

T.C.
KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN FAKÜLTESİ - KİMYA BÖLÜMÜ



ANALİTİK KİMYA

NİCEL ANALİZ

LABORATUVARI UYGULAMALARI



TRABZON – 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. NİCEL ANALİZ YÖNTEMLERİ	1
1.1. Nicel Analizin Önemi ve Bölümleri	2
1.2. Nicel Analizin Kısımları	2
1.3. Laboratuvarda Kullanılan Malzemeler	2
1.4. Çözeltiler ve Hazırlanmaları	7
1.4.1. Çözelti Hazırlama ve Derişim Uygulamaları	7
1.4.2. Derişim Birimleri	7
1.5. Çözelti Hazırlarken Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar	8
1.6. Çözelti Hazırlamalarında Hesaplama Örnekleri	9
1.7. Laboratuvar Çalışmalarında Dikkat Edilecek Noktalar	10
1.7.1. Güvenlik Önlemleri	11
1.8. Laboratuvar Kazalarında İlk Yardım	12
2. GRAVİMETRİK ANALİZ	13
2.1. Gravimetrik Analizde Kullanılacak Çökeleklerde Aranan Başlıca Özellikler Şunlardır	13
2.2. Gravimetrik Analizde Temel İşlemler	13
2.3. Gravimetrik Tekli Tayinler	16
2.3.1. Nikel Tayini	16
2.3.1.1. Nikel Tayini ile İlgili Notlar	17
2.3.2. Baryum ve Sülfat Tayini	18
2.3.2.1. Sülfat Tayini	18
2.3.2.2. Baryum Tayini	18
2.3.2.3. Baryum ve Sülfat Tayini ile İlgili Notlar	19
2.3.3. Demir Tayini	19
2.3.4. Mağnezyum Tayini	20
2.3.4.1. Mağnezyum Tayini ile İlgili Notlar	21
2.3.5. Çinko Tayini	21
2.3.5.1. Çinko Tayini ile İlgili Notlar	22
2.3.6. Kurşun Tayini	22
2.3.6.1. Sülfat metodu	22
2.3.6.2. Kromat Metodu	22

3. TİTRİMETRİK ANALİZ (VOLUMETRİ)	23
3.1. Volumetrik Analiz	23
3.1.1. Volumetride Kullanılan Aletler	25
3.2. Titrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması	26
3.3. İndikatörler	30
3.4. Volumetrik Analiz Uygulamaları	30
3.4.1. Nötralimetri (Asit–Baz Titrasyonları)	30
3.4.2. Asit-Baz Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması	32
3.4.2.1. 0,1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	32
3.4.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	33
3.4.3. Örnek Analizi	34
3.4.3.1. Sirkede Asetik Asit (CH_3COOH) Tayini	34
3.4.3.2. NaOH – Na_2CO_3 Karışımının Analizi	34
3.5. Yükseltgenme - İndirgenme (Redoks) Titrasyonları	35
3.5.1. İndirgenme–Yükseltgenme Tepkimelerinde Eşdeğer Kütle	35
3.5.2. İndirgenme – Yükseltgenme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler	35
3.6. Permanganatla Yapılan Titrasyonlar (Manganometri)	36
3.6.1. Permanganat Reaksiyonları	36
3.6.1.1. 0,02 M Permanganat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	37
3.6.2. KMnO_4 ile Demir Tayini	38
3.6.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	39
3.7. İyodometrik Titrasyonlar	39
3.7.1. Direkt Metot	40
3.7.2. Endirekt Metot	40
3.7.3. 0,1M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması	41
3.7.4. İyodometri ile Bakır Tayini	42
3.7.5. İyodimetri ve İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Hususlar	43
3.8. Çöktürme Titrasyonları	44
3.8.1. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler	44
3.9. Arjantometri	45
3.9.1. Ayarlı 0,1 M Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması	45
3.9.2. 0,1 M Sodyum Klorür Çözeltisinin Hazırlanması	46
3.9.3. Adsorpsiyon İndikatörleri, Fajans Metodu	46
3.9.4. Demir(III) İyonu, Volhard Metodu	47
3.9.5. Kromat İyonu; Mohr Metodu	48

3.9.6. Mohr Metoduyla Klorür Tayini	49
3.9.6.1. Bozucu Etkiler	50
3.9.7. Volhard Metoduyla Klorür Tayini	50
3.9.7.1. 0,1M Potasyum Tiyosiyanat (Potasyum Rodanür) Çözeltisinin Hazırlanması	50
3.9.7.2. Fajans Metoduyla Klorür Tayini	51
3.10. Kompleksometrik Titrasyonlar	51
3.10.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması	53
3.10.2. EDTA Titrasyonlarının Dönüm Noktası ve Kullanılan İndikatörler	54
3.10.3. EDTA ile Bazı Katyonların Tayini	54
3.10.3.1. Reaktiflerin ve İndikatör Çözeltilerinin Hazırlanması	54
3.10.4. EDTA ile Kalsiyum Tayini	55
3.10.5. EDTA ile Magnezyum Tayini	55
3.10.6. EDTA ile Kurşun Tayini	55
3.10.7. EDTA ile Çinko Tayini	56
3.10.8. EDTA ile Nikel Tayini	56
3.10.9. EDTA ile Kalsiyum–Magnezyum İkili Tayini	57

1. NİCEL ANALİZ YÖNTEMLERİ

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

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

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

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



Kimya laboratuvarından genel bir görünüm

1.1. Nicel Analizin Önemi ve Bölümleri

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

1.2. Nicel Analizin Kısımları

Nicel Analiz 4 bölümde incelenebilir:

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

1.3. Laboratuvarda Kullanılan Malzemeler

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

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

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

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

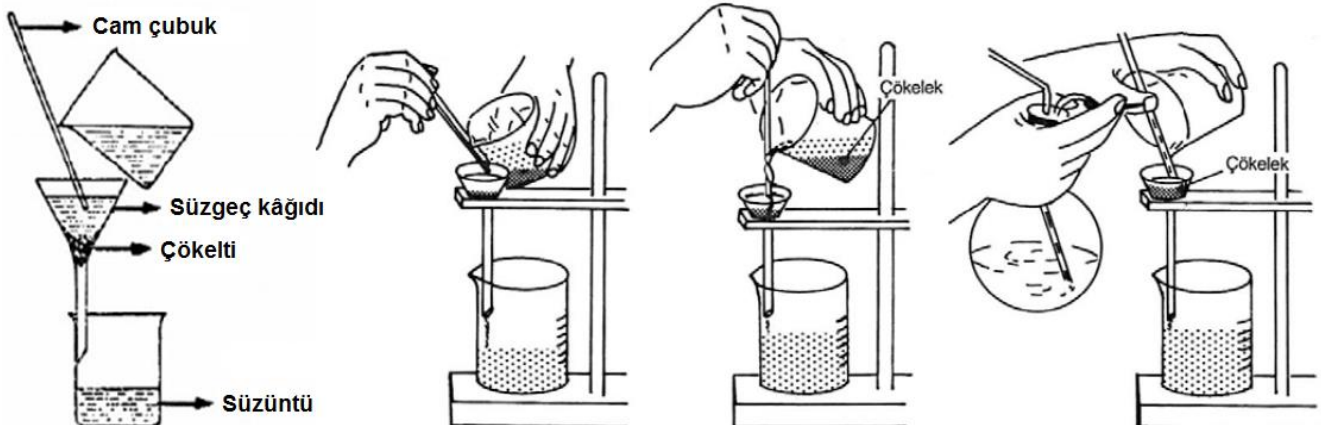
1. Adi Huniler
2. Kantitatif (Nicel) Huniler

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

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

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

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



Süzgeç kâğıdının katlanması ve süzme işleminin yapılması

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

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

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

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

İki türlü süzme krozesi vardır.

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

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

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

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

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

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

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

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



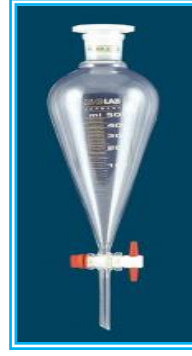
Erlen



Mezür



Balon joje



Ayrırma hunisi



Huni



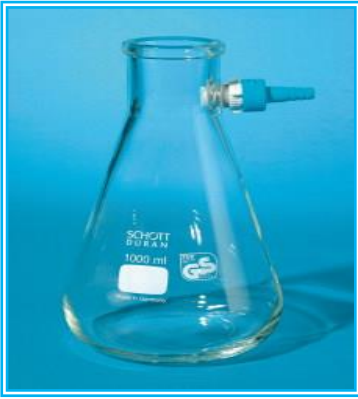
Beher



Metal-porselen spatül



Saat camı



Nuçe erleni



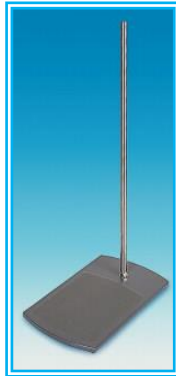
Piset



Cam kroze



Vakumlu desikatör



Spor



Büret



Metal maşa



Cam pipet



Porselen kroze



Porselen havan



Buchner hunisi



Bunzen beki



Plastik pastör pipet



Lastik puar



Tahta maşa



Filtre kâğıdı



Koruyucu eldiven



Masaüstü pH metre



Fırın



Amyant ve uçayak



Etüv



Hassas terazi



Su banyosu

1.4. Çözeltiler ve Hazırlanmaları

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

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

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

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

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

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

1.4.1. Çözelti Hazırlama ve Derişim Uygulamaları

Çözelti derişimlerinin ifadesinde en sıklıkla kullanılanlar;

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

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

1.4.2. Derişim Birimleri

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

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

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

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

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

3. Molalite : 1000 gram çözücünde çözünen maddenin mol sayısı

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

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

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

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

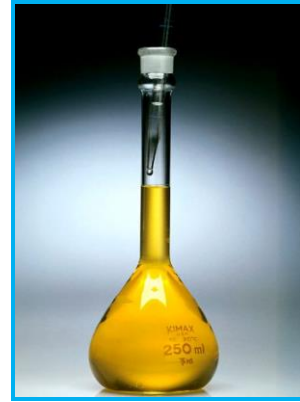
$$\% \text{ Hacim} = (V_{\text{çözünen}} / V_{\text{çözelti}}) \times 100$$

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

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

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

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



Çözelti hazırlama

1.5. Çözelti Hazırlarken Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar

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

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

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

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

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

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

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

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

9. Balon jojeler kesinlikle ısıtılmazlar.

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

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

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

1.6. Çözelti Hazırlamalarında Hesaplama Örnekleri

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

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

Çözüm:

$$a) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96gK_3Fe(CN)_6}{100gmadde} \times \frac{1molK_3Fe(CN)_6}{329.12gK_3Fe(CN)_6} \times \frac{1}{0.5L} = 0,0109 \text{ M}$$

$$b) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96gK_3Fe(CN)_6}{100gmadde} \times \frac{1molK_3Fe(CN)_6}{329.12gK_3Fe(CN)_6} \times \frac{117.27gK^+}{1molK_3Fe(CN)_6} \times \frac{1000mgK^+}{1gK^+} \times \frac{1}{0.5L} = 1281 \text{ ppm } K^+$$

$$c) 1,872 \text{ g madde} \times \frac{96gK_3Fe(CN)_6}{100gmadde} \times \frac{1molK_3Fe(CN)_6}{329.12gK_3Fe(CN)_6} \times \frac{6molCN^-}{1molK_3Fe(CN)_6} \times \frac{1}{0.5L} = 0,0655M$$

2. % 4,6 safsızlık içeren $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bileşiğinden yararlanarak aşağıdaki çözeltilerin her birinden 500'er mL hazırlayınız.

a) 0,5 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi, b) 1200 ppm Al^{3+} çözeltisi (ppm = mg/ L), c) 1 M SO_4^{2-} çözeltisi,

Çözüm: a) 0,5 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi;

$$500 \text{ mL} \times \frac{0.5 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1000 \text{ mL}} \times \frac{342.14 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 89,659 \text{ g}$$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{k})$ tartılır ve çözülerek hacmi 500 mL'lik bir balon jode 500 mL'ye tamamlanır.

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

$$0,5 \text{ L} \times \frac{1200 \text{ mg Al}^{3+}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mmol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{53,96 \text{ mg Al}^{3+}} \times \frac{342.14 \text{ mg Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mmol Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}$$

= 3,988 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tartılır ve çözüldükten sonra hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

c) 1 M SO_4^{2-} çözeltisi;

$$0,5 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol}(\text{SO}_4^{2-})}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3 \text{ mol}(\text{SO}_4^{2-})} \times \frac{342.14 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3}{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3} \times \frac{100 \text{ g madde}}{95.4 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 59,773 \text{ g}$$

59,773 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{k})$ tartılır ve çözüldükten sonra hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.

1.7. Laboratuvar Çalışmalarında Dikkat Edilecek Noktalar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

12. Her öğrencinin aşağıdaki malzemeleri sağlaması zorunludur:

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

1.7.1. Güvenlik Önlemleri

1. Uzun saçlı öğrencilerin saçlarını toplamaları,

2. Laboratuvar önlüğünün uzun olması ve düğmelenererek çalışılması,

3. Yangından korunmak için;

a) Gaz musluklarının işi bittikten sonra kapatılması,

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

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

1.8. Laboratuvar Kazalarında İlk Yardım

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

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

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

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

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

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



2. GRAVİMETRİK ANALİZ

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

2.1.Gravimetrik Analizde Kullanılacak Çökeleklerde Aranacak Başlıca Özellikler Şunlardır:

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

2.2. Gravimetrik Analizde Temel İşlemler

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

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

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

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

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

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

e) Isıtma esnasında ve karıştırırken çözelti kaynatılmaz ve sıçratılmaz.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$A = F \times M$$

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

$$F = \text{Gravimetrik faktör}$$

$$M = \text{Çökelek miktarı.}$$

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

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

Bilinen atom ağırlıkları yerlerine konularak;

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

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

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

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

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

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

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

Böylece klorün yüzdesi belirlenmiş olur.

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

Çökelek BaSO_4 olduğuna göre baryum için faktör.

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

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

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

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

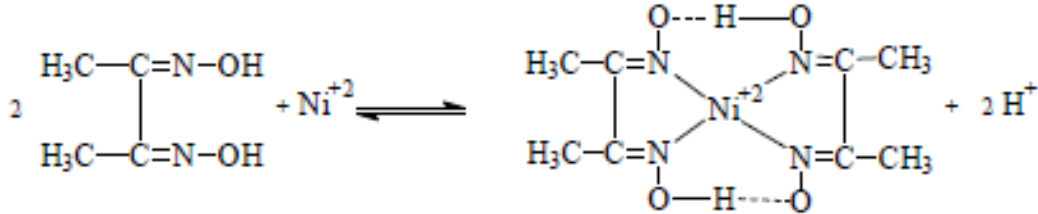
2.3. Gravimetrik Tekli Tayinler

2.3.1. Nikel Tayini

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

Analiz yapılacak örnek behere alınır ve hacmi 100-120 mL'ye seyreltilir. 2-3 mL derişik HCl ilâve edilir. Çözelti 60-80°C'de ki su banyosunda ısıtılır. Çözelti amonyak kokana kadar NH_3 ile nötralleştirilir. Çökme sona erinceye kadar %1'lik dimetilglioksim çözeltisi ilâve edilir. Bu esnada yine amonyak kokusu gelmelidir. 10-15 dakika beklenerek çökme kontrol edilir ya da amonyak ilâve etmeden ısıtılmış çözeltiye 5 mL %1'lik dimetilglioksim damla damla ilâve edilir. Çökme oluncaya

kadar $\frac{1}{4}$ NH_3 çözeltisi ilâve edilir. Çöktürücü ile çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. Çökme tamam ise su banyosu üzerinde 30 dakika kadar bekletilir ve cam krozedden süzülen çökelek su ile iyice yıkanır ve etüvde $110-120^\circ\text{C}$ 'de 1 saat bekletilerek sabit tartıma getirilir. Nikel dimetilglioksimin formülü $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$ dir. Nikel için faktör 0,2031'dir. Sabit tartıma getirilen çökelek bununla çarpılarak nikel miktarı bulunur.



2.3.1.1. Nikel Tayini ile İlgili Notlar

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

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

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

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

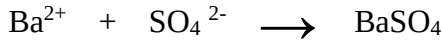
5. Çöktürme ortamında demir bulunuyorsa bu, bazik ortamda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleğini verir. Bu nedenle komplekse alınması gerekir. Bunun için yeterli miktarda tartarik asit veya sitrik asit eklenerek demirle kararlı kompleksler vermesi sağlanır.

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

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

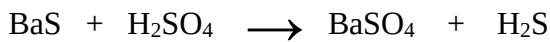
2.3.2. Baryum ve Sülfat Tayini

Gerek baryum gerekse sülfat BaSO₄ halinde çöktürülerek sabit tartıma getirilir ve tayin edilirler. İkisi içinde sağlam ve tayine elverişli bir bileşikleridir.



2.3.2.1. Sülfat Tayini

Bir behere Sülfat numunesi alınır ve hacmi yaklaşık 50 mL'ye saf su ile seyreltilir. Üzerine 3 mL 1M CH₃COOH ve 3 mL 1M CH₃COONa veya 5 mL 2M HCl ilâve edilir. Isıtılan bu çözeltiye 50 mL'sinde 2 damla 1M CH₃COOH ve CH₃COONa bulunduran baryum klorür çözeltisi damla damla ve karıştırılarak ilâve edilir. Zaman zaman çökelpenin tamamlanıp tamamlanmadığı berrak kısımda kontrol edilir. En son %5 fazla çöktürücü ilâve edilerek 2-3 saat çözelti su banyosunda bekletilir ve sık dokulu (mavi bant) süzgeç kâğıdından süzülür. Çökelek birkaç defa sıcak su (5-10 mL) ile yıkanır. Yıkama suyu olarak sadece sıcak su kullanılır. Sonra kâğıt kroze alınıp önce etüvde kurutulur. Sonra hafif alevde ve daha sonrada şiddetli alevde yakılarak kül edilir. Kroze 700°C'deki fırına konur ve 1,5 saat bekletilerek çökelek sabit tartıma getirilir. Sıcaklık hiçbir zaman 850°C'nin üzerine çıkarılmamalıdır. Eğer çıkarsa birkaç damla derişik H₂SO₄ ilâve edilir ve tekrar ısıtılır. Böylece;



reaksiyonuna göre tekrar BaSO₄ oluşur. Çünkü BaSO₄ yüksek sıcaklıkta bozunur ve BaS oluşur. Fırından alınan çökelek desikatörde soğutulur ve hassas terazide tartılır. BaSO₄ miktarı bulunur. Bulunan çökelek SO₄/BaSO₄ faktörü ile çarpılarak sülfat miktarı hesaplanır. Bu faktör 0,4116 dır.

2.3.2.2. Baryum Tayini

Bir behere alınan baryum numunesi yaklaşık olarak 50 mL'ye tamamlanır ve üzerine 2 damla derişik HCl ilâve edilir. Herhangi bir bulanma olursa mavi banttı süzülerek temizlenir. Başka bir behere yaklaşık 50 mL su ve 1 mL derişik H₂SO₄ ilâve edilir. Baryum çözeltisi ve sülfat çözeltisi aynama sıcaklığına kadar ısıtılır. Sıcak baryum çözeltisi üzerine sülfat çözeltisi yavaş yavaş ve karıştırılarak ilâve edilir. Beher yıkanır ve diğer behere ilâve edilir. Beherin üstü saat camıyla kapatılarak su banyosunda 2-3 saat olgunlaştırılır. Daha sonra sülfat tayininde olduğu gibi yıkanıp kül edilerek sabit tartıma getirilir ve tartılır.

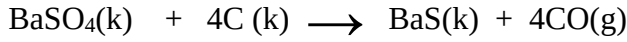
Tartılan çökelekten baryum, $\frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4}$ faktörü ile çarpılarak hesaplanır. Bu faktör 0,5885'dir.

2.3.2.3. Baryum ve Sülfat Tayini ile İlgili Notlar

1. Oda sıcaklığında BaSO_4 'ın çözünürlüğü 100 g suda 0,3 - 0,4 mg'dır. Çözünürlüğü mineral asit miktarı arttıkça artar. Örneğin, 2 M HNO_3 içinde 100 g suda 17,0 mg BaSO_4 çözünür. Diğer yandan, çöktürme asidik ortamda yapılmalı, çünkü Ba^{2+} iyonlarının nötral ve bazik çözeltileri var olan PO_4^{3-} , CO_3^{2-} veya OH^- iyonları ile çökelek oluşturabilir. Zayıf asidik ortamda çöktürme ile iri tanecikler çöker.

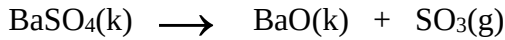
2. Dinlendirilmiş çökelek herhangi bir zarar vermeden birkaç gün bekletilebilir.

3. Yüksek sıcaklıkta BaSO_4 süzgeç kâğıdının karbonu ile reaksiyona girer ve BaS 'e indirgenebilir.



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

4. Eğer yakma çok yüksek sıcaklıkta yapılırsa BaSO_4 aşağıdaki gibi bozunabilir.



5. Bu yöntem ile SO_4^{2-} analizine ek olarak Ba^{2+} , Pb^{2+} ve Sr^{2+} analizi de yapılabilir.

2.3.3. Demir Tayini

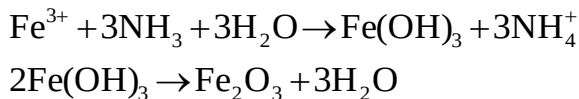
Demir gravimetrik tayininde farklı yöntemler mevcuttur.

1. Demir(III)'ün $\text{Fe}_3(\text{OH})_3$ halinde çöktürülüp Fe_2O_3 şeklinde sabit tartıma getirilir.

2. Demir(III)'ün kupferonat halinde çöktürülüp Fe_2O_3 halinde sabit tartıma getirilir.

3. Demir(III)'ün 8-hidroksikinolinat (oksinat) halinde çöktürülüp Fe_2O_3 halinde sabit tartıma getirilir.

Bu deneyde birinci metodu uygulanacaktır. Demir genellikle NH_3 ile hidroksidi halinde çöktürülür ve oksit halinde sabit tartıma getirilir. Demirin bu şekilde tayin edilebilmesi için Fe^{3+} şeklinde olması gerekir. Bu da bromlu su, derişik HNO_3 veya H_2O_2 ile kaynatılarak elde edilir. Çöktürmede NH_3 dışında NaOH , KOH gibi bazlar kullanılmaz. NH_3 ile çöktürmede dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır.



1. NH_3 çözeltisi saf olmalıdır. Özellikle SiO_2 bulunması hatalara sebep olur. Özellikle de cam kaplar itinalı seçilmelidir.

2. Yakma esnasında Fe_2O_3 fazla kızdırılmamalıdır. Yüksek sıcaklıklarda Fe_2O_3 , Fe_3O_4 'e dönüşür. Bunun için Bunzen beki alevi yeterlidir.

3. Demir çözeltisi içinde klorür varsa çöktürme işlemi yapıldıktan sonra çökelek iyice yıkanmalıdır. Çünkü kalacak olan FeCl_3 , kızdırma esnasında uçar ve sonuç hatalı bulunabilir.

4. Amonyaklı ortamda Fe^{3+} iyonu ile birlikte; çinko, nikel, kobalt, mangan ve karbonattan dolayı kalsiyum çöker.

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

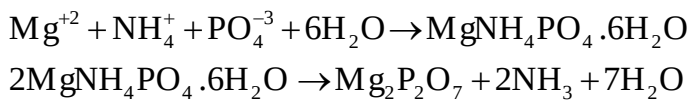
6. Demir-III oksit çökeleği 1100°C civarında kısmen indirgenerek magnetik (Fe_3O_4) verir ve yanlışlıklara yol açar.

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

Deneyin Yapılışı: 3 damla derişik HCl ile asitlendirilmiş örnek saf suyla yaklaşık 30 mL'ye seyreltilir. Üzerine 2 mL H_2O_2 ilâve edilerek kaynatılır ve peroksidin fazlası uzaklaştırılır. Yükseltgenme tam olmazsa çözelti hafif siyah olur. Bu durumda HCl ile çözülerek tekrar bir miktar H_2O_2 ile kaynatılır (HNO_3 ile de yükseltgemek mümkündür). Bir pisetle beherin kenarları yıkanarak 100 mL'ye seyreltilir ve tekrar ısıtılır. Üzerine yavaş yavaş ve karıştırarak derişik NH_3 damla damla ilâve edilir. Çökmenin tamamlanması kontrol edilir. Dibe çöken kırmızı-kahverengi çökelek siyah banttan süzülür. Beherde kalan ve alınamayan çökelek seyreltik HCl 'de çözülüp tekrar NH_3 ile çöktürülür ve süzülür. Yıkama suyu olarak sıcak su kullanılır ve süzüntü nötral olana kadar yıkamaya devam edilir. Çökelek çok ise önce kurutulur sonra kül edilerek sabit tartıma getirilir ve demir miktarı $2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ faktörü ile çarpılarak bulunur. $F = 0,6994$ 'dir.

2.3.4. Mağnezyum Tayini

Mağnezyum, amonyak ile kalevileştirilmiş (bazikleştirilmiş) çözeltiler içinde amonyum fosfat ile $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde çöktürülür ve mağnezyum piro fosfat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) halinde sabit tartıma getirilir. Bu işlemler esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Çöktürücü olarak genellikle diamonyum fosfat veya disodyum fosfat kullanılır.

Deneyin Yapılışı: Beherdeki örneğe 10-15 mL saf su ilâve edilir. Bunun üzerine sıçratmadan ve dikkatlice 2,5 mL derişik HCl ilâve edilir. Beher ısıtılarak çözeltinin berraklaşması sağlanır. Hacmi yaklaşık 15 mL'ye seyreltilir. Bu çözeltiye 10 mL saf suda çözünmüş 2,5 g amonyum fosfat ilâve edilir. Karıştırılan çözeltiye birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilir. Çözelti mümkün olduğu kadar soğutulur. Sonra yavaş yavaş ve karıştırılarak derişik NH_3 ilâve edilir. NH_3 ilâvesine renk sarıya

dönüşüncüye kadar devam edilir. Karıştırma esnasında baget beherin kenarlarına değdirilmez. Sonra 5 mL daha derişik NH_3 ilâve edilir ve birkaç dakika daha karıştırılır ve çökelek dinlendirilmeye bırakılır. Dinlendirme 1-2 saat olmalıdır. Çökelek beyaz bant süzgeç kâğıdından süzölür ve beherdeki bütün katı maddeler süzgeç kâğıdına alınır. Çökelek 20 kat seyreltilmiş amonyakla yıkanır. Hatayı azaltmak için bu kademede çökelek 10 kat seyreltilmiş HCl 'de çözölür. Çözelti 50 mL'ye seyreltilir ve 10 mL suda çözölmüş $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dan 10 damla damlatılır. Birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilerek amonyakla yukarıdaki işlemde olduğu gibi çöktürölür ve çökelek yıkanır. Süzgeç kâğıdı krozeve alınır ve önce kurutulur ve sonra yakılır. Sıcaklık yavaş yavaş 900°C 'ye kadar ısıtılır ve bu sıcaklıkta yarım saat sabit tartıma getirilir. MgO miktarını $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ den hesaplamak için 0,3621 faktörü kullanılır.

2.3.4.1. Mağnezyum Tayini ile İlgili Notlar

Bu metodun uygulanması esnasında bazı hususlara dikkat edilmesi gerekir:

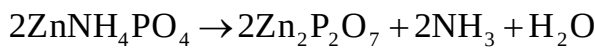
1. MgNH_4PO_4 'ın çözünölrlüğü nicel analizde kullanılan çöktürme şekillerinden çözünölrlüğü en fazla olandır. Bu nedenle bazı tedbirlerin alınması gerekir. MgNH_4PO_4 'ın çözünölrlüğü amonyak ve amonyum klorür ihtiva eden bir çözeltideki çözünölrlüğü sudaki çözünölrlüğünden azdır. Ayrıca amonyağın aşırısı da çözünölrlüğü azaltır. Bunların dışında, küçük hacimlerde çalışmak, çökeleği bekletmek (bir gece), soğukta süzme yapmak ve çökeleği amonyum klorürlü seyreltik amonyakla yıkamak çözünölrlüğü azaltacak faktörlerdir.

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

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

2.3.5. Çinko Tayini

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



Deneyin Yapılışı: İçinde çinko iyonları bulunan çözeltiye 5 mL derişik HCl ilâve edilir ve ısıtılır. Su ile 50 mL'ye seyreltilir. Buna 5 g NH_4Cl ve 3-4 mL derişik CH_3COOH konur ve su banyosunda ısıtılır. Sıcak çözeltiye büret veya pipetten karıştırarak 10 mL %10'luk $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve birkaç damla metil kırmızısı ilâve edilir. 1/3 oranında seyreltilmiş NH_3 damla damla ilâve edilerek bagetle karıştırılır. Renk sarıya döndüğünde çökme tamamlanır. Aşırı NH_3 ilâvesinde çökelek

çözünebilir. Meydana gelen çökelek 2 saat su banyosunda bekletilir ve zaman zaman karıştırılır. Olgunlaşan çökelek mavi banttıan süzölür, soğuk su ile 4-5 defa yıkanır. Önce düşük sıcaklıkta sonra 900°C'ye kadar ısıtılır ve $Zn_2P_2O_7$ halinde sabit tartıma getirilir ve 0,4291 faktörü ile çarpılarak çinko miktarı bulunur.

2.3.5.1. Çinko Tayini ile İlgili Notlar

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

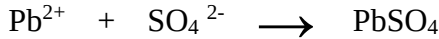
2. Ortama ilâve edilen fazla amonyak çözünürlüğü artıracağından olgunlaştırma işleminin sıcakta yapılması ve tüm fazla amonyağın ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

2.3.6. Kurşun Tayini

Gravimetrik kurşun tayini iki farklı yöntemle yapılabilir.

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

2.3.6.1. Sülfat metodu



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

2.3.6.2. Kromat Metodu

Kurşun çözeltisinin hacmi yaklaşık 50 mL'ye seyreltilir. Asidik reaksiyon verinceye kadar asetik asit ilâve edilir ve kaynayıncaya kadar ısıtılır. Sonra karıştırılarak damla damla %2'lik kromat çözeltisinden 5-6 mL ilâve edilir. Çökeleğın dibe çökmesi beklenir ve berrak çözeltiye bir damla kromat çözeltisi damlatılarak çökmenin tamam olup olmadığı kontrol edilir. Çöktürme işlemi tamamsa 10 dakika daha ısıtmaya devam edilir ve durulduktan sonra Gooch krozesinden süzölür. Çökelek sıcak su ile yıkanır ve 110-120°C'de etüvde $PbCrO_4$ halinde sabit tartıma getirilir. Çökeleğın iyi kuruması için etüvde en az 1 saat bekletilir. Sabit tartıma getirilen çökelek 0,6401 faktörüyle çarpılarak kurşun miktarı bulunur.

3. TİTRİMETRİK ANALİZ (VOLUMETRİ)

Konsantrasyonu kesinlikle bilinen bir maddenin (standardın) çözeltisiyle, konsantrasyonu bilinmeyen ve fakat hacmi bilinen bir maddenin çözeltisini kantitatif olarak reaksiyona sokup bilinmeyen konsantrasyonunu hesaplama işlemine **titrimetrik analiz** ya da **titrimetri** denir.

Bu analizde kantitatiflik, eşdeğerlik veya ekivalens noktasında titre edicinin mol sayısı ile titre edilenin mol sayısı arasında $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ şeklinde bir bağıntı vardır. Bu bağıntıda $C_1 \times V_1$ titre edicinin, $C_2 \times V_2$ ise titre edilenin (bilinmeyen numunenin) mol sayısıdır. Bu dört değerden C_1 , V_1 ve V_2 bilindiğinden, bunlar yardımıyla C_2 hesaplanır. Böylece konsantrasyonu bilinmeyen maddenin konsantrasyonu hesaplanır. Maddenin konsantrasyonundan da gerekirse maddenin miktarı veya yüzdesi hesaplanabilir.

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

Titrimetrik analiz üç kısımda incelenir:

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

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

3.1. Volumetrik Analiz

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

Standart çözeltiler bir büret yardımıyla miktarı belirlenecek maddenin bulunduğu çözeltiye ilâve edildiği için harcanan miktarları hacim olarak ölçülebilir. Zaten volumetri (hacim ölçme) kelimesi de buradan gelmektedir. Standart çözeltilerin kesin konsantrasyonları bilindiğinden harcanan hacim içerisindeki madde miktarını hesaplamakta oldukça kolaydır.

Büretle ilâve edilen ayarlı çözeltiye titrasyon çözeltisi de denir. Titrasyon çözeltisindeki çözülmüş madde ile numune çözeltisindeki aranan madde arasında gözle görünen ani ve belirli bir reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyondan yararlanarak aranan madde miktarı şu şekilde tayin edilir; Standart çözeltiden, numune çözelti içindeki maddenin tamamını reaksiyona sokacak kadar ilâve edilir.

Kimyasal reaksiyon denklemlerine uygun olarak reaksiyonun sona ermesi, yani titrasyon sonu genellikle indikatörler vasıtasıyla kesin olarak tayin edilir. Reaksiyonun sona erdiği bu noktaya eşdeğerlik noktası denir. Bu noktada sarfedilen titrasyon çözeltilerindeki madde miktarı tayin edilecek madde miktarına karşılık olur. Yani bunlar birbirine eşdeğerdir. Ancak titrasyonda eşdeğerlik noktası deneysel olarak tayin edilemeyen teorik bir noktadır. Bunun yerine fiziksel değişimin gözlemlendiği dönüm noktası belirlenebilir. Titrasyon çözeltisinin konsantrasyonu kesin olarak bilindiğine göre buradan aranan madde miktarı bulunur.

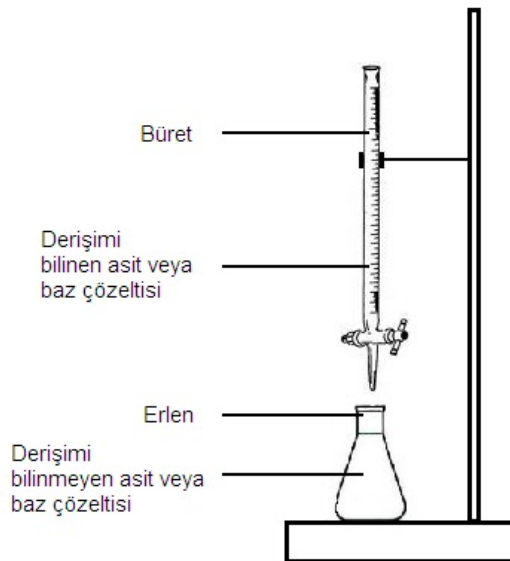
Genel olarak buraya kadar olan işlem titrasyon olarak nitelendirilir.

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

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

Volumetrik metotlar şu esas gruplardan oluşur:

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



Volumetrik analiz deney düzeneği

3.1.1. Volumetride Kullanılan Aletler

Volumetride kullanılan aletler sırasıyla şunlardır:

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

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

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

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

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

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

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

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

- b) Sadece musluk kısmı sıcak suya batırılarak yukarıdaki işlemler tekrarlanır.
- c) Hafif sıcak bazik çözeltiye sokulur.
- d) Musluk kısmı hafif isli aleve tutulur ve musluk yavaşça döndürülür.

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

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

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

3.2. Titrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

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

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

Molariteden normaliteye dönmek için aşağıdaki bağıntı kullanılabilir:

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

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

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

- 1) Doğrudan,
- 2) Dolaylı olmak üzere iki şekilde hazırlanır ve ayarlanır.

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

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

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

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

Dolaylı ayarlama metodu üçe ayrılır:

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

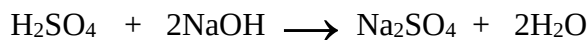
Kendisinden direkt olarak ayarlı çözeltisi hazırlanamayan maddelerden yaklaşık tartımlar alınarak yaklaşık konsantrasyonda çözeltiler hazırlanır. Zira bu maddelerin bileşimleri kesin olarak bilinmediği için istenilen konsantrasyonda çözeltileri hazırlanamaz. Yaklaşık konsantrasyonda hazırlanan çözelti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

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

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

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

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



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

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

Ayarlı Çözeltilerin Saklanması: Bazı ayarlı çözeltilerin, özellikle bazların uzun süre saklanması halinde cam şişelerden çözeltiye silikat ve alüminat geçerek ayarları bozulur. Böyle çözeltilerin polietilen şişelerde saklanması gerekir. Bazı çözeltiler ise cam üzerine adsorbe olurlar. Bunun yanında ışık etkisi ile bozunabilen AgNO_3 , KMnO_4 gibi maddelerin çözeltileri renkli şişelerde saklanmalıdırlar. Eğer madde mikrobiyal bozunmaya uygun ise bu durumda bazı koruyucular eklenebilir. Örneğin, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 'ın uzun süre saklanması için 1–2 damla kloroform katılır.

Çözelti saklama yeri ise sıcaklığın az değiştiği yerler olmalıdır. Sıcak yerde ve ağzı iyice kapatılmamış ortamda saklanan çözeltilerin zamanla buharlaşma nedeniyle derişimleri değiştiğinden ayarları bozulmuş olabilir.

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

1. Ölçümler ve çözelti hazırlamaları için kullanılan kaplar hangi sıcaklıkta ayarlanıyorsa o sıcaklıkta kullanılmaktadır. Yani çözelti hazırlama ve ayarlama işlemleri aynı sıcaklıkta yapılmalıdır.
2. Çözelti hazırlanıp ayarlandıktan sonra kabın ağzı sıkıca kapatılarak üzeri etiketlenmeli ve mümkün olduğunca ışıktan korunmalıdır.
3. Çözelti, kullanmadan önce her ihtimale karşı çalkalanmalı ve ondan sonra kullanılmalıdır.
4. Titrant çözeltisi bürete alınmadan önce şayet büret kuru değilse çözelti ile iyice yıkanır ve bu yıkama çözeltisi atılır. Daha sonra yeni çözeltilerden aktararak doldurulur.
5. Ana şişeden alınan bir çözelti kullanıldıktan sonra artan miktarı tekrar şişeye geri boşaltılmaz. O nedenle çözeltileri şişelerinden alırken kullanılacak miktarı kadar alınmalı, ziyan ettirilmemelidir.
6. Titrasyon esnasında titrasyon çözeltisi büretten yavaş yavaş ve damla damla akıtılırken, titre edilen çözelti mekanik bir karıştırıcı ile ya da elle devamlı karıştırılmalıdır.
7. Titrasyon sonucu genellikle bir renk değişimiyle gözlenir. Bu renk değişimini tam görebilmek için gün ışığı ile aydınlatılmış yerler seçilmelidir.
8. Büreti kullanırken bületin musluktan sonraki ucunda hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilmelidir. Bu hava kabarcığı uygun bir şekilde giderilmelidir.
9. Titrasyon kabının hacmi, titranttan gelecek hacmin yaklaşık iki katı kadar olmalıdır.
10. Titrasyon sonunda titrasyon kabının iç cidarları muhtemel sıçramalara karşı bir pisetle yıkanmalıdır.
11. Titrasyon mümkün olduğunca beyaz bir zemin üzerinde gerçekleştirilmelidir.

3.3. İndikatörler

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

Genel olarak i şu gruplar altında toplanabilir:

1. **Asit-Baz İndikatörleri:** Ortamın asidik ve bazlığına, kısaca pH'a göre renk değiştiren maddelerdir. Metil oranj, metil kırmızısı, fenol ftalein gibi.
2. **Titrasyona giren maddelerden birinin indikatörlüğü:** Asitli ortamda KMnO_4 böyle bir indikatöre örnektir. Çünkü indirgenme ürünü Mn^{2+} renksizdir.
3. **Ortamda teşekkül ettirilen ve ortamda çözünen renkli indikatörler:** Ortama ilâve edilen yardımcı bir madde dönüm noktasından sonra titrasyon maddesiyle renkli bir çözelti verir. Volhard metoduyla gümüş tayininde Fe^{3+} böyle bir indikatördür. Fe^{3+} , SCN^- ile koyu kırmızı bir renk verir.
4. **Ortamda teşekkül ettirilen ve ortamda çözünmeyen renkli indikatörler:** Ortama ilâve edilen yardımcı madde dönüm noktasında titrasyon maddesiyle çözünmeyen renkli bir bileşik verir. Gümüşle klor tayininde ortama ilâve edilen kromat çözeltisi böyle bir indikatördür.
5. **İlk bulanma noktası indikatörleri:** Titrasyon sonunda titrasyon maddesiyle ortamda meydana gelen madde arasında bir çökelek oluşur. Buna ilk bulanma noktası denir.
6. **Adsorpsiyon indikatörü:** Bu tür indikatörler organik molekül veya iyonların adsorplanması esasına dayanır ve adsorplanan madde renkli yeni bir madde verir.
7. **Redoks indikatörleri:** Maddelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin farklı olması prensibine dayanır.
8. **Ekstraksiyon indikatörleri:** Ayrı iki fazda çözünen fakat bu fazların birinde kesin bir renk meydana getiren maddelerin indikatörlüğüne ekstraksiyon indikatörü denir.

3.4. Volumetrik Analiz Uygulamaları

3.4.1. Nötralimetri (Asit–Baz Titrasyonları)

Bilindiği gibi bir asit ile bir baz sulu ortamda karıştırıldığında;



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

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

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

Volumetride bu şartlara uygun olarak en çok kullanılan asitler şunlardır: Hidroklorik asit (HCl), perklorik asit (HClO₄), asetik asit (CH₃COOH), sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃). Bazlar da; Sodyum hidroksit (NaOH), Potasyum hidroksit (KOH), Sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve Amonyak (NH₃)'tır. Bu asit ve bazların seyreltik ayarlı çözeltileri kolayca hazırlanabilir ve kullanılabilir.

Asit-baz titrasyonlarında bazı hususlara dikkat etmek gerekir:

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

Volumetride kullanılan bazı asit-baz indikatörleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

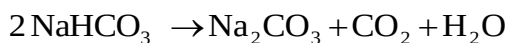
İndikatör	pH aralığı	Asit Rengi	Baz Rengi	İndikatör Derişimi (g/100 mL)	Çözücüsü
Timol Mavisi	1.2 – 2.8	Kırmızı	Sarı	0.1	% 95 Etanol
Metil Sarı	2.9 – 4.0	Kırmızı	Sarı	0.5	% 95 Etanol
Bromfenol Mavi	3.0 – 4.6	Sarı	Mavi	0.04	% 20 Etanol
Metil Oranj	3.1 – 4.5	Kırmızı	Sarı	0.1	Su
Bromkrezol Yeşili	3.8 –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

3.4.2. Asit-Baz Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

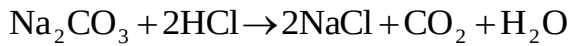
3.4.2.1. 0,1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

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

HCl ayarlanmasında kullanılan primer standart madde Na_2CO_3 'tır. Saf Na_2CO_3 higroskopik olduğundan kullanılmadan önce kapalı bir krozede yarım saat kadar 260–270°C'ye ayarlı bir etüvde tutulur. Şayet kimyaca saf Na_2CO_3 bulunmazsa bunu saf NaHCO_3 kullanarak hazırlamak mümkündür. Bunun için 5 g civarında NaHCO_3 bir kroze alınıp 1–1,5 saat 260–270°C'de etüvde tutularak Na_2CO_3 'a dönüştürülür.



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



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

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

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

Reaksiyon denkleminde 1 mmol Na_2CO_3 'a karşılık 2 mmol HCl reaksiyona girmiştir. Buna göre; 0,9432 mmol Na_2CO_3 2 katı HCl tüketecektir.

$$\text{mmol HCl} = 2 \times 0,9432 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 = 1,8868 \text{ mmol}$$

$$1,8868 \text{ mmol HCl} = V_{\text{HCL}} \times M_{\text{HCL}}$$

$$1,8868 \text{ mmol HCl} = 18,05 \text{ mL} \times M_{\text{HCL}}$$

$$M_{\text{HCL}} = 0,1045 \text{ mmol mL}^{-1} \text{ yani HCl'nin gerçek molaritesi } \mathbf{0,1045 \text{ M}} \text{ 'dır.}$$

3.4.2.2. 0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

NaOH ve KOH gibi çok higroskopik bazlar havada bırakıldıklarında nem ve CO_2 absorbe ederler. Bu nedenle hidroksit parçacıklarının yüzeyi sodyum karbonatla kaplanır. Bu nedenle NaOH çözeltilerinin karbonatsız olması gerekir. Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltileri bazı yöntemler uygulanarak hazırlanabilir. Yaklaşık 1 g NaOH 250 mL lik bir balonjojede bir miktar saf su ile çözülür ve saf su ile 250 mL ye tamamlanır. Böylece yaklaşık 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlanmış olur. Ayarlanması için ya primer standart bir maddeye veya ayarlı bir asit çözeltisine karşı titre edilir ve gerçek molaritesi bulunur. Genellikle ayarlı HCl çözeltisi bu maksatla kullanılır. İndikatör olarak da metil oranj ya da karışık indikatör kullanılabilir. NaOH çözeltisinin rengi değişinceye kadar ayarlı HCl ile titre edilir. Titrasyon sonunda;

$$M_{\text{baz}} \times mL_{\text{baz}} = M_{\text{asit}} \times mL_{\text{asit}}$$

bağıntısından molarite bulunur.

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

Asit-baz titrasyonlarından faydalananarak yapılan tayinlere nötralizmetri demiştik. Ayarlı bir baz çözeltilisiyle asit miktarı tayinine **asidimetri**, ayarlı bir asit çözeltilisiyle baz tayinine **alkalimetri** denir.

3.4.3. Örnek Analizi

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

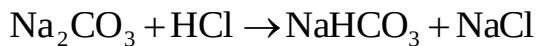
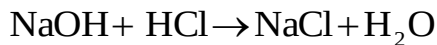
3.4.3.1. Sirkede Asetik Asit (CH₃COOH) Tayini

Öncelikle 25 mL sirke örneği bir balon jøjeye alınır ve saf su ile 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiliden alınan 50 mL'lik (veya 5 mL) kısım 250 mL'lik bir erlene alınır ve üzerine 1-2 damla fenolftaleinden damlatılır. Çözeltilinin rengi pembe oluncaya kadar ayarlı NaOH ile titre edilir. Titrasyonun birkaç defa tekrarlanır ve iki titrasyon arasında 0,05 mL'den fazla fark olmamasına dikkat edilir. Harcanan baz hacmini kullanarak sirke içindeki asetik asit miktarı %(a/h) olarak hesaplanır.

3.4.3.2. NaOH – Na₂CO₃ Karışımının Analizi

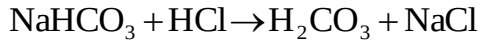
Karışımı içeren örnek, hacmi yaklaşık 20 mL olacak şekilde saf suyla seyreltilir ve fenol ftalein indikatöründen 5 damla damlatılır. Ayarlı HCl çözeltilisi ile renk kırmızıya dönünceye kadar titre edilir ve sarfiyat okunur (A mL). Aynı erlen üzerine 5 damla metil oranj indikatörü ilâve edilerek oluşan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

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



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

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



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

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

Bu verilerden faydalanılarak numunedeki NaOH ve Na₂CO₃ miktarları hesaplanır.

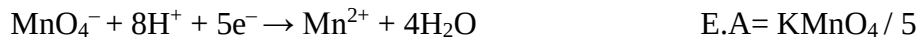
3.5. Yükseltgenme - İndirgenme (Redoks) Titrasyonları

Yükseltgenme-indirgenme (redoks) titrasyonları, eklenen titrant ile çözelti ortamındaki bir grup indirgen veya yükseltgen iyonun elektron alışverişine dayalı volumetrik bir analiz yöntemidir. Bu tür titrasyonların başarılı olabilmesi için titre edilen ortamdaki iyonların tamamının belli bir yükseltgenme basamağında olması şarttır. Bunu temin edebilmek için genellikle ikinci bir indirgen veya yükseltgen reaktif öncelikle ortama eklenir. Örnek olarak bir demir filizi veya alaşımı incelenirse, asitte çözüldüğü zaman ortamda Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları olacaktır. Titrasyonun başarılı olabilmesi için ortamda sadece Fe³⁺ veya Fe²⁺'nin var olması gereklidir. Titrasyon öncesi ortama eklenecek indirgen (tamamını Fe²⁺'ye dönüştürmek için) veya yükseltgen (Fe³⁺'e dönüştürmek için) reaktifler özenle seçilirler. Bu reaktiflerin istenilen yükseltgenmeyi gerçekleştirecek kadar kuvvetli ancak asıl titrasyonu etkilemeyecek kadar da zayıf olması istenir.

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

3.5.1. İndirgenme–Yükseltgenme Reaksiyonlarında Eşdeğer Kütle

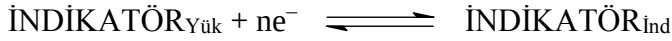
Bu tür titrasyonlara katılan bir maddenin eşdeğer kütlesi (E.A), formül kütlesini, bir mol maddenin aldığı veya verdiği elektron sayısına oranlayarak bulunur. Bazı örnek hesaplamalar aşağıda verilmiştir.



3.5.2. İndirgenme – Yükseltgenme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

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

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



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

3.6. Permanganatla Yapılan Titrasyonlar (Manganometri)

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

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

Ancak bu üstün yönlerinin yanında,

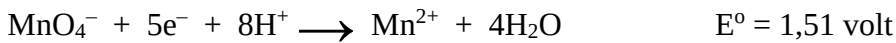
- a) Dayanıklı olmaması,
- b) Ünlversal bir iyon olan klorürü yükseltmesi gibi iyi olmayan yönleri de vardır.

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

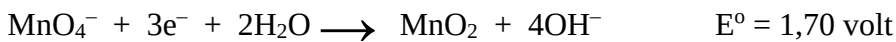
3.6.1. Permanganat Reaksiyonları

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

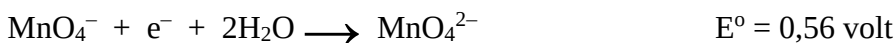
- a) Kuvvetli asidik ortamlarda (0,10 M sülfürik asit ve daha derişik),



- b) Zayıf asidik, zayıf bazik ve nötral ortamlarda,



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



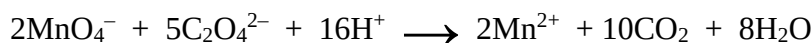
Permanganat iyonu koyu mor renkli olduğundan, özellikle derişik asitli ortamlarda yapılan titrasyonlarda dönüm noktası çok kolay tespit edilir. Çok seyreltik çözeltileri ile bile çalışma imkânı tanır (10^{-5} N). Bir damla permanganat renginin 20–30 saniye solmadan ortamda kalması, dönüm noktasına gelindiğini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

3.6.1.1. 0,02 M Permanganat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

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

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

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



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

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

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

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

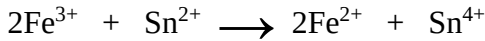
$$1,078 \text{ mmol} \times (2/5) = 0,431 \text{ mmol'dür. Buradan da,}$$

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

3.6.2. KMnO_4 ile Demir Tayini

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

Fe^{3+} iyonlarını içeren gerçek bir numunede manganometrik demir tayini için orijinal numuneden belli bir hacim (15–20 mL) alınır ve ısıtılır. Ortamdaki Fe^{3+} iyonlarının tamamen Fe^{2+} 'ya indirgenmesi için sıcak çözeltiye damla damla kalay(II) klorür çözeltisi ilâve edilir. Damlatma işlemine çözeltinin FeCl_3 'ten kaynaklanan sarı rengi kayboluncaya kadar devam edilir. İndirgeme işlemi,



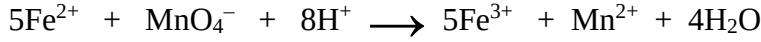
Reaksiyonu gereğince gerçekleşir. Renk kaybolduktan sonra iki damla daha SnCl_2 çözeltisi ilâve edilir. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ortamdaki fazla SnCl_2 'ü uzaklaştırmak için çözeltinin üzerine 10 mL %5'lik HgCl_2 çözeltisi aniden dökülür.



Reaksiyonu gereği Sn^{2+} yükseltgenir ve reaksiyonu bozucu etkisi yok edilir. Hg_2Cl_2 'nin ise sudaki çözünürlüğü çok az olduğundan ayrı bir faz halinde titrasyona iştirak etmez. Ancak HgCl_2 ilâvesi ani olarak ilâve edilmelidir. Zira reaksiyonun yavaş olması halinde Hg^{2+} iyonları metalik cıva kadar indirgenebilir. Metalik cıva da Fe^{3+} 'ü Fe^{2+} 'ye indirgediğinden hataya neden olur. Bu nedenle ortama başlangıçta bol miktarda HgCl_2 ilâve edilir. Bu ilâve ile ortamda ipek parlaklığında beyaz bir Hg_2Cl_2 kalomeli teşekkül eder. Şayet bu kalomel rengi siyah veya gri ise indirgeme işlemi yapılmamış demektir. Çözelti dökülerek işlem yeniden tekrarlanır.

Beyaz kalomel teşekkül etmişse bu çözelti 100 mL su ve 25 mL Zimmermann-Reinhard çözeltisi bulunan erlene aktarılır ve kap birkaç defa yıkanarak yıkama suları da erlene aktarılır. Bu çözelti bol miktarda MnSO_4 , H_2SO_4 ve H_3PO_4 ihtiva ettiğinden, bol miktardaki Mn^{2+} iyonları permanganatın yükseltgenme potansiyelini düşürür ve bunun sonucunda ortamdaki klorür iyonlarının yükseltgenmesi güçleşir. Fosfat iyonları da Fe^{3+} iyonları ile renksiz $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ kompleksini oluşturarak

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



Bu reaksiyon denkleminde yararlanarak hesaplamalar yapılır.

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

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

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

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

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

3.6.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

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

SnCl₂ çözeltisi: 1,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 mL 3M HCl 'de çözülür. En iyisi $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'yu önce yarı yarıya seyreltilmiş HCl ile ısıtarak çözüp sonra 10 mL ye saf su ile tamamlanır. Soğukta çözünme güç olduğundan yavaş yavaş ısıtılarak çözülür.

Zimmermann-Reinhard çözeltisi: 3 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 15 mL suda çözülür. Çözme işleminden sonra süzme genellikle iyi netice verir. Bu çözeltiliye 7 mL der. H_2SO_4 ve 7 mL der. H_3PO_4 ve 18 mL saf su ilâve edilir ve karıştırılır.

3.7. İyodometrik Titrasyonlar

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

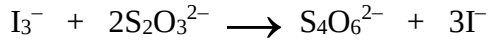
İyot bilindiği gibi yükseltgen bir maddedir ve karşısındakini yükseltgerken kendisi de iyodür iyonuna indirgenir.



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



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



Yukarıda da bahsedildiği gibi iyotla ilgili tayinlerde iki metot vardır:

1. Direkt metot
2. Endirekt metot

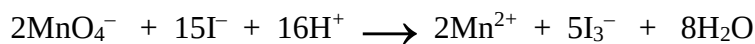
3.7.1. Direkt Metot

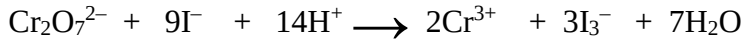
Bu metotta reaktif olarak doğrudan iyot çözeltisi kullanılır. Reaksiyon süresince damlatılan iyot çözeltisindeki iyodun koyu esmer rengi kaybolur. Reaksiyon sonunda ise (madde tamamen yükseltgendikten sonra) son damla çözeltiyi sarıya boyar ve bu şekilde titrasyon sonu gözlenir. Ancak bu zayıf bir renk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

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

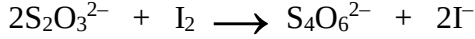
3.7.2. Endirekt Metot

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



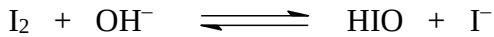


reaksiyonları örnek verilebilir. Ortama bol miktarda KI ilâve edildiğinden I^- 'ün bir kısmı, tayini yapılacak yükseltgen maddeye eşdeğer miktarda yükseltgenir, bir kısmı da ortamda kalır. Böyle reaksiyonlarda açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Tiyosülfatla ortamda açığa çıkan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

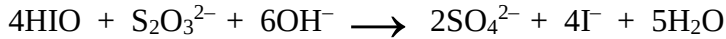


reaksiyonu meydana gelir. Reaksiyon en iyi zayıf asitli (asetik asit) ortamda cereyan eder. Ancak bu her zaman mümkün olmaz. Çünkü bazı maddelerin (permanganat, kromat gibi) indirgenmesi kuvvetli asidik ortamda yapılır. Böyle bir ortamda tiyosülfatın bir kısmı H_2SO_3 haline dönüşerek bozunur. Ortamda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

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



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



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

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

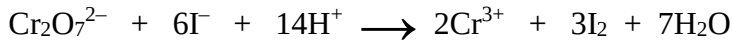
3.7.3. 0,1M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması ve Ayarlanması

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

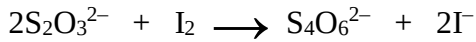
çözeltiler ise KMnO_4 ve I_2 çözeltileridir. Gerek potasyum bikromat ve gerekse potasyum iyodat hem sıcaklığa dayanıklıdır hem de higroskopik değildir.

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

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



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



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

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

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

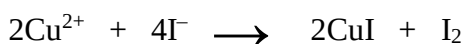
$$\text{Bikromatın mmol sayısı} = 0,1223 / 0,29454 = 0,4152 \text{ mmol}$$

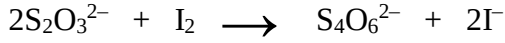
$$\text{Tiyosülfatın mmol sayısı} = 0,4152 \text{ mmol} \times 6 = 2,4913 \text{ mmol (stokiometrik oranlardan)}$$

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

3.7.4. İyodometri ile Bakır Tayini

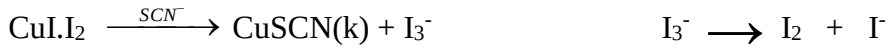
İyodometri ile bakır tayininde temel reaksiyonlar;





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

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



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

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

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

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

3.7.5. İyodimetri ve İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Bazı Hususlar

1. Titrasyonlar soğukta yapılır. Aksi halde,

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

2. İyodometrik titrasyon devamlı karıştırarak veya çalkalayarak yapılır.

3. Titrasyonun yapılacağı ve iyodürden iyotun açığa çıkarılacağı erlen karanlıkta bekletilir. Çünkü iyodürden ışığın etkisiyle iyot açığa çıkar.
4. İyot çözeltisi organik maddelerle, özellikle lastik, mantar veya bir plastikte temas ettirilmemelidir.
5. Azot oksitleri, NO ve NO₂ buharlarından sakınılmalıdır. Bu gazlar, iyodürden önemli miktarda iyot açığa çıkarır.

3.8. Çöktürme Titrasyonları

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

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

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

3.8.1. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

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

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

$$K_d = \frac{1}{K_{\text{çç}}}$$

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

Tablo. Çöktürme Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

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

3.9. Arjantometri

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

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

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

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

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

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

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

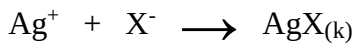
3.9.2. 0,1 M Sodyum Klorür Çözeltisinin Hazırlanması

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

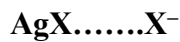
3.9.3. Adsorpsiyon İndikatörleri, Fajans Metodu

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

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



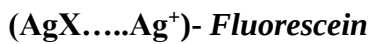
kolloidal çökeği meydana gelir. Bu çökeğin özgül yüzeyi çok büyük olduğundan eşdeğerlik noktasına kadar ortamda daha çok,



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



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



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

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

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

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

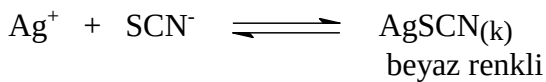
Gümüş halojenürler gün ışınlarına çok duyarlı olduklarından, böyle titrasyonların gün ışınlarının doğrudan geldiği yerlerde yapılmaması gerekir. Aksi halde gri ve hatta siyah renkli çökelekler (metalik gümüş) meydana gelir. Böyle durumlarda dönüm noktası gözetlenemez.

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

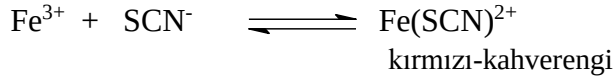
İndikatör çökelek yüzeyinde reaksiyona girdiğinden, yüzeyin mümkün olduğunca geniş olması istenir. Bunun için titrasyon yaparken, mümkün olduğunca küçük parçacık oluşturacak şartlarda çalışılmalıdır. Küçük parçacıklar aynı hacimdeki büyük parçacıklara göre daha fazla yüzeye sahiptir. Bu şartlar, gravimetrik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

3.9.4. Demir(III) İyonu, Volhard Metodu

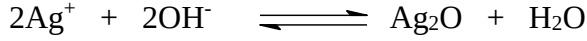
Potasyum veya amonyum tiyosiyanat ile gümüş titrasyonu için geliştirilmiş bu yöntem sonraları halojen tayinlerinde “dolaylı” titrasyon şeklinde kullanılmıştır. Dolaylı titrasyon ile halojen tayininde halojen çözeltisine önce aşırı miktarda standart gümüş nitrat konur ve gümüş halojenür çöker. Daha sonra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



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



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

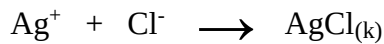


reaksiyonuna göre oluşan gümüş oksit çözünmez ve hata getirir. Ayrıca Fe^{3+} iyonları da Fe(OH)_3 halinde çöker. Ayrıca karbonat, okzalit ve arsenat gibi iyonlar asidik ortamda (nötral ortamda çok az çözünen gümüş tuzları oluşturdıkları halde asidik ortamlarda oluşturmazlar) bozucu etki yapmazlar.

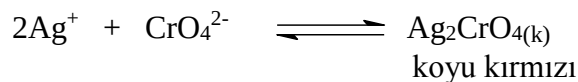
3.9.5. Kromat İyonu; Mohr Metodu

Br^- , Cl^- ve CN^- kromat indikatörü yanında gümüş nitratla tayin edilebilirler. Dönüm noktası koyu kırmızı (tuğla kırmızısı) renkli az çözünen $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{k})$ 'ın meydana gelmesinden anlaşılabilir. İndikatör az çözünen renkli bir tuzdur. Ama ortamda konsantrasyonu az olduğundan (100 mL çözeltide 0,005 g'dan fazla potasyum kromat bulunmamalıdır) eşdeğerlik noktasına (pratikte dönüm noktası) gelmeden renkli Ag_2CrO_4 , çözünürlüğü beyaz renkli AgCl 'ünkinden daha büyük olduğundan, AgCl 'ün (AgBr de olabilir) çökmesi sona ermeden çökmez. Kromat indikatörü tek yönlüdür. Bununla ancak ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile Cl^- belirlemesi yapılabilir yani ayarlı Cl^- çözeltisi ile Ag^+ belirlemesi yapılamaz.

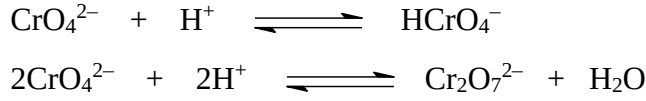
Oldukça koyu sarı renkli $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,6 \times 10^{-3}$ M'dan büyük olduğu zaman kromat iyonu dönüm noktasını görmeye engel olur ve tuğla kırmızısı çökeleği görmek oldukça güçleşir. Bundan dolayı çökme başlamadan önce gümüş nitratın aşırısı gerekir. Gümüş kromatın görünmesine yetecek miktarda da reaktifin aşırısı ilâve edilmelidir. Bu iki faktör Mohr metodunda (0,1 M'dan daha düşük reaktif konsantrasyonlarında önemli olan) pozitif hata verir ki; bu klorür içermeyen bir kalsiyum karbonat süspansiyonunun titrasyonundan ibaret bir tanık deneyi veya gümüş nitrat çözeltisini primer standart sodyum klorüre karşı ayarlamakla giderilebilir.



Dönüm noktası reaksiyonu;

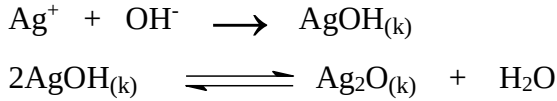


Titrasyonda Ag_2CrO_4 'ın istenilen noktada çökmesi için ortamın pH'ı da önemli rol oynar. Ortamın asitliği arttıkça;



reaksiyonları gerçekleşirken oluşan $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın çözünürlüğü, Ag_2CrO_4 'ın çözünürlüğünden daha büyük olduğundan, çökelek meydana gelmesi için daha çok Ag^+ iyonunun olması, yani daha çok AgNO_3 sarfiyatı ve bu da daha çok hata demektir. Bu metotla klorür tayini yaklaşık nötral (pH=6,5-10) ortamda yapılır (ortama NaHCO_3 veya boraks eklenir).

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



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

3.9.6. Mohr Metoduyla Klorür Tayini

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

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

3. Hazırlanmış olan AgNO_3 çözeltisi primer standart NaCl 'e (ya da KCl) karşı ayarlanarak gerçek derişimi bulunur.

4. Örnek çözeltisinden bir erlen içine alınan 25 mL'lik kısmına spatül ucu kadar NaHCO_3 (ortam pH'ını 6,5-10 yapmak üzere) eklenerek gaz çıkışı bitene kadar beklenir.

5. 1-2 mL %5'lik K_2CrO_4 yanında numunenin titrasyonu, çözeltinin devamlı karıştırılması ve damla damla gümüş nitrat ilâvesi ile yapılır.

Dikkat: Reaksiyonun sonuna doğru, damlanın düştüğü yerde oluşan eden kırmızı çökeleğin kaybolması çok yavaş olur. Onun için kap iyice çalkalanır ve ikinci damla düşmeden kırmızı çökeleğin çözünmesi sağlanır. Ag_2CrO_4 'ın çözünürlüğü sıcaklıkla arttığından titrasyon oda sıcaklığında yapılmalıdır

6. Renk değişikliğinin devamlı ve hafif farklı olduğu ana kadar titrasyona devam edilir. Bu değişikliği fark etmek için ilk olarak “Kör Deneme” yapmak faydalı olur. Bu amaçla içinde

titrasyonun yapıldığı erlenin bir benzerinin içine 25 mL saf su, bir damla %5'lik potasyum kromat ve çözeltiye bulanıklık vermek üzere bir miktar da klorürsüz kalsiyum karbonat ilâve edilir. Farklı bir renk elde edilinceye kadar gümüş nitrat ile titre edilerek hacmi (V_k) olarak kaydedilir (genellikle 0,1 mL).

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

8. Sonucu g Cl^- olarak;

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

bağıntısından hesaplanır.

3.9.6.1. Bozucu Etkiler

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

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

3.9.7. Volhard Metoduyla Klorür Tayini

3.9.7.1. 0,1M Potasyum Tiyosiyanat (Potasyum Rodanür) Çözeltisinin Hazırlanması

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

Ayarlanması: 25 mL gümüş nitrat çözeltisi erlene koyularak yaklaşık 100 mL'ye seyreltilir. 5 mL 6 M HNO_3 ve 5 mL demir amonyum şapı indikatörü* eklenir. Erlendeki gümüş çözeltisi, titrant olarak kullanılan KSCN çözeltisiyle dönüm noktasında oluşan FeSCN^{2+} kompleksinin kırmızı-kahverengi renginin bir dakika kalıcı olduğu noktaya kadar titre edilir.

* **İndikatör çözeltisi;** 10 gram demir amonyum şapı ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) bileşiğinin 100 mL 6 M HNO_3 çözeltisinde çözülmesiyle hazırlanır. HNO_3 çözeltisinin kullanım amacı, Fe(III) iyonlarının hidrolizini engellemek ve çözeltiyi berraklaştırarak dönüm noktasını daha iyi gözlemleyebilmek içindir. Aksi halde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöker.

1. Örnek alma Mohr yönteminde olduğu gibidir.
2. Gümüş nitratın fazlası (~ 10 mL hacmi tam olarak not ederek) eklenir.
3. Çözeltiye sırasıyla 5 mL 6 M HNO_3 , 5 mL 0,5 M demir amonyum şapı ve 5 mL klorür içermeyen nitrobenzen eklenir. Kuvvetlice çalkalanır.

4. Ortamdaki Ag^+ iyonunun fazlası ayarlı KSCN çözeltisi ile, oluşan FeSCN^{2+} kompleks bileşiği renginin (çalkalamakla değişmeyen) 1 dakika kadar kalıcı oluncaya dek titre edilir.

5. Sonucu g Cl^- olarak;

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

bağıntısı ile verilir.

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

3.9.7.2. Fajans Metoduyla Klorür Tayini

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

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

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

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

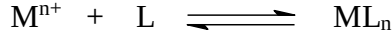
$$? \text{ g Cl}^- = V_d \text{ ml AgNO}_3 \times \frac{\dots \text{mol AgNO}_3}{1000 \text{ ml AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \times \frac{35,457 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-}$$

3.10. Kompleksometrik Titrasyonlar

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

kendine has bir *koordinasyon sayısı* vardır. Yükseltgenme basamağı veya yükü +2 olan bir metal katyonunun koordinasyon sayısı 4 veya 6 olabilir.

M^{n+} metal iyonu, L yüksüz bir ligand olmak üzere genel bir kompleksleşme dengesi aşağıdaki gibi gösterilir:



Ligantlar inorganik ve organik ligantlar olmak üzere ikiye ayrılır. İnorganik ligantların en çok iki yerinde elektron çifti verici grubu bulunurken, organik ligandların 6-7 yerinde bile elektron çifti verici grubu bulunabilir. İnorganik ligandlara H_2O , Cl^- , CN^- , NH_3 , organik ligandlara da EDTA, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, $RCHNH_2COOH$, $RCOCOR$, $H_2CNH_2COO^-$ örnek verilebilir.

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

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

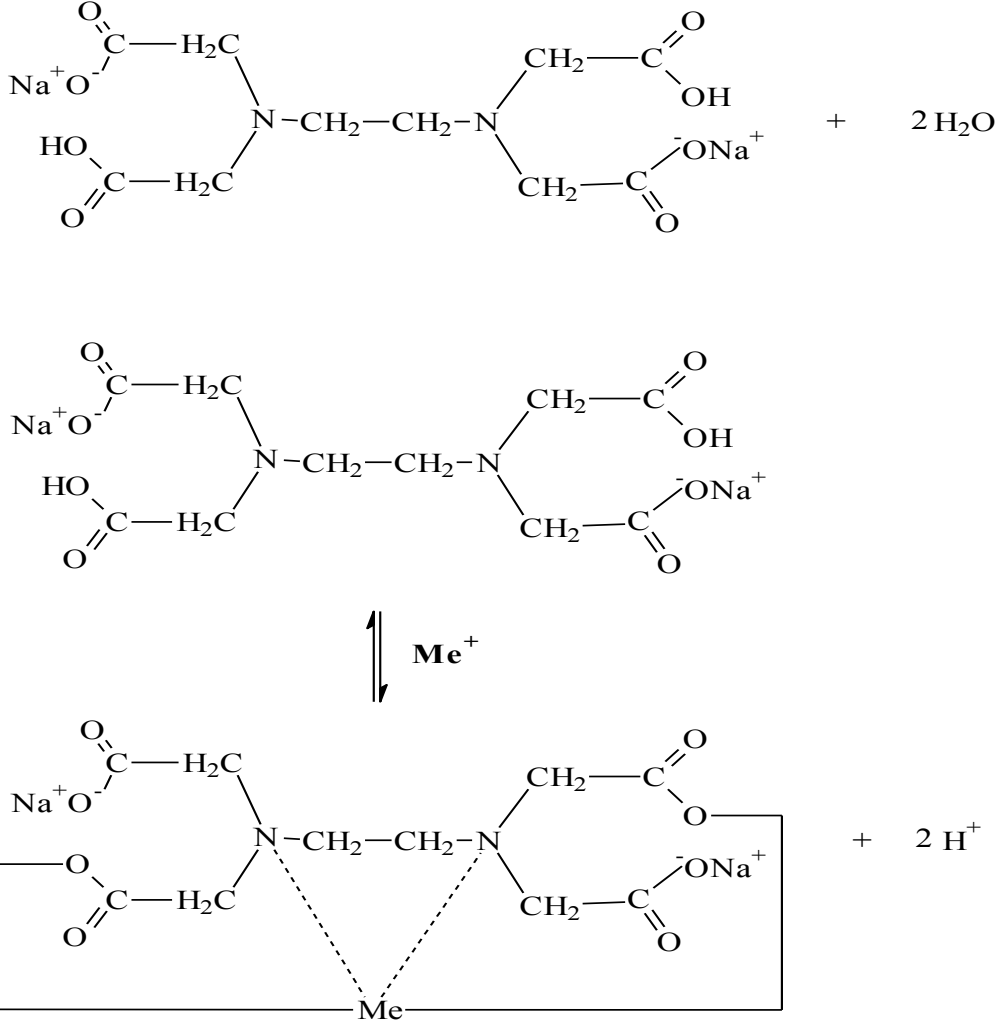
Etilen diamin tetra asetik asidin aminokarboksitli asitlerine genellikle “kompleksonlar” adı verilir. Bu sebeplede EDTA'nın çoğu yerde disodyum tuzu ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) “komplekson III”, Triton veya Tripleks III olarak isimlendirilir.

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

EDTA'nın bazı üstünlükleri şöyle sıralanabilir.

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

Maddenin açık formülü ve metallerle yaptığı kompleks aşağıdaki gibidir:

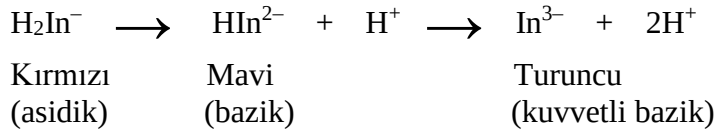


3.10.1. EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

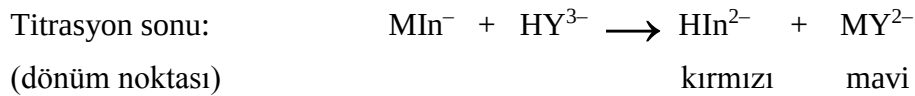
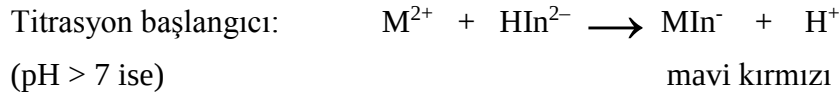
Disodyum tuzunun primer standart olarak hazırlanabileceğini daha önce söylemiştik. Bu nedenle bir miktar madde 80°C’de etüvde 1 saat kadar bekletilir. Bundan dikkatle 1,8612 g tartılarak 250 mL’lik balon jode çözülür ve saf suyla 250 mL’ye tamamlanır. Bu şekilde elde edilen çözeltinin konsantrasyonu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

3.10.2. EDTA Titrasyonlarının Dönüm Noktası ve Kullanılan İndikatörler

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

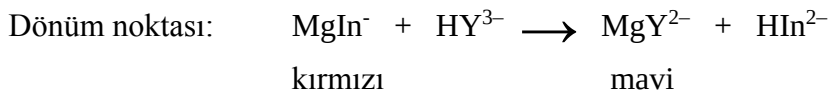
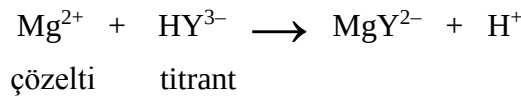


Eriokrom siyahı indikatörü, metal iyonları ile kırmızı renkli şelatlar oluşturur. Ancak ortamın pH'sı $>7,0$ ise indikatörün kendi rengi mavidir.



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

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



3.10.3. EDTA ile Bazı Katyonların Tayini

3.10.3.1. Reaktiflerin ve İndikatör Çözeltilerinin Hazırlanması

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

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

Tampon Çözelti: 3,35 g NH_4Cl , 28 mL derişik NH_3 karışımı saf suyla 50 mL'ye tamamlanır. Bunun yanı sıra tayin edilecek metalin cinsine göre kullanılacak indikatör ve tampon çözeltisinin bileşimi kısmen değişebilir.

3.10.4. EDTA ile Kalsiyum Tayini

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

$$\text{Ca} = M \times \text{mL} \times \text{mmg}$$

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

3.10.5. EDTA ile Magnezyum Tayini

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

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

$$\text{Mg} = M \times \text{mL} \times \text{mmg}$$

Formülünden magnezyum miktarı hesaplanır.

3.10.6. EDTA ile Kurşun Tayini

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

Tampon çözelti: 1,57 g NH_4Cl 3,7 mL NH_3 ile karıştırılarak safsuyla 10 mL ye tamamlanır.

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

Kurşunun mmg = 0,2072 gramdır.

3.10.7. EDTA ile Çinko Tayini

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

1 mL 0,020 M EDTA 1,308 mg çinko

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

3.10.8. EDTA ile Nikel Tayini

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

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

Nikel için mmg = 0,0587 g

3.10.9. EDTA ile Kalsiyum–Mağnezyum İkili Tayini

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