



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK – MİMARLIK FAKÜLTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ANALİTİK KİMYA LABORATUVARI
DENEY FÖYÜ
KİM 230

Sorumlu Öğretim Üyesi

Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

Laboratuvar Koordinatörü

Araş. Gör. Murat KILIÇ

Föyü Hazırlayan Araştırma Görevlileri

E. Zafer HOŞGÜN

Murat KILIÇ

KİM 230 ANALİTİK KİMYA LABORATUVARI DENEY ÇİZELGESİ

Hafta	Deneyin Adı	A-B Grubu Quiz Tarihi	A Grubu Deney Tarihi	B Grubu Deney Tarihi
1	Tanışma ve Laboratuvar Tanıtımı	*	*	*
2	1. Grup Katyonların Tayini	25.09.2008	26.09.2008	26.09.2008
3	2. Grup Katyonların Tayini	09.10.2008	10.10.2008	10.10.2008
4	3. Grup Katyonların Tayini	16.10.2008	17.10.2008	17.10.2008
5	4. Grup Katyonların Tayini	23.10.2008	24.10.2008	24.10.2008
6	5. Grup Katyonların Tayini	30.10.2008	31.10.2008	31.10.2008
7	Gravimetrik Sülfat İyonu Tayini	13.11.2008	14.11.2008	14.11.2008
8	Gravimetrik Demir Tayini	20.11.2008	21.11.2008	21.11.2008
9	Asit-Baz Titrasyonları	27.11.2008	28.11.2008	28.11.2008
10	EDTA ile Titrimetrik Su Sertliği Tayini	04.12.2008	05.12.2008	05.12.2008
11	MOHR Yöntemi ile Klorür Tayini	25.12.2008	26.12.2008	26.12.2008
12	Telafi Haftası	-	05.01.2009	05.01.2009

*Tanışma ve Laboratuvar tanıtımı A grubu öğrencileri için 19.09.2008, B grubu öğrencileri için 20.09.2008 tarihinde ders saatinde Analitik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilecektir.

*Quizler belirtilen tarihlerde saat 17.00'da yapılacaktır.

*Her iki grup öğrencileri aynı gün ve saatte quize gireceklerdir.

* A grubu öğrencileri K4 dersliğinde, B grubu öğrencileri K5 dersliğinde quize gireceklerdir.

İÇİNDEKİLER

	<i>Sayfa No</i>
A. ANALİTİK KİMYA LABORATUVARI HAKKINDA	i
B. LABORATUVAR KURALLARI	ii
C. LABORATUVAR DEFTERİ	iv
Katyonların Sistematiik Analizi	1
1. Grup Katyonların Nitel Analizi	3
2. Grup Katyonların Nitel Analizi	8
3. Grup Katyonların Nitel Analizi	20
4. Grup Katyonların Nitel Analizi	31
5. Grup Katyonların Nitel Analizi	37
Gravimetrik Sülfat İyonu Tayini	40
Gravimetrik Demir Tayini	44
Asit-Baz Titrasyonları	47
EDTA ile Titrimetrik Su Sertliği Tayini	52
MOHR Yöntemi ile Klorür Tayini	56
Kaynaklar	59
Anyon Analizine Giriş	60
I. GRUP ANYONLAR	62
II. GRUP ANYONLAR	71

A. ANALİTİK KİMYA LABORATUVARI HAKKINDA

- 1. Dersin amacı;** Analitik Kimya dersinde görülen kuramsal bilgilerin laboratuvar uygulamalarının yapılması, analiz verilerinin ve sonuçlarının değerlendirilmesi amacına yöneliktir.
- 2. Kazanılan bilgiler;** Kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) çöktürme ve belirlemelerdeki kurallar, metal iyonlarının diğer iyonlardan ayrılması kuralları, volumetrik ve gravimetrik kurallar ile kantitatif (nicel) analizde öğrenciye karar verebilme yeteneğini kazandırma.
- 3. Öğretim yöntemi;** Öğrencinin, kaynak kitaplardan ve deney föyünden çalışarak ilgili deney için algoritma hazırlaması ve laboratuvarında uygulaması, devamında öğretim üye ve yardımcılarının verdiği örneklerin analizi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

B. LABORATUVAR KURALLARI

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

- Laboratuvarda giyeceğiniz kıyafetler rahat çalışabilmenizi sağlayacak ve sizi olası kazalardan koruyacak şekilde olmasına özen gösteriniz.
- Giyeceğiniz ayakkabı rahat ve düz olmalı, açık ayakkabı giyilmemelidir.
- Bayan öğrenciler laboratuvarda etek ve kısa pantolon giymekten kaçınmalıdır..
- Laboratuvara girmeden önce uzun beyaz önlük giyilmesi ve laboratuvar boyunca önünün ilikli tutulması zorunludur.
- Saçları uzun olanların saçlarını uygun bir şekilde toplaması, bunun için eşarp v.b. aksesuarların kullanılmaması gerekmektedir.
- Laboratuvara yiyecek ve içecek getirmek yasaktır.
- Laboratuvarda, laboratuvar grubuna dâhil olmayan kimse bulunmayacaktır.
- Laboratuvardan çıkarken mutlaka ellerinizi sabunlayarak yıkayınız.
- Laboratuvarda yanıcı ve toksik maddelerle çalışırken mutlaka çeker ocak kullanınız.
- Pipet kullanılırken, pipet puarı kullanılacaktır. **KESİNLİKLE AĞIZ İLE ÇÖZÜCÜ ÇEKİLMEYECEKTİR.**
- Laboratuvarda bulunan hiçbir kimyasal maddeye dokunmayınız, koklamayınız ve tatmayınız.

- Kırılan cam malzemeyi veya dökülen kimyasal maddeyi kendiniz temizlemeyiniz. Mutlaka sorumlu kişiye haber veriniz.
- Laboratuvar sorumluların yönlendirmelerinin aksine harekette bulunmayınız ve uyarılarını kesinlikle dikkate alınız.
- Laboratuvarda sosyal kurallara uyarak deneyinizin dışında başka işlerle uğraşmayınız, arkadaşlarınıza sorumlu görevlilere karşı nazik olunuz, yüksek sesle konuşmayınız.
- Laboratuvar başlamadan önce kullanılacak cam malzemenin bir kısmı tarafınızdan karşılanacaktır. Bu nedenle duyuruları dikkatle takip ediniz ve gerekirse sorumlularla görüşünüz. Ancak her öğrenci laboratuvara gelirken yanında laboratuvar defteri, deney föyü, cam kalemi (water proof, orta kalınlıkta) ve banko temizleme bezi bulunduracaktır.
- Laboratuvarı terk ederken, çalışma ortamınızı size nasıl teslim edildi ise öyle bırakın.

C. LABORATUVAR DEFTERİ

- Laboratuvarda kullanılacak defter A4 büyüklüğünde, sert kapaklı ve yaklaşık 40-60 sayfa olmalıdır.
- Laboratuvara başlamadan önce defterin bütün sayfaları numaralandırılmalı ve laboratuvar sorumlusuna kontrol ettirilmelidir.
- Defterden sayfa koparılmamalıdır.
- Öğrenciler defterlerini deney süresince yanlarında bulundurmalı ve deneyde yapılan işlemleri, alınan tüm verileri, tartım, hacim vb. verileri defterlerine **TÜKENMEZ KALEM İLE GERÇEK DEĞERLERİNİ YAZMALIDIRLAR.**
- Herhangi bir yazım hatasında ise üzeri tek bir çizgi ile çizilerek hata belirtilmelidir.
- Deneyin adı ve başlama tarihi deftere yazılmalıdır.
- Her deneyden önce deftere hazırlanan algoritması kontrol edilecektir. Algoritma hazırlamayan öğrenciler deneye alınmayacaklardır.
- Laboratuvar saati dışında alınan veriler için o günün tarihi atılmalıdır.
- Laboratuvar saati sonunda tüm veriler sorumlular tarafından görülecek ve imzalanacaktır.
- Her deney sonunda notların belirlenmesi amacıyla defterler **laboratuvar sorumlusu Araştırma Görevlisine** teslim edilecektir. Notların belirlenmesinden sonra öğrenciler deney gününden önce defterlerini **laboratuvar görevlisinden** geri alacaklardır.

KATYONLARIN SİSTEMATİK NİTEL ANALİZİ

Giriş

Bir maddenin bileşimi nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) olarak belirlemek amacıyla kullanılan yöntemlerin kurumsal ve deneysel yönlerini inceleyen bilim dalına *analitik kimya* denir. Nitel analiz organik ya da inorganik özellikte olan bir maddenin bileşenlerini, nicel analiz ise bu bileşenlerin miktarlarını belirler.

Gerek nitel (kalitatif) gerekse de nicel (kantitatif) analitik kimyada “teşhis” ve “ tayin” bilinen bir madde ile karşılaştırma şeklinde yapılır.

Nicel (kantitatif) analitik kimya kullanılan yöntemle bağlı olarak genel olarak üç bölümde incelenir:

- Gravimetrik analiz
- Volimetrik analiz
- Aletli (Enstrümental) Analiz

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

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

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

Katyonların gruplandırılması klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarının çözünürlüklerinin farklı olması temeline dayanır. Uygulanan yöntemde katyonlar önce uygun tepkenlerle klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarına dönüştürülerek, 4'ü grup tepkenleri ile çöken 1'i çözülmüş halde olan 5 ana grupta toplandıktan sonra her bir gruptaki katyonlar ayırt edici özellikler ile birbirlerinden ayrılarak tek tek tanımlanır.

Çizelge 1'de katyon gruplarının çöktürücü tepkenleri ve çöktürme ortamları ile oluşan çökeleklerin kimyasal formülleri ve renkleri topluca görülmektedir.

Katyonların sistematik nitel analizinde NH_4^+ katyonu içeren tepkenler kullanıldığından tüm diğer katyonların analizinden önce özgün örnekte bu katyonun belirlenmesi gerekir.

Çizelge 1. Katyonların gruplandırılması

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

1. GRUP KATYONLARININ NİTEL ANALİZİ

Deneyin Amacı

Verilen örnek çözelti içerisindeki 1. grup kationlarının ayrılması ve tanınması.

Deneyin Kuramı

1.Grup kationları, klorürleri soğuk seyreltik asitlerde çözünmeyen Ag^+ , Hg_2^{+2} ve Pb^{+2} kationlarını içerir (gümüş grubu). Gümüş grubu klorürlerin çözünürlük çarpımı ($K_{\text{çç}}$) değerleri ve çözünürlükleri (Ç) Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge1. 1.Grup kationlarının klorürlerinin $K_{\text{çç}}$ ve Ç değerleri:

Tuz	$K_{\text{çç}}$	Ç(M)
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
PbCl_2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$

Çizelge 1’deki değerlerden de görüldüğü gibi, PbCl_2 ün çözünürlüğü AgCl’nin çözünürlüğünden yaklaşık bin kat, Hg_2Cl_2 ’den ise yaklaşık yüz bin kat daha fazladır. Çöktürücü anyonun fazlalığı durumunda, bu çözünürlüklerinin ortak iyon etkisi nedeniyle daha da azalacağı açıktır. Bu da AgCl ve Hg_2Cl_2 ’ün çöktürme ortamında hemen hemen tamamen çökeceğini, PbCl_2 ’ün ise çoğu zaman tam olarak çökmeyeceğini ve düşük derişimlerde olduğunda ise hiç çökmeyebileceğini gösterir.

1.Grup kationları klorürleri olarak diğer gruplardan ayırdıktan sonra, tek tek tanınabilmesi için bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir.

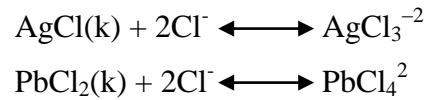
Örneğin; PbCl_2 , AgCl ve Hg_2Cl_2 ’den sıcak suda daha çok çözünmesi ile ayrılabilir. PbCl_2 ’ün 0°C ve 100°C sıcaklıklarında sudaki çözünürlükleri sırasıyla 0.673 g/100 mL ve 3,34 g/100 mL olup 100°C deki çözünürlük değeri 5 kat daha büyüktür. Fakat yine de bir miktar PbCl_2 çözünmeden AgCl ve Hg_2Cl_2 ile birlikte kalabilir ve bu nedenle Ag^+ ve Hg_2^{+2} kationlarının tanınmasını zorlaştırabilir.

AgCl ise Hg_2Cl_2 ’den amonyakta çözünerek, çözünür $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ kompleks iyonunu oluşturması ile ayrılabilir. NH_3 aynı zamanda Hg_2Cl_2 ile her ikisi de suda çözünmeyen metalik civa (Hg, siyah) ile civa 2 amino klorürü (HgNH_2Cl , beyaz) oluşturarak Hg_2^{+2} kationunun çözeltideki siyahlaşma ile tanınmasını da sağlar.

Deneyin Yapılışı

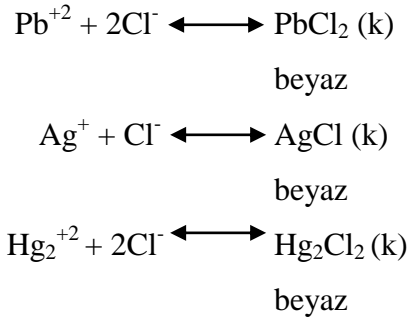
1.Grup katyonlarının çöktürülmesi:

1. Analizi yapılacak çözeltilerden 10 damla alınarak üzerine, 3M HCl çözeltisinden 3–4 damla eklenir, iyice karıştırılır ve santrifüjlenir (HCl in az miktarda fazlası, ortak iyon etkisi nedeniyle 1.grup klorürlerinin daha iyi çökmesini sağlar. HCl ya da Cl⁻ iyonunun fazla miktarda eklenmesi ise çözünür AgCl₃⁻² ve PbCl₄⁻² komplekslerinin aşağıdaki tepkimeler sonucu oluşmasını sağlar.)



2. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak için üstteki çözeltilere, bir damla daha 3M HCl çözeltisi damlatılır. Yeniden çökelek olursa çözelti bir kez daha santrifüjlenir ve çökelek ile çözelti ayrılır.

3. Tüpte kalan çökelek, 1 damla 3M HCl içeren 10 damla soğuk su ile yıkayıp yeniden santrifüjlenir ve yıkama suyunu atılır. (PbCl₂ yıkama sırasında önemli ölçüde çözünebilir. Ortak iyon etkisi PbCl₂ 'ün çözünürlüğünü azaltacağından yıkama suyuna HCl eklenir.)



Çökelek 1: Elde edilen beyaz çökelek, PbCl₂, AgCl ve Hg₂Cl₂ olabilir. Bu çökelek 2.işlemden Pb⁺² katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 1: 2–5. grup katyonlarını içerebileceğinden bu grupların analizi için saklanacaktır.

Pb²⁺ katyonunun ayrılması ve tanınması:

4. Çökelek 1'in üzerine, 6–7 damla damıtık su eklenerek, kaynar su banyosunda 4–5 dakika karıştırarak ısıtılır.

5. Karışım sıcakken derhal santrüflenerek, çözelti hemen dikkatle ayrılmalıdır. (PbCl₂ sıcak suda oldukça iyi çözünmesine karşın, çözelti soğuduğunda çöker. Pb²⁺ iyonu için deneyin çoğu kez yanlış çıkması, bu nedenledir).

6. Çökelekte PbCl₂ kalmaması için, çökelek iki kez daha sıcak suyla yıkanır.

7. Yıkama suyundan alınan 1 damla çözeltiye, 1 M K₂CrO₄ çözeltisi damlatılır.

8. Çökelek oluşmazsa, çökelekte PbCl₂ yok demektir. Çökelek oluşursa, çökelek oluşmayana dek yıkama işlemini sürdürülür.

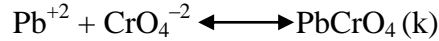
Çökelek 2: AgCl ve Hg₂Cl₂ içerebilir ve 3. işlemde Ag⁺ ile Hg₂²⁺ katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 2: PbCl₂ içerebilir ve Pb²⁺ katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

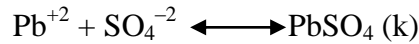
Pb²⁺ katyonunun tanınması:

9. Çözelti 2'nin bir kısmına, 4 damla 1 M K₂CrO₄ çözeltisi eklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK Pb²⁺ katyonunun varlığını gösterir.

10. Çözeltinin diğer kısmına ise, birkaç damla 3 M H₂SO₄ çözeltisi eklendiğinde oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Pb²⁺ katyonunun varlığının diğer bir kanıtıdır.



sarı

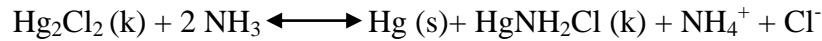


beyaz

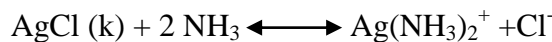
Ag⁺ ile Hg₂²⁺ katyonlarının ayrılması ve Hg₂²⁺ katyonunun tanınması:

11. Çökelek 2 üzerine, 10 damla 3M NH₃ çözeltisi eklenerek iyice karıştırılır

12. Santrifüjlendiren çökelek ile çözelti ayrılır.



siyah beyaz

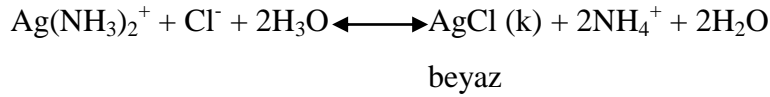


Çökelek 3: Oluşan SİYAH ya da GRİ ÇÖKELEK, Hg (s) ile HgNH₂Cl (k) karışımıdır ve Hg₂²⁺ katyonu varlığını gösterir.

Çözelti 3: Ag(NH₃)₂⁺ ve Cl⁻ iyonlarını içerebilir ve 4. işlemde Ag⁺ katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

Ag⁺ katyonunun tanınması:

13. Çözelti 3'ün bir kısmı, 3 M HNO₃ çözeltisi ile asitlendirilir. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Ag⁺ katyonu varlığını gösterir. (Çözeltinin asidik olup olmadığı turnusol kâğıdı ile denetlenmelidir. Ag(NH₃)₂⁺ nin AgCl e dönüşmesi için çözelti asidik olmalıdır. Çözelti asidik değilse çözeltide Ag⁺ iyonları bulunmasına karşın çökelek gözlenemez).



* Bilinmeyen örnek ile aynı işlemleri yineleyin.

Deney Verileri:

Bilinen ve bilinmeyen örneklerin her ikisi için de bulgularınızı aşağıdaki örnek çizelgede verildiği gibi yazın (Çizelge 2). Bu çizelgeyi tüm katyon ve anyon analizlerinin verileri ve sonuçlar bölümlerinde kullanın.

Çizelge 2. Sistematik analizde verilerin sunulmasında kullanılacak örnek çizelge

Madde	Tepken	Gözlem	Sonuç
Bilinen örnek	3 M HCl	Beyaz çökelek	1.grup var
Çökelek 1	Sıcak su	Kısmen çözülme	Pb ⁺² olabilir
Çözelti 2	1 M K ₂ CrO ₄	Sarı çökelek	Pb ⁺² var
Çökelek 2	3 M NH ₃	Çökelekte siyahlaşma	Hg ₂ ⁺² var
		Kısmen çözülme	Ag ⁺ olabilir
Çözelti 3	3 M HNO ₃	Beyaz çökelek	Ag ⁺ var
Bilinmeyen örnek			

Sorular

1- 1.Grup katyonların çöktürme özelliğini yazınız?

2-1.Grupta çöktürülen katyonlar hangileridir ve çöken tuzların formülleri ve isimlerini yazınız?

3- Kurşun katyonunun tanınması deneyinde çökeleğin sıcak su ile yıkanmasının nedeni nedir?

4- Renksiz bir bilinmeyen örneğe (U), HCl ilave edildiğinde beyaz bir çökelek (*Çök1*) oluşmaktadır. *Çök1* çökeleğine sıcak su eklendiğinde, bir çözelti (*Çöz*) ve beyaz çökelek (*Çök2*) gözlenir. *Çöz* çözeltisi, K_2CrO_4 ve asetik asit ile muamele edildiğinde çökelek gözlenmez,U çözeltisinin bir kısmına aynı işlemler uygulandığında ise CrO_4^{-2} iyonunu içeren renkli bir çözelti gözlenir. *Çök2* çökeleğine amonyak eklendiğinde tamamen çözüldüğü görülmüştür. Bu örnekte 1.Gruptan hangi iyonlar bulunur, hangileri bulunmaz ve bulunma ihtimali olanlar hangileridir?

5- Aşağıda verilen $K_{çç}$ değerlerini kullanarak belirtilen sıcaklıkta gümüş(I) klorürün sudaki molar çözünürlüğünü hesaplayınız.

a) $50^\circ C$ 'da $K_{çç} = 1,3 \times 10^{-9}$

b) $100^\circ C$ 'da $K_{çç} = 2 \times 10^{-8}$

2. GRUP KATYONLARININ NİTEL ANALİZİ

Deneyin Amacı

Verilen örnek çözelti içerisindeki 2. grup kationlarının ayrılması ve tanınması.

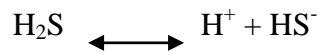
Deneyin Kuramı

Fresenius'un sistematik analizinde ağır metallerin 13 kasyonu sülfürleri olarak çökmektedir. Bu sülfürlerin çözünürlükleri ve dolayısıyla da çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$) değerleri, geniş bir aralıkta değişmektedir. $K_{çç}$ değerlerindeki bu geniş aralıktan yararlanılarak bu 13 kasyondan 8'i 2. grup (Cu^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Cd^{+2} , As^{+3} , Sb^{+2} ve Sn^{+2}) geriye kalan 5'i ise 3. grup (Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Mn^{+2}) sülfürleri olarak çöktürülebilir. Çizelge 1'de 2. ve 3. grup kationlarının sülfürlerinin $K_{çç}$ değerleri görülmektedir.

Çizelge 1. 2. ve 3. grup kationlarının sülfürlerinin $K_{çç}$ değerleri

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

2. Grup kationlarının sülfürlerini, 3. grup kationlarının sülfürlerinden ayırabilmek için her iki grubun da çöktürücü anyonu olan S^{2-} iyonu derişimi dikkatle ayarlanmalıdır. Sülfürleri çöktürmek için gerekli olan S^{2-} iyonları H_2S 'ün ayrışmasıyla sağlanır. H_2S gazı suda çözünen zayıf bir asittir ve iki basamaklı ayrışma tepkimesi verir.

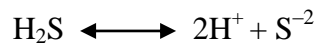


$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 9,1 \times 10^{-8}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,2 \times 10^{-15}$$

2 tepkime toplanarak,



$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1,1 \times 10^{-22}$$

elde edilir. H₂S'in doymuş sulu çözelti derişimi 0,1 M'dır. Bu değer kullanılarak çöktürme için gerekli olan S⁻² iyonu derişimi,

$$[S^{-2}] = \frac{[1,1 \times 10^{-22} \times 0,1]}{[H^+]^2} = \frac{1,1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

eşitliği yardımıyla, yalnızca ortamın pH'ına bağlı olarak hesaplanabilir. Bu nedenle, 2. grup kationlarının sülfürleri çöktürülmeden önce, ortamın pH'ının ayarlanması çok önemlidir. Çözelti çok asidik olursa 2. grup kationlarının sülfürlerinin hepsi çökmeyebilir. Çözelti çok bazik olduğunda ise 3. grup kationlarının bazılarının sülfürleri de birlikte çökebilir. H⁺ iyonu derişimi yaklaşık olarak 0,3 M olduğunda S⁻² iyonu derişimi,

$$[S^{-2}] = \frac{1,1 \times 10^{-23}}{0,3^2} = 1,2 \times 10^{-22} M$$

olarak hesaplanır ve bu değer oldukça küçük bir değerdir. Bu değer tüm 2. grup kationlarını çöktürebilecek fakat 3. grup kationlarını çöktürmeyecek bir aralıktır.

Analiz sırasında çözültide çökelmeden önceki kation derişimleri yaklaşık 0,01 M ya da daha azdır. İki değerli bir iyonun sülfürünün, 1,2x10⁻²² M'lık S⁻² iyonu derişimi ile çökebilmesi için bu sülfürün K_{çç} değeri,

$$[M^{+2}][S^{-2}] = (K_{çç})_{MS}$$

$$0,01 \times 1,2 \times 10^{-22} = 1,2 \times 10^{-24}$$

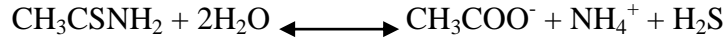
olarak hesaplanan 1,2x10⁻²⁴ değerinden daha küçük olması gerekmektedir.

PbS, CdS, As₂S₃, Sb₂S₃ ve SnS₂ bileşikleri, K_{çç} değerlerinin birbirlerine çok yakın olması ve çöktürmenin S⁻² iyonu derişimine olduğu kadar kationun derişime de bağlı olması nedeniyle, 2. grupta tam olarak çöktürülmeyerek 3. grupta da ortaya çıkabilirler. Bunun yanı sıra, ZnS, CoS ve NiS de normal olarak büyük miktarda 3. grupta çökmelerine karşın 2. grupta da çökebilirler. S⁻² iyonu derişimi ayarlanarak tam bir ayırma yapılabilmesi için, iki kationun K_{çç} değerlerinden biri diğerinin yaklaşık olarak 10⁶ katı olmalıdır.

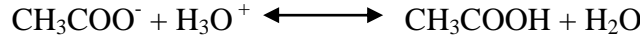
2. grup kationlarının 8 sülfürü, HgS, CuS, Bi₂S₃, PbS, CdS, As₂S₃, Sb₂S₃ ve SnS₂'dür. Bunlardan ilk 5'i bazik diğer 3'ü ise asidik karakterdedir. Bu nedenle 2. grup çökeleğine KOH çözeltisi eklendiğinde As₂S₃, Sb₂S₃ ve SnS₂ çözünecek HgS, CuS, Bi₂S₃, PbS, CdS ise

çözünmeden kalacaktır. Böylece 2. grup kationları KOH' de çözünmeyen 2A grubu kationları ve KOH'de çözünen 2B grubu kationları olarak iki alt gruba ayrılmış olur ve bu ayırma nitel analiz için büyük kolaylık sağlar.

2. ve 3. grup sülfürlerini çöktürmek için kullanılan H₂S tiyoasetamidin hidrolizinden aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi elde edilir.



çözelti asidik olduğunda,

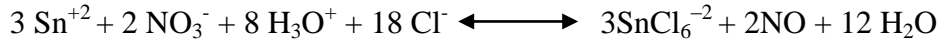


tepkimesi de oluşur.

Deneyin Yapılışı

2. Grup Kationlarının Cöktürülmesi:

1. Analizi yapılacak çözeltinin (grupların analizi sürüyorsa 1. grup kationlarının nitel analizinde 1. işlemde ayrılan Çözelti 1) 1ml'si bir deney tüpüne alınır ve üzerine 2 damla 3 M HNO₃ çözeltisi ekledikten sonra, su banyosunda 3 dakika ısıtılır. (Asidik karakteri nedeniyle SnS₂ nin KOH deki çözünürlüğü bazik karakterdeki SnS'e oranla çok daha fazladır. Bu nedenle Sn⁺² iyonlarını Sn⁺⁴ iyonlarına yükseltgemek gerekir. Bu işlem yapılmazsa KOH ile 2. grup kationlarının 2A ve 2B alt gruplarına ayrılması sırasında, kalay kaybedilebilir. Sn⁺² iyonlarının Sn⁺⁴ iyonlarına yükseltgenme tepkimesi,



şeklindedir ve işlem klorür iyonları varlığında çözeltinin nitrik asit ile ısıtılmasıyla yapılır.)

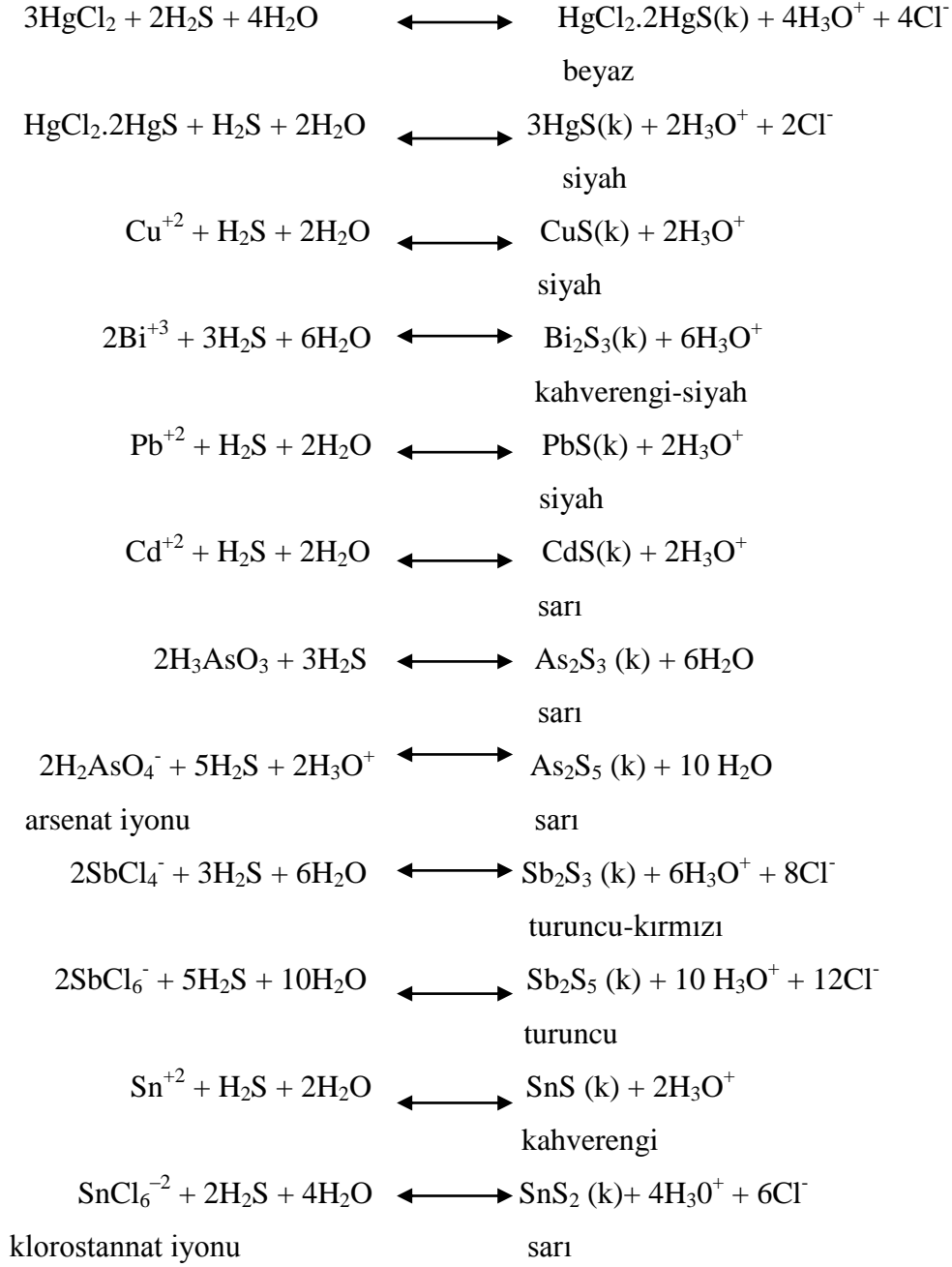
2. Çözeltiye, önce kırmızı turnusolun rengi maviye dönüşene dek 3M NH₃ çözeltisinden, daha sonra yine tam kırmızı renge dönüştüğü ana dek 3M HCl çözeltisinden eklenir.

3. Çözelti, hacmi 1mL oluncaya dek buharlaştırdıktan sonra, 2 damla derişik HCl eklenir. Elde edilen bu çözelti yaklaşık 0,3 M HCl derişimindedir.

4. Çözeltiye, 5 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenerek su banyosunda 5 dakika ısıtılır. (Arseniğin H₂S ile çökmesi için ortam sıcak ve asidik olmalıdır.)

5. Çözelti üzerine, 0,5–1 mL damıtık su ve 2–3 damla daha tiyoasetamid çözeltisi eklenip, su banyosunda 5 dakika daha ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir.

6. Çökelek ile çözelti ayrılır.



Çökelek 1: HgS, CuS, Bi₂S₃, PbS, CdS, As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, Sb₂S₅, SnS ve SnS₂ olabilir. Bu çökelek 2. işlemden 2A ve 2B kation gruplarının ayrılmasında kullanılacaktır.

Çözelti 1: 3–5. grup kationlarını içerebilir. H₂S ün uzaklaştırılması için çözeltiyi kaynatın ve diğer grupların aranması için saklayın. (Çözeltideki H₂S ün uçurulmadığı durumda, açık havanın etkisiyle S⁻² iyonları SO₄⁻² iyonlarına yükseltgenerek 4. grup kationlarının, özellikle de BaSO₄'ün çökmesine neden olur. Çözeltide 2. grup kationlardan başka kation grubu yoksa ya da 3. grup kationlarının nitel analizine hemen devam edilecekse S⁻² iyonlarının SO₄⁻² iyonlarına yükseltgenmesi oldukça yavaş yürüdüğünden bu işleme gerek yoktur.)

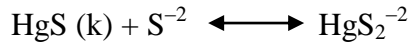
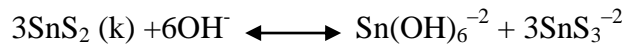
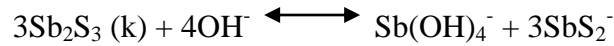
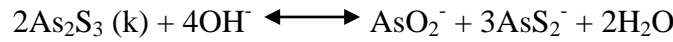
2A ve 2B gruplarının ayrılması:

7. Sülfür çökeleklerini içeren Çökelek 1'i, 1 damla tiyoasetamid ve 1 damla doymuş NH₄Cl çözeltileri içeren 10 damla damıtık su ile yıkayıp yıkama suyunu atın. (Yıkama suyundaki H₂S sülfür çökeleklerinin sülfatlara yükseltgenmesini geciktirmek için, NH₄Cl ise çökeleğin asıltısal olarak dağılmasını önlemek için eklenir.)

8. Çökeleğe, 8 damla 3 M KOH çözeltisi ekleyip su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıttıktan sonra santrifüjleyin ve

9. Çözeltiyi temiz bir deney tüpüne aktarın.

10. Çökeleğe yeniden 8 damla 3 M KOH çözeltisi ekleyip santrifüjleyin ve her iki çözeltiyi birleştirin.



Çökelek 2: 2A grubu katyonlarının sülfürleri olan HgS, CuS, Bi₂S₃, PbS ve CdS ile az miktarda S içerebilir ve 3. işlemde 2A grubu katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 2: 2B grubu katyonları olan arsenik, antimon, kalayın ve az miktarda da cıvanın çözünür kompleks iyonlarını içerir ve 6. işlemde 2B grubu katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

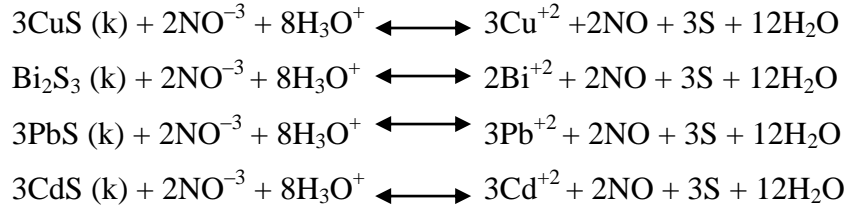
2A grubu katyonlarından Hg²⁺ katyonunun ayrılması ve tanınması:

11. 2. işlemde elde edilen Çökelek 2'yi, ortamdaki fazla KOH'ı uzaklaştırmak için 10 damla damıtık su ile yıkayıp yıkama suyunu atılır.

12. Çökelek üzerine, 10 damla 3M HNO₃ çözeltisi eklenerek su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıttıktan sonra santrifüjlenir.

13. Eğer çok miktarda çökelek kalmışsa aynı işlem tekrar edilir ve çözeltiler birleştirilir.

14. Çözelti üzerine çıkan serbest kükürt, cam çubuk yardımıyla alıp atılır. (Bakır, bizmut, kurşun ve kadmiyum sülfürleri, sülfür iyonunun HNO₃ çözeltisinde serbest kükürte yükseltgenmesi ile çözünürler. Cıva sülfür HNO₃ çözeltisinde çözünmez.)



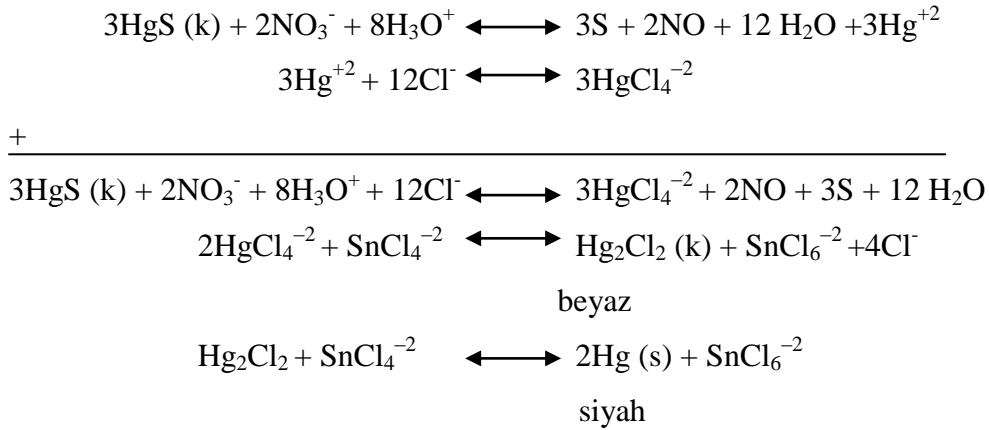
Çökelek 3: HgS (siyah) ya da Hg(NO₃)₂.2HgS (beyaz) ve S olabilir ve Hg²⁺ katyonunun tanınmasında kullanılacaktır. (HgS, HNO₃ ile beyaz Hg(NO₃)₂.2HgS çökeleğini verir.)

Çözelti 3: Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içerebilir. 4. işlemde bu iyonlardan Pb²⁺ nin ayrılmasında kullanılacaktır.

Hg²⁺ katyonunun tanınması:

15. Çökelek 3 üzerine, 3 damla derişik HNO₃ ile 9 damla derişik HCl (kral suyu) ekledikten sonra 10 damla da damıtık su ekleyip su banyosunda 2-3 dakika çökelek çözüne dek kaynatın.

16. Çözelti soğuduktan sonra, 2 damla SnCl₂ çözeltisi ekleyin. BEYAZ (Hg₂Cl₂) ya da GRİ (Hg ve Hg₂Cl₂) ÇÖKELEK Hg²⁺ katyonu varlığını kanıtlar. (Kral suyu (i) HNO₃ in yükseltgeme gücü ile HgS deki sülfür iyonunu serbest kükürte yükseltgeyerek ve (ii) HCl deki klorür iyonunun kararlı kompleksler oluşturma eğilimi ile kararlı HgCl₄²⁻ iyonunu oluşturarak HgS ü çözer. Çözünmeden kalan kısım ise serbest kükürttür.)

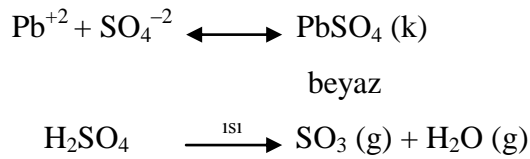


Pb²⁺ katyonunun Bi³⁺, Cu²⁺ ve Cd²⁺ katyonlarından ayrılması ve tanınması:

17. Çözelti 3, bir kapsüle alınarak üzerine 3 damla derişik H₂SO₄ eklenir ve koyu beyaz dumanlar görünene dek çeker ocakta ısıtılır. Bu işleme, kapsülde 2–3 damla madde kalana dek devam edilir.

18. Kapsülü iyice soğuttuktan sonra, üzerine dikkatle 1mL damıtık su eklenir ve cam çubukla karıştırılır.

19. Santrifüj tüpüne aktararak santrifüjlenir. (Pb⁺² iyonu PbSO₄ şeklinde çöker. Bu çökelek HNO₃'li ortamda Pb(HSO₄)₂ oluşumuyla çözünür. Beyaz SO₃ dumanlarını görülmesi HNO₃'in çözeltiden uzaklaştırıldığını gösterir).



Çökelek 4: PbSO₄ olabilir ve Pb⁺² katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

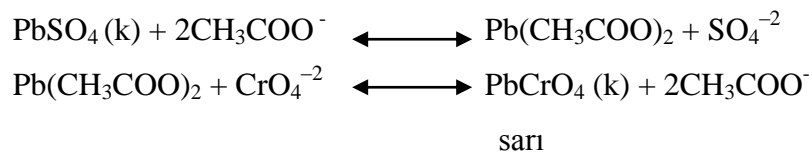
Çözelti 4: Bi⁺³, Cu⁺², Cd⁺² iyonlarını içerebilir ve 5. işlemde bu iyonlardan Bi⁺³'ün ayrılmasında kullanılacaktır.

Pb²⁺ katyonunun tanınması:

20. Çökelek 4, 4 damla damıtık su ile yıkanır ve yıkama suyunu atılır. Daha sonra üzerine 10 damla doymuş amonyum asetat (NH₄CH₃COO) çözeltisi eklenir ve su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıtılır.

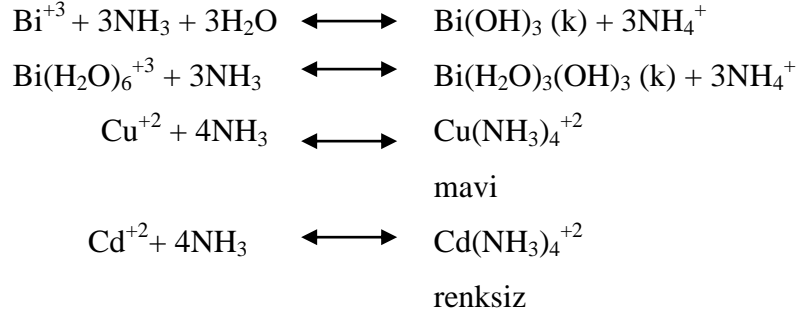
21. Bu işlem sonunda çözelti duru değilse santrifüjlenir ve oluşan çökelek atılır.

22. Çözeltiye, 1 damla derişik asetik asit ve 2 damla 1 M K₂CrO₄ çözeltisi eklenir. SARI ÇÖKELEK Pb⁺² katyonunun varlığını kanıtlar. (Kurşunu, PbCrO₄ şeklinde çöktürmeden önce çözelti asetik asit ile asitlendirilmelidir. Bu yapılmadığı durumda ortamda bulunabilecek olan bizmut, kromat olarak çökebilir.)



Bi³⁺ katyonunun Cu²⁺ ve Cd²⁺ katyonlarından ayrılması ve tanınması:

23. Çözelti 4'ün üzerine, bazik oluncaya kadar, sürekli karıştırarak, damla damla, derişik NH₃ çözeltisi eklenir. Daha sonra 3 damla daha eklenir ve santrifüjlenir.



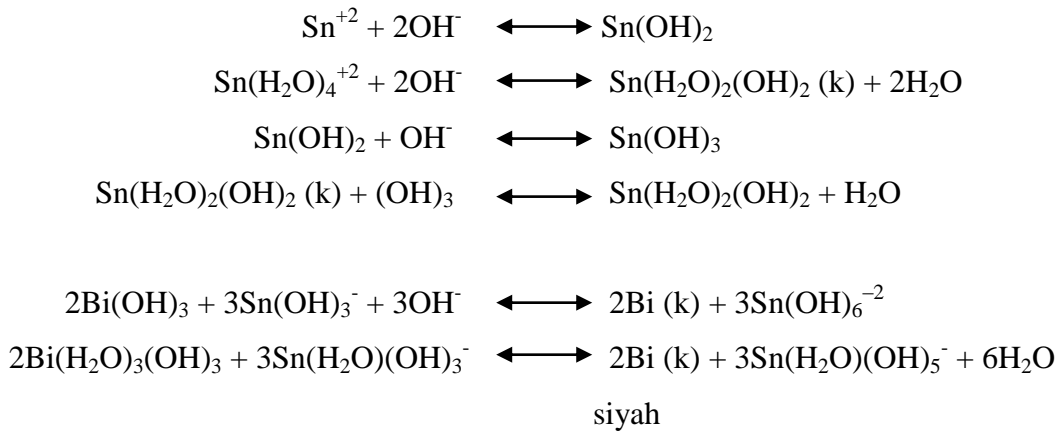
Çökelek 5: Bi(OH)₃ olabilir ve Bi⁺³ katyonun tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 5: Cu(NH₃)₄⁺² ve Cd(NH₃)₄⁺² komplekslerini içerebilir ve Cu⁺² ve Cd⁺² katyonlarının tanınmasında kullanılacaktır.

Bi⁺³ katyonunun tanınması :

24. Çökelek 5, 5 damla damıtık su ile yıkanarak yıkama suyunu atılır.

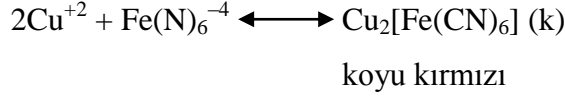
25. Daha sonra çökelek üzerine, 10–12 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi eklenir. ÇÖKELEKTEKİ ANİ SİYAHLAŞMA Bi⁺³ katyonunun varlığını gösterir. (Potasyum stannit çözeltisi hazırlamak için 2 damla SnCl₂ çözeltisi üzerine damla damla 3 M KOH çözeltisi eklenir ve oluşan jelatimsi bir çökelek olan Sn(OH)₂ çözünene dek KOH çözeltisi eklenmesi sürdürülür.)



Cu²⁺ katyonunun tanınması :

26. Çözelti 5'in RENGİ MAVİ ise, Cu²⁺ katyonu varlığının bir kanıtıdır.

27. Bu çözülden alınan 1 damla üzerine, 1 damla 6 M asetik asit ve 1 damla 0.05 M K₄Fe(CN)₆ çözeltisi eklendiğinde oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Cu²⁺ katyonu varlığının diğer bir kanıtıdır.

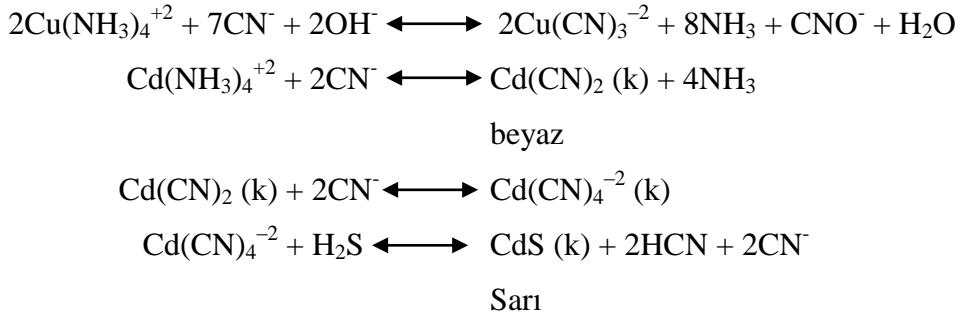


Cd²⁺ katyonunun tanınması :

28. Çözelti 5 mavi renkli ise, rengini gidermek için 1 M KCN çözeltisinden renk kaybolana dek, damla damla eklenir.

29. Daha sonra 3 damla da fazladan 1 M KCN ve 2–3 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenerek su banyosunda 5 dakika ısıtılır.

30. Oluşan SARI ÇÖKELEK Cd²⁺ iyonu varlığını kanıtlar. (Eklenen KCN ile Cu(NH₃)₄⁺² kompleksinden Cu(CN)₃⁻ kompleksi oluşur. Cu²⁺ yoksa çözelti renksiz olacağından KCN eklemeye gerek yoktur).



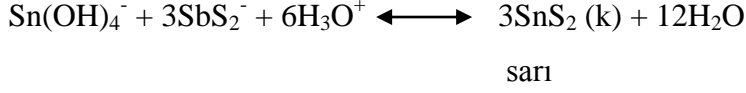
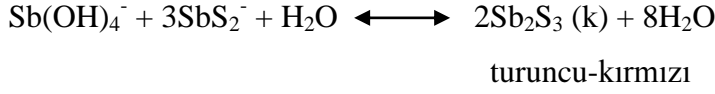
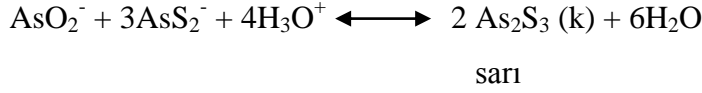
2B grubu katyonlarından arseniğin ayrılması ve tanınması :

31. Çözelti 2'ye, asidik olana dek 3 M HCl çözeltisi eklenir ve santrifüjlenerek, elde edilen çözelti atılır.

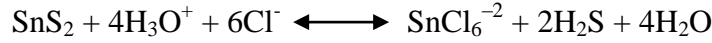
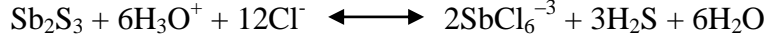
32. Çökeleğe, 10 damla derişik HCl çözeltisi eklenerek, su banyosunda 4–5 dakika karıştırarak ısıtılır ve santrifüjlenir.

33. Çözelti temiz bir deney tüpüne aktararak saklanır. Çökelek ile işlemlere devam edilir.

34. Çökelek üzerine, 8 damla su ve 4 damla derişik HCl çözeltisi eklenerek yıkanır, santrifüjlenir ve çözeltiyi bir önceki saklanan çözelti ile birleştirilir. (Çözeltideki H₂S ü ortamdan uzaklaştırmak için karışım ısıtılır. H₂S uzaklaştırılmazsa antimon ve kalay HCl çözeltisi seyreltildiğinde yeniden çöker. Çökelek sarı olana dek ısıtılmalıdır.)



Çökeleğe derişik HCl eklenmesiyle aşığıdaki tepkimeler oluşur.



Çökelek 6: As_2S_3 , As_2S_5 , ve S içerebilir. 2A grubundan kalan küçük bir miktar HgS de burada ortaya çıkabilir. Bu çökelek arsenik katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 6: Sn^{+4} ve Sb^{+3} iyonları içerebilir ve bu iyonların tanınmasında kullanılacaktır.

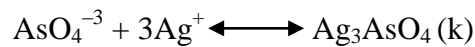
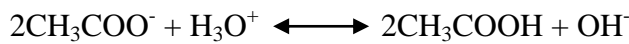
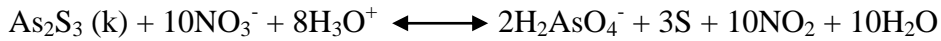
Arsenik iyonunun tanınması :

35. Çökelek 6, sıcak su ile 3 kez yıkanır ve yıkama suları atılır. (Yıkama işlemi Cl^- iyonlarını ortamdandan uzaklaştırmak için yapılır. Bu işlem yapılmadığında arsenik iyonu gözlenemez.)

36. Çökelek üzerine, 4 damla derişik HNO_3 çözeltisi eklenerek, 5 dakika su banyosunda ısıtılır.

37. Oluşan çözeltinin üzerine, 5 damla 0,5M AgNO_3 çözeltisi eklenir ve karıştırılır. (Eğer çökme olursa santrifüjlenip çökelek atılmalıdır. Oluşan çökelek ortamdandan uzaklaştırılmayan Cl^- ile Ag^+ nin AgCl oluşturmasından olabilir).

38. Duru çözeltiye, 15 damla 2,5M sodyum asetat çözeltisi eklenir. Oluşan KIRMIZIMSİ-KAHVERENGİ ÇÖKELEK Ag_3AsO_4 olup arsenik iyonunun varlığını gösterir.



Kırmızımsı-kahverengi

Antimon iyonunun tanınması:

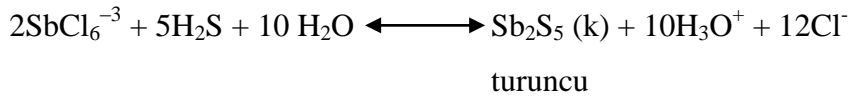
Çözelti 6'yı biri az biri çok olacak şekilde iki kısma ayırın ve az olan çözelti ile antimon için aşağıdaki iki deneyi yapın.

39. İki ayrı saat camına çok az miktarda NaNO₂ kristallerinden koyup üzerine 3'er damla 3M HCl çözeltisi eklenerek, NO₂ gazı giderilene dek karıştırılır.

40. Daha sonra her ikisinin üstün de, 2 damla rodamin-B çözeltisi ekledikten sonra birine 1 damla damıtık su diğerine ise 1 damla Çözelti 6'dan damlatılır ve renklerini karşılaştırılır.

41. Rodamin-B'nin KIRMIZI RENGİNİN LEYLAK-MOR RENGİNE doğru dönmesi *antimon iyonunun varlığını* gösterir.(Sodyum nitrit Sb³⁺'ü Sb⁵⁺'e yükseltir. Sb⁵⁺ ise rodamin-B'yi yükseltgeyip renk değişimini sağlar. Çok miktarda NaNO₂ kullanıldığında da aynı renk değişimi gözleneceğinden NaNO₂ miktarına dikkat edilmelidir.)

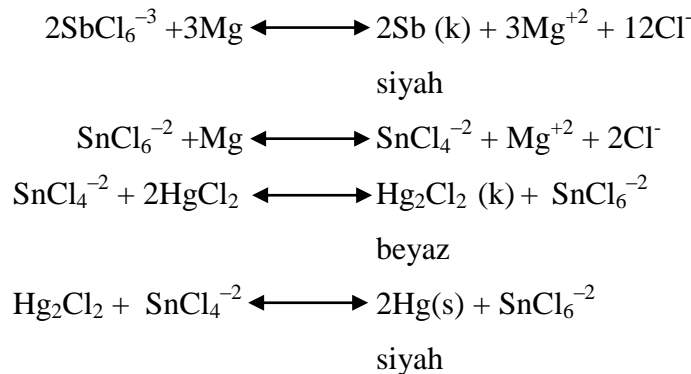
42. Çözelti 6 dan 1–2 damla alıp üzerine, 1 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir ve ısıtılır. Bu işlemler sonucunda oluşan TURUNCU ÇÖKELEK *antimon iyonunun varlığını* gösterir.



Kalay iyonunun tanınması:

43. Çözelti 6'dan ayrılan miktarca çok olan çözeltiye, kendi hacmi kadar 3 M HCl çözeltisi ve bir parça Mg şerit eklenerek, Mg şerit tamamen çözünene dek karıştırılır.

44. Bu çözeltiye 4 damla doymuş HgCl₂ çözeltisi eklenir. Oluşan BEYAZ ya da GRİ ÇÖKELEK *kalay iyonunun varlığını* gösterir.(Metalik Mg,Sb³⁺ yı metalik antimona ve Sn⁴⁺ yı,Sn²⁺ ya indirger. Çözeltideki küçük siyah taneciklerin oluşumu antimon varlığının kanıtıdır.)



* Bilinmeyen örnek ile aynı işlemleri yineleyin.

Deney Verileri

Madde	Tepken	Gözlem	Sonuç

Sorular

- 1- 2. grup katyonları nelerdir? İsimleri, formülleri ve değerlikleri ile yazınız.
- 2- 2. grupta bulunan metal katyonlarının tiyoasetamid ile çöktürülen tuzlarının formüllerini ve çökelek renklerini yazınız.
- 3- 2A ve 2B gruplarının birbirlerinden ayrılması için deneyde kullanılan kimyasallar ve uygulanan işlemler nelerdir, kısaca açıklayınız.
- 4- 2. Grup katyonları çöktürülmeden önce ortamın pH'ının ayarlanması neden çok önemlidir?
- 5- 2. grup katyonların tanınması deneyleri sonucunda bu katyonların oluşturdukları çökelekleri ve bu çökeleklerin renklerini yazınız.

3. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ

Deneyin Amacı

3. grupta yer alan katyonların nitel analiz yöntemleriyle gözlemlenmesi ve tanımlanması.

Deneyin Kuramı

Fresenius'un sistematik analizine göre 3.grupta; Al^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} ve Fe^{+2} , Fe^{+3} katyonları yer almaktadır. NH_3 ve NH_4Cl çözeltileri ile pH'ı yaklaşık olarak 9'a ayarlanmış H_2S 'li bir ortamda, Al^{+3} ve Cr^{+3} katyonları, hidroksitlerinin sülfürlerinden daha az çözünür olması nedeniyle hidroksitleri olarak, diğerleri ise 2.grup katyonlar gibi sülfürleri olarak çökerler. 3.grup sülfürlerinin $K_{çç}$ değerleri 2.grup sülfürlerinin değerlerinden daha büyük olması nedeniyle 3.grup sülfürleri benzer koşullarda 2.grup sülfürlerinden daha çok çözünürler. Bu nedenle 3.grup sülfürlerinin çöktürülebilmesi için 2.grup sülfürleri için gerekenden daha büyük bir S^{-2} iyonu derişimi gerekmektedir. Çözeltinin H_2S gazı ile doygun hale getirilmesi durumunda çöktürme için gerekli olan S^{-2} iyonu derişiminin daha büyük olabilmesi için;

$$[S^{-2}] = \frac{1,1 \times 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

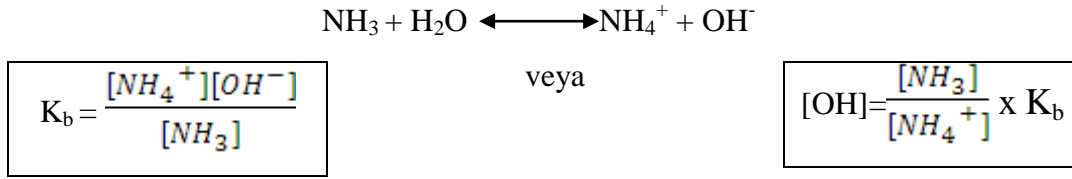
verilen eşitliğe göre $[H^+] < 0,3$ M olması gerekir. Bunun sağlanabilmesi için çözeltinin daha az asidik veya daha fazla bazik olması gerekmektedir. Baziklik ortama NH_3 çözeltisi eklenerek sağlanabilir. NH_3 'ün ayrışması için ile oluşan OH^- iyonları ortamın pH'ını arttırırken Al^{+3} ve Cr^{+3} katyonlarının da hidroksitleri olarak çökmesini sağlar.

OH^- iyonu derişimi çok yüksek olursa 4. grup katyonlarından Mg^{2+} $Mg(OH)_2$ ($K_{çç}=1,1 \times 10^{-11}$) olarak çökebilir. Bu durumda ortamdaki OH^- iyonları, derişimi; S^{2-} iyonu derişimini 3. grup katyonlarının sülfürlerinin çökebileceği bir derişime dek arttıracak, $Al(OH)_3$ ve $Cr(OH)_3$ 'ün çökmesine yeterli olacak aynı zamanda $Mg(OH)_2$ 'yi çöktürmeyecek bir değerde olmalıdır. Bu da pH'ın yaklaşık olarak 9 değerinde tutulması ile sağlanabilir.

Ortamın pH değerini sabit tutabilmek amacıyla *tampon çözeltiler* kullanılan çözeltiler *tampon çözeltilerdir*. Tampon çözeltilerinin pH'ı, çözeltiliye asit veya bazın küçük miktarlarının eklenmesinden etkilenmez. Tampon çözeltilerinin kullanılan iki yaygın türü vardır.

- 1- Bir zayıf asit ile bu zayıf asitin bazik tuzundan oluşan (CH_3COOH ve NaCH_3COO gibi) tampon çözeltiler.
- 2- Bir zayıf baz ile bu zayıf bazın asidik tuzundan oluşan (NH_3 , NH_4Cl gibi) tampon çözeltiler.

Analizlerde pH'ı yaklaşık 9 değerinde tutabilmek için NH_3 ve NH_4Cl tampon çözeltisi kullanılacaktır. NH_4^+ iyonları derişiminin artırılmasıyla OH^- iyonları derişiminin azalacağı NH_3 'ün ayrışma dengesiyle ispatlanabilir.



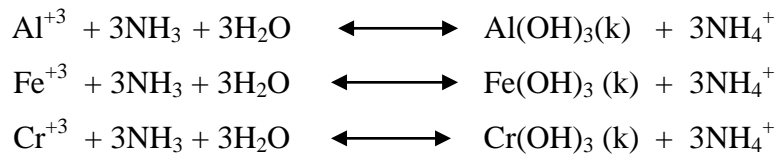
Ortama NH_4Cl çözeltisi eklenmesi OH^- iyonu derişimini yukarıdaki koşulları sağlayabilecek bir değerde tutacak, bir başka deyişle tamponlayacaktır.

3. grup katyonları kuvvetli bir bazın fazlası ile etkileştirilerek iki alt gruba ayrılır. KOH fazlası eklendiğinde hidroksitleri çözünen alüminyum, krom ve çinko 3A katyon grubunu, hidroksitleri çözünmeyen kobalt, nikel, mangan ve demir ise 3B katyon grubunu oluştururlar. Bu ayırma nitel analizde büyük kolaylık sağlamaktadır.

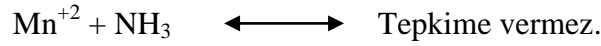
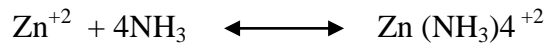
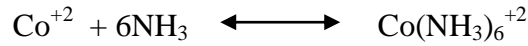
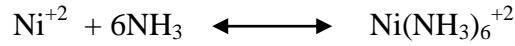
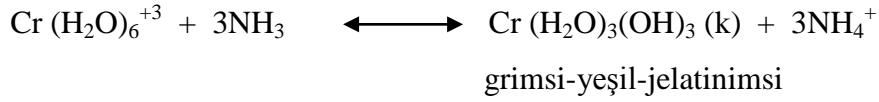
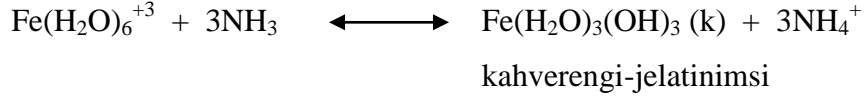
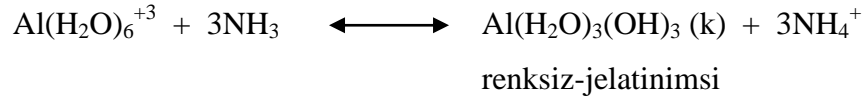
Deneyin Yapılışı

3. Grup Katyonlarının Çöktürülmesi

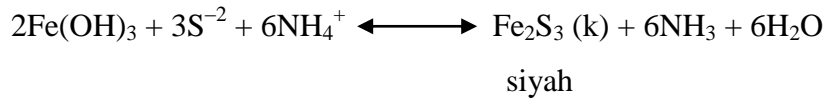
1. Analizi yapılacak örneğin (grupların analizi sürüyorsa 2. grup katyonlarının nitel analizinde 1. işlemde ayrılan Çözelti 1) 1 ml'si bir deney tüpüne alınır ve üzerine 4 damla doymuş NH_4Cl çözeltisi ve çözelti iyice bazik oluncaya kadar damla damla derişik NH_3 çözeltisi eklenir. (Eğer çözelti; 2. gruptan kalan ve H_2S 'i uçurulduktan sonra saklanan çözelti ise NH_3 eklendiğinde oluşan ve aşırı NH_3 'de çözünmeyen kırmızı kahverengi çökelek Fe^{3+} iyonunun, renksiz jelatinimsi çökelek ise Al^{3+} iyonunun varlığını gösterir.)



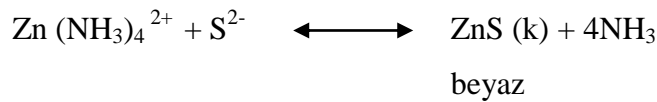
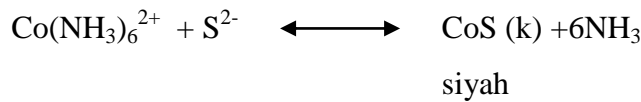
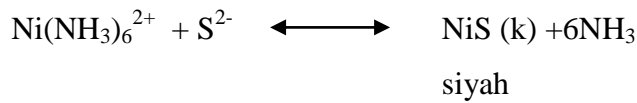
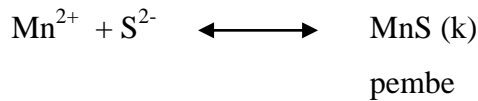
Bu iyonların sulu (hidrate) şekilleri kullanıldığında tepkimeler aşağıda verildiği gibi değişmektedir.



2. Çözelti üzerine 10 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Ardından 5 dakika su banyosunda ısıtılır ve santrifüjlenir. Çökmenin tam olarak gerçekleştiğini denetlemek için üstteki duru çözeltiliye 1 damla daha tiyoasetamid çözeltisi eklenir ve 5 dakika daha ısıtılıp santrifüjlenir. Çökelek ile çözeltiyi ayırılır. (Beyaz bir çökelek oluşumu çözeltilde çinko iyonlarının bulunduğunu, demir, kobalt ve nikel iyonlarının ise bulunmadığını gösterir.)



$\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 'den etkilenmez.

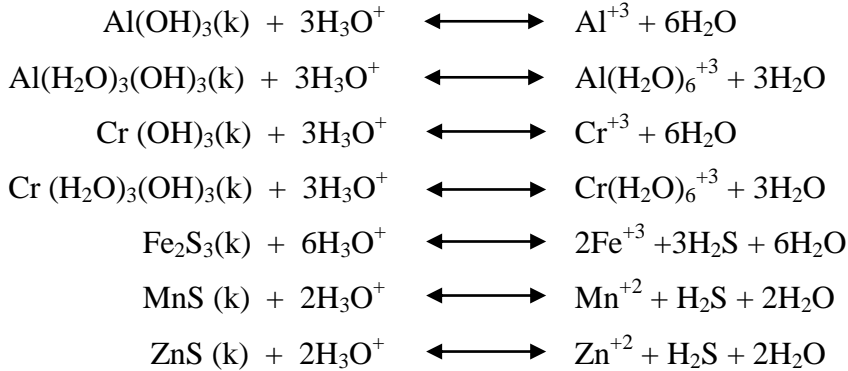


Çökelek1: Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Fe₂S₃, MnS, NiS, CoS ve ZnS içerebilir. 3A ve 3B gruplarının ayrılmasında kullanılacaktır.

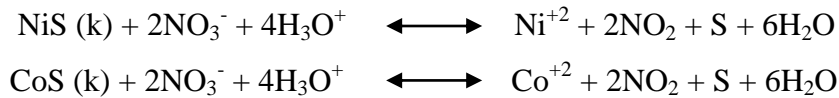
Çözelti 1: 4–5.grup katyonlarını içerebilir. Çözelti 3M HCL çözeltisi ile asitlendirildikten sonra hacmi yarıya inene kadar su banyosunda ısıtılır. Çökelek oluşursa çözelti santrifüjlenir ve çökelek uzaklaştırılır. Duru ve renksiz çözelti 4. grup katyonların analizi için saklanır (S²⁻ iyonları asitlendirme ve kaynatma ile ortamdan uzaklaştırılmazsa, atmosferdeki oksijenin etkisiyle SO₄²⁻ iyonlarına yükseltgenerek 4. grup katyonlarından bazılarının sülfatları olarak çökmelerine ve ortamdan ayrılmalarına neden olurlar).

3A ve 3B gruplarının ayrılması

3. Çökelek 1 üzerine 5 damla derişik HCl çözeltisi eklenir ve karıştırılır (Çökeleğin tümüyle çözünmesi Ni⁺² ve Co⁺² iyonlarının bulunmadığını gösterir. Bu katyonlar HCl'de oldukça yavaş çözünürler. Bundan dolayı bu aşamada elde edilen ve yalnızca karışıma HNO₃ eklendiğinde çözünen siyah çökelek, Ni⁺² ya da Co⁺² ya da her ikisinin birlikte bulunduğunu gösterir).

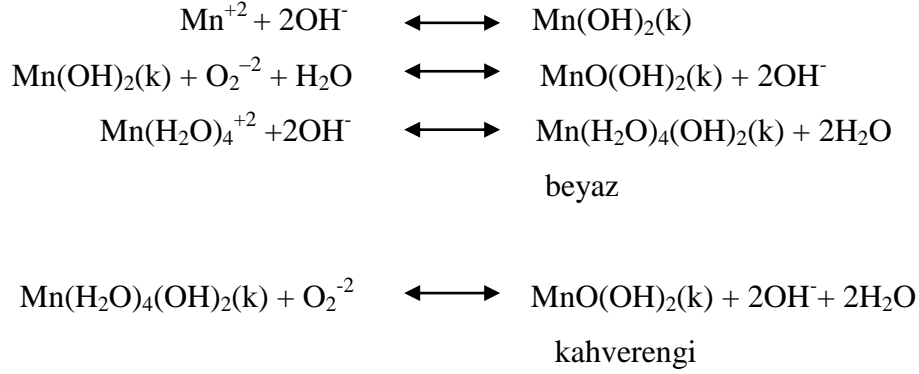


4. HCl eklenmiş çözelti üzerime 3 damla derişik HNO₃ çözeltisi eklenir ve su banyosunda tam çözelti oluşuncaya kadar ısıtılır.

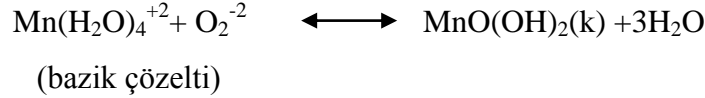


5. Çözelti 3 M KOH çözeltisi ile bazikleştirildikten sonra yaklaşık 0,2 g Na₂O₂ i dikkatle ve karıştırılarak çözeltiliye eklenir. Çözelti su banyosunda 3 dakika ısıtılır ve santrifüjlenir. Çökelek 10 damla su ile yıkanır ve yıkama suyu çözelti ile birleştirilir (Fazla miktarda Na₂O₂ eklenmesi sakıncalıdır. Fazla miktarda eklenen Na₂O₂

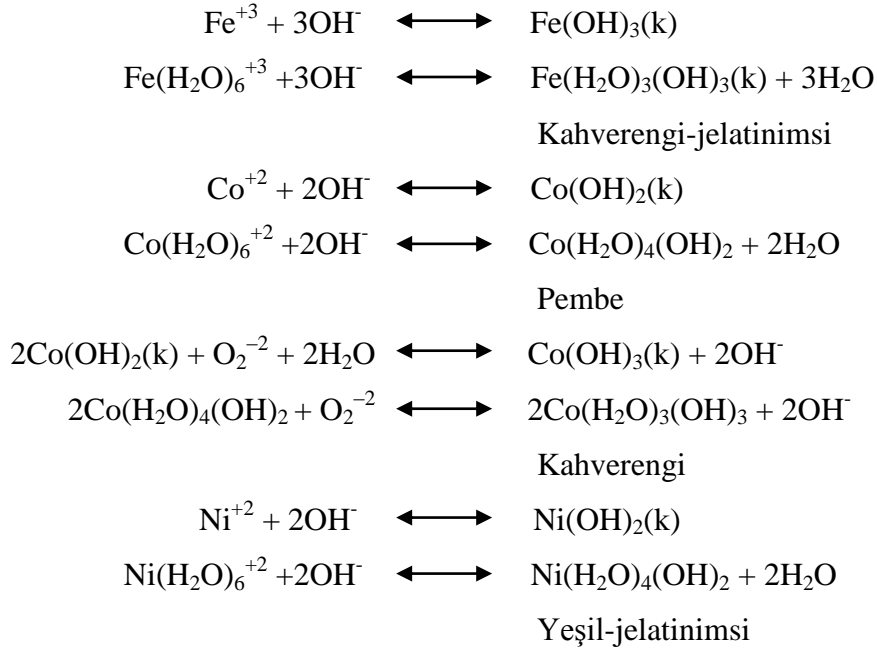
nedeniyle demir, kobalt ve nikel hidroksitleri kuvvetli bazik bir çözeltide dağılıbilir ve alüminyum ve çinko iyonlarının bulunması güçleştirirler. Bu nedenle Çözeltiden 1 dakika süreyle hava kabarcıkları çıkacak kadar Na_2O_2 eklenmesi yeterli olacaktır. Na_2O_2 eklenmesinin nedeni Cr^{3+} iyonunu CrO_4^{2-} iyonuna, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'yi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Co}(\text{OH})_3$ 'e ve ayrıca $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 'yi $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 'ye yükseltmektir. Çökeleği oluşturan tepkimeler aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



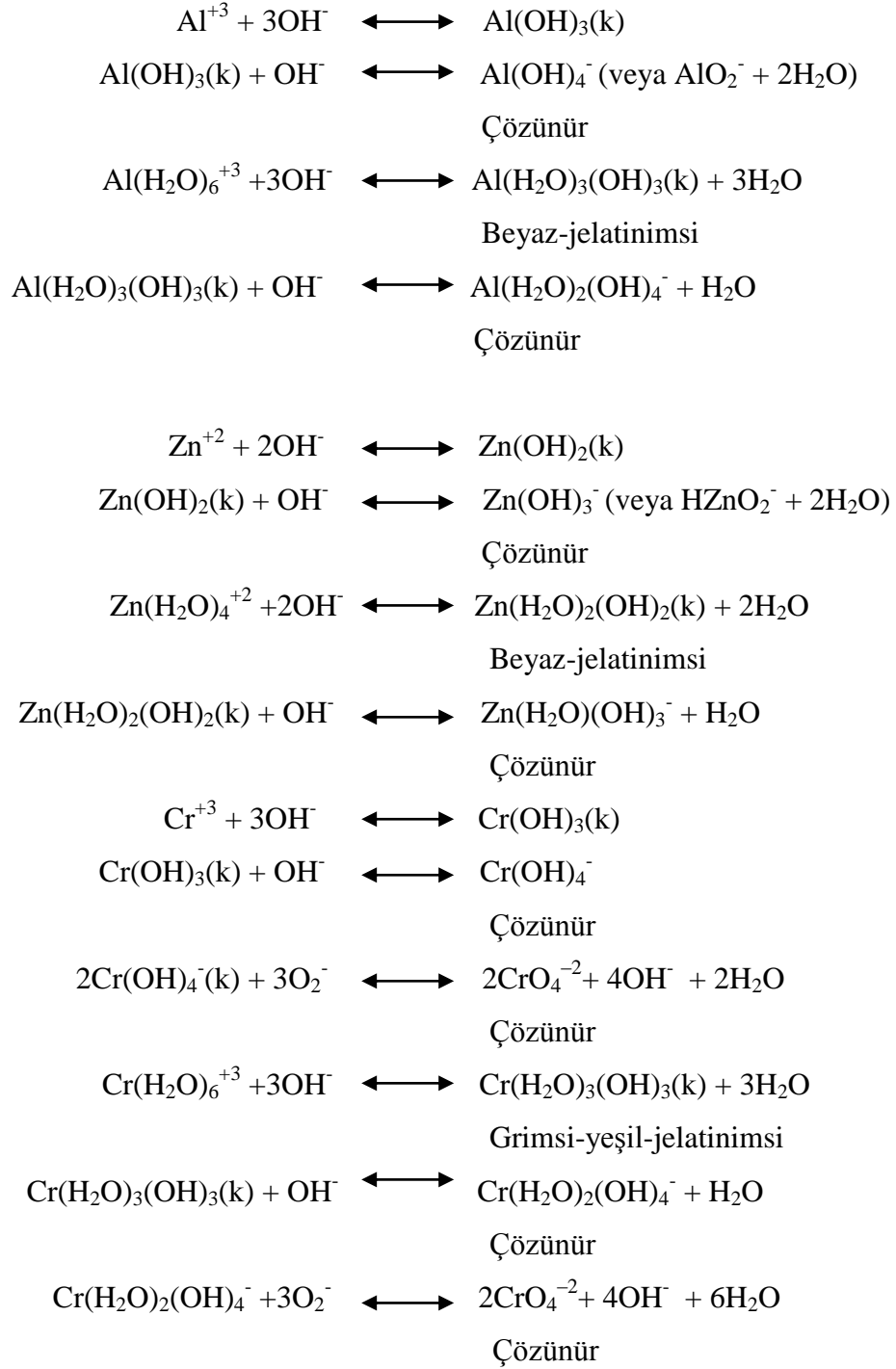
Son iki tepkimenin toplanması ile elde edilen tepkime;



şeklinde gerçekleşir. Demirin en kararlı hali Fe^{+3} olması nedeniyle tüm 3. grup analizi süresinde demir yüksek olasılıkla Fe^{+3} olarak bulunur.



Çözeltiyi oluşturan tepkimeler aşağıdaki gibidir.

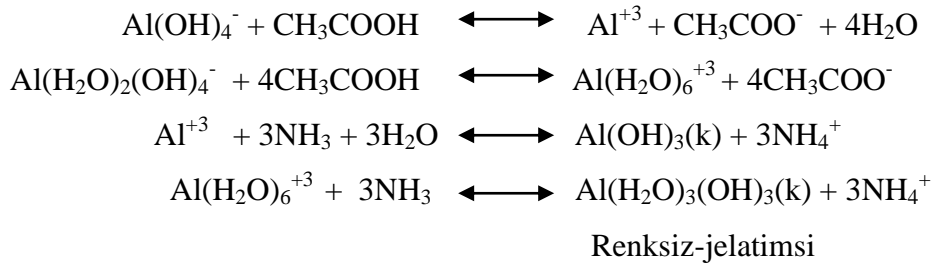


Çökelek 2: MnO(OH)_2 (hidrate mangan (4) dioksit $\text{MnO}_2\text{H}_2\text{O}$), Fe(OH)_3 , Co(OH)_3 ve Ni(OH)_2 içerebilir ve 5. işlemden 3B grubu kationlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır

Çözelti 2: Alüminat (AlO_2^-), kromat (CrO_4^{-2}) ve çinkat (HZnO_2^-) iyonlarını içerebilir ve 3. işlemden 3A grubu kationlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

3A grubu katyonlarından Al⁺³ katyonunun ayrılması ve tanınması

6. Çözelti 2 üzerine 10 damla doymuş NH₄CH₃COO ve çözelti tam asidik olana kadar 3 M CH₃COO çözeltisi eklenir. Ardından çözelti hafifçe bazik olana kadar 3 M NH₃ çözeltisinden damla damla eklenir ve santrifüjlenir.
7. Santrifüj işleminin ardından çökelek ve çözelti ayrılır (NH₃ ve NH₄CH₃COO ile tamponlanmış bir çözeltide Al(OH)₃ tümüyle çöktürülebilir. Bu çözeltide çinko, hidroksiti olarak çökmeyip Zn(NH₃)₄²⁺ kompleksi olarak çözeltide kalır).

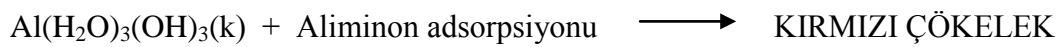
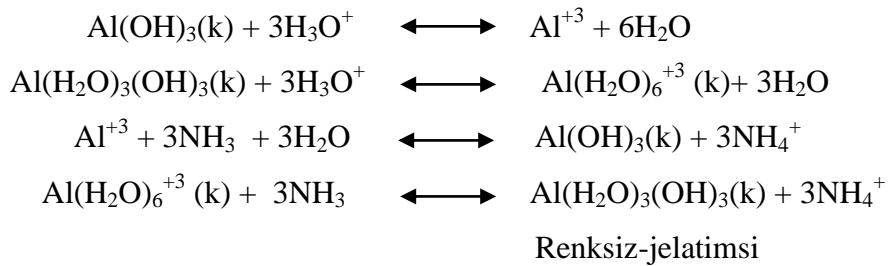


Çökelek 3: Al(OH)₃ olabilir. Al⁺³ katyonunun tanınması için kullanılacaktır.

Çözelti 3: CrO₄²⁻ ve Zn(NH₃)₄²⁺ iyonlarını içerebilir. Krom ve çinko iyonlarının birbirlerinden ayrılıp tanınmasında kullanılacaktır (SARI RENKLİ çözelti *krom iyonu* varlığını gösterir).

Al⁺³ katyonunun tanınması

8. Çökelek 3, 10 damla damıtık su ile yıkanır ve yıkama suyu atılır. Çökelek çözünene kadar üzerine 3 M HCl çözeltisinden damla damla eklenir. Oluşan çözelti üzerine 3 damla doymuş NH₄CH₃COO çözeltisi ile 3 damla alimünon eklenir.
9. Ardından çözelti 3 M NH₃ çözeltisi ile hafif bazik duruma getirilir ve 2 dakika bekletilip ve santrifüjlenir. Oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Al⁺³ katyonunun varlığını gösterir.

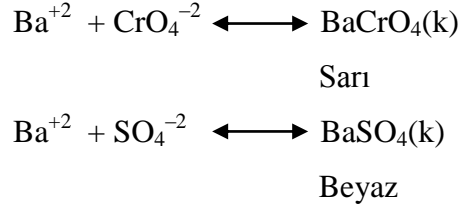


4.Krom ve çinko iyonlarının ayrılması ve tanınması

10. Çözelti 3 üzerine çökme tamamlanincaya kadar 2 M Ba(CH₃COO)₂ çözeltisi eklenir ve çözelti santrifüjlenir.

11. Santrifüj işleminin ardından çökelek ile çözeltiyi ayırılır.

Çökelek 4: BaCrO₄ veya BaSO₄ olabilir. Kromun tanınmasında kullanılacaktır (Çözeltideki S⁻² iyonları Na₂O₂ etkisiyle SO₄⁻² iyonlarına yükseltgenir ve SO₄⁻² iyonları Ba²⁺ iyonları ile BaSO₄ olarak çöker).

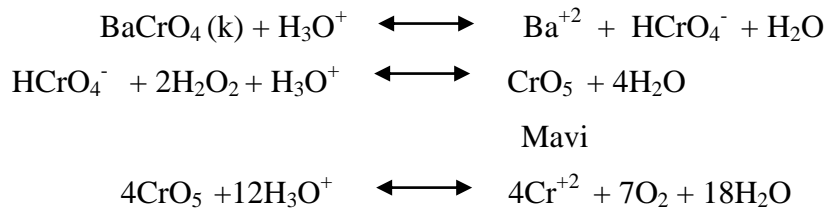


Çözelti 4: Zn(NH₃)₄⁺² iyonlarını içerebilir. Çinko katyonunun kullanılmasında kullanılacaktır.

Kromun CrO₄⁻² iyonu olarak tanınması

12. Çökelek 4, SARI RENKLİ ise CrO₄⁻² iyonlarının varlığını gösterir. Çökelek üzerine 10 damla 3 M HCl çözeltisi eklenir ve su banyosunda 1 dakika ısıtıldıktan sonra oluşan beyaz çökelek alınır (BaCrO₄ HCl de çözünecek, BaSO₄ ise çözünmeyecektir).

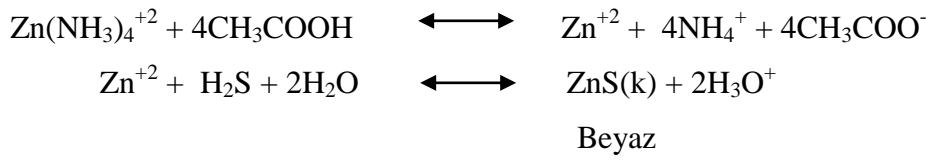
13. Bir parça süzgeç kâğıdı üzerine çözülden 2 damla damlatıp üzerine 2 damla H₂O₂ çözeltisi damlatılır. Hızla kaybolan MAVİ RENK krom varlığının bir kanıtıdır. (CrO₄²⁻ içeren asidik bir çözeltiyeye H₂O₂ çözeltisi, CrO₅ (perkromat) oluşumu nedeniyle mavi renk oluşturur. Bu bileşik kararsız olup oksijen gazı çıkartarak hemen bozunur ve bu nedenle renk kaybolur).



Zn⁺² katyonunun tanınması

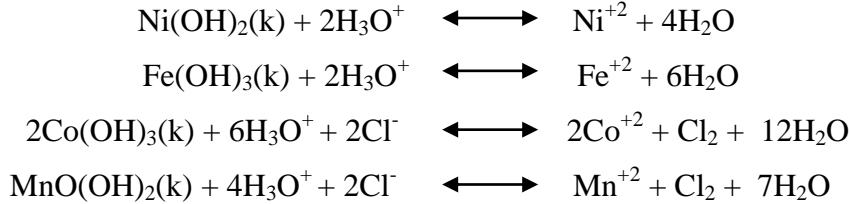
14. Çözelti 4, 3M CH₃COOH çözeltisi ile hafice asitleştirildikten sonra 5 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir ve kaynayan su banyosunda 5 dakika bekletilir. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Zn⁺² katyonu varlığını gösterir (Süt görünümündeki beyaz çökelek Zn⁺² varlığını gösterir. Az miktarda Fe⁺²

ve Co^{+2} iyonlarının ya da 2. grupta kalabilen Pb^{+2} iyonlarının FeS , CoS ve PbS olarak çökmeleri çökeleği siyahlaştırabilir. Böyle bir çökeleğe 3M HCl çözeltisi eklendiğinde ZnS , FeS ve PbS çözünür. CoS ise çözünmeden kalır. Santrifüjlenerek alınan duru çözeltiliye 0,05 g Na_2O_2 ve 20 damla 3M KOH çözeltisi eklenip 1 dakika kaynatıldıktan sonra çökelek oluşumu varsa santrifüjlenerek çökelek atılır. Çözelti 1,5 M H_2SO_4 çözeltisi ile asitlendirilir. Tekrar çökelek oluşumu varsa santrifüjlenerek çökelek atılır. Çözelti 3M NH_3 çözeltisi ile hafifçe bazikleştirilip ardından 3M CH_3COOH çözeltisi ile asitlendirilir ve üzerine 2–3 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Oluşan beyaz çökelek ZnS olup Zn^{+2} kayonu varlığını gösterir).



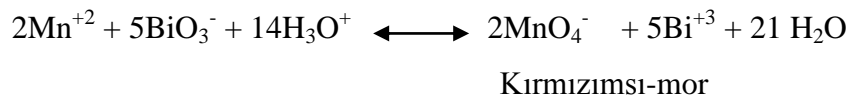
3B grubu katyonlarının ayrılması ve tanınması

15. Çökelek 2, 10 damla damıtık su ile yıkanır ve yıkama suyu atılır. Çökelek 2-3 damla derişik HCl çözeltisi ile çözülür ve çözeltiliye, hacmi yaklaşık 2 ml olana kadar damıtık su eklenir. Oluşan çözelti dört eşit kısma bölünür.



Manganın MnO_4^- iyonu olarak tanınması

16. Çözeltinin birinci kısmına yaklaşık 0,2 gram katı sodyum bizmutat (NaBiO_3) eklenip iyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlenir. KIRMIZIMSİ-MOR bir çözelti rengi permanganat (MnO_4^-) iyonunun varlığını gösterir.



(Asidik çözeltiliye NaBiO_3 yerine PbO_2 eklendiğinde Mn^{+2} iyonu mor renkli permanganat iyonuna yükseltgenir.)

Fe⁺³ katyonunun tanınması

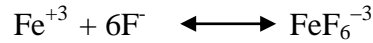
17. Çözeltinin ikinci kısmına 2 damla 3M NH₄SCN çözeltisi eklenir. KOYU KIRMIZI bir çözelti rengi Fe³⁺ katyonunun varlığını gösterir (Çözeltinin rengi koyu kırmızımsı kahverengi olmalıdır. Kullanılan malzeme ve maddelerden gelebilecek eser miktardaki Fe⁺³ iyonu açık kırmızı renk verir).



Koyu kırmızımsı-kahverengi

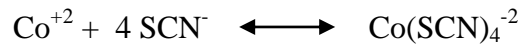
Co⁺ iyonunun tanınması

18. Çözeltinin üçüncü kısmına çözünmeyen katı kalana kadar parça parça katı NaF eklenir (Fe⁺³ iyonunun varlığı Co⁺³ ve Ni⁺² iyonlarını kapatır. Fe⁺³, Co⁺² ve Ni⁺² iyonlarını içeren bir çözeltiye eklenen F⁻ iyonu, Fe⁺³ iyonunu renksiz ve kararlı ferriflorür kompleks iyonu oluşturarak tutar.



FeF₆⁻³ iyonu Co⁺³ ve Ni⁺³ katyonlarının tanınmasında kullanılan tepkenlerin hiç biri ile tepkime vermez).

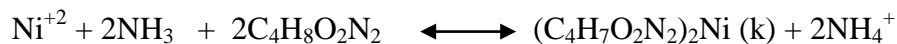
19. Çözeltiye, bir spatül ucu NH₄SCN eklendikten sonra, 10 damla alkollü NH₄SCN çözeltisi, tüpü hafifçe eğerek kenarından ve içindeki sıvıya karıştırmadan yavaşça eklenir. İki sıvının yüzeyinde oluşan MAVİ-YEŞİL renk Co⁺² katyonunun varlığını gösterir.



Mavi-yeşil

Ni⁺² katyonunun tanınması

20. Çözeltinin dördüncü kısmına çözünmeyen katı kalana kadar parça parça katı NaF eklenir. 3M NH₃ çözeltisi ile çözelti bazikleştirilip üzerine 4 damla dimetilglioksim eklenir. Oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Ni⁺² katyonunun varlığını gösterir (Çözeltide Co⁺² iyonunun varlığı, dimetilglioksim ile koyu renkli bir kompleks oluşturarak Ni⁺² iyonunu kapatabilir. Bunu önlemek için 1–2 damla fazla dimetilglioksim eklenerek kırmızı renkli nikel dimetilglioksimin çökmesi sağlanması gerekmektedir).



21.

Bilinmeyen örnek ile aynı

işlemler tekrarlanır.

Deney Verileri

Madde	Tepken	Gözlem	Sonuç

Sorular

1. Üçüncü grup katyonları nelerdir?
2. Üçüncü grup katyonların nitel analizinde ortam pH'ını yaklaşık 9 da tutmanın nedenini açıklayınız.
3. Tampon çözeltisini tanımlayarak en yaygın olarak kullanılan iki türünü yazınız.
4. NH_3 ve NH_4Cl tampon çözeltilerinin kullanılmasının nedenini açıklayınız.
5. Üçüncü grup katyonların oluşturdukları çökeleklerin yapısı ve rengi nasıldır?

4. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ

Deneyin Amacı

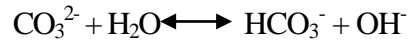
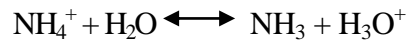
Bilinmeyen bir örnekte; 4. grup kationlarının, karbonatları halinde çöktürülerek belirlenmesi

Deneyin Kuramı

Ba⁺², Sr⁺², Ca⁺² ve Mg⁺² gibi toprak alkali metal kationlarından oluşan gruba 4. grup kationları denir. 4. grup kationlarının grup çöktürücüsü olarak fosfat, karbonat veya her ikisinin karışımı kullanılabilir.

4. grup kationları karbonatları olarak çöktürülürken yalnızca CO₃⁻² iyonları kullanıldığında, ortamın pH değeri Mg⁺² iyonlarının Mg(OH)₂ olarak çökebileceği bir değere yükseleneceğinden çözeltiye CO₃⁻² iyonları ile birlikte NH₄⁺¹ iyonları da eklenerek pH değerinin yükselmesi engellenmelidir. CO₃⁻² ve NH₄⁺ iyonlarının her ikisi de hidrolizleri nedeniyle pH değerini etkilerler.

Tuz iyonlarının su ile verdikleri tepkimelere hidroliz tepkimeleri denir. Kuvvetli bir asit ile zayıf bir bazdan oluşan asit kationlu bir tuzun (NH₄Cl gibi) hidrolizinde H₃O⁺ iyonu ile bu tuzu oluşturan zayıf baz, kuvvetli bir baz ile zayıf bir asitten oluşan baz anyonlu bir tuzun (Na₂CO₃ gibi) hidrolizinde ise OH⁻ iyonu ile bu tuzu oluşturan zayıf asit oluşur. Bu hidroliz tepkimeleri aşağıdaki gibidir.

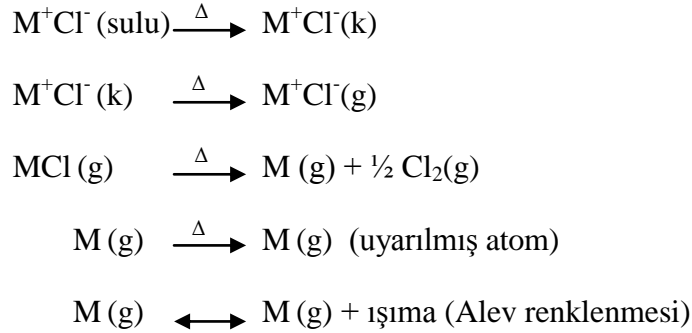


Hidroliz tepkimelerinde görüldüğü gibi CO₃⁻² iyonlarının varlığı pH değerini artıracak, NH₄⁺ iyonlarının varlığı ise pH değerini düşürecektir. Böylece 4. grup kationlarının yalnızca karbonatlarının çökeceği en uygun pH değeri sağlanmış olur.

4. Grup kationları periyodik cetvelin aynı grubunda yer aldıklarından kimyasal özellikleri birbirlerine benzer. Bu nedenle, özellikle kalsiyum, stronsiyum ve baryumun değişik anyonlarla oluşturdukları tuzların çözünürlük çarpımı değerleri birbirlerine çok yakın olduğundan, bu kation ayrılmasında ve tanınmasında çöktürme yöntemi tek başına yeterli değildir ve destekleyici olarak daha özgün olan alev deneyi ile birlikte uygulanmalıdır. Ca⁺² ve Sr⁺² kationlarının alev deneyleri de birbirine çok benzediğinden bilinen örnekler ile on deneme yapılması gereklidir.

Kullanılan en yaygın yöntem öncelikle baryumu kromatı, stronsiyumu sülfatı ve kalsiyumu okzalati olarak ayrı ayrı çöktürmek ve daha sonra bu çökelekleri çözerek alev deneyin uygulamaktır.

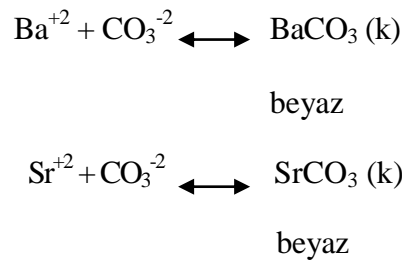
Alev deneyi, ısı enerjisiyle uyarılan atomların temel enerji düzeyine dönerken ışımaları ilkesine dayanır. Yayımlanan bu ışınların enerjisi ya da dalga boyu elektromagnetik spektrumda görünür bölgeye düşüyorsa bu elementlerin alev deneyi yapılabilir. Alev denemesinde derişik HCl ile etkileşmeyen ve alevden etkilenmeyen platin tel kullanılır. Alev denemesinde HCl, katyonların uçucu klorürlerine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır. Bir alev deneyinde ısı enerjisi nedeniyle oluşan temel olaylar gösteren tepkimeler şöyle sıralanabilir. M, +1 değerli herhangi bir metal ve ısı enerjisi göstermektedir.

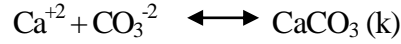


Deneyin Yapılışı

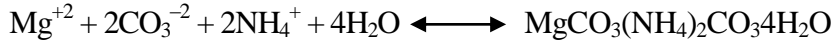
4. Grup katyonlarının çöktürülmesi

1. Analizi yapılacak çözeltilerden (grupların analizi sürüyorsa 3. grup katyonlarının nitel analizinde 1. işlemde ayrılan çözeltiler) 1 mL alınıp üzerine hafif bazik olana dek damla damla derişik NH_3 çözeltilisi eklenir
2. Çözelti üzerine 10–12 damla 2M $(NH_4)_2CO_3$ çözeltilisi ile tüpteki çözelti hacmi kadar etil alkol eklenir daha sonra bir cam çubukla iyice karıştırarak soğuk suda 10–12 dakika bekletilir ve santrifüjleyerek, çökelek ile çözeltiyi ayrılır





beyaz



beyaz

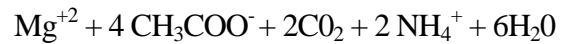
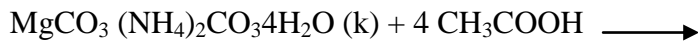
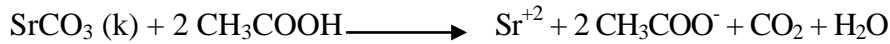
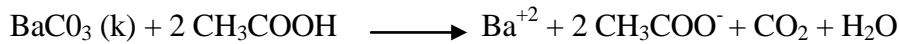
Çökelek 1: BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃ ve MgCO₃(NH₄)₂CO₃·4H₂O içerebilir ve 2. işlemde Baryum katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 1: 5. grup katyonlarını içerebileceğinden 5. grup analizi için saklanacaktır.

Ba⁺² katyonunun ayrılması ve tanınması

3. Çökelek 1 üzerine 5–6 damla 6 M CH₃COOH çözeltisi eklenir ve su banyosunda 2 dakika karıştırarak ısıtılır Çökelek çözünmezse 2 damla daha 6 M CH₃COOH çözeltisi eklenir 2 dakika daha ısıtılır. (Kuvvetli asidik ortamda BaCrO₄ çökemeyeceğinden zayıf bir asit olan CH₃COOH kullanılır).

4. Duru çözeltiye 10–12 damla 2 M NH₄CH₃COO ve 2 damla 0,5 M K₂CrO₄ çözeltilerinden eklenir su banyosunda 2 dakika karıştırarak ısıtıldıktan sonra çözelti santrifujlenir. Çökelek ile çözeltiyi ayırılır Çözelti üzerine 1 damla daha 0,5 M K₂CrO₄ çözeltisi eklenir ve çökmenin tam olup olmadığını denetlenir



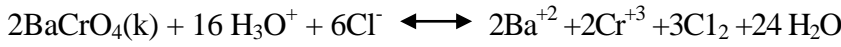
Çökelek 2: BaCrO₄ olabilir ve Ba⁺² katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

Çözelti 2: Sr⁺², Ca⁺², Mg⁺² ve CrO₄⁻² iyonlarını içerebilir ve 3. işlemde Sr⁺ katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Ba⁺² katyonunun tanınması

5. Çökelek 2, 10 damla damıtık su ile yıkanır yıkama suyunu atılır. Çökelek üzerine 10 damla 12 M HCl çözeltisi eklenir, su banyosunda ısıtarak çözünmesini sağlanır ve daha sonra bu çözelti bir kapsülde kuruyuncaya dek ısıtılır

6. Kapsülü soğuttuktan sonra 5 damla damıtık su eklenir ve bu çözelti ile alev deneyi aşağıda anlatıldığı gibi uygulanır. Alevdeki SARI-YEŞİL renk Ba katyonunun varlığını gösterir. (BaCrO₄ alev deneyinde kullanılacak kadar uçucu bir madde olmadığından, UÇUCU bir şekle dönüştürülmelidir. HCl ile ısıtıldığında kromat iyonu, Cr⁺³ iyonuna indirgenir ve Cl⁻ iyonu Cl₂ gazına yükseltgenir.

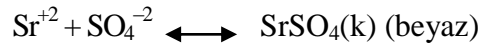


(Ba⁺² iyonunun alev deneyi fazla miktarda HCl'li ortamda daha iyi bir sonuç verir).

7. **Alev Deneyi:** Bir platin (ya da nikel-krom) tel parçası bir cam çubuğun ucuna bek alevi ile cam çubuğu yumuşatarak sabitleştirilir. Telin uzunluğu yeterli ise ucunda küçük bir halka oluşturulur. Daha sonra tel temiz derişik HCl çözeltisine batırılır ve tel akkor hale gelene dek kızdırılır. Alev renklenirse aynı işlem yinelenir ve bu işlem alevde bir renklenme gözlenmeyinceye dek sürdürülür. Temizlenen tel alev deneyinin uygulanacağı çözeltiye batırılarak bek alevinin yükseltgen bölgesine tutulur ve alevdeki renklenme gözlenir. İşlem renkten emin olana dek yinelenir.

Sr⁺² katyonunun ayrılması ve tanınması

8. Çözelti 2, su banyosunda 3 dakika ısıtılır ve sıcak iken üzerine 12 damla 1M (NH₄)₂SO₄ çözeltisi eklenerek 2 dakika daha ısıtılır. Tüp çeşme suyunda soğutulurken bir taraftan da içindeki çözelti karıştırılır. Daha sonra çözeltiyi santrifujlenir ve çökelek ile çözeltiyi ayrılır



Çökelek 3: SrSO₄ olabilir ve Sr⁺² katyonunun tanınmasında kullanılacaktır. (Sr⁺² iyonu SrSO₄ halinde çöktürülerek Ca⁺² iyonundan tümüyle ayrılamaz. Derişik çözeltilerinde CaSO₄, SrSO₄ ile birlikte çökebildiği gibi, SrSO₄'ün çözünürlük çarpımının büyük olması nedeniyle tüm Sr⁺², SrSO₄ olarak çökmeyip bir sonraki deneyde SrC₂O₄ olarak CaC₂O₄ ile birlikte de çökebilir).

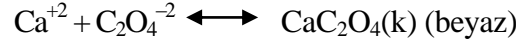
Çözelti 3: Ca⁺² Mg⁺² ve CrO₄⁻² iyonlarını içerebilir ve 4. işlemde Ca⁺² katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

Sr⁺² katyonunun tanınması

9. Beyaz renkli Çökelek 3 üzerine 10 damla 1,5 M Na₂CO₃ çözeltisi eklenir ve su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Oluşan SrCO₄ çökeleği, çözelti santrifujlenerek ayrılır ve üzerine 8–10 damla 3 M HCl çözeltisi eklenip karıştırılır. Çözünmeyen kısım santrifujlenerek atılır. Duru çözelti ile alev deneyi işlem 7 de anlatıldığı gibi yapılır. Alevdeki KARMEN KIRMIZISI renk Sr katyonunun varlığını gösterir.

Ca⁺² katyonunun ayrılması ve tanınması

10. Çözelti 3'e; 7 damla 0,25 M (NH₄)₂C₂O₄ çözeltisi eklenir ve su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılıp üzerine 20 damla etil alkol eklenir. Tüp çeşme suyunda soğutulduktan sonra çözelti santrifujlenir. Çökelek ile çözelti ayrılır. (CaC₂O₄'ün çözünürlüğü az olmasına karşı aşırı doymuş çözelti oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle çözelti ısıtılıp bir cam çubukla karıştırılmalı ve bekletilmelidir. Çökme yavaş ve çökelek taneli olmalıdır. Hemen çöken kum görünümündeki beyaz çökelek SrC₂O₄ olabilir).



Çökelek 4: CaC₂O₄ olabilir ve Ca katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

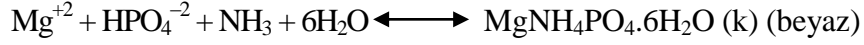
Çözelti 4: Mg⁺² ve CrO₄⁻² i içerebilir ve Mg⁺² katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

Ca⁺² katyonunun tanınması

11. Çökelek 4 üzerine, 10–15 damla 1,5 M Na₂CO₃ çözeltisi eklenir ve su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır. Oluşan CaCO₃ çökeleğini C₂O₄⁻² iyonundan kurtarmak için çökelek yeniden 10 damla 1,5 M Na₂CO₃ çözeltisi ile yıkanır ve yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine 10–12 damla 3 M HCl çözeltisi eklenir ve çözeltinin çözünmesi sağlanır. Çözeltiye alev deneyi 7. işlemde anlatıldığı gibi uygulanır. Alevdeki TUĞLA KIRMIZISI renk Ca⁺² katyonunun varlığını gösterir.

Mg⁺² katyonunun tanınması

12. Çözelti 4, içindeki NH₄⁺ iyonunu uzaklaştırmak için ısıtılır ve damıtık su ile yarı yarıya seyreltilir. Çözeltiye bazik oluncaya dek derişik NH₃ ve 6 damla da 0,5 M (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi eklenir. Çözelti sürekli karıştırılarak 10 dakika bekletilir. Oluşan kristal yapıdaki ufak taneli BEYAZ ÇÖKELEK Mg⁺² katyonunun varlığını gösterir.



Deney Verileri

Madde	Tepken	Gözlem	Sonuç

Sorular

1. Çözünürlük ve çözünürlük çarpımı ifadelerini açıklayınız.
2. 4. Grup Katyonların çöktürülmesi için yapılan işlemler nelerdir? Açıklayınız
3. Alev deneyi nasıl yapılır? Kısaca açıklayınız.
4. 4. Grup katyonların analizinde alev deneyi uygulamasının nedenlerini yazınız.
5. Sr⁺² ve Mg⁺² içeren bir çözeltiye damla damla CO₃⁻² ilavesiyle önce hangi çökelek oluşur? Neden?

5. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ

Deneyin Amacı

Bilinmeyen bir örnekte, 5. grup katyonlarının belirlenmesi

Deneyin Kuramı

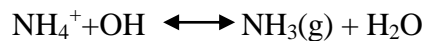
İlk 4 grupta çöktürülemeyen NH_4^+ , Na^+ ve K^+ iyonları 5. grup katyonlarını oluşturur. Ortak bir çöktürücüleri olmaması nedeniyle bu gruba çözünür grup da denir. Katyonların sistematik nitel analizinde NH_4^+ katyonu içeren tepkenler kullanıldığından NH_4^+ katyonu tüm diğer katyonların analizinden önce özgün örnekte belirlenmelidir.

Sodyum ve potasyum iyonlarından birini diğerinin varlığında tanımlayabilmek için kullanılan en yaygın çöktürme tepkenleri sodyum için çinko uranil asetat, potasyum için ise sodyum kobalt 3 hekzanitrit. Sodyum iyonları sarı renkli sodyum çinko uranil asetat olarak, potasyum iyonları ise yine sarı renkli potasyum-sodyum kobalt 3 hekzanitrit olarak çökerler. Potasyum iyonlarının çöktürülmesinde NH_4^+ iyonu da benzer bir çökelek verdiği için bu iyon potasyum deneyinden önce ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Ortamda sodyum ve potasyum iyonları olmasa da, 5. gruba kaçabilen diğer grupların katyonlarının çok az miktarları bile bu çöktürücü tepkenler ile çökelek verebildiğinden, yarı mikro analizlerde bu tepkenlerin kullanılması pek önerilmez. Düşük derişimlerdeki sodyum ve potasyum iyonları için en güvenilir ve belirleyici deney bu iyonlara özgün olan alev deneyleridir. Alev deneyleri ile sodyum ve potasyum iyonlarının var olup olmadığını daha kolay saptayabilmek için bilinen örneklerle on deneme yapılmalı ve bilinmeyen örneğin alev rengi, bilinen örneğin alev rengi ile karşılaştırılmalıdır.

Deneyin Yapılışı

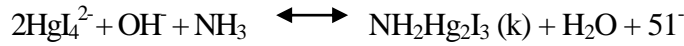
NH_4^+ katyonunun tanınması

1. Bir deney tüpüne özgün örnekten (1–5. katyon analizi için verilen örnek) 5 damla damlatılıp üzerine 5 damla da damıtık su eklenir ve 3 M KOH çözeltisi ile bazikleştirilir.
2. Tüpün ağzı ıslak turnusol kâğıdı ile kapatılır ve çözelti su banyosunda kaynamayacak şekilde 1 dakika ısıtılır. Turnusol kâğıdının renginin MAVİ'ye dönmesi NH_4^+ katyonunun varlığını gösterir. Ayrıca NH_3 kokusu da hissedilebilir.



NH₄⁺ katyonunun varlığını destekleyici deneme

3. Bir deney tüpüne özgül örnekten 1–2 damla damlatılır üzerine 2–3 mL damıtık su ve 2–3 damla derişik NaOH çözeltisi eklenir. Bu çözeltiden süzgeç kâğıdına 1 damla damlatılır ve üzerine 1 damla da Nessler çözeltisi damlatılır. Oluşan KAHVERENGI ÇÖKELEK NH₄⁺ katyonunun varlığını destekler. (Nessler tepkeni ile ağır metal iyonları da çöktüğünden yalnızca yardımcı bir denemedir).



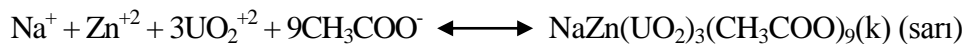
Kahverengi

Na⁺ ve K⁺ katyonlarının NH₄⁺ katyonundan ayrılması ve tanınması

4. Analizi yapılacak çözelti (grupların analizi sürüyorsa 4. grup katyonlarının nitel analizinde 1. işlemden ayrılan çözelti 1) bir kapsüle alınır ve iyice kuruyuncaya dek ısıtılır. Kapsül soğutulduktan sonra üzerine yeni hazırlanmış kral suyundan 15 damla eklenir. Kapsül yeniden kıvılcık olana dek alttan ve yan taraflardan ısıtılır. Isıtma işlemi kapsülden beyaz duman çıkışı bitene dek sürdürülür. Kapsül iyice soğuduktan sonra 5–6 damla damıtık su eklenir ve geride kalan katı kısım çözündürülür. Oluşan çözeltiyi Na⁺ ve K⁺ katyonlarını tanıma deneyleri için saklanacaktır.

Na⁺ katyonunun tanınması

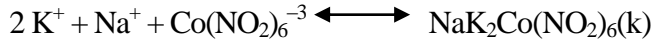
5. Hazırlanan çözeltiden bir saat camına 1 damla konup üzerine 7–8 damla doymuş çinko uranil asetat çözeltisi eklenir, çözelti karıştırılır ve 5 dakika beklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK Na⁺ katyonunun varlığını gösterir. (Doymuş çinko uranil asetat çözeltisi sodyum aranırken fazla bekletildiğinde saat camının kenarında iğne şeklinde kristalleşebilir. Sodyum çinko uranil asetat ise saydam olmayan kum görünümünde bir çökelektir. Çökeleğin görünümünden kesin sonuç çıkarılamazsa, çökelek üzerine 4–5 damla damıtık su eklenip karıştırılır. Bu durumda çinko uranil asetatın çözündüğü gözlenir. Alüminyum, amonyum, baryum, kalsiyum, kadmiyum, kobalt, bakir, magnezyum, civa, mangan, nikel, potasyum, stronsiyum ve çinko iyonları da benzer çökelek oluşturabilir. Bu nedenle alev deneyi de mutlaka yapılmalıdır).



6. Hazırlanan çözeltilerden 1–2 damla alınıp 1–2 damla damıtık su ile seyreltilir ve 1–2 damla derişik HCl çözeltilisi ile asitlendirildikten sonra 4. grup katyonlarının nitel analizinde anlatıldığı şekilde alev deneyini uygulanır. Alevde 5 saniye kalan PARLAK SARI renk Na^+ katyonunun varlığını gösterir.

K^+ katyonunun tanınması

7a. Hazırlanan çözeltilerden bir saat camına 1 damla konur ve üzerine 1 damla yeni hazırlanmış sodyum kobalt 3 hekza nitrit çözeltilisi eklenir. Biraz beklendikten sonra oluşan AÇIK SARI ÇÖKELEK K^+ katyonunun varlığını gösterir. Çökelek su banyosunda ısıtarak çözüldükten sonra soğutulur ve yeniden sodyum kobalt 3 hekza nitrit çözeltilisi eklenir. Oluşan AÇIK SARI ÇÖKELEK K^+ katyonunun varlığını destekler.



Açık sarı

7b. Hazırlanan çözeltilerden 1–2 damla alınır 1–2 damla damıtık su ile seyreltilir ve üzerine 1–2 damla derişik HCl çözeltilisi eklenir. Daha sonra alev deneyi uygulanır. Alevde 2 saniye kalan AÇIK EFLATUN renk K^+ katyonunun varlığını gösterir.

Deney Verileri

Madde	Tepken	Gözlem	Sonuç

Sorular

1. 5. grup katyonların ortak çöktürücülerinin olmamasının nedeni nedir?
2. NH_4^+ katyonunun analizinin özgün örnekten yapılmasının sebebi nedir?
3. Amonyum bir iyon olduğu halde buharı nasıl turnusol kâğıdını maviye çevirir?
4. Kral suyu hazırlanışını anlatınız
5. Sodyum katyonunun tanınmasında alev deneyi neden uygulanmak zorundadır?

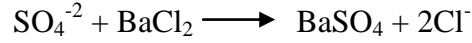
6. GRAVİMETRİK YÖNTEMLE SÜLFAT İYONU TAYİNİ

Deneyin Amacı

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

Deneyin Kuramı

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



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

Deneyin Yapılışı

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

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

Deney Verileri

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

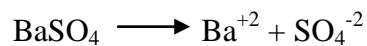
Deney Hesaplaması

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

Deney Notları

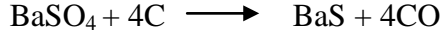
- Baryum sülfat oda sıcaklığında 100 gram suda 0,3–0,4 mg dolayında çözünür. Çözünürlük mineral asitlerle önemli artar. Çöktürmenin asitli ortamda yapılması gerekir. Çünkü Ba^{+2} iyonları nötral veya bazik ortamda PO_4^{-3} , CO_3^{-2} veya OH^- iyonları ile çökelti verir. Bu nedenle çöktürmenin zayıf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

Dinlendirme sırasında;



dengesi sürdüğünden küçük BaSO₄ tanecikleri çözünerek çözeltiliye geçerken, çözeltilideki iyonlar yeni tanecikler oluşturma yerine önceden oluşmuş taneler üzerinde toplanarak, iri taneli kolay süzülebilir çökeleğin oluşmasını sağlar. Küçük BaSO₄ taneciklerinin çözünmesi sırasında hapsedilmiş olan yabancı iyonlar da çözeltiliye geçeceğinden çökeleğin saflığının artmasına katkıda bulunur.

- Baryum sülfat yüksek sıcaklıkta süzgeç kâğıdının karbonu ile kolaylıkla indirgenir



Bu indirgenme süzgeç kâğıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla giderilir. Böyle bir indirgenme olduğunda çökelek H₂SO₄ ile nemlendirilip tekrar kızdırılarak hata giderilir.

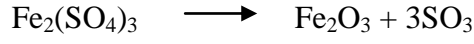
- Kızdırmanın 800°C civarında yapılması gerekmektedir. Çünkü baryum sülfata adsorplanmış olan su molekülleri ancak bu sıcaklıkta uzaklaştırılabilir. Kızdırma 500°C'nin altında yapılırsa %0,6'lık bir hataya neden olunur. Sıcaklığın çok yüksek olması halinde;



gereğince BaSO₄ bozunabilir.

- Baryum sülfatın ortamda bulunan yabancı iyonları beraberinde sürüklenme eğilimi yüksek olduğundan saf bir çökeleğin elde edilmesi pratik olarak mümkün değildir. Bunun neden olduğu hata birlikte sürüklenen iyonların türüne göre değişir ve bu yöntemle sülfat tayini artı veya eksi yönde mutlaka hata olasılığı taşır.
 - Yabancı iyonlardan örneğin; klorür, nitrat ve klorat, baryum tuzları olarak baryum sülfat ile birlikte çöker. Bu durum gerçek değerden daha yüksek bir sonucun bulunmasına neden olur. Baryum klorürün çözeltiliye çok yavaş karıştırılarak eklenmesiyle klorürün baryum sülfat ile birlikte çökmesi önlenemez, nitrat ve kloratın birlikte çökmesi ise önlenemez. Bu nedenle bu iyonların ortamda bulunmaması veya varsa HCl ile kaynatılarak uzaklaştırılması gerekir.
 - Yabancı katyonlarda örneğin alkali metaller, kalsiyum ve demir (III), sülfat tuzları halinde birlikte çöker. Eğer bunlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğramazlarsa sonucun gerçek değerden daha az bulunmasına neden olurlar. Çünkü baryumun eşdeğer ağırlığı diğer birçok katyonun eşdeğer ağırlığından daha büyüktür. Öte yandan yabancı sülfatlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğrasalar bile aynı şekilde gerçek değerden daha az bir sonucun

çıkmasına neden olurlar. Örneğin amonyum veya demir sülfat kızdırma sırasında;



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

Sorular

1. Gravimetrik yöntemle sülfat iyonu tayini hangi prensibe dayanılarak yapıldığını açıklayınız.
2. Çöktürme işleminin zayıf asidik ortamda yapılmasının nedenini açıklayınız.
3. Kızdırma işleminin 800°C'de yapılmasının nedenini açıklayınız.
4. Yabancı iyonların sülfat tayinine etkisini açıklayınız.
5. Yabancı katyonların sülfat tayinine etkisini açıklayınız.

7. GRAVİMETRİK DEMİR TAYİNİ

Deneyin Amacı

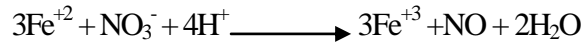
Demir iyonu miktarının gravimetrik yöntem yardımıyla belirlenmesi.

Deney Kuramı

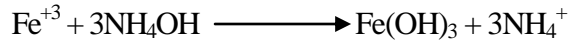
Gravimetrik yöntemle demir tayini, çözeltideki bütün demir iyonlarının demir (III)'e yükseltgenmesinden sonra amonyak çözeltisi ile demir (III) hidroksit halinde çöktürülüp Fe₂O₃ halinde tartılması temeline dayanır.

Deneyin Yapılışı:

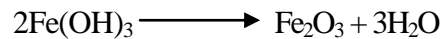
1. Çözünür demir tuzundan 0,5–1,0 gram civarında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 400 ml'lik behere konur. Daha sonra 100 ml saf suda çözülür.
2. Örneklerden biri alınır ve içine 1 ml derişik HNO₃ eklenip ısıtılır. Böylece demir(II)'nin, demir (III) 'e yükseltgenmesi sağlanır.



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



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



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

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

Deney Verileri

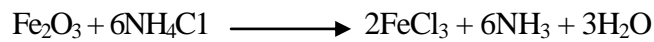
Örnek No	Örnek tartım (g)	Kroze boş tartım (g)	Kroze dolu tartım (g)	Çökelek tartım (g)
1				
2				
3				

Deney Hesaplaması

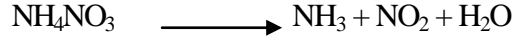
$$\%Fe = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

Deney Notları

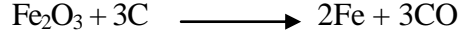
- Demirin çöktürülmesi için başka bir baz kullanılabilse de, en uygunu amonyak çözeltisidir. Alkali bazlarda, katyonlar çökelek tarafından kuvvetle adsorplandığından birlikte çökerler. Bunlar yıkama veya kızdırma sırasında kolaylıkla uzaklaştırılmazlar. Amonyum tuzları ise kızdırma sırasında bozduğundan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



- Amonyum nitrat yüksek sıcaklıkta aşağıdaki tepkime gereğince bozunup uzaklaşır



- Kızdırma sırasında süzgeç kâğıdının karbonu demiri indirgeyebilir.



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

Sorular

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

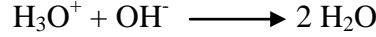
8. ASİT BAZ TİTRASYONLARI

Deneyin Amacı

Asit çözeltisinin ayarlanması ve bu ayarlı çözeltiliye dayanarak bilinmeyen bir örnekteki baz miktarının titrimetrik olarak hesaplamasıdır.

Deneyin Kuramı

Sulu ortamda bir asit ile bir baz arasında meydana gelen



Reaksiyonuna nötralleşme reaksiyonu denir. Her asit veya baz nötralleşmede kullanılmaz. Bu amaçla kullanılacak asit ve bazlarda aranan başlıca özellikler şunlardır:

- 1- Sulu ortamda önemli ölçüde iyonlarına ayrılmalıdırlar.
- 2- Seyreltik çözeltilerinde uçucu olmamalıdırlar.
- 3- Seyreltik çözeltilerinin hava ve ışıktan kolaylıkla etkilenmemeleri gerekir.
- 4- Seyreltik çözeltilerinin kuvvetli yükseltgen veya indirgen olmamaları gerekir.
- 5- Ortamda bulunan tuzların suda çözünmeleri gerekir.

Asit-baz titrasyonlarında analiz çözeltisi veya ayarlı çözeltinin biri asit diğeri ise bazdır. Ancak aranan madde titrasyon ortamında önceden asit veya baz halinde bulunmayabilir, belli tepkimeden sonra oluşturulabilir. Asit-baz titrasyonları ayarlı bir asit çözeltisi ile baz tayini ve ayarlı bir baz çözeltisi ile asit tayini olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Bir çözeltildeki baz miktarını tayin edilmesi için ayarlı bir asit çözeltisinin hazırlanması gerekir. Ayarlama işlemi sırasında kullanılan saf katı maddeye birincil (primer) standart, ayarlı çözeltiliye ise ikincil (sekonder) standart denir. Tayini yapılacak bazın özelliğine göre uygun bir indik特ör seçilir.

Deneyin Yapılışı

0,1 N HCl Çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

Hazırlanması

Asit-baz titrasyonlarında ayarlı çözeltili olarak genellikle HCl veya H₂SO₄ çözeltileri kullanılır, zayıf asitler pek kullanılmaz. Nitrik asit kuvvetli bir asit ise de azot oksitlerini safsızlık olarak bulundurur ve asidin ayarı zamanla bozulur, bu nedenle pek kullanılmaz.

İşlem

- 1) Litrelik ölçü balonu önce kromik asit çözeltisi ile temizlenir. Daha sonra sırasıyla çeşme suyu ve saf su ile yıkanır.
- 2) Derişik HCl den (yoğunluğu 1,18 g/ml, %36 lık), 10 ml'lik bir mezür yardımıyla 8,6 ml ölçülür ve yukarda hazırlanan balonjojeye aktarılır. Mezür 2–3 kez saf su ile çalkalanır ve balonjojedeki çözeltinin üzerine eklenir. Daha sonra balonun yarısına kadar saf su eklenip çalkalanır. Ölçü çizgisine kadar saf su eklenerek balonun ağzı kapatılır ve ayarlanmak üzere saklanır.

Not: Bir litre 0,1 N HCl çözeltisini hazırlamak için $36,5 \times 0,1 = 3,65$ g HCl; $(100/36) \times 3,65 = 10,14$ g %36'lık asit veya $(10,14/1,18) = 8,59$ ml %36'lık asit gereklidir.

Ayarlanması

Yaklaşık derişimde hazırlanan HCl çözeltisi ya ayarlı bir baz çözeltisi ile veya birincil standart bir maddeye karşı ayarlanır. Genellikle ayarlı bir çözelti olarak NaOH, birincil standart madde olarak da Na₂CO₃ kullanılır.

0,1 N HCl çözeltisinin saf Na₂CO₃ ile ayarlanması

Asit çözeltisinin Na₂CO₃ ile ayarlanması ya ayarlı Na₂CO₃ çözeltisi ile veya belli miktardaki kati Na₂CO₃ ile yapılır.

1. Ayarlı Na₂CO₃ çözeltisini hazırlamak için; saf Na₂CO₃ etüvde 100°C de kurutulularak sabit tartıma getirilir. Buradan yaklaşık 5 gram civarında duyarlı olarak, litrelik bir ölçü balonuna aktarılır. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra litreye tamamlanır. Tartılan Na₂CO₃ yardımıyla hazırlanan çözeltinin normalitesi hesaplanır.

$$N (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\text{tartılan Na}_2\text{CO}_3 (\text{g})}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ eşdeğer ağırlığı}} \times 100$$

$$N (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\text{tartılan Na}_2\text{CO}_3 (\text{g})}{(105,9889/2)} \times 100$$

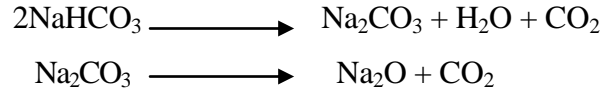
2. Hazırlanan bu ayarlı Tartılan Na_2CO_3 çözeltisinden bir pipet yardımıyla 10–20 ml aralığında alınır. İçine metil oranj indikatöründen 2 damla eklenir. İndikatörün rengi koyu kırmızı oluncaya kadar titrasyon sürdürülür. Çözelti 10 dk süre ile kaynatılır. Soğutulur ve tekrar kırmızı renk oluncaya kadar büretten HCl eklenir. Toplam harcanan HCl miktarı büretten okunur, HCl çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

$$N(\text{HCl}) = \frac{N(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})}$$

İşlem en az iki örnekte daha tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak asit çözeltisinin normalitesi bulunur.

Deney Notları

- Saf Na_2CO_3 bulunmadığı veya saflığından endişe edildiği durumlarda NaHCO_3 'ün $270\text{--}300^\circ\text{C}$ de kızdırılmasıyla saf Na_2CO_3 elde edilebilir. Bu amaçla yaklaşık 10 gram kadar Tartılan Na_2CO_3 porselen bir kapsüle alınır. Düşük bek alevinde ısıtılır. Örnek içine daldırılan termometre ile sıcaklık kontrol edilir. Yaklaşık $270\text{--}300^\circ\text{C}$ 'de bir saat kadar daha kızdırılır. Kızdırma sırasında sıcaklığın 300°C 'yi geçmemesine dikkat edilmelidir. Aksi halde Na_2CO_3 bozunabilir.



- Bir saatlik kızdırmadan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Tekrar yarım saat süre ile kızdırılır, soğutulur ve tartılır. Bu işleme sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Bu şekilde hazırlanan Na_2CO_3 ağzı kapalı bir örnek kabında desikatörde saklanır.
- Asit çözeltisi, ayarlı baz veya Na_2CO_3 in yanı sıra CaCO_3 , veya HgO gibi başka maddelerle de ayarlanabilir.

Ayarlı asit çözeltisi ile baz miktarı

Ayarlı 0,1 N HCl çözeltisi ile NaOH miktarı

Tayini yapılacak baz çözeltisi 250 mL lik bir erlene alınır ve 50 ml' ye seyreltilir. İçine fenolftaleyin indikatöründen 2 damla ilave edilir. Bir büretteki ayarlı asit çözeltisi ile indikatör kırmızıdan renksiz dönmeye kadar titre edilir. Harcanan asit miktarı büretten okunur ve baz miktarı hesaplanır.

$$\text{NaOH (g)} = N(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times 40$$

$$\% \text{ NaOH} = \frac{N(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times 40,00}{\text{alınan örnek (g)}} \times 100$$

Genel olarak herhangi bir bazın miktarı bilinmek istenirse;

$$\text{Baz (g)} = N(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times (\text{bazın eşdeğer ağırlığı})$$

Ayarlı 0,1 N HCl çözeltisi ile yemek sodasında toplam baz tayini

Yemek sodası, NaHCO_3 etüvde 110°C 'de kurutulduktan sonra 0,3–0,4 g civarında hassas olarak tartılır. Bir erlende 50 ml suda çözülür, 100 ml'ye seyreltilir. İçine 1–2 damla metiloranj indikatöründen damlatılır. Renk portakal sarıya dönüncye kadar HCl çözeltisi ile titre edilir. Çözelti 2 dk kaynatılır ve tekrar titre edilir. Harcanan asit miktarı büretten okunur ve baz miktarı tayin edilir.

$$\text{Toplam \% baz (OH}^-) = \frac{N(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times 17}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

Veya NaHCO_3 miktarı için;

$$\% \text{ NaHCO}_3 = \frac{N(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times 84}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

Sorular

1. Primer standart ve sekonder standart terimlerini açıklayınız.
2. Ayarlama işlemi neden önemlidir?
3. Titrasyon işleminde indikatör neden kullanılır?
4. Nötrleşmede kullanılacak olan asit veya baz çözeltilerinin özellikleri nasıl olmalıdır?
5. Asit çözeltisi hazırlarken hangi hususlara dikkat edilmelidir?

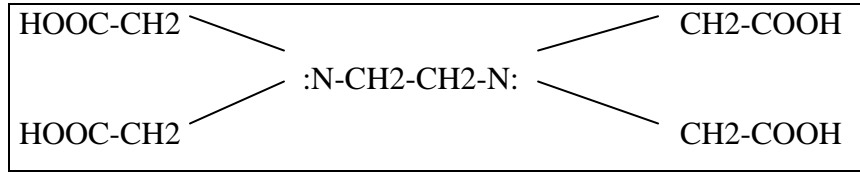
9. EDTA ÇÖZELTİSİ İLE TİTRİMETRİK SU SERTLİĞİ TAYİNİ

Deneyin Amacı

Su kalitesinin bir ölçüsünü veren su sertliğinin EDTA çözeltisi yardımıyla tayin edilmesi.

Deneyin Kuramı

EDTA (Etilendiamintetraasetikasit) kompleksleştirme titrasyonlarında kullanılan en önemli kompleksleştiricilerden birisidir ve pek çok metal katyonunun tayininde kullanılır. Yapısında dört değerlikli bir ayıraç bulunan EDTA, uzun formülü yerine H_4Y şeklinde gösterilir. Titrasyonlarda EDTA'nın suda çözünür sodyum tuzu olan $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ kullanılır. EDTA iki değerlikli katyonlarla kompleks verir ve bir mol EDTA bir mol metan katyonu ile tepkimeye girer. Bir başka deyişle EDTA'nın eşdeğer ağırlığı, molekül ağırlığı olan $372,242g/mol$ 'ün yarısıdır. Birincil standart olarak da kullanılan EDTA; ticari olarak Tripleks III, Trilon B ve Komplekson gibi değişik adlar altında %99,5'den daha saf olarak bulunur. EDTA'nın yapısal formülü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. EDTA'nın yapısal formülü.

Deneyin Yapılışı

1. 0,01M EDTA çözeltisi hazırlamak için $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ tuzu etüvde $80^{\circ}C$ 'de 2 saat kurutulur.
2. Kurutma işleminin ardından çözelti soğutulur ve duyarlı olarak 3,7224 gram tartılarak litrelik balonjojeye konulur. İlk olarak az bir miktar saf suda çözülür ve ardından balonjoje bir litreye tamamlanır. Eğer tam olarak 3,7224 gram tartmak mümkün olmazsa bu değere yakın bir tartım alınır. Tartımın EDTA'nın molekül ağırlığı olan $372,242g/mol$ 'e bölünmesi ile çözeltinin molaritesi, eşdeğer ağırlığı olan $186,121$ 'e bölünmesi ile normalitesi hesaplanır.
3. Eriokromsiyahı T indikatörü katı halde veya çözelti halinde kullanılabilir. Bir havanda homojen bir şekilde öğütülen 20 gram $NaCl$ 'ye 0,1 gram Eriokromsiyahı T indikatörü eklenir ve öğütme işlemi karışım toz haline gelinceye kadar devam edilir. Hazırlanan toz karışım numune şişesinde saklanır. Titrasyon için karışımdan 30-40 mg yeterlidir. İndikatör çözeltisi 0,5 gram Eriokromsiyahı T indikatörü'nün 100 ml etil alkolde çözülmesiyle hazırlanır. Hazırlanan indikatör çözeltisi 1 ay kullanılabilir. İçine

eklenen az miktardaki sodyum borat veya benzeri bir koruyucu (%2'lik NH₄Cl veya %2'lik NH₄OH çözeltisi vb) daha uzun süre saklanabilmesini sağlar.

4. Titrasyon ortamının pH'nın yaklaşık 10 civarında olması için 58 ml derişik amonyak çözeltisi içerisine 6,75 gram NH₄Cl katılır ve karışım 100 ml'ye tamamlanarak tampon çözeltisi hazırlanır.
5. Sertlik tayini yapılacak su örneğinden 50 ml alınır ve 250 ml'lik erlene konulur. Üzerine 25 mg toz indikatör ve 1 ml tampon çözeltisi eklenir. EDTA ile gök mavi oluşuncaya kadar titre edilir.
6. Tüm deneyler iki kez tekrarlanır ve ortalaması alınarak örnekteki toplam sertlik ppm CaCO₃ olarak hesaplanır.

Deney Verileri

Örnek No	Harcanan EDTA miktarı (ml)	Sertlik (ppm CaCO₃)
1		
2		
3		

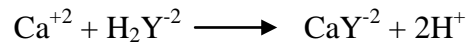
Deney Hesaplaması

$$\text{Toplam sertlik (ppm CaCO}_3\text{)} = \frac{V(\text{EDTA}) \times N(\text{EDTA}) \times \text{CaCO}_3 / 2}{\text{Kullanılan su (ml)}} \times 1000$$

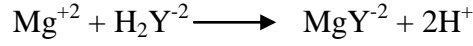
Deney Notları

- Hazırlanan EDTA çözeltisinin ayarından emin olunmazsa çözeltinin birincil standart bir maddeye ayarlanması gerekir. Birincil standart madde olarak 110°C'da kurutulmuş analitik saflıktaki CaCO₃ veya metalik çinko kullanılır.
- Sert suyun titrasyonu sırasında EDTA sarfiyatı; 25ml'nin üstünde olursa su örneği 10ml, 10 ml'nin altında olursa 100 ml alınıp titrasyon tekrarlanır.
- EDTA;

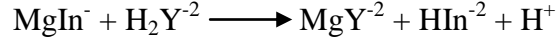
- Kalsiyum iyonları ile CaY⁻²,



- Magnezyum iyonları ile MgY⁻²,



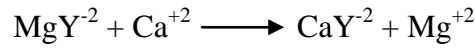
komplekslerini oluşturur. Daha kararlı olması nedeniyle ilk olarak Ca^{+2} iyonu tamamen çöker. EDTA'nın fazlasıyla Mg^{+2} çöker. Titrasyonda dönüm noktası Mg^{+2} iyonlarının tamamen çöktüğü noktadır. Magnezyum Eriokromsiyahı T indikatörü ile renkli bir kompleks vermesi nedeniyle MgY^{-2} 'den daha az kararlı olduğu görülmüştür. EDTA eklendiğinde;



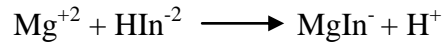
Şarap Kırmızısı Mavi

renk değişimi yukarıdaki dönüşüm tam olarak sağlandığında görülür. Bu nedenle EDTA ile kalsiyum tayininde ortamda mutlaka magnezyum iyonları bulunmalıdır. Eğer kalsiyum örneği önceden magnezyum iyonlarını içermiyorsa hazırlanan EDTA çözeltisine veya tampon çözeltisine litrede 1–2 gram olacak şekilde MgCl_2 eklenmelidir.

- İçinde kalsiyum, indikatör ve magnezyum iyonları bulunan çözeltiye EDTA eklendirse ilk olarak;



tepkimesi gereğince Mg^{+2} iyonları açığa çıkar. Bu iyonlar indikatör ile;



tepkimesi gereğince tepkimeye girer ve renk değişimi bütün kalsiyum iyonları komplekse alındıktan sonra görülür.

- Çözeltide bulunan Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} iyonları bu yöntemle sertlik tayininde zararlıdır. Bakır ve çinko; çözeltiye %1,5–2,0'lik eklenen Na_2S çözeltisinden çöken sülfürlerin süzülmesiyle, mangan ise çözeltiye %1'lik hidraksilamin hidroklorürün az miktarda eklenmesiyle önlenabilir.

Sorular

1. Su sertliğini nedir? Açıklayınız
2. Su Sertliği tayini deneyinde EDTA çözeltisi kullanılmasının nedenini açıklayınız.
3. Su Sertliği tayini deneyinde Eriokromblack T indikatörü kullanılmasının nedenini açıklayınız.
4. Su sertliği tayininde magnezyum iyonlarının bulunmasının nedenini açıklayınız.
5. Suyun sertliği için kullanılan ppm birimini açıklayınız.

10. MOHR YÖNTEMİ İLE KLORÜR TAYİNİ

Deneyin Amacı

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

Deneyin Teorisi

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

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

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

Deneyin Yapılışı

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

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

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

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

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

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

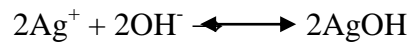
4. Çözünür klorür tuzu örneği etüvde 110°C de bir saat süre ile kurutulur. Bu örnekten 0,2 – 0,3 gram dolayında dikkatle üç tartım alınır, 250 ml'lik erlenlere aktarılır ve her biri 50 ml saf suda çözülerek üzerlerine 0,1 M K_2CrO_4 çözeltisinden 2 ml (veya % 5'lik K_2CrO_4 çözeltisinden 1 ml) eklenir.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

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

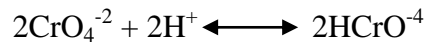
İşlem öteki iki örnekle tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak örnekteki klorür yüzdesi bulunur.

Deney Notları

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



gereğince gümüş oksit çöker. Asidik ortamda ise



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

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

Sorular

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

KAYNAKLAR

- [1] SOMER, G., TÜRKER, A.R., HASDEMİR, E., ŞENDİL, O. Ş., ŞANSAL, Ü., KARACAN, M.S., ARSLAN, H., TUNÇELİ, A. (1997), “*Kalitatif analiz*”, Ankara.
- [2] GILREATH, E.S. (1988), “*Kalitatif analizde deneysel işlemler*”, İstanbul Teknik Üniversitesi Vakfı, İstanbul.
- [3] WEST, D.M., SKOOG, D. (1996), “*Analitik kimya temelleri*”, Bilim Yayıncılık, İstanbul.
- [4] DEMİRCİ, Ş., ÖZKAN, G.A., (1995), “*Analitik kimya temel kavramlar*”, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:34, Ankara.
- [5] HARRIS, D.C., (1994), “*Analitik kimya*”, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [6] GÜNDÜZ, T., (1990), “*Kantitatif analiz laboratuvar kitabı*”, Bilge Yayıncılık, Ankara.

ANYON ANALİZİNE GİRİŞ

Anyonlar da katyonlar gibi uygun grup reaktifleri kullanılarak gruplara ayrılabilir. Burada sınıflandırmanın dayandığı prensip kalsiyum, baryum, kadmiyum ve gümüş iyonlarının anyonlarla meydana getirdiği tuzların çözünürlüklerinin farklı olmasıdır. Bu yöntemle hemen hemen bütün anyonlar tanınabilir. Bu kitapta verilen şema, 21 anyonun ayrılması ve belirlenmesini kapsar.

Katyonların analizi, çözünen ve çözünmeyen tuzların çözünürlük çarpımlarının oldukça farklı olmasından dolayı, anyonların gruplandırılmasına oranla daha başarılıdır. Bazı anyonlar birden fazla grup reaktifleri ile çözünmeyen tuzlar verebildiğinden, bunları gruplara ayırmak oldukça zordur. Örneğin sülfat (SO_4^{2-}) iyonu I. ve II. gruplarda CaSO_4 ve BaSO_4 halinde, borat (BO_2^-) iyonu ise I. ve III. gruplarda $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ve $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$ halinde çökebilir. Bununla beraber analiz şemasında tavsiye edilen derişimler dahilinde çalışıldığı takdirde 21 anyonun yeterli bir şekilde ayrılması ve belirlenmesi yapılabilir.

Anyonların gruplara ayrılması çözeltinin hafifçe bazik olmasına bağlı olduğundan, analiz edilecek olan çözeltinin pH'sının deneyden önce kontrol edilmesi gerekir. Ayrıca sodyum, potasyum ve amonyum haricindeki katyonların ortamda bulunması anyonların aranmasında güçlükler yol açar. Bu katyonlar, ortama fazla miktarda sodyum karbonat çözeltisi eklenerek uzaklaştırılırlar. Soda ekstraktı da denilen bu işlemlerle, ağır metal denilen bu katyonlar, çözünmeyen karbonatlar, bazik karbonatlar veya hidroksitler halinde çöktürülüp ayrılırlar. Aynı zamanda sodyum karbonatla, istenmeyen redoks reaksiyonlarını önleyecek bazik ortam sağlanmış olur.

Grup No	Grup Reaktifi	Anyonlar	Çökeleğin Formülü	Ayrıdedici Özellikler
I	Ca(Ac) ₂	CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , F ⁻ , AsO ₂ ⁻ , AsO ₄ ³⁻	CaCO ₃ , CaSO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaF ₂ , Ca(AsO ₂) ₂ , Ca ₃ (AsO ₄) ₂ (Hepsi beyaz)	Nötral veya hafif bazik ortamda kalsiyum tuzları halinde çökerler.
II	Ba(Ac) ₂	SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	BaSO ₄ (Beyaz) BaCrO ₄ (Sarı)	Hafif bazik ortamda baryum tuzları halinde çökerler.
III	Cd(Ac) ₂	S ²⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	CdS (Sarı) Cd ₂ [Fe(CN) ₆] (krem) Cd ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (Kavuniçi)	Nötral veya hafif bazik ortamda kadmiyum tuzları halinde çökerler.
IV	AgAc	S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	Ag ₂ S ₂ O ₃ (beyaz) AgSCN (beyaz) AgI (Sarı) AgBr (krem sarı-kırmızı) AgCl (beyaz)	Asidik çözeltide gümüş tuzları halinde çökerler.
V	-----	ClO ₃ ⁻ , BO ₂ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	-----	Önceki gruplarda çökmeyen anyonlar.

Not : Ac⁻, asetat iyonunu göstermektedir.

I. GRUP ANYONLAR

CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , AsO_2^- ve AsO_4^{3-} gibi nötral veya hafif bazik ortamlarda kalsiyum tuzları çözünmeyen anyonlar I. grup anyonlar olarak sınıflandırılırlar. Bu anyonların grup çöktürücüsü olarak kalsiyum asetat çözeltisi kullanılır. Kalsiyum asetatın tercih edilmesinin nedeni asetat anyonunun daha sonraki ayırma işlemlerine bozucu etkisinin olmamasıdır.

Analize başlarken numunede Na^+ , K^+ ve NH_4^+ dışında bulunabilecek katyonları uzaklaştırmak için sodyum karbonatla muamele işlemi yapılmalıdır. Aksi takdirde diğer katyonlar nötral ve bazik ortamda hidrolize uğrayarak çökerler ve analizi bozarlar. Bu işlem sonucu ortamda bol miktarda karbonat iyonu bulunduğundan, analiz numunesinde I. grup anyonu bulunmasa bile CaCO_3 şeklinde bir çökelek oluşacaktır.

Çizelge: I. Grup Anyonların Tuzlarının Oda Sıcaklığında Çözünürlük ve Çözünürlük Çarpımı Değerleri.

Bileşik	Çözünürlük, g/100 mL	$K_{\text{çç}}$
CaCO_3	10^{-3}	$4,8 \times 10^{-9}$
CaSO_4	10^{-3}	$2,5 \times 10^{-5}$
$\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$	-	1×10^{-20}
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	10^{-2}	$6,8 \times 10^{-19}$
$\text{Ca}_3(\text{PO})_4$	10^{-3}	$1,0 \times 10^{-25}$
CaC_2O_4	10^{-3}	$1,7 \times 10^{-9}$
CaF_2	10^{-3}	$3,9 \times 10^{-11}$

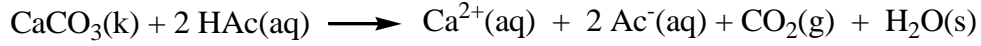
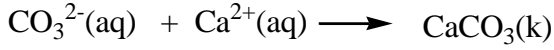
I. GRUP ANYONLARIN REAKSİYONLARI

KARBONAT İYONU (CO₃²⁻)

Aşağıdaki deneylerde 0.5 M sodyum karbonat çözeltisi kullanılır.

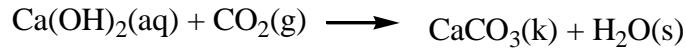
a) Ca(Ac)₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla CO₃²⁻ çözeltisine 1-2 damla 2M Ca(Ac)₂ eklenir. Çöken beyaz CaCO₃ üzerine damla damla 3 M HAc ilave edilir. Asetik asit CaCO₃'ü çözecektir.



b) HCl

Yaklaşık 0.5 mL'ye seyreltilmiş 2-3 damla CO₃²⁻ çözeltisine 1-2 damla 3 M HCl eklenir ve tüpün ağzına ucunda 1 damla 0.1 M Ca(OH)₂ çözeltisi bulunan bir baget tutulur. Asit ilavesi ile çıkan CO₂ gazı bagetin ucundaki kalsiyum ile beyaz kalsiyum karbonat oluşturur.

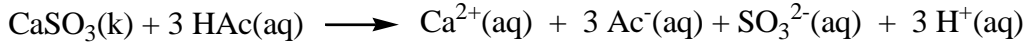
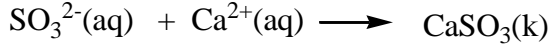


SÜLFİT İYONU (SO₃²⁻)

Aşağıdaki deneylerde yeni hazırlanmış 0,5 M sodyum sülfid çözeltisi kullanılır.

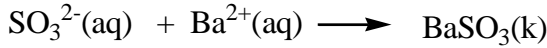
a) Ca(Ac)₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla SO₃²⁻ çözeltisine 1-2 damla 2 M Ca(Ac)₂ eklenir. Çöken beyaz CaSO₃ üzerine damla damla 3 M HAc ilave edilir. Asetik asit CaSO₃'ü çözecektir



b) BaCl₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla SO_3^{2-} çözeltisine 1-2 damla 0.1 M BaCl_2 çözeltisi eklenir. Çöken beyaz BaSO_3 üzerine damla damla 3 M HCl ilave edilir. BaSO_3 çözünecektir.

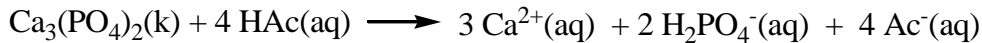
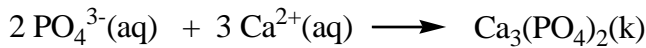


FOSFAT İYONU (PO_4^{2-})

Aşağıdaki deneylerde 0,03 M Na_2HPO_4 (disodyum monohidrojen fosfat) çözeltisi kullanılabilir.

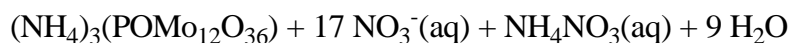
a) Ca(Ac)₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla PO_4^{3-} çözeltisine 1-2 damla 2 M $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ eklenir. Çöken beyaz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ üzerine damla damla 3 M HAc ilave edilir. Asetik asit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 'i çözecektir.



b) Amonyum molibdat

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla PO_4^{3-} çözeltisine 2-3 damla derişik HNO_3 ekledikten sonra 4-5 damla amonyum molibdat çözeltisi ilave edilir ve bagetle karıştırılır. Gerekirse biraz ısıtılır. Sarı kristaller halinde amonyum fosfomolibdat çökecektir.

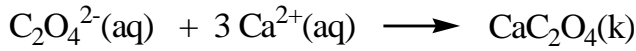


OKZALAT İYONU (C₂O₄²⁻)

Aşağıdaki deneylerde 0,1 M sodyum okzalat veya amonyum okzalat çözeltisi kullanılabilir.

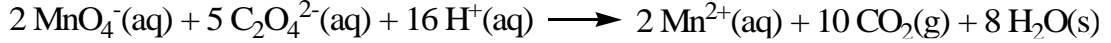
a) Ca(Ac)₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla C₂O₄²⁻ çözeltisine 1-2 damla 2 M Ca(Ac)₂ eklenir. Oluşan CaC₂O₄ üzerine damla damla 3 M HAc ilave edilir. Çökelek asetik asit ilavesi ile çözünmeyecektir.



b) KMnO₄

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla C₂O₄²⁻ çözeltisine 4-5 damla 1,5 M H₂SO₄ eklenir ve ısıtılır. Sıcakken üzerine 1-2 damla 0,1 M KMnO₄ çözeltisi eklenir. 60-70 °C de gerçekleşen bu reaksiyon sonucu çözelti renksizleşecektir.

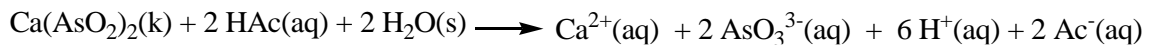
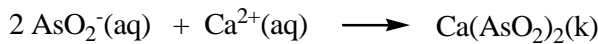


ARSENİT İYONU

Aşağıdaki deneylerde 0,1 M sodyum metaarsenat (NaAsO₂) çözeltisi kullanılabilir

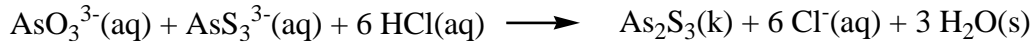
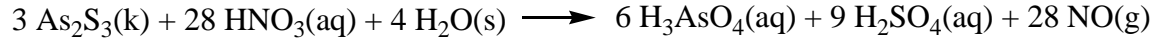
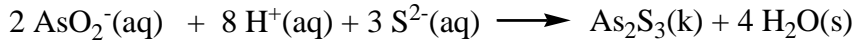
a) Ca(Ac)₂

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla AsO₂⁻ çözeltisine 1-2 damla 2 M Ca(Ac)₂ eklenir. Oluşan Ca(AsO₂)₂ üzerine damla damla 3 M HAc ilave edilir. Çökelek asetik asit ilavesi ile çözünecektir.



b) S²⁻

Yaklaşık 0,5 mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla AsO₂⁻ çözeltisine 3-4 damla derişik HCl ve 3-4 damla 0,1 M sülfür çözeltisi eklenir. Sıcak su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Sarı renkli bir çökelek oluşur. Çökeleği santrifüjlenir ve ayrılır. Bir kez saf su ile yıkanır ve tekrar santrifüjleyerek ayrılır. Çökelek üç kısma ayrılır. Her bir kısmı ayrı ayrı, 6 M HCl, derişik HNO₃ ve 6 M KOH ile muamele edilir. HNO₃ ve KOH de çözündüğü gözlenir. Daha sonra çözeltilerin her birini 3 M HCl ile asitlendir.



I. GRUP ANYONLARIN ANALİZİ

İşlem 1. Karbonat İyonunun Belirlenmesi : Deney tüpüne 10 damla 3 M HCl ve 10 damla su ilave edilir, 0,1 g KClO ₃ eklenir (Not 1). Analiz edilecek çözeltiden 10 damla alınır ve üzerine yukarıda hazırlanan çözeltili ilave edilir. Gaz çıkışı KARBONAT iyonunun varlığını gösterir.		
İşlem 2. Ağır Metal İyonlarının Ayrılması (Soda ekstraktı) : Analiz edilecek çözeltiden 2 mL alınır, üzerine 2 mL su ilave edilir ve su banyosunda 2 dakika ısıtılır. 2 mL 1,5 M Na ₂ CO ₃ çözeltisi katılır ve sıcak su banyosunda 10 dakika daha ısıtılır, santrifüjlenir, çökelek ve süzüntü ayrılır. Çökelek ağır metal iyonlarının karbonatlarını ve hidroksitlerini içerdiği için atılır. Çözeltili kısmı ise anyonların çözünebilir sodyum tuzlarını içerir, işlem 3'e göre analiz edilir.		
İşlem 3. I. Grup Anyonların Çöktürülmesi : İşlem 2'den elde edilen çözeltiliye (Not 2) damla damla çökme tamamlanıncaya kadar 2M Ca(CH ₃ COO) ₂ ilave edilir (Not 3) santrifüjlenir, çökelek ve çözeltili ayrılır.		
Çökelek Karbonat, sülfür, arsenit, fosfat ve okzalat iyonlarının kalsiyum tuzları olabilir. Çökelek üç defa su ile yıkanır, yıkama suları atılır (Not 4) . Çökelek işlem 4'e göre analiz edilir.	Çözeltili II-V Grup anyonları içerir, II-V grup anyonların analizi için saklanır.	
İşlem 4. I. Grup Anyonların Alt Gruplara Ayrılması : İşlem 4' den elde edilen çökelek 15 damla 3 M CH ₃ COOH (Not 5) ilave edilir, karıştırılır ve santrifüjlenir.		
Çözeltili Sülfür, arsenit ve fosfor iyonları olabilir. I-A grubu işlem 5' e göre analiz edilir.	Çökelek 3 M CH ₃ COOH ile çözünmeyen CaC ₂ O ₄ olabilir. I-B grubu işlem 6'ya göre analiz edilir.	
İşlem 5. I-A Grubu Anyonların Belirlenmesi İşlem 4' den elde edilen çözeltili sülfür, arsenit, ve fosfat iyonlarını içerebilir. Çözeltili üç kısma ayrılır (Not 6).		
I. Kısım 2 damla der.HCl ve 5 damla baryum asetat ilave edilir, santrifüjlenir. Çökelek oluşursa atılır. Berrak süzüntüye 5 damla % 3'lük H ₂ O ₂ ilave edilir ve gerekirse ısıtılır. Beyaz çökelek SÜLFİT iyonunun varlığını gösterir (Not 7).	II. Kısım 5 damla der. HNO ₃ ve 0,2 g katı tartarik asit ilave edilir (Not 9) karıştırılır ve 5 damla amonyum molibdat çözeltisi ilave edilir, sıcak su banyosunda 1 dakika ısıtılır (Not 10). Sarı çökelek FOSFAT iyonunun varlığını gösterir (Not 11).	III. Kısım 2 damla 3 M HCl ve 2 damla su ilave edilir, sıcak su banyosunda ısıtılır ve 5 damla tiyoasetamid ilave edilir, aniden oluşan sarı çökelek ARSENİT iyonunun varlığını gösterir (Not 12).
İşlem 6. I-B Anyonların Belirlenmesi İşlem 4' den elde edilen çökelek CaC ₂ O ₄ olabilir. Çökelek 2 defa su ile yıkanır, yıkama suyu atılır (Not 13) ayrılır ve aşağıdaki işlem yapılır.		
10 damla 1,5M H ₂ SO ₄ ilave edilir ve karıştırılarak sıcak su banyosunda 1 dakika bekletilir. 2 damla 0,01 M KMnO ₄ katılır. Pembe rengin kaybolması OKZALAT iyonunun varlığını gösterir (Not 14).		

I. Grup Anyonların Analizine Ait Notlar

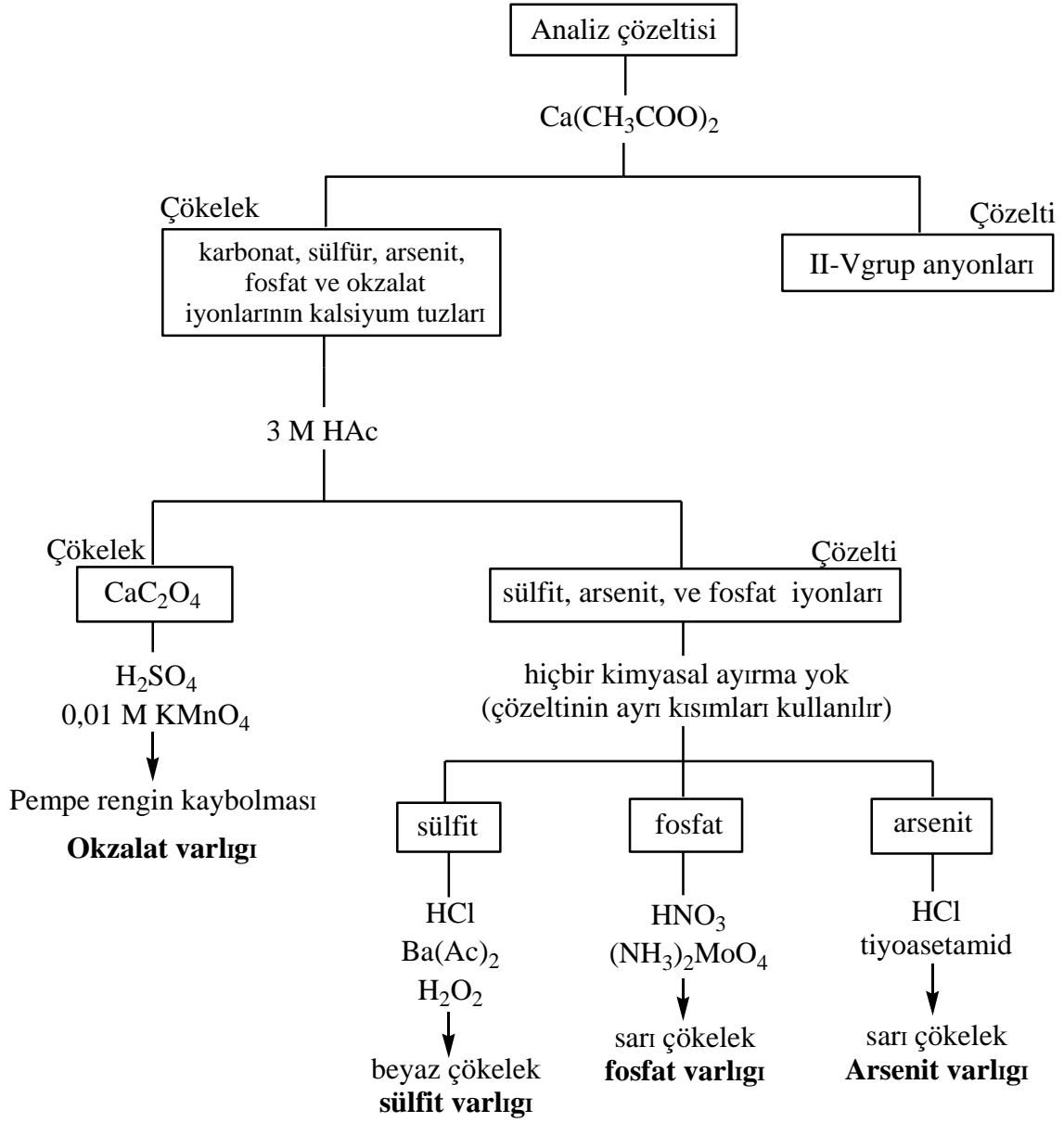
1. KClO_3 ilavesiyle ortamda bulunabilecek sülfür, sülfid ve tiyosülfat iyonları asitli ortamda sülfat iyonuna ve serbest kükürde çevrilir. Aksi takdirde bu iyonlar asidik çözeltiden gaz çıkaracağından karbonat denemesinde CO_2 gazı zannedilip yanlışlıklara yol açabilir.
2. Eğer analiz çözeltisi sodyum, potasyum ve amonyum tuzlarını içeriyorsa işlem 2' deki sodyum karbonat ilavesi yapılmaz. İşlem 3'den devam edilir.
3. Eğer örnek çözeltisi işlem 2' ye göre analiz edilirse ortamda bulunan aşırı karbonat iyonlarından dolayı bu adımda beyaz jelatinimsi kalsiyum karbonat çöker. Jelatinimsi çökelek ısıtılarak analize devam edilir.
4. Eğer analiz çözeltisi sarı renkli ise CrO_4^{2-} ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ iyonları çözeltide olabilir. Çökelek renksiz olana kadar yıkanır. Eğer CrO_4^{2-} uzaklaştırılmazsa AsO_4^{3-} tayininde, AsO_4^{3-} olmadığı halde CCl_4 fazında pembe renk gözlenir.
$$6 \text{I}^- + 2 \text{CrO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$$
5. Eğer analiz çözeltisi işlem 2'ye göre işlem görmüşse bu adımda 15 damladan daha fazla asetik asit ilave edilir. Asetik asit ilavesiyle çökeleknin bir bölümü çözünmelidir.
6. Bu grup hemen analiz edilmelidir. Bekletilirse SO_3^{2-} ve AsO_2^- iyonları havanın oksijeni ile SO_4^{2-} ve AsO_4^{3-} a yükseltgenebilirler.
7. Hidrojen peroksit ilavesiyle sülfür iyonları, sülfat iyonlarına yükseltgenir. Asidik çözeltide sülfat iyonları BaSO_4 şeklinde çöker.
8. Eğer ortamda sülfür iyonu bulunuyorsa, asidik çözelti ısıtılarak sülfürler giderilebilir. Aksi durumda sülfür iyonları serbest iyot ile reaksiyona girerek arsenat denemesini zorlaştırır.
9. Kuvvetlice asidik ortamda tartarik asit arsenik ile kompleks yapar bu şekilde arsenat tutulmuş olur. Aksi halde arsenat amonyum molibdat ile tepkimeye girerek fosfat analizini engeller. Arseniğin bulunmadığı durumlarda tartarat ile muameleye gerek yoktur.

10. Çözelti kaynatılmaz, çünkü kaynatılınca tartarik asit ve arsenik arasındaki kompleks sıcaklıkla bozunabilir.
11. Fosfat iyonu olmadığı zaman, sık sık beyaz çökeleğe rastlanır. Beyaz çökelek amonyum molibdat reaktifinin bozunmasıyla oluşur. Bu çökelek atılır.
12. Eğer hemen sarı çökelek oluşmazsa arsenit iyonu yoktur. Arsenat iyonu ise 1 dakika veya daha fazla zamanda sarı pentasülfür halinde çöker.
13. Yıkama ile ortamda bulunan indirgen iyonlar (sülfür, arsenit) uzaklaştırılır. Çünkü bu indirgen iyonlar kromat denemesine girişim yaparak analizi engeller.
14. MnO_4^- (pembe), okzalik asit ile (asidik çözeltide kalsiyum okzalat reaksiyonundan oluşan) mangan iyonuna (renksiz) indirgenir.

SORULAR

1. I. grup anyonlar nelerdir? Hangi ortak özellikleriyle diğer anyonlardan ayrılırlar?
2. Soda ekstraktı nedir? Bu işleme hangi durumlarda gerek vardır? Nasıl Yapılır?
3. Aşağıdaki karışımları birbirinden ayırmak için uygun bir yol öneriniz.
 - a) $Na_2CO_3 + CaCO_3$
 - b) $CaF_2 + CaSO_3$
 - c) $NaAsO_2 + Na_2SO_4$
 - d) $Na_2C_2O_4 + Na_3PO_4$
4. Aşağıdaki iyon çiftlerinden hangisi bir arada bulunmaz? Neden?
 - a) $SO_3^{2-} + ClO_4^-$
 - b) $SO_3^{2-} + C_2O_4^{2-}$
 - c) $AsO_2^- + CrO_4^{2-}$
 - d) $CrO_4^{2-} + PO_4^{3-}$

I. GRUP ANYONLARI İÇİN ANALİZ ŞEMASI



BÖLÜM 8

II. GRUP ANYONLAR

Bu grup sadece kromat ve sülfat iyonlarını içerir. Daha önce anyon analizine girişte belirtildiği gibi bu grup anyonların kalsiyum tuzları (CaSO_4 hariç) çözünebilir olmasına rağmen baryum tuzları çözünmez. Bu grupta bulunan iki anyon da baryum asetatla hafif bazik çözeltide BaCrO_4 ve BaSO_4 şeklinde çökerler. Bu anyonların çözünürlük çarpımları aşağıda verilmiştir:

Bileşik	Kçç
BaCrO_4	$2,1 \times 10^{-10}$
BaSO_4	$1,1 \times 10^{-10}$

Eğer işlem 2'deki karbonatlar I. grup anyon analizi sırasında uzaklaştırılmazsa II grupta BaCO_3 beyaz çöker. Fakat bu çökelek 3 M HCl'de çözünürken, kromat iyonları sarı çözelti oluşturur, sülfat iyonları da (BaSO_4) HCl' de çözünmez.

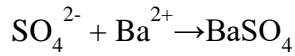
II GRUP ANYONLARIN REAKSİYONLARI

SÜLFAT İYONU (SO₄²⁻)

Aşağıdaki deneylerde 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi kullanılabilir.

a) Ba(Ac)₂

Yaklaşık 1mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla SO₄²⁻ çözeltisine 1-2 damla 3 M HCl ve 1-2 damla 0,1 M Ba(Ac)₂ çözeltisi ekle. Bu durumda beyaz renkli BaSO₄ çöker.

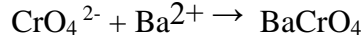


KROMAT İYONU (CrO₄²⁻)

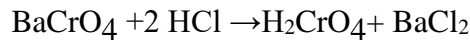
Aşağıdaki deneylerde 0,1 M K₂CrO₄ çözeltisi kullanılabilir.

a) Ba(Ac)₂

Yaklaşık 1mL'ye seyreltilmiş 1-2 damla CrO₄²⁻ çözeltisine 1-2 damla 0,1M Ba(Ac)₂ çözeltisi ekle. Bu durumda sarı renkli BaCrO₄ çöker.



Oluşan çökeleğe 5 damla 3 M HCl ekle. Çökeleğin çözüldüğünü gözle



II. GRUP ANYONLARIN ANALİZİ

Eğer I. grup süzütüsü renksizse kromat denemesi yapılmayabilir. Fakat süzütünün sarı renkte olması kesin olarak kromat iyonunun varlığını göstermez. Çünkü III. grup anyonlarından ferrosiyanür ve ferrisiyanür iyonları da çözeltinin sarı renkli olmasına neden olabilirler.

Baryum sülfat 3 M HCl'de çözünmezken, baryum kromat çözünür. Kromatın sarı rengi, baryum sülfatın beyaz rengini maskeleyebilir. Eğer çok fazla sarı çökelek olursa bir kaç defa 3 M HCl ile yıkanarak sarı renk giderilir. Bu durumda BaCrO₄ çökeleksine aşırı sodyum asetat ilave edilmelidir.

II GRUP ANYONLARIN ANALİZİ

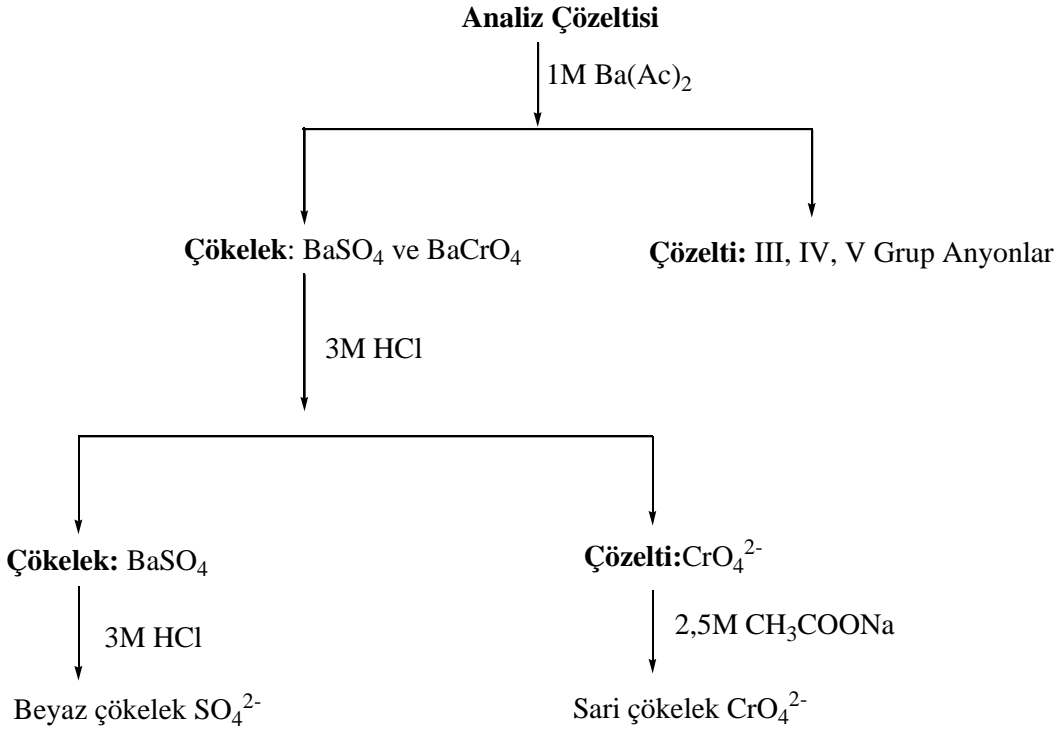
İşlem 7. II. Grup Anyonların Çöktürülmesi: İşlem 3'den elde edilen süzöntü II-V Grup anyonlarını içerebilir. Süzöntüye çökme tamamlanıncaya kadar 1M $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ilave edilir, santrifüjlenir. Çökelek BaSO_4 ve BaCrO_4 olabilir(**Not 1**), işlem 8'e göre analiz edilir. Süzöntü III-V. grup anyonlarını içerir, işlem 9 için saklanır.

İşlem 8. II Grup Anyonların Ayrılması ve Belirlenmesi: Çökelek 10 damla su ile yıkanır, yıkama suları atılır. Çökelek üzerine 5 damla 3 M HCl ilave edilir, karıştırılır ve santrifüjlenir (**Not 2**).

Çökelek: BaSO_4 olabilir. Eğer çökelek sarı renkte ise renksiz olana kadar yıkanır. 10 damla 3 M HCl ilave edilir(**Not 3**). Beyaz çökelek **SÜLFAT** iyonunun varlığını gösterir.

Süzüntü: Kromat iyonu olabilir. 10 damla 2,5M NaCH_3COO ilave edilir(**Not 4**). Sarı çökelek **KROMAT** iyonunun varlığını gösterir.

II. GRUP ANYONLARI İÇİN ANALİZ ŞEMASI



II Grup Anyonların Analizine Ait Notlar

1. Eğer çökelek beyaz renkli ise kromat iyonu yoktur.
2. Eğer ortamda aşırı kromat iyonu varsa çökeleknin sarı rengi giderilinceye kadar çökelek 3M HCl ile yıkanır.
3. İşlem 7'den elde edilen beyaz çökelek $BaSO_4$ 'ın varlığını gösterir. HCl ilavesi ile işlem 3'den gelen I. grup anyonlar uzaklaştırılmış olur.
4. Sodyum asetat çözeltideki hidrojen iyonlarını tamponlayarak $BaCrO_4$ oluşturur.