı menekşe
	MoO_4^{2-}	Pb^{2+}	0,01 M HAc	Pembe açık Kırmızı
	SO_4^{2-}	Pb^{2+}	Nötral	Pembe → Kırmızı
2,7-Diklor-2,3,1,7-rosoxyfluoresein) çözeltisinin (Rose Bengal, Bengal Pink) (Sulu) % 0,5 lik sitesi)	I^-, $(CI^-$ sadece)	Ag^+	Eğer $(NH_4)_2C(O_4)$ katılmışsa dahi kesin nitelendirilir.	Kırmızı → Mor (organik)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E4 (Devam)

İndikatör	Titre edilen iyon	Titre eden	Ortam	Renk değişimi
Difenilkarbazon	I^-	Ag^+	pH = 1 – 7	Turuncu-kırmızı → Mavi-kırmızı
Rodizonat (Li) (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	Ag^{++}	Br^-, Cl^-	0,1 M HNO_3	Turuncu-Pembe-açık Kırmızımsı-mordan
Bromfenol mavisi (Alkolde % 0,1 lik veya sodyum tuzunun sudaki % 0,1 lik çözeltisi)	Cl^-, Br^-	Hg_2^{++}	Asetik asit	Sarı → Leylak (orta sarı)
	I^{++}	Tl^+	pH = 1 – 8	Sarı açık Yeşil
	Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-	Ag^+	pH = 1 – 8	Mor (sıgırak) → Yeşil
	Ag^+	I^-	pH = 3 – 5	Turuncu → Mor (sıgırak)
Alizarin kırmızı S (Sodyum alizarin sülfonat) (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	$Ba(CH_3COO)_2^-$, MoO_4^{2-}	Pb^{++}	Nötral çözelti	Kırmızı → Pembemsi
Fenolftalein (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	Cl^-, Br^-	Ag^+	Çözülü alevlenmiş kuşlu ve nötral cam dönüşü (Yüksek sıcaklıkta ve sıvı yok. 0,2 M HNO_3)	Kırmızı (alalı) → Mor (alalı)
	Ag^+	Br^-		Mavi (alalı) → Kırmızı (alalı)

ÇİZELGE - E4 (Devam)

İndikatör	Titre edilen iyon	Titre eden	Ortam	Renk değişimi
Turuncu	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	I^- + Cl^- gibi çökmelerde kuşlu çok dilüe	Kuşlu pembe → Viyo pembe
	I^- + Cl^- (azıcık aşırı Ag^+ katıp I^- ile geri titrasyon)			
Kromotrop 2 B	Br^-	Ag^+	Hafif (dilüe)	Pembe → Gri-yeşil
	I^-, Cl^- varlığında I^-	Ag^+	0,1 N HNO_3	Pembe → Gri-yeşil
Eosin (Alkolde % 0,1 lik (Sodyum)	Cl^-	Ag^+		Kırmızımsı → Pembe
	Br^-, I^-	Ag^+		Eosinsi → Pembe
	SCN^-	Ag^+		Siyahsı → Pembe
Fluoresein (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	Cl^-	Ag^+		Sarı → Pembe
Eosinsi (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	MoO_4^{2-}	Pb^{2+}		Eosinsi → Koyu kırmızı
Krezol kırmızısı (Sodyum % 0,1 lik çözeltisi)	Cl^-, Br^-, I^-	Ag^+		Kırmızı → Mor
Bromkresol mavisi (Bromkresol yeşili (% 25 lik alkol de % 0,1 lik çözeltisi)	Cl^-	Ag^+		Mordan → Yeşilimsi mavi
Difenilkarbazid	Cl^-, Br^-	Hg_2^{++}		Renksiz → Mordan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E4 (Devam)

İndikatör	Titre edilen iyon	Titre eden	Ortam	Renk değişimi
Ditizonatlarının	Cl^-	Ag^+		Açık sarımsı → Menekşe
	Br^-, I^-	Ag^+		Sarı → Yeşil
	SCN^-	Ag^+		Pembe → Mavi

* Çinkür-Biazditi ve Meloche, s. 158; Vogel, s. 82; Lurie, s. 216-219; ilave derlemeler. Burada verilenlerin dışında saptadığı titrasyonlar da şu kaynaklar: Ca^{2+} veya Cr^{3+} ile F^-; Ag^+ ile SeO_3^{2-}; Pb^{2+} ile CrO_4^{2-}, WO_4^{2-} ve $Fe(CN)_6^{4-}$; Ag^+, Zn^{2+} veya Pb^{2+} ile $Fe(CN)_6^{4-}$; $Fe(CN)_6^{3-}$ ile Zn^{2+}; CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} veya MoO_4^{2-} ile Pb^{2+}; $C_2O_4^{2-}$ ile Hg^{2+}.

** Karşıt titrasyonlar da yapılabilir.

ÇİZELGE - E5

Çok kullanılan redoks indikatörleri

İndikatör	Renk		Geçiş gerilimi, E^0 (Volt) ve koşullar
	Yükseltgenmiş	İndirgenmiş	
Difenilamin (Derişik H_2SO_4 de % 1 lik çözeltisi) (1)	Mavi-menekşe	Renksiz	0,76 (pH = 0)
Difenilbenzidin (Derişik H_2SO_4 de % 1 lik çözeltisi)	Mavi-menekşe	Renksiz	0,76 (pH = 0)
p-Nitrodifenilamin	Menekşe	Renksiz	1,06 (pH = 0)
Difenilamin-p-sülfon asidi Na tuzu (% 0,2 lik sulu çözeltisi) (2)	Menekşe	Renksiz	0,85 (pH = 0)
Difenilbenzidin sülfon asidi Na tuzu (% 0,2 lik sulu çözeltisi)	Mavi-menekşe	Renksiz	0,85 (pH = 0)
N,N'-Tetrametilbenzidin-3-sülfon asidi (3)	Sarı	Renksiz	0,68 (pH = 0)
İndigo monosülfonat	Mavi	Renksiz	0,26 (pH = 0)
İndigo tetrasülfonat	Mavi	Renksiz	0,36 (pH = 0) = 0,03 (pH = 7)
Erioglaucine A	Kırmızı	Yeşil	1,00 (pH = 0)
Fenil indofenol	Kırmızı	Renksiz	0,33 (pH = 5) 0,23 (pH = 7)
1-Naftol-2-sülfon asidi indofenol	Kırmızı	Renksiz	0,34 (pH = 0)
Ferroin	Mavi	Renksiz	0,28 (pH= 0) = 0,25 (pH = 7)

(1) 0,5 g madde bir kaç damla derişik H_2SO_4 ile ısıtılır ve aynı asitli 100 ml ya seyreltilerek. Titre edilen çözeltiye 2 damla katılır.

(2) 0,3 g baryum veya sodyum tuzu 100 ml suda çözülür. Titre edilen çözeltiye 3-6 damla katılır.

(3) Adams, R.N. ve Mammaker, E.M., *Anal. Chem.*, **23**, 744 (1951).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E5 (Devamı)

İndikatör	Renk		Geçiş gerilimi, E° (Volt) ve koşullar
	Yükseltgenmiş	İndirgenmiş	
Metilen Mavisi	Yeşil-mavi	Renksiz	0,53 (pH = 0) 0,01 (pH = 7)
Rutenyum triperidin dikloröri (4)	Sarı	Renksiz	1,33 (pH = 0)
Setoglaucine	Sıcak kırmızı	Saz-yeşil	1,06 (pH = 0)
p-Etoksikrisoidin	Açık sarı	Kırmızı	1,00 (pH = 0)
Nötral kırmızı	Kırmızı	Renksiz	0,24 (pH = 0)
Difenilamin-2,2'-dikarboksilli asit	Mavi-menekşe	Renksiz	1,12 (pH = 0)
Difenilamin-2,2'-dikarboksilli asit	Mavi-menekşe	Renksiz	1,26 (pH = 0)
3,3'-Dimetilnaftidin (5)	Morumsu kırmızı	Renksiz	0,71 (pH = 0)
2,2'-Dimetilnaftidin disülfon asidi (6)	Kırmızımsı-mor	Sıcak yeşil	0,80 (pH = 0)
N-Metildifenilamin-p-sülfon asidi (Na tuzu) (% 0,1 lik sulu çözeltisi)	Kırmızı-mor	Renksiz	0,80 (pH = 0)
Nişasta – I_2, KI (7)	Mavi	Renksiz	0,53 (pH = 0)
N-Fenilantranilik asit (8)	Menekşe-kırmızı	Yeşil	1,08 (pH = 0)

(4) Steigmann, J., Birnbaum, N. ve Edwards, S.M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 30 (1942). Bu indikatör yaklaşık 2 N perklorat asidinde ve oda sıcaklığında seryum (IV) nitrat ile titrasyonunda çok iyi bir son noktası verir.

(5) Belcher, R., Nutten, A.J. ve Sleptsan, W.I., *Analyst*, **76**, 328 (1951).

(6) Belcher, R., Nutten, A.J. ve Stephen, W.I., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 3209, 3444.

(7) 1 g nişastayı ısıtarak soğuk su ile pasta yapılır ve karıştırarak 100 ml kaynar suya katılır. Soğutulur ve sayılam için çözelti kullanılır. En iyi yol gerektiğinde taze çözelti hazırlanmasıdır. Bununla birlikte bir kaç damla kloroform katılırsa kısa süreler için kararlılığını korur. Titre edilen çözeltiye 0,5 - 1 ml katılır.

(8) Difenilamin-2-karboksilli asit: 0,25 g maddе 12 ml 0,1 M NaOH çözeltisinde çözülür ve su ile 250 ml'ye tamamlanır veya 0,0523 g maddе 0,05 g sodyum karbonatın 50 ml sudaki çözeltisinde çözülür. Titre edilen çözeltiye 0,5 ml katılır.

ÇİZELGE - E5 (Devamı)

İndikatör	Renk		Geçiş gerilimi, E° (Volt) ve koşullar
	Yükseltgenmiş	İndirgenmiş	
o ,o'-(o-aza 2,2'-1 Dipiridil demir(II) sülfat (0,025 M sulu çözelti)	Sıcak mavi	Kırmızı	0,97 (pH = 0)
Ferroin (tri-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat) (0,025 M sulu çözelti) (9)	Açık mavi	Kırmızı	0,76 (0 M H_2SO_4) 1,26 (0,5 M H_2SO_4) 1,06 (pH = 0)
Nitroferroin (5-nitro-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat) (10)	Açık mavi	Kırmızı	1,01 (0 M H_2SO_4) 1,25 (0,5 M H_2SO_4) 1,25 (pH = 0)
Metilferroin (5-metil-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat	Açık mavi	Kırmızı	1,02 (pH = 0)
4,7-Dimetilferroin (4,7-dimetil-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat) (0,025 M sulu çözelti)	Sıcak mavi (11)	Kırmızı	0,88 (pH = 0)
5,6-Dimetilferroin (5,6-dimetil-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat) (0,025 M sulu çözelti)	Sıcak mavi (11) (12)	Kırmızı	0,92 (pH = 0) (12)
5,6,7,8-Tetrametilferroin (0,025 M sulu çözelti)	Sıcak mavi (11)	Kırmızı	0,81 (pH = 0)

(9) 14,866 g o-fenantrolin suda çözülür ve 6,950 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ suyu sulu çözeltisi katılıp 1 litreye seyreltilir. Titre edilen çözeltiye bir damla katılır. Açık renk değişimi pH = 0 için 1,11 V dа ortaya çıkar.

(10) Açık renk değişimi pH = 0 için 1,31 V dа ortaya çıkar.

(11) Vogel'e göre renk değişimi HCl'li ortamda yeşilden turuncuya ve H_2SO_4'lü ortamda da mor-yeşilden kırmızıyadır.

(12) Smith, G.F. ve Brand, W.W., *Anal. Chem.*, **21**, 940 (1949).

(13) 0,025 mol maddе üzerine gerekli miktarda 0,01 M $FeSO_4$ çözeltisi katılır. Titre edilen çözeltinin 100 – 150 ml si için 1 – 2 damla katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E6

Asit sabitleri. (Lurie, s. 274-281).

Asit	K_a	pK_a
Asetik asit, CH_3COOH	$1,74.10^{-5}$	4,76
Benzoik asit, C_6H_5COOH	$6,2.10^{-5}$	4,21
Borik asit (ortho), H_3BO_3	$K_1 = 5,8.10^{-10}$	9,24
Borik asit (meta), $H_3B_3O_7$	$K_1 = 1,8.10^{-9}$	3,74
	$K_2 = 2,0.10^{-8}$	7,70
Formik asit, HCOOH	$1,8.10^{-4}$	3,75
Fosfat asidi (ortho), H_3PO_4	$K_1 = 7,6.10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,2.10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 4,2.10^{-13}$	12,38
Fosfat asidi (piro), $H_4P_2O_7$	$K_1 = 3,0.10^{-2}$	1,52
	$K_2 = 2,3.10^{-3}$	2,64
	$K_3 = 2,0.10^{-7}$	6,70
	$K_4 = 4,3.10^{-10}$	9,37
Florür asidi, HF	$6,8.10^{-4}$	3,17
o-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$	$K_1 = 1,1.10^{-3}$	2,95
	$K_2 = 4,0.10^{-6}$	5,40
m-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$	$K_1 = 2,0.10^{-4}$	3,70
	$K_2 = 2,5.10^{-5}$	4,60
p-Ftalik asit, $C_6H_4(COOH)_2$	$K_1 = 2,9.10^{-4}$	3,54
	$K_2 = 3,5.10^{-5}$	4,46
Fumarik asit, HOOCHC=CHCOOH	$K_1 = 9,3.10^{-4}$	3,03
	$K_2 = 4,2.10^{-5}$	4,38
Karbonik asit, $CO_2(aq) + H_2O$	$K_1 = 4,3.10^{-7}$	6,35
	$K_2 = 4,8.10^{-11}$	10,32
Maleik asit, HOOCHC=CHCOOH	$K_1 = 1,2.10^{-2}$	1,92
	$K_2 = 5,9.10^{-7}$	6,23
Malik asit, HOOCCH(OH)CH_2COOH	$K_1 = 3,5.10^{-4}$	3,46
	$K_2 = 8,9.10^{-6}$	5,05
Malonik asit, $HOOCCH_2COOH$	$K_1 = 1,4.10^{-3}$	2,85
	$K_2 = 2,0.10^{-6}$	5,70
Oksalik asit, $H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6.10^{-2}$	1,23
	$K_2 = 5,4.10^{-5}$	4,27
Salisilik asit, $C_6H_4(OH)COOH$	$1,1.10^{-3}$	2,97
Siyanür asidi, HCN	$6,2.10^{-10}$	9,21
Sitrik asit,	$K_1 = 7,4.10^{-4}$	3,13
$HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$	$K_2 = 1,8.10^{-5}$	4,76
	$K_3 = 4,0.10^{-7}$	6,40

ÇİZELGE - E6 (Devamı)

Asit	K_a	pK_a
Sülfat asidi, H_2SO_4	$K_2 = 1,2.10^{-2}$	1,91
Sülfamik asit, H_2NSO_3H	0,101	0,99
Sülfit asidi, H_2SO_3	$K_1 = 1,7.10^{-2}$	1,76
	$K_2 = 6,2.10^{-8}$	7,21
Sülfür asidi, H_2S	$K_1 = 1,0.10^{-7}$	6,99
	$K_2 = 1,3.10^{-13}$	12,89
Süksinik asit, $HOOCCH_2CH_2COOH$	$K_1 = 1,6.10^{-5}$	4,21
	$K_2 = 2,3.10^{-6}$	5,63
Tartarik asit,	$K_1 = 9,1.10^{-4}$	3,04
	$K_2 = 4,3.10^{-5}$	4,37

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E7

Çeşitli gümüş tuzlarının çözünürlük çarpımları

Bileşik	K_s	pK_s
Ag_3AsO_3	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$	17,00
Ag_3AsO_4	$1{,}0 \cdot 10^{-22}$	22,00
$AgBr$	$5{,}3 \cdot 10^{-13}$	12,28
$AgBrO_3$	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	4,28
$AgCH_3COO$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,40
$AgCN$	$1{,}4 \cdot 10^{-16}$	15,84
Ag_2CO_3	$8{,}2 \cdot 10^{-12}$	11,09
$Ag_2C_2O_4$	$5{,}3 \cdot 10^{-12}$	10,46
$AgCl$	$1{,}78 \cdot 10^{-10}$	9,75
$AgClO_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	6,50
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,95
$Ag_2Cr_2O_7$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	10,00
AgI	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	16,08
$AgIO_3$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Ag_3PO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-50}$	49,20
$AgNCN$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,92
Ag_2SO_3	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Ag_2SO_4	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	4,80

ÇİZELGE - E8

Standart redoks gerilimleri (25°C)

(Latie, s. 300 - 313)

Element	Yükseltgenmiş tür	n e	İndirgenmiş tür	E° (Volt)
Ag	Ag^{2+}	+ e	Ag^+	+ 2,00
	Ag^+	+ e	Ag	+ 0,7994
	AgCl	+ e	$Ag + Cl^-$	+ 0,224
	$Ag_2O + H_2O$	+ 2e	$2Ag + 2OH^-$	+ 0,344
As	$HAsO_2 + 3H^+$	+ 3e	$As + 2H_2O$	+ 0,247
	$H_3AsO_4 + 2H^+$	+ 2e	$HAsO_2 + 2H_2O$	+ 0,56
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	+ 3e	$As + 4OH^-$	− 0,68
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	+ 2e	$AsO_2^- + 4OH^-$	− 0,71
Bi	$NaBiO_3 + 4H^+$	+ 2e	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	> + 1,8
	$BiCl_4^-$	+ 3e	$Bi + 4Cl^-$	+ 0,16
	$Bi_2O_3 + 3H_2O$	+ 6e	$2Bi + 6OH^-$	− 0,46
Br	Br_2	+ 2e	$2Br^-$	+ 1,087
	Br_3^-	+ 2e	$3Br^-$	+ 1,05
	$2BrO_3^- + 12H^+$	+ 10 e	$Br_2 + 6H_2O$	+ 1,52
	$BrO_3^- + 6H^+$	+ 6e	$Br^- + 3H_2O$	+ 1,45
C	$HCHO + 2H^+$	+ 2e	CH_3OH	+ 0,19
	$CH_3CHO + 2H^+$	+ 2e	C_2H_5OH	+ 0,19
	$2CO_2 + 2H^+$	+ 2e	$H_2C_2O_4$	− 0,49
Ce	Ce^{3+}	+ 3e	Ce	− 2,33
	$Ce(ClO_4)_6^{2-}$	+ e	$Ce^{3+} + 6ClO_4^-$	+ 1,70
	$Ce(NO_3)_6^{2-}$	+ e	$Ce^{3+} + 6\ NO_3^-$	+ 1,60
	$Ce(SO_4)_3^{2-}$	+ e	$Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	+ 1,44
Cl	Cl_2	+ 2e	$2Cl^-$	+ 1,359
	$2HClO + 2H^+$	+ 2e	$Cl_2 + H_2O$	+ 1,63
	$2ClO^- + 2H_2O$	+ 2e	$Cl_2 + 4OH^-$	+ 0,40
	$HClO + H^+$	+ 2e	$Cl^- + H_2O$	+ 1,50
	$ClO^- + H_2O$	+ 2e	$Cl^- + 2OH^-$	+ 0,88
	$ClO_3^- + 6H^+$	+ 6e	$Cl^- + 3H_2O$	+ 1,45
	$2ClO_3^- + 12H^+$	+ 10e	$Cl_2 + 6H_2O$	+ 1,47
	$ClO_4^- + 2H^+$	+ 2e	$ClO_3^- + H_2O$	+ 1,19
	$ClO_4^- + H_2O$	+ 2e	$ClO_3^- + 2OH^-$	+ 0,36
	$2ClO_4^- + 16H^+$	+ 14e	$Cl_2 + 8H_2O$	+ 1,39
	$ClO_4^- + 8H^+$	+ 8e	$Cl^- + 4H_2O$	+ 1,38
	$ClO_4^- + 4H_2O$	+ 8e	$Cl^- + 8OH^-$	+ 0,56

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E8 (Devamı)

Element	Yükseltgenmiş tür	+ ne	İndirgenmiş tür	E° (Volt)
Cr	Cr^{3+}	+ e	Cr^{2+}	− 0,41
	Cr^{3+}	+ 3e	Cr	− 0,74
	Cr^{2+}	+ 2e	Cr	− 0,91
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+ 6e	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	+ 3e	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	− 0,13
Cu	Cu^{2+}	+ 2e	Cu	+ 0,337
	Cu^+	+ e	Cu	+ 0,521
	Cu^{2+}	+ e	Cu^+	+ 0,153
F	F_2	+ 2e	$2F^-$	+ 2,87
Fe	Fe^{3+}	+ e	Fe^{2+}	− 0,771
	Fe^{2+}	+ 2e	Fe	− 0,440
	$Fe(CN)_6^{3-}$	+ e	$Fe(CN)_6^{4-}$	+ 0,356
	$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}$ (1,10-fenantrolin)	+ e	$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$	+ 1,06
H	$2H^+$	+ 2e	H_2	± 0,0000
	$2H^-$ (10^{-7}M)	+ 2e	H_2	− 0,414
	$2H_2O$	+ 2e	$H_2 + 2OH^-$	− 0,828
	$H_2O_2 + 2H^+$	+ 2e	$2H_2O$	+ 1,77
Hg	$2Hg^{2+}$	+ 2e	Hg_2^{2+}	+ 0,907
	Hg_2^{2+}	+ 2e	Hg	+ 0,850
	HgI_4^{2-}	+ 2e	$2Hg + 4I^-$	+ 0,792
I	I_2	+ 2e	$2I^-$	+ 0,536
	I_3^-	+ 2e	$3I^-$	+ 0,545
	$2IO_3^-$	+ 2e	$I_2 + 2O^-$	+ 1,19
	$IO_3^- + 6H^+$	+ 6e	$I^- + 3H_2O$	+ 1,08
	$H_5IO_6 + H^+$	+ 2e	$IO_3^- + 3H_2O$	— + 1,6
Mn	Mn^{2+}	+ 2e	Mn	− 1,19
	$MnO_2 + 4H^+$	+ 2e	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1,23
	$MnO_4^{2-} + 4H^+$	+ 2e	$MnO_2 + 2H_2O$	+ 2,26
	$MnO_4^{2-} + 2H_2O$	+ 2e	$MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,6
	MnO_4^-	+ e	MnO_4^{2-}	+ 0,56
	$MnO_4^- + 4H^+$	+ 3e	$MnO_2 + 2H_2O$	+ 1,69
	$MnO_4^- + 8H^+$	+ 5e	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
N	$NO_3^- + 3H^+$	+ 2e	$HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
	$NO_3^- + 2H^+$	+ e	$NO_2 + H_2O$	+ 0,80
	$NO_3^- + 4H^+$	+ 3e	$NO + 2H_2O$	+ 0,96
	$NO_3^- + 10H^+$	+ 8e	$NH_4^+ + 3H_2O$	+ 0,87
	$NO_3^- + 7H_2O$	+ 8e	$NH_4OH + 9OH^-$	− 0,12

ÇİZELGE - E8 (Devamı)

Element	Yükseltgenmiş tür	+ ne	İndirgenmiş tür	E° (Volt)
O	$O_2 + 4H^+$	+ 4e	$2H_2O$	+ 1,229
	$O_2 + 2H^+$	+ 2e	H_2O_2	+ 0,682
	$H_2O_2 + 2H^+$	+ 2e	$2H_2O$	+ 1,77
	$O_3 + 2H^+$	+ 2e	$O_2 + H_2O$	+ 2,07
Pb	Pb^{2+}	+ 2e	Pb	− 0,126
	Pb^{4+}	+ 2e	Pb^{2+}	+ 1,8
	$PbO_2 + 4H^+$	+ 2e	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1,455
S	$S + 2H^+$	+ 2e	H_2S	+ 0,14
	$S_4O_6^{2-}$	+ 2e	$2S_2O_3^{2-}$	+ 0,09
	$SO_4^{2-} + 4H^+$	+ 2e	$H_2SO_3 + H_2O$	+ 0,17
	$SO_4^{2-} + 8H^+$	+ 6e	$S + 4H_2O$	+ 0,36
	$SO_4^{2-} + 10H^+$	+ 8e	$H_2S + 4H_2O$	+ 0,31
Sb	$Sb_2O_3 + 6H^+$	+ 6e	$2Sb + 3H_2O$	+ 0,152
	$Sb_2O_5 + 4H^+$	+ 4e	$Sb_2O_3 + 2H_2O$	+ 0,69
Sn	Sn^{2+}	+ 2e	Sn	− 0,140
	Sn^{4+}	+ 2e	Sn^{2+}	+ 0,15
Zn	Zn^{2+}	+ 2e	Zn	− 0,7628

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E9

Bazı anorganik ligandların komplekslerinin kararlılık sabitleri. (Blaedel ve Meloche, s. 932).

Ligand	Reaksiyon	K	log K
Cl^-	$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$	$2{,}04 \cdot 10^3$	3,31
	$AgCl + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	80	1,90
	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$1{,}91 \cdot 10^5$	5,28
	$Fe^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^{2+}$	20	1,48
	$FeCl^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl_2^+$	4	0,60
	$FeCl_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons FeCl_3$	0,1	$-1{,}00$
	$Hg^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons HgCl^+$	$5{,}9 \cdot 10^6$	6,77
	$HgCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$	$3{,}5 \cdot 10^6$	6,54
	$HgCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_3^-$	5,1	0,71
	$HgCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	11,2	1,05
CN^-	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$6{,}3 \cdot 10^{20}$	20,80
	$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)^+$	$1{,}51 \cdot 10^5$	5,18
	$Cd(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2$	$2{,}03 \cdot 10^4$	4,31
	$Cd(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^-$	$2{,}09 \cdot 10^4$	4,32
	$Cd(CN)_3^- + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}55 \cdot 10^5$	5,19
	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	$1{,}29 \cdot 10^{17}$	17,11
	$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$	10^{25}	25,00
	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	10^{42}	42,00
	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	10^{22}	22,00
	$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$	$2{,}5 \cdot 10^{19}$	13,40
NH_3	$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+$	$2{,}09 \cdot 10^3$	3,31
	$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	$7{,}8 \cdot 10^3$	3,89
	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	$1{,}39 \cdot 10^7$	7,20
	$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	$2{,}0 \cdot 10^{14}$	14,30
	$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{2+}$	$4{,}3 \cdot 10^8$	8,63
	$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons ZnNH_3^{2+}$	380	2,59
	$ZnNH_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$	210	2,32
	$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$	102	2,00
	$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	51	1,71
SCN^-	$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$	$1{,}07 \cdot 10^3$	3,03
	$Hg^{2+} + SCN^- \rightleftharpoons HgSCN^+$	$1{,}0 \cdot 10^9$	9,00
	$HgSCN^+ + SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	10,30
	$Hg(SCN)_2 + SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_3^-$	50	1,70
	$Hg^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons Hg(SCN)_4^{2-}$	$7{,}2 \cdot 10^{21}$	21,86

ÇİZELGE -10

Bazı organik ligandların komplekslerinin kararlılık sabitleri. (Lurie, s. 294 - 297).

Ligand	Metal	Kararlılık sabiti				Üretici kaynak
		$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	
Asetat (CH_3COO^-)	Ag^+	0,73*	0,64	—	—	0
	Cu^{2+}	1,86	3,06*	3,93	3,06	1
	Cu^{2+}	2,24	3,86*	—	—	0
	Fe^{3+}	3,2	5,1*	8,3	—	0,1
	Fe^{3+}	3,1	—	—	—	1
	Al^{3+}	1,5	—	—	—	0
	Al^{3+}	1,12	1,81*	—	—	0
	Pb^{2+}	2,52	4,15*	5,4	6,3	0
	UO_2^{2+}	2,58	4,36*	6,24	—	1
	Zn^{2+}	1,57	—	—	—	0
Oksalat ($C_2O_4^{2-}$)	Ag^+	2,4	3,9	4,9	—	0
	Be^{2+}	3,5*	—	—	—	0
	Ca^{2+}	~ 3*	—	—	—	0
	Co^{2+}	4,00*	5,73	—	—	0
	Co^{2+}	4,7*	6,7	8,9	—	0
	Co^{2+}	5,7*	10,3	—	—	0,3
	Fe^{2+}	—	4,52	5,22	—	0,3
	Fe^{3+}	9,4	16,2	20,2	—	0
	Mg^{2+}	3,34*	4,38	—	—	0
	Mn^{2+}	3,82*	5,25	—	—	0
	Ni^{2+}	> 5,9*	6,74	> 7,6	—	0
	Pb^{2+}	—	6,34	—	—	0
	Sr^{2+}	2,54*	—	—	—	0
	Zn^{2+}	3,08*	4,78	5,75	—	0
8-hidroksikinolin ($C_9H_6NO^-$)	Be^{2+}	7,07	—	—	—	0
	Ca^{2+}	5,07	—	—	—	0
	Cd^{2+}	7,2	13,4*	—	—	0,01
	Co^{2+}	9,1	17,3*	—	—	0,01
	Co^{3+}	12,2	23,4*	—	—	0,01
	Fe^{2+}	8,0	15,0*	—	—	0,01
	Fe^{3+}	12,3	23,0	33,3*	—	0,01
	Mg^{2+}	4,74	—	—	—	0
	Mn^{2+}	8,8	17,5*	—	—	0,01
	Ni^{2+}	9,9	18,7*	—	—	0,01
	Th^{4+}	10,45	19,40	29,05	38,80*	0
	UO_2^{2+}	11,25	20,80*	—	—	0,3
	Zn^{2+}	8,50	16,15*	—	—	0
Fenat ($C_6H_5O^-$)	Ag^+	1,93	3,31	—	—	0
	Cd^{2+}	1,91	3,14	3,8	4,36	0,1
	Co^{2+}	1,16	1,34	—	—	0,1
	Co^{3+}	—	3,3	—	—	—
	Cu^{2+}	2,10	4,16	5,68	6,36	0,1
	Fe^{3+}	0,71	—	—	6,3	0,1
	Hg^{2+}	3,1	10,9	10,9	—	0,1
	Ni^{2+}	1,70	2,80	3,14	—	0,1
	Zn^{2+}	1,41	2,31	2,69	3,08	0,1

* Çözeltideki nötral molekülün

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÇİZELGE - E10 (Devamı)

Ligand	Metal	Kararlılık sabiti				İyonik kuvvet
		$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	
Salisilat $[C_6H_4(OH)COO]^-$	Ni^{2+}	14,11	—	—	—	0
	Cu^{2+}	10,6*	18,93	—	—	0,1
	Zn^{2+}	8,33*	13,35	—	—	0,1
	Fe^{3+}	16,48	28,30	30,84	—	0,25
	Al^{3+}	12,01*	21,71	—	—	0,5
Sülfosalisilat $[C_6H_3(OH)COO(SO_3)]^{2-}$	Ni^{2+}	13,20*	22,83	25,89	—	0,1
	Cu^{2+}	9,53	16,45	—	—	0,1
	Zn^{2+}	9,06	9,90	—	—	0,1
	Fe^{3+}	15,00*	25,70	35,00	—	0,1
	Al^{3+}	9,23	8,24	—	—	0,1
Tartarat $[(CHOH)_2(COO)_2]^{2-}$	Be^{2+}	5,34*	—	—	—	0
	Cu^{2+}	3,28*	5,11	—	—	0
	Cu^{2+}	3,04*	5,11	5,36	6,16	1
	Fe^{3+}	7,40	—	—	—	—
	Mg^{2+}	1,36*	—	—	—	0,5
	Zn^{2+}	2,74*	—	—	—	—
	Ca^{2+}	1,54*	—	—	—	0,16
	Sr^{2+}	2,68*	—	—	—	0,2
1,10-fenantrolin $(C_{12}H_8N_2)$	Mg^{2+}	3,02	12,07	—	—	0,1
	Ca^{2+}	0,3	—	—	—	0,3
	Cu^{2+}	0,4	13,8	13,8	—	0,1
	Cu^{2+}	7,33	13,55	19,90	—	0,1
	Cu^{2+}	9,23	16,00	21,35	—	0,1
	Zn^{2+}	5,81	—	21,3	—	0,3
	Zn^{2+}	6,3	11,8	23,5	—	0
	Zn^{2+}	6,15	12,15	17,0	—	0,1
						0,1
Nitrat $[(CH_2)_2(COH)(COO)_3]^{3-}$	Be^{2+}	3,84	—	—	—	0,08
	Ca^{2+}	4,83	—	—	—	0
	Cu^{2+}	5,36	—	—	—	0
	Cu^{2+}	6,83	—	—	—	0,06
	Cu^{2+}	14,21	—	—	—	0
	Fe^{3+}	2,08	—	—	—	1
	Fe^{3+}	11,7*	—	—	—	0,1
	Mg^{2+}	0,29	—	—	—	0,09
	Mn^{2+}	3,57	—	—	—	0,16
	Ni^{2+}	5,11	—	—	—	0,16
	Pb^{2+}	6,80	—	—	—	0
	Sr^{2+}	2,80	—	—	—	0,16
	UO_2^{2+}	7,40	—	—	—	0,1
Nitrat $[(CH_2)_2(COH)(COOH)(COO)_2]^{2-}$	Ca^{2+}	3,5*	—	—	—	0
	Fe^{3+}	7,7*	—	—	—	0
	Zn^{2+}	4,3	—	—	—	1
	Sr^{2+}	3,3*	—	—	—	0
Etilendiamin $(H_2NCH_2CH_2NH_2)$	Cu^{2+}	10,26	19,30	—	—	—

DİZİN

Dizinde indikatörler italik ve tayinler siyah olarak gösterilmiştir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

– A –

Acid Chrome Black Special, 530
Adsorpsiyon, 153
Adsorpsiyon indikatörleri, 20, 162, 171
Ağartıcı maddelerin tayini,
İyodometri ile, 388, 392
Ağartma tuzu tayini,
İyodometri ile, 388, 393
Akreyitler, 441, 442
Alferon, 543
Aldehit tayini,
Argentometri ile, 390
Aleriı yöntemler, 396
Alizarin kırmızısı S, 543, 544, 548
Alizarin mavisi BS, 543
Alizarin R, 543
Alizarin sarısı, 540
Alizarin sarısı GG, 543
Alizarin sarısı R, 542, 543
Alizarin sarısı RS, 543
Alkalimetri, 3, 69, 90
Alkalimetrik sayılar, 533
Alkalimetrik titrasyon, 492
Alkollerin tayini,
Karl Fischer ile, 414
Altın tayini,
EDTA ile, 522
Altın sarısı, 543
Alüminyum tayini,
Bromatometri ile, 430
EDTA ile, 518
Alüminyum-demir yanyana tayini,
EDTA ile, 528
Amalgamlar, indirgen olarak, 240
Amarant indikatörü, 407
α -amilaz, 355
β -amilaz, 355
Aminlerin tayini,
Bromatometri ile, 428
Karl Fischer ile, 415
Aminoasitlerin tayini,
Alkalimetri ile, 74
Aminoasitlerin titrasyonu, 48
Amonyak-amonyum klorür tamponu, 506, 507
Amonyak çözeltisinin titrasyonu, 35
Amonyak komplekslerinin kararlılık sabitleri, 560
Amonyak tayini, amonyum tuzlarında,
Doğrudan yöntem, 81, 82
Dolaylı yöntem, 82, 83
Substitüsyon yöntemi, 83
Aminokarboksilik asit, 465, 470
Amonyum rodanür çözeltisi (0,1 M),
Hazırlanması, 179
Ayarlanması, 179
Amonyum tayini,
Asidimetri ile, 81
Sentmetri ile, 223
Amonyum tuzlarında amonyak tayini, 81
Antimon tayini,
Bromatometri ile, 423, 424
İyodometri ile, 378
Permanganatometri ile, 405
Arabasmak kararlılık sabiti, 446
Arabasmak oluşum sabiti, 446
Arayüzey gerilimi, 228
Argentometri, 3, 170
Argentometrik yöntemler, 170
Arsenat tayini,
EDTA ile, 530
Arsenik(III) oksit, 210
Arsenik tayini,
Bromatometri ile, 423
EDTA ile, 530
İyodometri ile, 315-318, 324, 390
Permanganatometri ile, 233, 237, 273
Potasyum iyodür ile, 405
Sentmetri ile, 318
Volhard yöntemi ile, 189
Asetat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 563
Asetik asidin asit sabitinin tayini, 18
Asetik asidin iyonlaşması, 23
Asetik asidin titrasyonu, 52
Asetik asit, 554
Asetik asit tayini,
Alkalimetri ile, 69
Sirkede, 70
Buzlu sirkede, 79
Aseton tayini,
İyodometri ile, 367
Askorbik asit, 559
Askorbik asit tayini,
İyodometri ile, 379
Aspirin tayini, 73
Asitlik sınırı, 38
Asidimetri, 3, 69, 90
Asidimetri ve alkalimetrik, 69

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Asit anhidritlerinin tayini,
Karl Fischer ile, 414
Asit-baz indikatörleri, 15, 53
Asit-baz titrasyonları, 3
Asit karışımlarının titrasyonu, 93
Asit sabitlerinin tayini, 77
Atmosferdeki karbon dioksidin tayini, 71
Azotür, 544
Ayarlı çözelti, 9
Azeotropik karışım, 57
Azo gruplarının tayini, Titanometri ile, 343
Azot tayini,
Borik asit yöntemi, 86, 88
Dumas yöntemi, 88
Kjeldahl yöntemi, 11, 84, 89
Marcali-Rittman yöntemi, 86
Mikro-Kjeldahl yöntemi, 87
Problemler, 92
Winkler yöntemi, 86, 88

– B –

Bağıl bolluk, 22
Bakır(I) iyodür, 383
Bakır(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu, 80
Bakır(II) iyonunun halledilişi, 80
Bakır tayini,
EDTA ile, 518, 519, 553
İyodometri ile, 367-368, 374, 381, 382, 391
Park yöntemi ile, 382
Potasyum iyodat ile, 400
Sementte ile, 328
Balonjoje, 4
Barbitürik asit tayini, 190
Baryum bidrokat çözeltisi,
Hazırlanması, 64
Ayarlanması, 64
Baryum peroksit tayini,
Permanganatometri ile, 281, 274
Baryum tayini,
Kromatometri ile, 303
Potasyum sülfat ile, 196, 197
Basit komplekslı, 454
Baz çözeltilerinin ayarlanması,
Ayarlı klorür asidi ile, 63
Benzoik asit ile, 64
Potasyum hidrojen ftalat ile, 63
Bazik renk, 16
Bengali pink, 547
Besaron azodibromalamin, 547
Bezazil oranj, 542
Benzoid sistemler, 17
Benzoik asit, 554
Benzopurpurin 4B, 542, 545
Birincil karşılaştırma maddesi, 9
Birincil standart, 9
Birincil standart indirgenler, 210
Birincil standartlar, 10, 64
Birincil standart yükseltgenler, 211
Birincil valans, 439
Bizmut-klorür yarıyana tayini
EDTA ile, 528
Bizmut(III) nitrat çözeltisi (0,1 M), 506
Bizmut tayini,
EDTA ile, 519
Boraks, 71, 72
Borakson kristal suyunun tayini, 72
Boraks tayini, 71
Borik asit, 71, 554
Borik asit tayini, 71
Borik asit ve boraks tayini, 71
Borik asidin titrasyonu, 40
Borik asit yöntemi, 86
BPR, 507
Bromat indikatörleri, 422, 423
Bromatometri, 6, 211, 421
Bromfenol kırmızısı, 543
Bromfenol mavisi, 36, 47, 541, 543, 548
Bromkrezol mavisi (yeşil), 36, 47, 541, 543, 546, 549
Bromkrezol morcu, 541, 543, 546
Bromkrezol yeşili-dimetil sarısı karışım indikatörü, 60
Bromokloroasetat, 543
Bromopirogallol kırmızısı, 507, 527
Bromopyrogallol Red, 507
Bromtimol mavisi, 27, 541, 544, 546
Bromür tayini,
EDTA ile, 551
Fajans yöntemi ile, 172
Mohr yöntemi ile, 171
Volhard yöntemi ile, 183
Bunsen yöntemi, 385
Butter yellow, 545
Buzlu sirke, 69
Buzlu sirkenin analizi, 69
Büret, 3

– C –

Cafein, 516
Cahsin, 516
Cahsingibi, 511
Cetavlon cinsi, 516
CDTA, 468, 470
CFT, 440
Chelaton, 3
Chromo Black Special ET 00, 508
Cıva(I) klorür çözeltisi, 506
Cıva(II) nitrat çözeltisi,
Hazırlanması, 190
Ayarlanması, 139
Titrasyon, 193
Cıva tayini
EDTA ile, 529, 533
Potasyum iyodat ile, 402, 403

– Ç –

Çift renkli indikatör, 16
Çift tuzlar, 432
Çinko tayini,
Bromatometri ile, 432
EDTA ile, 520, 533
K_4 $Fe(CN)_6$ ile, 194, 197, 198
Çinko-demir yarıyana tayini,
EDTA ile, 528
Çinko-mangan-magnezyum yarıyana tayini,
EDTA ile, 529
Çinko sülfat çözeltisi (0,1 M), 506
Çinko uranil asetat çözeltisi, 527
Çok sayıl sonlanım titrasyonu, 29, 42
Çökeltinin çözünürlüğü, 153
Çökelti oluşumunun kinetiği, 156
Çökelti tipi, 152
Çökeltme titrasyonları, 5, 147
Çözeltilerin ayarlanması, 9, 10
Çözeltilerin standardizasyonu, 9
Çözeltinin faktörü, 9
Çözünen renkli komplekse oluşumu, 160
Çözünürleştirme, 84

– D –

Damıtma, 63
DCTA, 496
DCYTA, 496
Demir-alüminyum yarıyana tayini,
EDTA ile, 528

Demir(II) amonyum sülfat, 337
Demir(II) amonyum sülfat çözeltisi, 202
Demir-çinko yarıyana tayini,
EDTA ile, 528
Demir(II) çözeltisi, 302, 337
Demir(II)-demir(III) yarıyana tayini
EDTA ile, 521
Demir(II) dipiridil, 288
Demir(II) etilendiaminamin sülfat, 337
Demir(III) indikatör çözeltisi, 179
Demirin indirgenmesi, 265
Demir tayini,
EDTA ile, 521
İyodometri ile, 382, 383, 384
Kromatometri ile, 296, 298, 299, 307
Permanganatometri ile, 264, 265, 276
Sementte ile, 321, 328
Titanometri ile, 343
Demir sil, 219
Denigès yöntemi, 187
Derişimsel çözeltiler, 9
Devarda alaşımı, 85
Dış indikatörler, 135, 226
1,2-diaminoantrakinon-N,N,N',N'-tetraasetik asit, 496
Dibromsülfonftalfitalein, 543
Dibrom-o-kresolsülfonftalein, 543
Dibromtimolsülfonftalein, 544
Dietilbarbitürik asit tayini, 190
Dietilentriaminpentaasetik asit, 468, 470
Difenilamin, 232, 284, 551
Difenilamin-2, 2'-dikarboksilli asit, 552
Difenilamin-2, 4'-dikarboksilli asit, 552
Difenilamin-2-karboksilli asit, 552
Difenilamin sülfat asidi, 285
Difenilamin-p-sülfon asidi Na tuzu, 551
Difenilbenzidin, 198, 551
N,N'-difenilbenzidin sülfon asidi Na tuzu, 551
Difenilkarbazid, 188, 549
Difenilkarbazon, 196, 550
Diferul oranj, 542
Difeniltiokarbazon, 508
Diferazonsül tiirasyon eğrisi, 43
Diferoksi-disülfonftalein, 173, 548
Diklorofenolsülfonftalein, 543
Diklorofluoresein, 162, 172
*2,6-diklorofenolfenolfenolf

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4,7-Disulfo-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat, 553
3,6-Disulfo-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat, 553
4,7-dimetilfenolün, 553
3,6-dimetilfenolün, 553
3,5-dinetilsalisilik asit, 198, 507, 508, 521, 552
3,5-dimetilsalisilik asidin sodyum tuzu, 198, 552
α -dinitrofenol, 541, 542
β -dinitrofenol, 541, 542
γ -dinitrofenol, 541, 543
2,4-dinitrofenol, 542
2,5-dinitrofenol, 543
2,6-dinitrofenol, 542
α ,α -dipiridil, 288
2,2'-dipiridil, 288
α ,α -dipiridil demir(II) sülfat, 553
2,2'-dipiridil demir(II) sülfat, 553
Diprotik asitlerin iyonlaşması, 108
Diprotik asitlerin titrasyonu, 96
Disosiasyon sabiti, 447
Dönüş, 508, 523
DMN, 507
Doğal sıra, 451
Doğrudan yöntem, 81, 170
Doğrudan titrasyon, 401
Doğrudan titrasyon yöntemleri, 11
Dolaylı yöntem, 82, 170, 493
Dolaylı titrasyon yöntemleri, 11
Demir, 441, 442
Demir asını, 444
Dönüm alanı, 15
Dönüm noktası, 22
DTPA, 469, 470
Dumanlı sülfat asidi, 70
Dumanlı sülfat asidinin analizi, 70, 75
Damar yöntemi, 86
Düzgün dönüşümlü, 452
Düzgün sekteyönlü, 452

– E –

EDTA, 469, 470
EDTA çözeltisi (0,1 M), 505
EDTA-magnezyum kompleksi (0,1 M), 524
EEDTA, 469, 470
EGTA, 469, 471
Elektron çifti bağı kazanımı, 440
Eosin, 171, 547
Erichromazurol S, 343
Eriochrome Black T, 508
Eriochrome Blue-Black A B, 508
Eriochrome Blue-Black R, 510
Eriochrome Red B, 510
Eriokrom kırmızı B, 510, 526
Eriokrom mavi-siyah B, 485, 508
Eriokrom mavi-siyah R, 485
Eriokrom siyah A, 485
Eriokrom siyah T, 485, 486, 487, 508
Eriogloucine A, 280, 551
Eriogreen B, 280
Eros R, 485, 510
Eroz T, 485, 486, 489, 508, 518, 520, 522, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532
Erotrosin, 549
Eşdeğer ağırlık, 6, 10
Eşdeğer grası, 6
Eşdeğerlik ilkesi, 3
Eşdeğer noktası, 3, 22, 34, 132
Eşdeğer noktasının belirlenmesi, 44, 126
Eşdeğer noktasını bulunması, 226
Eşdeğer nokta geriilmesi, 221
Etanollü iyot çözeltisi analizi,
Potansiyometri yöntemi ile, 406
Etil-bis (2,4-dinitrofenil) asetat, 544
Etilendiamin komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Etilendiamintetraasetik asit, 468, 470
Etilentriaminpentaasetik asit, 469, 470
Etilen glikol-bis (β -amino etil eter)-N,N'-tetraasetik asit, 469, 470
Etilen glikol tayini,
Potansiyometri yöntemi ile, 410
Etkinlik değeri, 9, 10
Etkin klor tayini,
İyodometri ile, 384
p-etoksikrisoidin, 424, 552

– F –

Fajans yöntemi, 170, 171, 175, 199
Fabrik, 9
Fast sulfon siyah F, 510, 519
Fast Sulphon Black F, 510
1,10-fenantrolin, 286
1,10-fenantrolin komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Fenazon tayini,
İyodometri ile, 379
N-fenilantranilik asit, 319, 502
Fenol tayini,
Bromatometri ile, 427
Fenolftalein, 18, 20, 27, 33, 36, 46, 544, 546
Fenol kırmızısı, 551
Fenol kırmızısı, 27, 541, 544, 546
Fenolsülfonftalein, 544
Fenosulfapin, 548, 551
Ferrin, 286
Ferrisiyanür tayini,
İyodometri ile, 361, 383
Ferroin, 286, 519, 553
Ferrosiyanür tayini,
Serimetri ile, 422, 427
Fluoresein, 172, 547
Fluorür asidi, 554
Fluorür tayini
Argentometri ile, 183
EDTA ile, 531
Toryum(IV) nitrat ile, 194
Formaldehit tayini,
İyodometri ile, 379, 380
Formik asit, 554
Formik asit tayini,
Permanganatometri ile, 272, 280
Formiyat tayini,
Permanganatometri ile, 272, 280
Fosfat asidi, 101, 102, 131, 132, 134, 141, 554
Fosfat asidi tayini,
Alkalimetri ile, 134
Fosfat karışımlarının tayini,
Alkalimetri ile, 137, 139, 141
Fosfat tayini,
EDTA ile, 531, 532
Uranil nitrat ile, 194
Fotometrik titrasyon, 489, 502
o-ftalik asit, 101, 102, 110, 114, 554
m-ftalik asit, 554
p-ftalik asit, 554
Fuksin, 549
Fumarik asit, 112, 554

– G –

Gaga yöntemi, 42, 55
Geçiş alanı, 18
Geçiş aralığı, 17, 282
Geçiş gerilimi, 282
Geri titrasyon, 11, 491
Gliserofosfat asidi, 134
Glikoz tayini,
Potansiyometri yöntemi ile, 411
Gümüş nitrat, 170
Gümüş nitrat çözeltisi (0,1 M),
Hazırlanması, 170
Ayarlanması (Mohr yöntemi), 171
Ayarlanması (Fajans yöntemi), 171
Gümüş tayini,
EDTA ile, 521, 522
Serimetri ile, 323
Volhard yöntemi ile, 181
Gümüş nanfarının çözünürlük çarpımları, 556

– H –

Halogenür karışımlarının tayini,
Argentometri ile, 178
Halogenür karışımlarının titrasyonu, 190
HCl çözeltisinin titrasyonu, 23
HCl – H_3PO_4 karışımının tayini,
Alkalimetri ile, 140
HEDTA, 469, 470
Heksametilentetramin, 83
Heksasiyanoferrat(III) tayini,
İyodometri ile, 364, 383
Helianin B, 543
Hematoksilin, 343
Hg – Hg Y^{2-} elektrodu, 481, 501
HHS/NNA, 316
Hilton sebatalleri, 453
Hidrazin tayini,
İyodometri ile, 372
Potansiyometri yöntemi ile, 408
Hidrojen peroksit, 237
Hidrojen peroksit tayini,
İyodometri ile, 389
Permanganatometri ile, 260, 274
Serimetri ile, 326
Hidrojen sülfürün iyonlaşması, 110
N-hidroksietiletilendiamin triasetik asit, 469, 470
8-hidroksikinolin, 429
8-hidroksikinolin komplekslerinin kararlılık sabitleri, 363
Hidroksilamin tayini,
Bromatometri ile, 427

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

– İ, I –

İç kompleks tuzlar, 455
İç redoks indikatörleri, 201
İkincil standart, 9
İkincil standartlar, 10
İkincil valans, 439
İndigo karmin, 343, 346
İndigo monosülfonat, 351
İndigo tetrasülfonat, 351
İndikatör, 13
İndikatör elektrotu, 227
İndikatör seçimi, 25, 36, 45, 46, 47, 289
İndirgen çözeltiler, 237
İndirgen metaller, 240
İndofenol, 551
Iodi solutio spirituosa analizi,
Potasyum iyodat ile, 406
İslak kükürt, 240
İyodat-asidür çözeltisi, 324
İyodat-iyodür reaktifi, 403
İyodat tayini,
İyodometri ile, 306-307
İyodat türevleri, 401, 414
İyodimetri, 211, 333
İyodocrom, 349
İyodoform, 349
İyodoform tayini,
Argentometri ile, 190
İyodometri, 211, 332
İyodometrik titrasyonlar, 373, 377, 533
İyodometrik yöntemler, 333, 372
İyodür tayini,
Fajans yöntemi ile, 177
Mohr yöntemi ile, 171
Permanganometri ile, 236, 273
Potasyum iyodat ile, 404, 407
Volhard yöntemi ile, 184
İnce, 211
İyot çözeltisi,
Hazırlanması, 336, 339
Ayarlanması, (As_2O_3 ile), 337-339
Ayarlanması ($Na_2S_2O_3$ ile), 339
İyot monoklorür, 400
İyot tayini,
İyodometri ile, 339
İyot termürünün analizi,
Potasyum iyodat ile, 406

– J –

Job yöntemi, 304
Jones indirgeni, 240, 241

– K –

Kadmiyum tayini,
Bromatometri ile, 432
EDTA ile, 522, 533
Kalsiyum(II) klorür, 241
Kalsiyum(II) klorür çözeltisi, 266
Kalay tayini,
EDTA ile, 525
İyodometri ile, 385, 386
Potasyum iyodat ile, 403, 406
Kalıcı sertlik tayini,
EDTA ile, 530
Kalkon, 550
Kalkon karboksilik asit, 516
Kalmagit, 488, 511
Kalomel elektrot, 229
Kalsiyum hipokloröz tayini,
İyodometri ile, 384, 393
Kalsiyum tayini,
EDTA ile, 523, 524
Permanganometri ile, 266, 275
Kararlılık ölçüleri, 451
Kararlılık sabitleri, 446, 560, 561
Karaçamlık sahası, 447
Karakteristik koordinasyon sayısı, 442
Korboksilli asitlerin tayini,
Potasyum iyodat ile, 406
Karbonat asitinin titrasyonu, 102
Karbonat asidinin iyonlaşması, 109, 111
Karbonat hatası, 50
Karbonat karışımlarının titrasyonu, 117
Karbonatların titrasyonu, 113
Karbonat ve hidrojen karbonat karışımlarının analizi, 118, 119, 121, 124
Karbonat ve hidroksit karışımlarının analizi, 118, 119, 120, 122
Karbon dioksit tayini, 73
Karbonik asit, 554
Karbonil bileşiklerinin tayini,
Karl Fischer ile, 414
Karışım indikatörler, 20, 346
Karışım komplekslar, 458
Karışımların titrasyonu, 204, 272, 401
Karl Fischer reaktifi,
Hazırlanması, 413
Ayarlanması, 413
Karl Fischer yöntemi, 413, 420
Kİr ve KCl karışımının analizi, 178
Kelat, 434
Kelat bileşiği, 455
Kelat etkisi, 455
Kelat ligandı, 455
Kelatometri, 467
Kelat yapısı, 455
Kırmızıbiber asit, 497
Kırmızıbiber karmuzu, 343
Kimyal indirgenler, 17
Kinolin maviği, 544
Kireç kaymağı analizi,
İyodometri ile, 384
Kjeldahl-Gunning yöntemi, 84
Kjeldahl yöntemi, 11, 84, 89
Klorat tayini,
İyodometri ile, 384, 385
Kromatometri ile, 306
Klorbutol karmuzu, 341, 345, 346
Klorür asidi çözeltisi (0,1 N),
Sabit kaynama noktası asidindeki hazırlanması, 58
Hazırlanması, 58
Borakса karşı ayarlanması, 60
Susuz sodyum karbonat ile ayarlanması, 59
Klorür komplekslerinin kararlılık sabitleri, 560
Klorür tayini,
Civa(II) nitrat ile, 196
Fajans yöntemi ile, 171, 177
Mohr yöntemi ile, 171, 172
Volhard yöntemi ile, 181
Kobalt tayini
Bromatometri ile, 432
EDTA ile, 524, 533
Volhard yöntemi ile, 188
Kompleks iyonlar, 439
Kompleksler, 439
Kompleksometri, 5
Kompleksometrik titrasyonlar, 439
Komplekson I, 493
Komplekson III, 471
Komplekson IV, 496
Kongo kırmızısı, 343, 349
Konsantrasyonel çözeltiler, 9
Koordinatif bağ, 440
Koordinatif doymuş atom, 442
Koordinatif kovalent bağ, 441
Koordinasyon bileşikleri, 439
Koordinasyon kompleksleri, 439
Koordinasyon sayısı, 439, 443
Koordinasyon sayıları, 444
Köşeli düzgün sekiz, 476
Köşeli oluşum sabiti, 476, 484
Kovalent bağ, 440
Köprü grubu, 457
Köprü komplesi, 457
o-kresolftalein, 544
Kristal kırmızısı, 342, 344, 346
Kristal moru, 342, 344
o-kresolsülfonftalein, 342, 544
m-kresolsülfonftalein, 542
Kriterdüz, 342
Kriterin, 343
Kristal alan kuramı, 440
Kromat indikatörü, 171
Kromatometri, 6, 211, 293
Kromazurol S, 517, 532, 539
Krom(III) çözeltisi,
Hazırlanması, 247
Ayarlanması, 250
Kromik, 305
Kromofobik grupları, 15
Kromometri, 212, 246
Kronometrik tayinler, 348, 537
Kromotrop FIB, 549
Kuvon tayini,
Kromatometri ile, 302, 303, 304, 309
p-kuinonftalein, 544
Kadon maviği, 342, 344
Kalomel elektrot, 513, 515, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 527
Kalin siyanid *ET*, 20
p-kuinonsülfonftalein, 542
Kurşkumu, 544
Kuvvetçe tartar, 378, 424
Kuvvetçe tartar tayini,
Bromatometri ile, 429
İyodometri ile, 378
Kurşun-bizmut çiftinin tayini,
EDTA ile, 528
Kurşun(II) iyonunun alkalimetrik titrasyonu, 81
Kurşun(II) iyonunun hidrolizi, 81
Kurşun(IV) oksit, 259
Kurşun(II, IV) oksit tayini,
Permanganometri ile, 268

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kurşun sülfat çökelmesinin sayısı,
EDTA ile, 325
Kurşun tayini,
Amonyum molibdat ile, 194
EDTA ile, 324, 325
Kromatometri ile, 303
Kuru kükürt, 240
Kuvvetli asitlerin kuvvetli baz ile titrasyonu, 24
Kükürt dioksit, 242
Kükürtsü, 240

– L –

Laktonid, 543
Lewis asit-baz reaksiyonları, 441
Lewis kuramı, 440
Lewis tuzu, 442
Liebig titrasyonu, 462, 465
Liebig yöntemi, 186, 499
Ligand, 439
Ligandların sınıflandırılması, 444
Lingane-Karplus yöntemi, 268
Lingo-Rey çiftçi, 70, 71

– M –

Magnezyum-mangan-çinko yarıyana tayini,
EDTA ile, 329
Magnezyum sülfat çözeltisi (0,1 M), 306
Magnezyum tayini,
Bromatometri ile, 431
EDTA ile, 325
Maksimum koordinasyon sayısı, 443
Maleat yapılı, 542, 545
Malaprade reaksiyonu, 408
Malapsade yarılması, 408
Maleik asit, 114, 554
Malik asit, 114, 554
Maloniik asit, 554
Mangan-magnezyum-çinko yarıyana tayini,
EDTA ile, 329
Manganatlar, 250
Mangan(IV) oksit tayini,
Permanganatometri ile, 262
Mangan tayini,
Bismuta yöntemi ile, 283
EDTA ile, 325
Lingane-Karplus yöntemi ile, 268
Volhard-Wolf yöntemi ile, 270, 278
Mannitol, 71
Marvali-Rieman yöntemi, 86
Maskeleme, 493
Maskeleyici, 493
Merkaptanlar, 109
Merkaptanların tayini,
Argentometri ile, 189
Merkürometri, 193
Merkurometri, 212
Messinger yöntemi, 387
Metal indikatörleri, 484
Metal iyonlarının sudaşlığı, 79
Metal iyonlarının hidrolizi, 47
Metal kelat, 454
Metaller, 240
Metal oksitleri, 429
Metal tamponları, 501
Methyl Thymol Blue, 513
Metilamin, 544
N-metil dibenzilamin-pentaoat asidi Na tuzu, 532
Mention maviği, 20, 47, 283, 346, 552
3-metil-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat, 553
Metilkırmızı, 555
Metil kırmızısı, 27, 35, 36, 46, 47, 541, 546
Metil kırmızısı-bromkresol yeşili karışım indikatörü, 83
Metil oranj, 17, 20 27, 33, 36, 46, 47, 541, 543, 546
Metil oranj-indigo karmin karışım indikatörü, 60
Metil sarısı, 47, 542, 543, 546
Metil timol maviği, 513
Metil viyole, 542
Metil yeşili, 20, 542
Mezoz, 9
Mikro-Kjeldahl yöntemi, 87
Mohr tuzu, 337
Mohr tuzu çözeltisi, 262
Mohr yöntemi, 170, 171, 198
Mol ağırlığı, 10
Moleküler orbital kuramı, 440
Molibden tayini,
Sementi ile, 329
Monokromatik radikalin, 16
Monoprotik asitler, 22
Monoprotik asitlerin iyonlaşma dengeleri, 22
Morfin sarısı, 545
MOT, 440
MTB, 513
Multidentat ligandlar, 445
Mavviale, 514
Mürekkat, 514, 515, 519, 522, 524, 526

– N –

NaCl ve KCl karışımının analizi, 138
$NaOH - Na_2CO_3 - NaHCO_3$ karışımları, 117, 119
Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ karışımları, 118, 119, 121
Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ karışımlarının analizi, 124
$NaCO_3$ ve NaOH karışımları, 119, 119, 120
Na_2CO_3 ve NaOH karışımlarının analizi, 122
α-naftil kırmızısı, 545
α-naftolbenzein, 542, 544
α-naftolftalein, 29, 544, 546
1-naftol-*2*-sülfon asidi, 551
β-naftol viyole, 544
Nikel tayini,
Bismutometri ile, 432
EDTA ile, 326, 333
Potasyum siyanür ile, 188
Volhard yöntemi ile, 184
Nil maviği, 543
Nişasta çözeltisi, 314, 315, 552
Nişasta-I_2 indikatörü, 314, 315, 552
NITA, 495
Nitrazin sarısı, 543
Nitrillerin tayini,
Karl Fischer ile, 415
Nitrilotriasetik asit, 469, 470, 495
Nitrit tayini,
Permanganatometri ile, 267, 275
Serimetri ile, 326
p-nitroaniline, 551
5-nitro-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat, 553
o-nitrofenol, 543
m-nitrofenol, 543, 544
p-nitrofenol, 17, 19, 541, 543
Nitrobenzen, 550
Nitro gruplarının tayini,
Titanometri ile, 343, 344
Nitrozo gruplarının tayini,
Titanometri ile, 345
Normalite, 9
Normal konsantrasyon, 8
Nötralizmetri, 3
Nötral kırmızısı, 20, 47, 544, 546, 555
Nötralleşme, 20
NTA, 469, 470, 495

– O –

Oksijen tuzu, 197
Oksalat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 467
Oksalat tayini,
Permanganatometri ile, 254, 256, 258, 275
Serimetri ile, 326, 327
Oksalik asitbe asit sabitinin tayini, 79
Oksalik asit, 113, 554
Oksalik asit çözeltisi, 262
Oksalik asit dihidrat, 219
Oksidimetri, 8, 231
8-oksikinolin, 15
Oksokromik gruplar, 93
Oktahedron, 452
Oksim, 70
Olefin analizi, 50, 75
Oleajinik sabitleri, 446
Omega Chrome Red R, 510
Oranj III, 543
Oranj G, 545
Oranj N, 542
Organik asitlerin tayini,
Karl Fischer ile, 414
Organik bileşiklerin tayini,
Argentometri ile, 189
Organik maddelerin tayini,
Serimetri ile, 330
Orotlerik asit, 554
Otanik asit çözeltisi, 319
Otanetik titrasyonlar, 218
Otazin, 218

– Ö –

Ölçü balonu, 4
Ölçü kabı, 4
Ozmolitgrafi, 230
Ozmolitgrafik, 230, 243
Ozmolkolitgrafi, 236
Ozmolkolitgrafik, 237, 243

– P –

Palladyum tayini,
EDTA ile, 322
PAN, 515
PAR, 515, 516, 519
Park yöntemi, 382

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Parr bombası, 280
Patton-Reeder indikatörü, 316
Pentametrik formülü, 341, 342
Perdelenmiş indikatör, 29
Periyodat titrasyonları, 407, 410
Perklorat asidi, 239
Permanganometri, 6, 251, 256
Permanganometrik tayinler, 259
Persülfat tayini,
Permanganometri ile, 262, 274
Seryumetri ile, 326
Pikrik asit, 562
Pipet, 8
Poldini komplekslerinin kararlılık sabitleri, 361
Prusidat asidi, 534
Pteroylid kromasine, 547, 550
Pteroylid sülfonlabilen, 547
Pteroylsept sülfonlabilen, 516
Pteroylsept viyolet, 516, 517, 519, 520, 527
Pteridatt, 385
Polidentat ligandlar, 445
Polipentik asitler, 95, 100
Polipentik asitlerin titrasyonu, 47
Potansiyometrik titrasyon, 227, 481
Potansiyometrik yöntemler, 226
Potasyum antimonil tartarat, 375, 424
Potasyum antimonil tartarat tayini,
Bromatometri ile, 424
İyodometri ile, 378
Potasyum bromat çözeltisi, 421
Potasyum bromür ve klorür karışımı tayini, 178
Potasyum dikromat, 251, 293
Potasyum dikromat çözeltisi,
Hazırlanması, 295
Ayarlanması, 295
Potasyum dikromat tayini,
İyodometri ile, 365-366
Potasyum heksasiyanoferrat(II) çözeltisi,
Hazırlanması, 198
Ayarlanması, 198
Potasyum hidrojen ftalat, 63
Potasyum hidrojen ftalat tayini, 73
Potasyum hidroksit tayini, 74
Potasyum iyodat, 231, 399
Potasyum iyodat çözeltisi, 408
Potasyum karbonat tayini, 76
Potasyum kromat indikatörü, 171
Potasyum permanganat, 250
Potasyum permanganat çözeltisi,
Kararlılık, 251
Hazırlama ve saklama, 251
As_2O_3 ile ayarlama, 253
$Na_2C_2O_4$ ile ayarlama, 254
KI ile ayarlama, 256
Potasyum permanganatı ile yapılan tayinler, 259
Potasyum peroksidisülfat, 238
Potasyum persülfat, 238
Potasyum sodyum çözeltisi (0,1 M), 179
Potasyum siyanür çözeltisi, 189
Potasyum tayini,
Seryumetri ile, 323
Potasyum tetrafenilborokalsat, 522
Presipitimetri, 3
Purpurik asit amonyum tuzu, 514
Pyrocatechol Violet, 516
Pyrogallol Red, 517

– R –

Redoks indikatörleri, 201, 232
Redoks titrasyonları, 209
Redoks titrasyonlarının yürütüşü, 212
Redoksimetri, 6, 212
Referans elektrot, 227
Renk değişiminin noktasınması, 201
Renkli bir çökeltli oluşumu, 157
Resorsinol sarısı, 545
Resorsinol tayini,
İyodometri ile, 380, 381
Rodamin B 43, 548
Rodamin komplekslerinin kararlılık sabitleri, 360
Rodizonik asit, 198, 197
Rose Bengal, 547
p-rosolik asit, 544
Rubidyum tayini,
Seryumetri ile, 323
Rutenyum triptofan shiffbazı, 552

– S –

Sabit kaynama noktası karışımı, 57
Sabit kaynama noktalı klorür asidi çözeltisinin hazırlanması, 58
Saf benzik, 61
Saf sodyum karbonat, 59
Sallolat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Sallolik asit, 534
Salloil sarısı, 545
Seçimli sodoğrusu, 244
Seçici elektrot çifti, 448
Seriumetri, 211, 312
Seriumetrik tayinler, 324
Seryum(IV) çözeltisi,
Kararlılığı, 315
Hazırlanması, 316
As_2O_3 ile ayarlama, 318, 319
Saf demir ile ayarlama, 321
Demir(II) amonyum sülfat ile ayarlama, 321
Demir(II) etilendiamonyum sülfat ile ayarlama, 321
Sodyum oksalat ile ayarlama, 322
Sodyum oksalat ile ayarlama, 322
Seryum(IV) ile yapılan tayinler, 324
Serophurine, 532
Sequestreme, 471
Seryum tayini,
Seriumetri ile, 323
Silikodekamolibdenfosforik asit, 468, 470
Silikat katısı, 30
Sirke, 70
Sirke analizi, 74
Sirkede sertlik asit tayini, 70
Sitrat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Sitrik asit, 229, 130, 142, 534
Sivanür, 544
Siyanür asidi, 534
Siyanür tayini,
Liebig yöntemi ile, 186, 188
Siyanür komplekslerinin kararlılık sabitleri, 360
Siyanürlerin titrasyonu, 39
Sodyum alizarin sülfonat, 543, 548
Sodyum arsenit çözeltisi, 423
Sodyum tayini,
EDTA ile, 327
Kromatometri ile, 305
Sodyum hidroksit çözeltisi, 67
Sodyum indigo disülfonat, 543
Sodyum karbonat tayini, 176
Sodyum karbonatın titrasyonu, 100
Sodyum oksalat, 210
Sodyum oksalat çözeltisi, 208
Sodyum peroksit, 257
Sodyum peroksit tayini,
Permanganometri ile, 261, 274
Sodyum ve potasyum klorür karışımı tayini, 178

Sodyum tiosülfat çözeltisi,
Hazırlama ve saklama, 302, 303
Potasyum ferri siyanür ile ayarlama, 304
Potasyum dikromat ile ayarlama, 305, 306
Potasyum iyodat ile ayarlama, 306, 307
Bakır ile ayarlama, 307, 308
Problemler, 370
Solochrome Black T, 359
Solochrome Dark Blue, 530
Solochrome Red EBS, 530
Son noktası, 21, 132
Son noktası hatası, 48
Spesifik indikatörler, 204
Spot test, 464
Standart asetat tamponu, 307
Standardizasyon, 9
Standart asit çözeltileri, 57
Standart baz çözeltilerinin hazırlanması, 61
Standart çözelti, 9
Standart potasyum siyanür çözeltisi, 189
Standart sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması, 61
Standart redoks çiftleri, 217
Su tayini,
Karl Fischer ile, 414
Su sertliği tayini,
EDTA ile, 330
Sülfanilik asit, 521
Sülfonik asit, 113, 155
Sülfanik asit, 555
Sülfat asidi tayini, 70
Sülfat asidinin titrasyonu, 101, 102, 155
Sülfat tayini,
Baryum perklorat ile, 194
EDTA ile, 332
Kurşun nitrat ile, 194
Potasyum sülfat ile, 196, 197
Sülfit asidi, 555
Sülfit asidi tayini,
İyodometri ile, 377
Sülfit tayini,
İyodometri ile, 377
Sülfogalloat, 517
Sülfosalisilat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Sülfosalisilik asit, 113
Sülfür asidi, 553
Sülfür tayini,
İyodometri ile, 372, 375
Sürekli değişim yöntemi, 304

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

– T –

Tartar emetik, 424
Tartar emetik tayini,
Bromatometri ile, 424
Tartarik asit, 112, 555
Tartarat komplekslerinin kararlılık sabitleri, 362
Tarnicate, 182, 349
Tautomeri, 163
Taze eklem maddesi, 5
Tiocüre iyodi analizi,
Potansiyometrik titrler ile, 406
Teiotsure d'iode analizi,
Potansiyometrik titrler ile, 406
Tek renkli indikatör, 16
Tellür tayini,
Bromatometri ile, 430
Temel karşılaştırma maddesi, 9
Tersine indikatörler, 425
Tersinir olmayan indikatörler, 255, 422
Tetrabazik asit, 554
Tetrabromofluoresein, 343
Tetrabromofluoresein, 347
Tetrasülfen pentamer, 468, 470
Tetrathelion, 432
Tetrayodofluoresein, 342
N,N',N'-tetrametilbenzidin-3 sülfon asidi, 551
3,4,7,8-tetrametilfenolün, 553
Teyzen, 469, 470
Thiobarbiton, 302
Thiobarbitin sheptonu, 302
Thiobarbitin denitrofluanu, 302
Thiobarbitin thiometilanu, 302
Thymolphthalexone, 347
Timolftalein, 35, 36, 344, 346
Timolftalein kompleksonu, 517
Timolftalekson, 347, 348, 508
Timol maviliği, 35, 35, 46, 341, 342, 344, 346
Timolsülfoftalein, 342
Titan(III) klorür, 339
Titan(III) klorür çözeltisi,
Hazırlanması, 339, 340
Saklanması, 340
Ayarlanması, 341, 342
Titanometri, 212, 330
Titanometrik tayinler, 343, 350
Titan(III) sülfat çözeltisi,
Hazırlanması, 340
Saklanması, 340
Ayarlanması, 341, 342
Titan tayini,
Bromatometri ile, 432
Titrasyon, 3
Titrasyon çözeltisi, 3
Titrasyon eğrisi, 21, 34, 147
Titrasyon eğrisinin biçimi, 150
Titrasyon eğrisinin çizimi, 37
Titrasyon hataları, 46, 192, 338, 439
Titrasyon hesapları, 8
Titrasyon reaksiyonu, 3
Titrasyon yöntemleri, 11
Titre etmek, 3
Titre edilen madde, 3
Titriplex I, 495
Titriplex IV, 496
Tiyosülfat çözeltisi, 370
Tiyosülfat tayini,
İyodometri ile, 338
Toplam kararlılık sabiti, 447
Toplam oluşum sabiti, 447
Toplam sertlik tayini,
EDTA ile, 520
Toryum(IV) nitrat çözeltisi (0,1 M), 500
Toryum tayini,
Amonyum molibdat ile, 194
EDTA ile, 527
Oksalik asit ile, 194
Trans, 469, 470
Transferrinemia, 469, 470
Trietilentetraamin, 503, 520
Trietilentetraaminbeşasetik asit, 520
Tri-1,10-fenantrolin demir(II) sülfat, 553
Trilon B, 471
1,3,5-trimetilbenzen, 345
2,4,6-trimetilanilin, 345
Triptofik asitler, 127
Trojanlin G, 342
Trojanlin O, 345
Trojanlin OO, 342, 349
Trojanlin OOO, 344
TTHA, 530
Turların titrasyonu, 38
Türev eğriler, 230, 232

– U –

Uranyum tayini,
Kromatometri ile, 305
Setrometri ile, 330
Uromepin, 83

– V –

Vallatı bağı koruma, 440
Vicinallı fonksiyon sabitliği, 80
Vertenjen *Blue B*, 518
Vertenjin mavisi *B*, 518
VBT, 440
Verenol, 480
Verenol tayini,
Argentometri ile, 480
Vereniks, 421
Victoria saresi, 342
Vitamin G, 279
Vitamin C tayini,
İyodometri ile, 429
Volhard-Wolff yöntemi, 270
Volhard yöntemi, 176, 179, 201
Voltametri, 3
Voltametrik reaksiyonlar, 4, 5
Voltametrik yöntemler, 3, 5

– W –

Walden indirgeyi, 242
WDFA, 508
Werner kompleksleri, 439
Werner kuramı, 439
Winkler yöntemi, 86, 88

– X –

Xylenol orange, 512

– Y –

Yanyana demir(II) – demir(III) tayini,
Kromatometri ile, 299, 302
Yapı ve renk değişimi, 17
Yarıyıl noktası, 30, 34
Yaş kütlesi, 240
Yerdeğiştirme titrasyonları, 38, 39, 492
Yüksek oktahedrin tayini,
Permanganatometri ile, 267, 268

– Z –

Zayıf asidin kuvvetli baz ile titrasyonu, 27
Zayıf asidin zayıf baz ile titrasyonu, 30
Zayıf bazın kuvvetli asit ile titrasyonu, 34
Zimmermann-Reinhardt çözeltisi, 268
Zimmermann-Reinhardt yöntemi, 268

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

ALEXEYEV, A.: *Quantitative Analysis*. Second Edition. Mir Publishers, 1979.

ALIMARIN, I.P., V.I. Fadeeva ve E.N. Dorokhova: *Lecture Experiments in Analytical Chemistry*. Mir Publishers, 1976.

ALPAUT, O.: *Temel Analitik Kimya*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1971.

AYRES, G.H.: *Quantitative Chemical Analysis*. Harper and Brothers Publishers, New York, 1958.

BASOLO, F. ve R.C. Johnson: *Coordination Chemistry*. W.A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam, 1964.

BLAEDEL, W.J. ve V.W.Meloche: *Elementary Quantitative Analysis*. Second Edition. Harper and Row Publishers, New York, 1963.

BRAUN, R.D.: *Introduction to Chemical Analysis*. McGraw-Hill, Tokyo, 1983.

BRUMBLAY, R.U.: *Quantitative Analysis*. Barnes and Noble Books, New York, 1972.

DANIEL, L.J. ve A.L. Neal: *Laboratory Experiments in Biochemistry*. Academic Press, New York, 1967.

DICK, J.G.: *Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, Tokyo, 1973.

DÖLEN, E.: *Anorganik Kimya Uygulaması*. İstanbul, 1974. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Manganometri*. İstanbul, 1980. (Teksir).

DÖLEN, E.: *İyodun Çeşitli Değerlikliklerini Kapsayan Volumetrik Yöntemler*. İkinci Baskı. İ.Ü.E.T.İ.A. Eczacılık Bilimleri Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1982. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Asit - Baz Titrasyonları*. İ.Ü.E.T.İ.A. Eczacılık Bilimleri Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1982. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Çökeltme Titrasyonları* İ.Ü.E.T.İ.A. Eczacılık Bilimleri Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1982. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Bromatometri*. İ.Ü.E.T.İ.A. Eczacılık Bilimleri Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1982. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Redoks Titrasyonları*. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1983. (Teksir).

DÖLEN, E.: *Kısa Kantitatif Analiz Uygulaması*. Gümüş Matbaası, İstanbul, 1983.

DÖLEN, E.: *Koordinasyon Kimyası Laboratuvar Deneyleri*. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İstanbul, 1984.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

FRIDENBERG, E.: *Laboratory Experiments in General Chemistry*. Mir Publishers, 1974.

GÜLENSOY, H.: *Komplekslerin Kompleksometrik Titrasyonlar*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1972.

GÜNDÜZ, T.: *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1975.

GÜNDÜZ, T.: *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*. İkinci Baskı. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1975.

HAMILTON, L.F. ve S.G. Simpson: *Quantitative Chemical Analysis*. Twelfth Edition. Macmillan Company, 1964.

HAMILTON, L.F. ve S.G. Simpson: *Calculations of Analytical Chemistry*. Sixth Edition. McGraw-Hill, Tokyo, 1960.

JOHNSTONE, N.B.B. ve T.C.Downie: *Titrimetric Analysis An Introductory Course*. University of London Press Ltd., London, 1961.

KOLTHOFF, I.M. ve E.B. Sandell: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Third Edition. Macmillan Company, New York, 1952.

KRESHAKOV, A.P. ve A.A. Yaroslavtsev: *Course of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, 1977. 2 cilt.

LAITINEN, H.A. ve W.E. Harris: *Chemical Analysis*. Second Edition. McGraw-Hill Inc., Tokyo, 1975.

LURIE, J.: *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, 1975.

MARTELL, A.E. ve M. Calvin: *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1956.

MEITES, L., H.C. Thomas ve R.P. Bauman: *Advanced Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1958.

MERCK: *The Merck Index*. Ninth Edition. Merck and Co., Inc., Rahway, N.J., 1976.

MERCK: *Complexometric Assay Methods with Titriplex*. Third Edition. E. Merck AG., Darmstadt.

MUSAKIN, A., A.Khrapkovsky, S. Shaikand ve S. Efros: *Problems in Quantitative Analysis*. Mir Publishers, 1978.

NYMAN, C.J. ve G.B. King: *Problems for General Chemistry and Qualitative Analysis*. John Wiley and Sons Inc., New York, 1966.

OLSON, A.R., C.W. Koch ve G.C. Pimental: *Introductory Quantitative Chemistry*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 1956.

ÖNER, M.: *Rekreasyonlojiye Giriş*. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornova, 1973.

OĞUZAN, E. ve L. Düren: *Anorganik Kimya Laboratuvarı*. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1976.

OZSAVAŞÇI, C.: *Analitik Kimya I. Temel Kavramlar*. Gazi Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1983.

PIERCE, W.C., E.L. Haenisch ve D.T. Sawyer: *Quantitative Analysis*. Fourth Edition. John Wiley and Sons Inc., New York, 1958.

SCHWARZENBACH, G. ve H. Ackermann: "Die Adsylendiamin-tetraessigsäure", *Helvetica Chimica Acta*, **30**, 1798-1804 (1947).

SCHWARZENBACH, G. ve H. Ackermann: "Erdalkalikomplexe von o,o'-Dioxyazofarbstoffen", *Helvetica Chimica Acta*, **31**, 678-687 (1948).

TULUS, M.R.: *Kantitatif Kimyasal Analiz*. Sirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1971.

TÜRK Farmakopesi. 1974. Sağlık ve Sosyal Yardım Bakanlığı Yayınları, İstanbul, 1974.

TÜRK Kodeksi. 1954. Sıhhat ve İçtimai Muavenet Vekâleti Yayınları, Ankara, 1954.

ÜN, R.: *Metal Kimyası Dersleri*. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1968.

VOGEL, A.I.: *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*. Third Edition. Longmans, London, 1968.

VOGEL, A.I.: *Elementary Practical Organic Chemistry*. Part III. *Quantitative Organic Analysis*. Longmans, London, 1969.

WHO: *The International Pharmacopoeia*. Third Edition. Volume I. *General Methods of Analysis*. World Health Organization, Geneva, 1979.