

# KATYONLARIN SİSTEMATİK NİTEL ANALİZİ

## Giriş

Bir maddenin bileşimini 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) analiz analitik kimyada “teşhis” ve “tayin” bilinen bir madde ile karşılaştırma şeklinde yapılır.

Nitel (kantitatif) analitik kimya, kullanılan yöntemle ilgili olarak genelde 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 saptanabilmelidir.
- 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.



Çizelge 1. Katyonların gruplandırılması

Grup	Çöktürme Özellikleri	Katyonların Formülü	Oluşan Çökeleklerin Formülü ve Rengi	
1	Seyreltik HCl ile klorürleri çöker.	$Ag^+$	AgCl	beyaz
		$Pb^{+2}$	$PbCl_2$	beyaz
		$Hg_2^{+2}$	$Hg_2Cl_2$	beyaz
2	Seyreltik HCl'li ortamda $H_2S$ ile sülfürleri çöker.	$Hg^{+2}$	HgS	siyah
		$Cu^{+2}$	CuS	siyah
		$Bi^{+3}$	$Bi_2S_3$	kahverengi-siyah
		$Pb^{+2}$	PbS	siyah
		$Cd^{+2}$	CdS	sarı
		$As^{+3}, As^{+5}$	$As_2S_3$	sarı
			$As_2S_5$	sarı
		$Sb^{+3}, Sb^{+5}$	$Sb_2S_3$	turuncu-kırmızı
			$Sb_2S_5$	turuncu
$Sn^{+3}, Sn^{+4}$	SnS	kahverengi		
	$SnS_2$	sarı		
3	$NH_4Cl$ 'lü ortamda seyreltik $NH_3$ çözeltisi ile hidroksitleri ve $NH_4Cl$ ve seyreltik $NH_3$ 'li ortamda $H_2S$ ile sülfürleri çöker.	$Al^{+3}$	$Al(OH)_3$	beyaz
		$Cr^{+3}$	$Cr(OH)_3$	yeşil
		$Fe^{+3}$	$Fe(OH)_3$	kahverengi
		$Fe^{+3}$	$Fe_2S_3$	siyah
		$Mn^{+2}$	MnS	açık pembe
		$Ni^{+2}$	NiS	siyah
		$Co^{+2}$	CoS	siyah
		$Zn^{+2}$	ZnS	beyaz
4	$NH_3$ ve $NH_4Cl$ 'lü ortamda $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile karbonatları çöker. (ya da) Kuvvetli $NH_3$ 'li ortamda $(NH_4)_2HPO_4$ çözeltisi ile fosfatları çöker.	$Ba^{+2}$	$BaCO_3$	beyaz
		$Sr^{+2}$	$SrCO_3$	beyaz
		$Ca^{+2}$	$CaCO_3$	beyaz
		$Mg^{+2}$	$MgCO_3(NH_4)_2 \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$	beyaz
		$Ba^{+2}$	$Ba_3(PO_4)_2$	beyaz
		$Sr^{+2}$	$Sr_3(PO_4)_2$	beyaz
		$Ca^{+2}$	$Ca_3(PO_4)_2$	beyaz
		$Mg^{+2}$	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	beyaz
5	Belirli bir çöktürücü yoktur	$NH_4^+$	-----	
		$Na^+$	-----	
		$K^+$	-----	

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, dördü grup tepkenleri ile çöken biri çözülmüş halde olan beş 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 görülmektedir.

Katyonların sistematik nitel analizinde  $\text{NH}_4^+$  katyonu içeren tepkenler kullanıldığından tüm diğer katyonların analizinden önce özgün örnekte bu katyonun belirlenmesi gerekir.



**Deney No: 1****1. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ****Deneyin Amacı**

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

**Deneyin Kuramı**

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

Çizelge 2. Gümüş grubu klorürlerin çözünürlük çarpımı ( $K_{çç}$ ) değerleri ve çözünürlükleri ( $Ç$ )

Tuz	$K_{çç}$	$Ç(M)$
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 2’deki değerlerden de görüldüğü gibi,  $PbCl_2$ ’ün çözünürlüğü AgCl’ün 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 katyonları klorürleri olarak diğer gruplardan ayrıldıktan 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 0,673g/100mL ve 3,34g/100mL 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  $Hg_2^{+2}$  katyonlarının tanınmasını zorlaştırabilir.

AgCl ise  $Hg_2Cl_2$ ’den amonyakta çözünerek, çözünür  $Ag(NH_3)^+$  kompleks iyonunu oluşturması ile ayrılabilir.  $NH_3$  aynı zamanda  $Hg_2Cl_2$  ile her ikisi de suda çözünmeyen



metalik civa (Hg, siyah) ile civa (II) amino klorürü (HgNH<sub>2</sub>Cl, beyaz) oluşturarak Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> katyonunun çözeltideki siyahlaşma ile tanınmasını da sağlar.

### **DENEYİN YAPILIŞI**

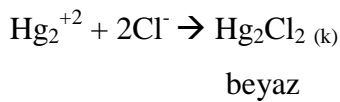
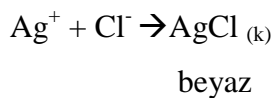
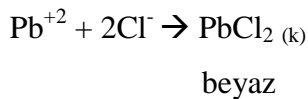
#### **1. Grup katyonlarının çöktürülmesi:**

1. Analizi yapılacak çözeltiden 10 damla alınarak üzerine, 3M HCl çözeltisinden 3–4 damla eklenir, iyice karıştırılır ve santrifüjlenir (HCl'nin az miktarda fazlası, ortak iyon etkisi nedeniyle 1. grup klorürlerinin daha iyi çökmesini sağlar. HCl ya da Cl<sup>-</sup> iyonunun fazla miktarda eklenmesi ise çözünür AgCl<sub>3</sub><sup>-2</sup> ve PbCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> komplekslerinin aşağıdaki tepkimeler sonucu oluşmasını sağlar.)



2. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak için üstteki çözeltiye, 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. (PbCl<sub>2</sub> yıkama sırasında önemli ölçüde çözünebilir. Ortak iyon etkisi PbCl<sub>2</sub>'ün çözünürlüğünü azaltacağından yıkama suyuna HCl eklenir.)



**Çökelek 1:** Elde edilen beyaz çökelek, PbCl<sub>2</sub>, AgCl ve Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> olabilir. Bu çökelek 2. işlemde Pb<sup>+2</sup> katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

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



**Pb<sup>2+</sup> katyonunun ayrılması ve tanınması:**

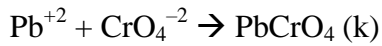
4. Çökelek 1'in üzerine, 6–7 damla damıtık su eklenerek, kaynar su banyosunda 4–5 dakika karıştırarak ısıtılır.
5. Karışım sıcakken derhal santrüflenerek, çözelti hemen dikkatle ayrılmalıdır. (PbCl<sub>2</sub> sıcak suda oldukça iyi çözünmesine karşın, çözelti soğuduğunda çöker. Pb<sup>2+</sup> iyonu için deneyin çoğu kez yanlış çıkması, bu nedendir.)
6. Çökelekte PbCl<sub>2</sub> kalmaması için, çökelek iki kez daha sıcak suyla yıkanır.
7. Yıkama suyundan alınan 1 damla çözeltiye, 1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisi damlatılır.
8. Çökelek oluşmazsa, çökelekte PbCl<sub>2</sub> yok demektir. Çökelek oluşursa, çökelek oluşmayana dek yıkama işlemini sürdürülür.

**Çökelek 2:** AgCl ve Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerebilir ve 3. işlemde Ag<sup>+</sup> ile Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

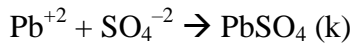
**Çözelti 2:** PbCl<sub>2</sub> içerebilir ve Pb<sup>2+</sup> katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

**Pb<sup>2+</sup> katyonunun tanınması:**

9. Çözelti 2'nin bir kısmına, 4 damla 1M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisi eklenir. Oluşan **SARI ÇÖKELEK** Pb<sup>2+</sup> katyonunun varlığını gösterir.
10. Çözeltinin diğer kısmına ise, birkaç damla 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi eklendiğinde oluşan **BEYAZ ÇÖKELEK** Pb<sup>2+</sup> katyonunun varlığının diğer bir kanıtıdır.



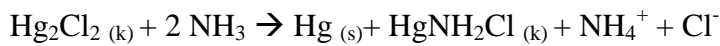
sarı



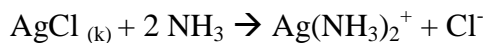
beyaz

**Ag<sup>+</sup> ile Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> katyonlarının ayrılması ve Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> katyonunun tanınması:**

11. Çökelek 2 üzerine, 10 damla 3M NH<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek iyice karıştırılır.
12. Santrifüjlenerek çökelek ile çözelti ayrılır:



siyah beyaz

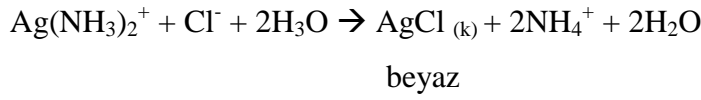


**Çökelek 3:** Oluşan **SIYAH** ya da **GRI ÇÖKELEK**,  $\text{Hg}_{(s)}$  ile  $\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(k)}$  karışımıdır ve  $\text{Hg}_2^{2+}$  katyonu varlığını gösterir.

**Çözelti 3:**  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarını içerebilir ve 4. işlemde  $\text{Ag}^+$  katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

**$\text{Ag}^+$  katyonunun tanınması:**

**13.** Çözelti 3'ün bir kısmı, 3 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile asitlendirilir. Oluşan **BEYAZ ÇÖKELEK**  $\text{Ag}^+$  katyonu varlığını gösterir. (Çözeltinin asidik olup olmadığı turnusol kâğıdı ile denetlenmelidir.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 'nin  $\text{AgCl}$ 'e dönüşmesi için çözelti asidik olmalıdır. Çözelti asidik değilse çözeltide  $\text{Ag}^+$  iyonları bulunmasına karşın çökelek gözlenemez.)



**Deney Verileri:**

Bilinen ve bilinmeyen örneklerin her ikisi için de bulgularınızı aşağıdaki örnek çizelgede verildiği gibi yazın (Çizelge 3). Bu çizelgeyi tüm katyon ve anyon analizlerinin veriler ve sonuçlar bölümlerinde kullanın.

Çizelge 3. 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	$\text{Pb}^{+2}$ olabilir
Çözelti 2	1 M $\text{K}_2\text{CrO}_4$	Sarı çökelek	$\text{Pb}^{+2}$ var
Çökelek 2	3 M $\text{NH}_3$	Çökelekte siyahlaşma	$\text{Hg}_2^{+2}$ var
Çözelti 3	3 M $\text{HNO}_3$	Kısmen çözülme Beyaz çökelek	$\text{Ag}^+$ olabilir $\text{Ag}^+$ var
Bilinmeyen örnek			

**Sorular**

1. grup katyonların çöktürme özelliğini yazınız?
1. grupta çöktürülen katyonlar hangileridir? Çöken tuzların formülleri ve isimlerini yazınız.
- 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 çözündüğü 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 °C'de  $K_{çç} = 1,3 \times 10^{-9}$

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





**Deney No:2****II. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ**

Civa (II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ), kurşun ( $\text{Pb}^{2+}$ ), bizmut (III) ( $\text{Bi}^{3+}$ ), kadmiyum ( $\text{Cd}^{2+}$ ), arsenik (III) ( $\text{As}^{3+}$ ), antimon (III) ( $\text{Sb}^{3+}$ ), kalay (II) ( $\text{Sn}^{2+}$ ) ve bakır ( $\text{Cu}^{2+}$ ) gibi katyonlara II. grup katyonları denir. Bu grup katyonların temel özelliği 0,3 M HCl'li ortamda sülfür ile renkli çökelek vermeleridir. Ortamın asitliğinin çok iyi ayarlanması gerekir. Çünkü yüksek pH'larda III. grup katyonları da sülfürleri halinde çöker. II. ve III. grup katyonları sülfürlerinin çözünürlük çarpımları Çizelge 1'de verilmiştir.

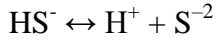
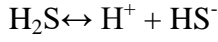
Çizelge 1. II. ve III. grup katyonların sülfürlerinin çözünürlük çarpımları

II grup katyon sülfürleri		III grup katyon sülfürleri	
Formül ve $K_{\text{çç}}$ değerleri	Renkleri	Formül ve $K_{\text{çç}}$ değerleri	Renkleri
$\text{CdS}: 2,0 \times 10^{-28}$	Açık Sarı	$\text{MnS} : 1,4 \times 10^{-15}$	Pembe
$\text{PbS} : 7,0 \times 10^{-28}$	Siyah	$\text{FeS}: 6,0 \times 10^{-18}$	Siyah
$\text{CuS} : 6,0 \times 10^{-36}$	Siyah	$\text{NiS} : 1,0 \times 10^{-22}$	Siyah
$\text{HgS} : 1,6 \times 10^{-52}$	Siyah	$\text{CoS} : 5,0 \times 10^{-22}$	Siyah
$\text{Sb}_2\text{S}_3 : 1,7 \times 10^{-93}$	Turuncu	$\text{ZnS} : 4,5 \times 10^{-24}$	Beyaz
$\text{Bi}_2\text{S}_3: 1,0 \times 10^{-97}$	Koyu Kahverengi		
$\text{SnS}: 1,2 \times 10^{-27}$	Kahverengi		
$\text{As}_2\text{S}_3$ : bilinmiyor fakat çok küçük	Sarı		

II. ve III. grup katyonları ayırmak için bu sülfürlerin çözünürlükleri arasındaki farklılıktan yararlanılır. Hidronyum iyonu derişimi, sülfür iyonu derişimini kontrol ettiğinden dolayı önemlidir. Sülfürleri çöktürmek için gerekli olan  $\text{S}^{2-}$  iyonları  $\text{H}_2\text{S}$ 'in ayrışmasıyla



sağlanır. H<sub>2</sub>S gazı suda çözünen zayıf bir asittir ve iki basamaklı ayrışma tepkimesi verir. II. ve III. grup katyonlarını içeren bir karışım H<sub>2</sub>S ile doyurulduğunda çöken sülfürlerden birbirine karışması en muhtemel olanlar ZnS<sub>2</sub> ve SnS'dir (K<sub>çç</sub>'leri birbirine en yakın olanlar).



2 tepkime toplanarak,



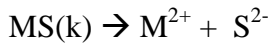
Doygun H<sub>2</sub>S çözeltisi yaklaşık 0,1 M'dır. Bu durumda,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24}$$

II. grup katyonların sülfürleri halinde çökmesini sağlayan hidronyum iyonu derişimi 0,3 M (pH= 0,5) kabul edilirse katyonu çöktürmek için gerekli S<sup>2-</sup> iyonu derişimi:

$$(0,3)^2 [\text{S}^{2-}] = 6,8 \times 10^{-24} [\text{S}^{2-}] = 7,5 \times 10^{-23} \text{ M olur.}$$

Yarı mikro analiz yönteminde katyonların çökme işleminden önceki başlangıç derişimleri 0,01 M değerine eşit veya daha küçüktür. Bu durum dikkate alındığında iki değerlikli bir katyon (M<sup>2+</sup>) sülfürünün çözünürlük çarpımı:



$$K_{\text{çç}} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (0,01) (7,5 \times 10^{-23}) = 7,5 \times 10^{-25} \text{ olur.}$$

Daha önce verilen II. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerlerinin tamamı [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 0,3 M olan bir çözeltide elde edilen çözünürlük çarpımı 7,5 x 10<sup>-25</sup> değerinden küçük, III. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerleri ise 7,5 x 10<sup>-25</sup> değerinden daha büyüktür. Dolayısıyla bu ortamda yalnızca II. grup katyonlar çökecektir. III. grup katyonlarını sülfürleri halinde çöktürmek için ortamın pH'ını yeniden ayarlamak gerekir.

II. ve III. grup sülfürlerinin çöktürülmesi için gerekli olan H<sub>2</sub>S; tiyoasetamid (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) ve demir sülfür gibi çeşitli bileşiklerden elde edilebilir. Bu uygulamada H<sub>2</sub>S yerine tiyoasetamid bileşiğinin kullanılması önerilmiştir. Çünkü tiyoasetamid bileşiği, suda kolay çözünür ve H<sub>2</sub>S oluşturması için sadece ısıtmak yeterlidir. Tiyoasetamidin tek dezavantajı pahalı olmasıdır. Tiyoasetamid ısıtılınca hidrolizlenerek H<sub>2</sub>S oluşturur.

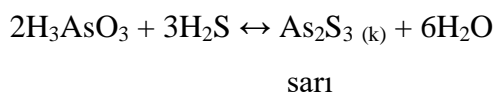
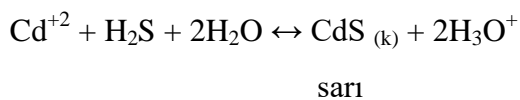
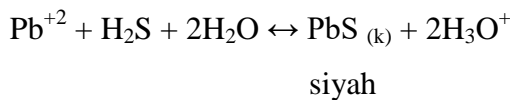
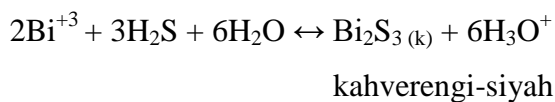
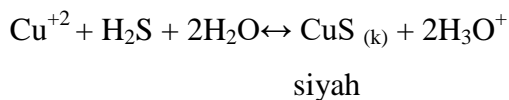
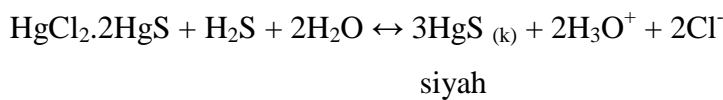
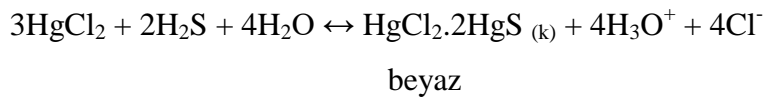


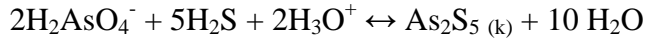


### **DENEYİN YAPILIŞI**

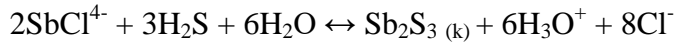
- Analizi yapılacak çözeltinin 1 mL'si bir deney tüpüne alınır ve üzerine 2 damla 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ekledikten sonra, su banyosunda 3 dakika ısıtılır. (Not 1)
- Çözeltiye, önce kırmızı turnusolun rengi maviye dönüşene kadar 3M NH<sub>3</sub> çözeltisinden, daha sonra yine tam kırmızı renge dönüşene kadar 3M HCl çözeltisinden eklenir.
- Çözelti, hacmi 1 mL oluncaya kadar buharlaştırıldıktan sonra, 2 damla derişik HCl eklenir. Elde edilen bu çözelti yaklaşık 0,3 M HCl derişimindedir.
- Çözeltiye, 5 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenerek su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Arseniğin H<sub>2</sub>S ile çökmesi için ortam sıcak ve asidik olmalıdır.
- Çözelti üzerine, 0,5–1 mL damıtık su ve 2–3 damla daha tiyoasetamid çözeltisi eklenip, su banyosunda 5 dakika daha ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir.

- Çökelek ile çözelti ayrılır.

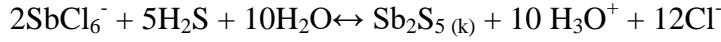




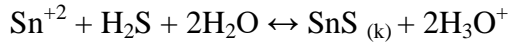
arsenat iyonu sarı



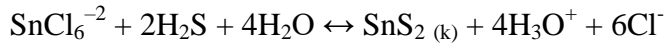
turuncu-kırmızı



turuncu



kahverengi



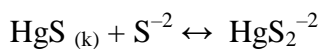
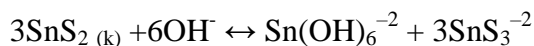
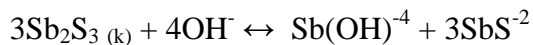
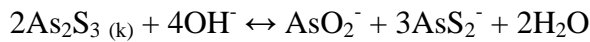
klorostannat iyonu sarı

**Çökelek 1:** HgS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS, CdS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS ve SnS<sub>2</sub> olabilir. Bu çökelek ikinci işlemde 2A ve 2B katyon gruplarının ayrılmasında kullanılacaktır.

**Çözelti 1:** 3–5. grup katyonlarını içerebilir. H<sub>2</sub>S'in uzaklaştırılması için çözelti kaynatılır ve diğer grupların aranması için saklanır. (Not 2)

### 2A ve 2B gruplarının ayrılması:

- Sülfür çökeleklerini içeren Çökelek 1, 1 damla tiyoasetamid ve 1 damla doymuş NH<sub>4</sub>Cl çözeltileri içeren 10 damla damıtık su ile yıkanıp yıkama suyu atılır.
- Çökeleğe, 8 damla 3 M KOH çözeltisi eklenip su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir ve çözelti temiz bir deney tüpüne aktarılır.
- Kalan çökeleğe yeniden 8 damla 3 M KOH çözeltisi eklenip santrifüjlenir ve her iki çözelti birleştirilir.

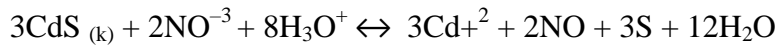
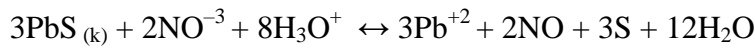
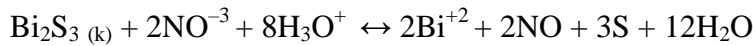
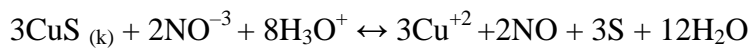


**Çökelek 2:** 2A grubu kationlarının sülfürleri olan HgS, CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS ve CdS ile az miktarda S içerebilir ve 3. işlemde 2A grubu kationlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

**Çözelti 2:** 2B grubu kationları olan arsenik, antimon, kalayın ve az miktarda da cıvanın çözümler kompleks iyonlarını içerir ve 6. işlemde 2B grubu kationlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

### 2A grubu kationlarından Hg<sup>2+</sup> kationunun ayrılması ve tanınması:

- Çökelek 2, ortamdaki fazla KOH'ı uzaklaştırmak için 10 damla damıtık su ile yıkayıp yıkama suyu atılır.
- Çökelek üzerine, 10 damla 3M HNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir. Eğer çok miktarda çökelek kalmışsa aynı işlem tekrar edilir ve çözeltiler birleştirilir.
- Çözelti üzerine çıkan serbest kükürt, cam çubuk yardımıyla alınıp atılır. Bakır, bizmut, kurşun ve kadmiyum sülfürleri, sülfür iyonunun HNO<sub>3</sub> çözeltisinde serbest kükürde yükseltgenmesi ile çözümler. Cıva sülfür, HNO<sub>3</sub> çözeltisinde çözünmez.



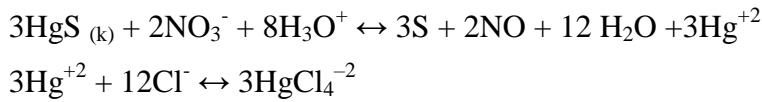
**Çökelek 3:** HgS (siyah) ya da Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2HgS (beyaz) ve S olabilir ve Hg<sup>2+</sup> kationunun tanınmasında kullanılacaktır. HgS, HNO<sub>3</sub> ile beyaz Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2HgS çökeleğini verir.

**Çözelti 3:** Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> iyonlarını içerebilir. 4. işlemde bu iyonlardan Pb<sup>2+</sup>'nin ayrılmasında kullanılacaktır.

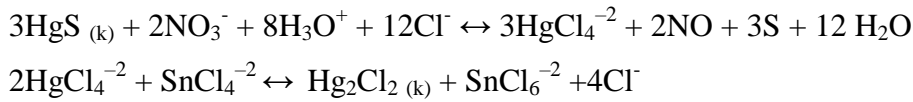


### 1. Hg<sup>+2</sup> katyonunun tanınması:

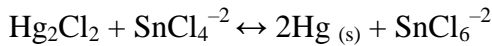
- Çökelek 3 üzerine, 3 damla derişik HNO<sub>3</sub> ile 9 damla derişik HCl (kral suyu) ekledikten sonra 10 damla da damıtık su eklenip su banyosunda 2-3 dakika çökelek çözüne kadar kaynatılır.
- Çözelti soğuduktan sonra, 2 damla SnCl<sub>2</sub> çözeltisi eklenir. **BEYAZ** (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ya da **GRİ** (Hg ve Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) **ÇÖKELEK** Hg<sup>+2</sup> katyonu varlığını kanıtlar. (Not 3)



Toplam reaksiyon,



beyaz



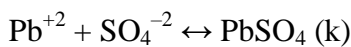
Siyah

### 2. Pb<sup>2+</sup> katyonunun Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> katyonlarından ayrılması ve tanınması:

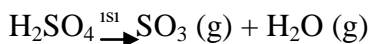
- Çözelti 3, bir kapsüle alınarak üzerine 3 damla derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir ve koyu beyaz dumanlar görünene dek çeker ocakta ısıtılır. Bu işleme, kapsülde 2–3 damla madde kalana kadar devam edilir.

- Kapsül iyice soğuduktan sonra, üzerine dikkatle 1 mL damıtık su eklenir ve cam çubukla karıştırılır.

- Santrifüj tüpüne aktarılarak santrifüjlenir. Pb<sup>+2</sup> iyonu PbSO<sub>4</sub> şeklinde çöker. Bu çökelek HNO<sub>3</sub>'li ortamda Pb(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oluşumuyla çözünür. Beyaz SO<sub>3</sub> dumanlarını görülmesi HNO<sub>3</sub>'n çözeltiden uzaklaştırıldığını gösterir.



beyaz

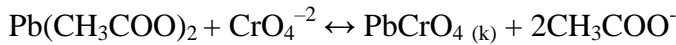
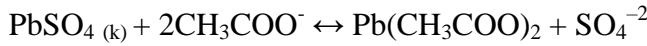


**Çökelek 4:** PbSO<sub>4</sub> olabilir ve Pb<sup>+2</sup> kationunun tanınmasında kullanılacaktır.

**Çözelti 4:** Bi<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> iyonlarını içerebilir ve bu iyonlardan Bi<sup>+3</sup>'ün ayrılmasında kullanılacaktır.

### 3. Pb<sup>2+</sup> kationunun tanınması:

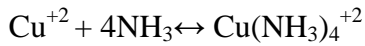
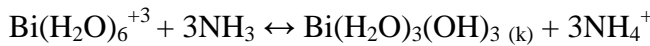
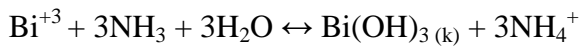
- Çökelek 4, 4 damla damıtık su ile yıkanır ve yıkama suyu atılır. Daha sonra üzerine 10 damla doymuş amonyum asetat (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO) çözeltisi eklenir ve su banyosunda 3 dakika karıştırarak ısıtılır.
- Bu işlem sonunda çözelti bulanık ise santrifüjlenir ve oluşan çökelek atılır.
- Çözeltiye, 1 damla derişik asetik asit ve 2 damla 1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisi eklenir. **SARI ÇÖKELEK** Pb<sup>+2</sup> kationunun varlığını kanıtlar. (Not 4)



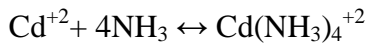
Sarı

### 4. Bi<sup>3+</sup> kationunun Cu<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> kationlarından ayrılması ve tanınması:

- Çözelti 4'ün üzerine, bazik oluncaya kadar, sürekli karıştırarak, damla damla, derişik NH<sub>3</sub> çözeltisi eklenir. Daha sonra 3 damla daha eklenir ve santrifüjlenir.



mavi



renksiz

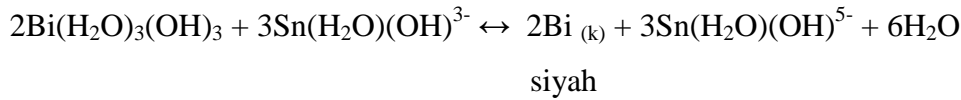
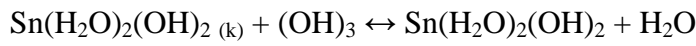
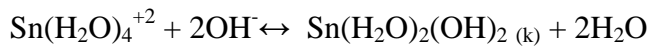
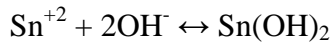
**Çökelek 5:** Bi(OH)<sub>3</sub> olabilir ve Bi<sup>+3</sup> kationunun tanınmasında kullanılacaktır.

**Çözelti 5:** Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+2</sup> ve Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+2</sup> komplekslerini içerebilir ve Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> kationlarının tanınmasında kullanılacaktır.



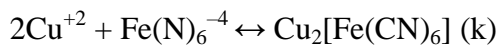
### 5. Bi<sup>+3</sup> katyonunun tanınması :

- Çökelek 5, 5 damla damıtık su ile yıkanarak yıkama suyu atılır.
- Daha sonra çökelek üzerine, 10–12 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi eklenir. Çökelekteki ani siyahlaşma Bi<sup>+3</sup> katyonunun varlığını gösterir. Potasyum stannit çözeltisi hazırlamak için, 2 damla SnCl<sub>2</sub> çözeltisi üzerine damla damla 3 M KOH çözeltisi eklenir ve oluşan jelatimsi bir çökelek olan Sn(OH)<sub>2</sub> çözünene dek KOH çözeltisi eklenmesi sürdürülür.



### 6. Cu<sup>2+</sup> katyonunun tanınması:

- Çözelti 5'in rengi mavi ise, Cu<sup>+2</sup> katyonu varlığının bir kanıtıdır.
- Bu çözeltilerden alınan 1 damla üzerine, 1 damla 6 M asetik asit ve 1 damla 0,05 M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözeltisi eklendiğinde oluşan **KIRMIZI ÇÖKELEK** Cu<sup>+2</sup> katyonu varlığının diğer bir kanıtıdır.



koyu kırmızı

### 7. Cd<sup>2+</sup> katyonunun tanınması:

- Çözelti 5 mavi renkli ise, rengini gidermek için 1 M KCN çözeltisinden renk kaybolana kadar, damla damla eklenir.
- 3 damla da fazladan 1 M KCN çözeltisi ve 2–3 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenerek su banyosunda 5 dakika ısıtılır.





- Oluşan sarı çökelek  $\text{Cd}^{+2}$  iyonu varlığını kanıtlar. Eklenen KCN ile  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  kompleksinden  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$  kompleksi oluşur.  $\text{Cu}^{+2}$  yoksa çözelti renksiz olacağından KCN eklemeye gerek yoktur.



beyaz



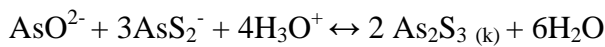
sarı

## 8. 2B grubu katyonlarından arseniğin ayrılması ve tanınması :

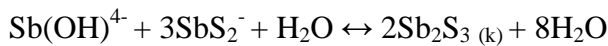
- Çözelti 2'ye, asidik olana dek 3 M HCl çözeltisi eklenir ve santrifüjlenerek, elde edilen çözelti atılır.

- Çökeleğe, 10 damla derişik HCl çözeltisi eklenerek, su banyosunda 4–5 dakika karıştırarak ısıtılır ve santrifüjlenir. Çözelti temiz bir deney tüpüne aktarılarak saklanır. Çökelek ile işlemlere devam edilir.

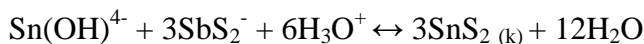
- Çökelek üzerine, 8 damla su ve 4 damla derişik HCl çözeltisi eklenerek yıkanır, santrifüjlenir ve çözelti bir önceki saklanan çözelti ile birleştirilir. Çözeltideki  $\text{H}_2\text{S}$ 'i ortamdan uzaklaştırmak için karışım ısıtılır.  $\text{H}_2\text{S}$  uzaklaştırılmazsa antimon ve kalay, HCl çözeltisi seyreltildiğinde yeniden çöker. Çökelek sarı olana dek ısıtılmalıdır.



sarı

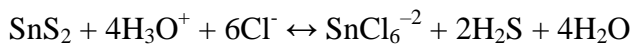
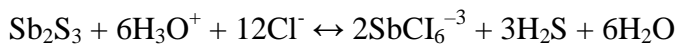


turuncu-kırmızı



sarı

Çökeleğe derişik HCl eklenmesiyle aşağıdaki tepkimeler oluşur.



$\text{As}_2\text{S}_3$  + Derişik HCl  $\leftrightarrow$  Tepkime vermez

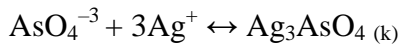
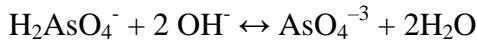
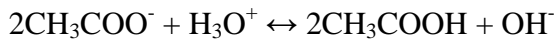


**Çökelek 6:**  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ , ve S içerebilir. 2A grubundan kalan küçük bir miktar HgS de burada ortaya çıkabilir. Bu çökelek arsenik katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

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

### 9. Arsenik iyonunun tanınması :

- Çökelek 6, sıcak su ile 3 kez yıkanır ve yıkama suları atılır. Yıkama işlemi  $Cl^-$  iyonlarını ortamdaki uzaklaştırmak için yapılır. Bu işlem yapılmadığında arsenik iyonu gözlenemez.
- Çökelek üzerine, 4 damla derişik  $HNO_3$  çözeltisi eklenerek, 5 dakika su banyosunda ısıtılır.
- Oluşan çözeltinin üzerine, 5 damla 0,5 M  $AgNO_3$  çözeltisi eklenir ve karıştırılır. Eğer çökme olursa santrifüjlenip çökelek atılmalıdır. Oluşan çökelek ortamdaki uzaklaştırılmayan  $Cl^-$  ile  $Ag^+$ 'ün  $AgCl$  oluşturmasından olabilir.
- Duru çözeltiye, 15 damla 2,5 M sodyum asetat çözeltisi eklenir. Oluşan **KIRMIZIMSİ-KAHVERENGİ ÇÖKELEK**  $Ag_3AsO_4$  olup arsenik iyonunun varlığını gösterir.



Kırmızımsı-kahverengi

### 10. Antimon iyonunun tanınması:

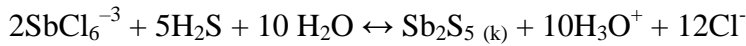
Çözelti 6, biri az biri çok olacak şekilde iki kısma ayrılır ve az olan çözelti ile antimon için aşağıdaki iki deney yapılır.

- İki ayrı saat camına çok az miktarda  $NaNO_2$  kristallerinden koyup üzerine 3'er damla 3 M HCl çözeltisi eklenerek,  $NO_2$  gazı giderilene kadar karıştırılır.
- Daha sonra her ikisine de, 2 damla rodamin-B çözeltisi ekledikten sonra birine 1 damla damıtık su diğerine ise 1 damla Çözelti 6'dan damlatılır ve renkleri karşılaştırılır.



- Rodamin-B'nin kırmızı renginin **LEYLAK-MOR** renge doğru dönmesi antimon iyonunun varlığını gösterir. Sodyum nitrit  $Sb^{3+}$ 'ü  $Sb^{5+}$ 'e yükseltir.  $Sb^{5+}$  ise rodamin-B'yi yükseltgeyip renk değişimini sağlar. Çok miktarda  $NaNO_2$  kullanıldığında da aynı renk değişimi gözleneceğinden  $NaNO_2$  miktarına dikkat edilmelidir.

- 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.

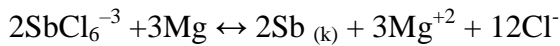


turuncu

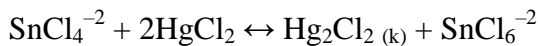
### 11. Kalay iyonunun tanınması:

- 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.

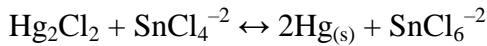
- Bu çözeltiye 4 damla doymuş  $HgCl_2$  çözeltisi eklenir. Oluşan beyaz ya da gri çökelek kalay iyonunun varlığını gösterir. Metalik Mg,  $Sb^{3+}$ 'u metalik antimona ve  $Sn^{4+}$ 'a,  $Sn^{2+}$ 'a indirger. Çözeltideki küçük siyah taneciklerin oluşumu antimon varlığının kanıtıdır.



siyah



beyaz



siyah

#### **Notlar:**

1. Asidik karakteri nedeniyle  $SnS_2$ 'nin KOH'daki çözünürlüğü bazik karakterdeki  $SnS$ 'ye oranla çok daha fazladır. Bu nedenle  $Sn^{+2}$  iyonlarını  $Sn^{+4}$  iyonlarına yükseltgemek gerekir. Bu işlem yapılmazsa KOH ile II. grup katyonlarının 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. Çözeltideki  $H_2S$ 'in uçurulmadığı durumda, açık havanın etkisiyle  $S^{-2}$  iyonları  $SO_4^{-2}$  iyonlarına yükseltgenerek 4. grup katyonlarının, özellikle de  $BaSO_4$ 'ün çökmesine neden olur. Çözeltide 2. grup katyonlardan başka katyon grubu yoksa ya da 3. grup katyonlarının nitel analizine hemen devam edilecekse  $S^{-2}$  iyonlarının  $SO_4^{-2}$  iyonlarına yükseltgenmesi oldukça yavaş yürüdüğünden bu işleme gerek yoktur.
3. Kral suyu (i)  $HNO_3$ 'ün yükseltgeme gücü ile  $HgS$  deki sülfür iyonunu serbest kükürte yükseltgeyerek ve (ii)  $HCl$ 'deki klorür iyonunun kararlı kompleksler oluşturma eğilimi ile kararlı  $HgCl_4^{2-}$  iyonunu oluşturarak  $HgS$ 'i çözer. Çözünmeden kalan kısım ise serbest kükürttür.
4. Kurşunu,  $PbCrO_4$  şeklinde çöktürmeden önce çözelti asetik asit ile asitlendirilmelidir. Bu yapılmadığı durumda ortamda bulunabilecek olan bizmut, kromat olarak çökebilir.

### ***Sorular***

1. II. grup katyonları nelerdir? İsimleri, formülleri ve değerlikleri ile yazınız.
2. II. 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. II. Grup katyonları çöktürülmeden önce ortamın pH'ının ayarlanması neden çok önemlidir?
5. II. grup katyonların tanınması deneyleri sonucunda bu katyonların oluşturdukları çökelekleri ve bu çökeleklerin renklerini yazınız.



**Deney No: 3****III. 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. Bu katyonlar I. ve II. grup katyonlarının çöktürücü reaktifleriyle çökelek oluşturmazlar.  $NH_3$  ve  $NH_4Cl$  çözeltileri ile pH'ı yaklaşık olarak 9'a ayarlanmış  $H_2S$  içeren bir ortamda çökelek verirler.  $Al^{+3}$  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 değerleri 2. grup sülfürlerinin çözünürlük çarpımı ( $K_{çç}$ ) 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 ile oluşan  $OH^-$  iyonları ortamın pH'ını artırırken  $Al^{+3}$  ve  $Cr^{+3}$  katyonlarının da hidroksitleri olarak çökmesini sağlar.

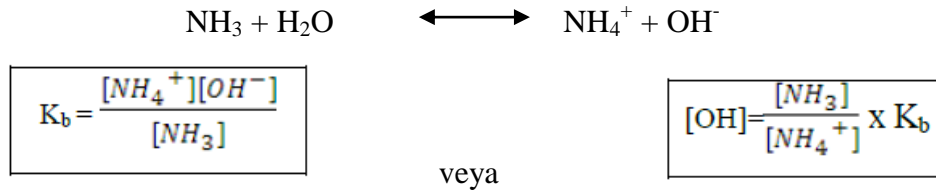
$OH^-$  iyonu derişimi çok yüksek olursa 4. grup katyonlarından  $Mg^{2+}$ ,  $Mg(OH)_2$  ( $K_{çç}=1,1 \times 10^{-11}$ ) olarak çökebilir. Bu durumda ortamdaki  $OH^-$  iyonları derişimi;  $S^{2-}$  iyonu derişimini 3. grup katyonlarının sülfürlerinin çökebileceği bir derişime kadar arttıracak,  $Al(OH)^3$  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 kullanılan çözeltiler tampon çözeltilerdir. Tampon çözeltilerinin pH'ı, çözeltiliye asit veya bazın küçük miktarlarının eklenmesinden etkilenmez. Tampon çözeltilerinin kullanılan iki yaygın türü vardır.

- Bir zayıf asit ile bu zayıf asidin bazik tuzundan oluşan ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  gibi) tampon çözeltiler.
- Bir zayıf baz ile bu zayıf bazın asidik tuzundan oluşan ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibi) tampon çözeltiler.

Analizlerde pH'ı yaklaşık 9 değerinde tutabilmek için  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tampon çözeltisi kullanılacaktır.  $\text{NH}_4^+$  iyonları derişiminin arttırılmasıyla  $\text{OH}^-$  iyonları derişiminin azalacağı  $\text{NH}_3$ 'ün ayrışma dengesiyle ispatlanabilir.



Ortama  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi eklenmesi  $\text{OH}^-$  iyonu derişimini yukarıdaki koşulları sağlayabilecek bir değerde tutacak; bir başka deyişle eklenen çözelti tampon işlevi görerek  $\text{OH}^-$  derişiminin istenen değerde tutulmasını sağlayacaktır.

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

## ALÜMİNYUM

Alüminyum periyodik cetvelin IIIA gurubu elementidir. Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Bu renk, havaya maruz kalması nedeniyle üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Alüminyum, zehirleyici ve manyetik değildir. Yoğunluğu, çeliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır. Atom ağırlığı 26.98 g/mol, yükseltgenme basamağı: 3+'dür.



## **KROM**

Krom periyodik cetvelin VIB gurubu elementidir. Krom, cilalı parlaklığı ile beyaz-mavi renkte sert bir metaldir. Yoğunluğu  $6,9 \text{ g/cm}^3$  tür. Erime noktası  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2482 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Atom numarası 24 ve atom ağırlığı 51,996'dır. Elementin tabii olarak ve kütle numarası  $\text{Cr}_{50}$ ,  $\text{Cr}_{52}$ ,  $\text{Cr}_{53}$ ,  $\text{Cr}_{54}$  olan dört izotopu vardır. Bunlardan en bol bulunanı  $\text{Cr}_{52}$ 'dir. Yükseltgenme basamağı: 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+ dır. Krom doğada +3 değerlikli bulunur, indirgenme reaksiyonuyla +6 değerlik alır.

## **ÇİNKO**

Çinko periyodik cetvelin IIB gurubu elementidir. Mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Dökülmüş halde sert ve kırılğandır.  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de şekillendirilebilir. Atom ağırlığı  $65,37 \text{ g/mol}$  ve yükseltgenme basamağı 2+'dir.

## **MANGAN**

Mangan periyodik cetvelin VIIB gurubu elementidir. Mangan, gümüş parlaklığında, sert ve kırılğan bir metaldir. Toz haline getirilebilir. Erime noktası  $1245 \text{ }^\circ\text{C}$ , kaynama noktası  $2150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Özgül ağırlığı  $7,43 \text{ g/cm}^3$  tür. Mn sembolüyle gösterilip, atom numarası 25'dir. Atom ağırlığı  $54,94 \text{ g/mol}$ , yükseltgenme basamağı 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+, 7+'dir. Grimsi metal renklidir.

## **DEMİR**

Demir periyodik cetvelin VIIIB gurubu elementidir. Atom ağırlığı  $55,85 \text{ mol/g}$ , yükseltgenme basamağı: 2+, 3+, 6+'dir. Demir, yerkabuğunda en çok bulunan metaldir.

## **KOBALT**

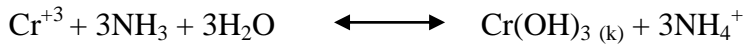
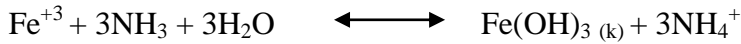
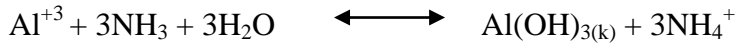
Kobalt periyodik cetvelin VIIIB grubu elementidir. Atom numarası 27, atom ağırlığı ise  $58,9332 \text{ g/mol}$ 'dür.



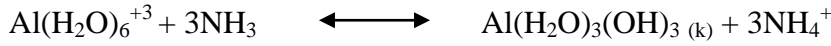
## DENEYİN YAPILISI

### III. Grup Katyonlarının Çöktürülmesi

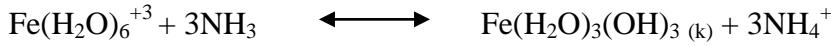
1. Analizi yapılacak örneğin (grupların analizi sürüyorsa 2. grup katyonlarının nitel analizinde 1. işlemde ayrılan Çözelti 1) 1 mL'si bir deney tüpüne alınır ve üzerine 4 damla doymuş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi ve çözelti iyice bazik oluncaya kadar damla damla derişik  $\text{NH}_3$  çözeltisi eklenir (**Not 1**).



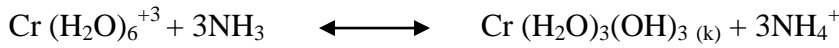
Bu iyonların sulu (hidrat) şekilleri kullanıldığında tepkimeler aşağıda verildiği gibi değişmektedir.



*renksiz-jelatinimsi*



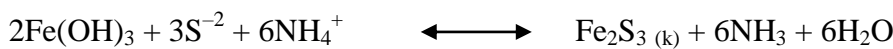
*kahverengi-jelatinimsi*



*grimsi-yeşil-jelatinimsi*



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 çözelti ayrılır (**Not 2**).

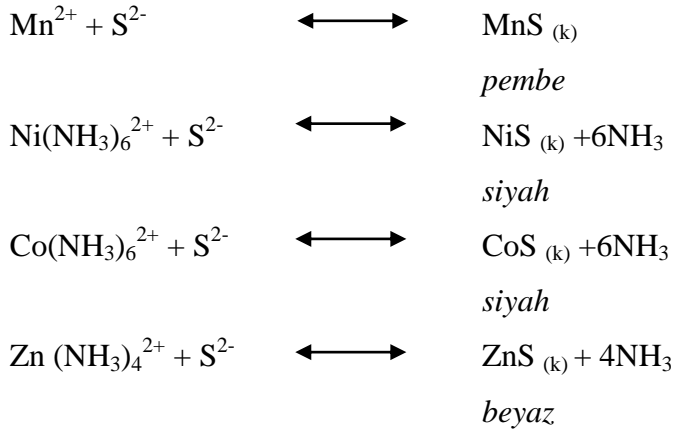


*siyah*

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





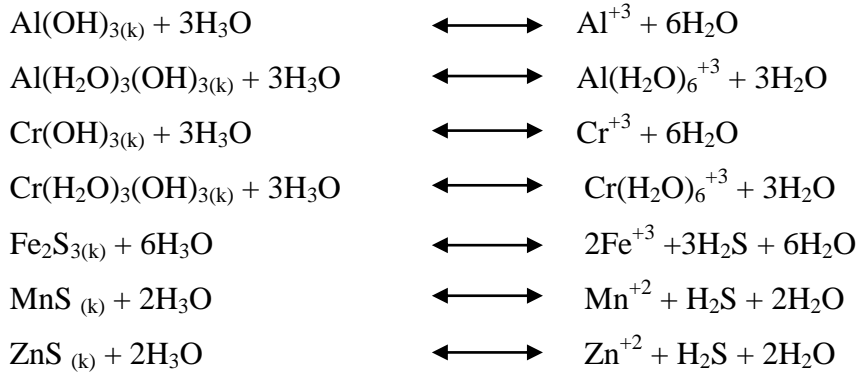


**Çökelek 1:** Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MnS, NiS, CoS ve ZnS içerebilir. 3A ve 3B gruplarının ayrılmasında kullanılacaktır.

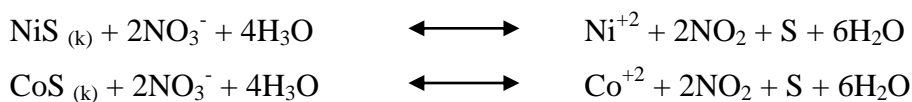
**Çözelti 1:** 4–5.grup katyonlarını içerebilir. Çözelti 3 M HCl çözeltisi ile asitlendirildikten sonra hacmi yarıya inene kadar su banyosunda ısıtılır. Çökelek oluşursa çözelti santrifüjlenir ve çökelek uzaklaştırılır. Duru ve renksiz çözelti 4.grup katyonların analizi için saklanır (**Not 3**).

### 3A ve 3B gruplarının ayrılması

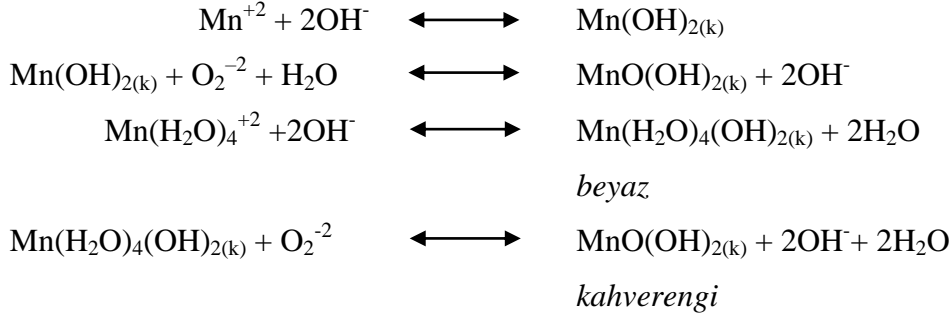
3. Çökelek 1 üzerine 5 damla derişik HCl çözeltisi eklenir ve karıştırılır (**Not 4**).



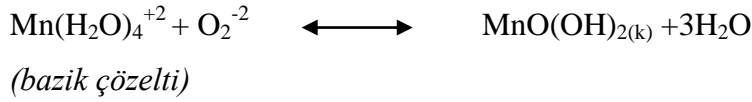
4. HCl eklenmiş çözelti üzerine 3 damla derişik HNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenir ve su banyosunda tam çözelti oluşuncaya kadar ısıtılır.



5. Çözelti 3 M KOH çözeltisi ile bazikleştirildikten sonra yaklaşık 0,2 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 (**Not 5**). Çökeleği oluşturan tepkimeler aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.

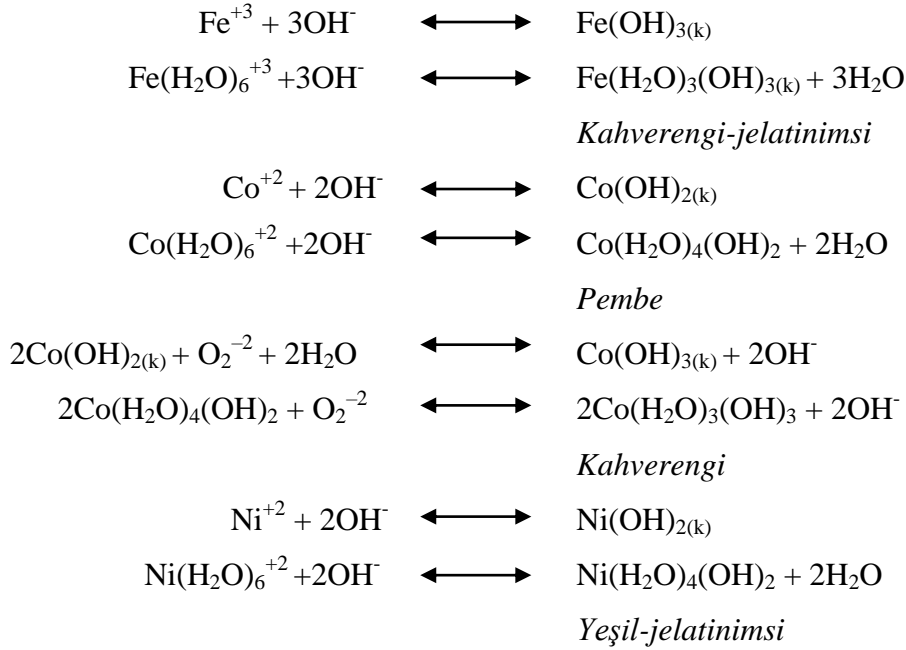


- Son iki tepkimenin toplanması ile elde edilen tepkime;

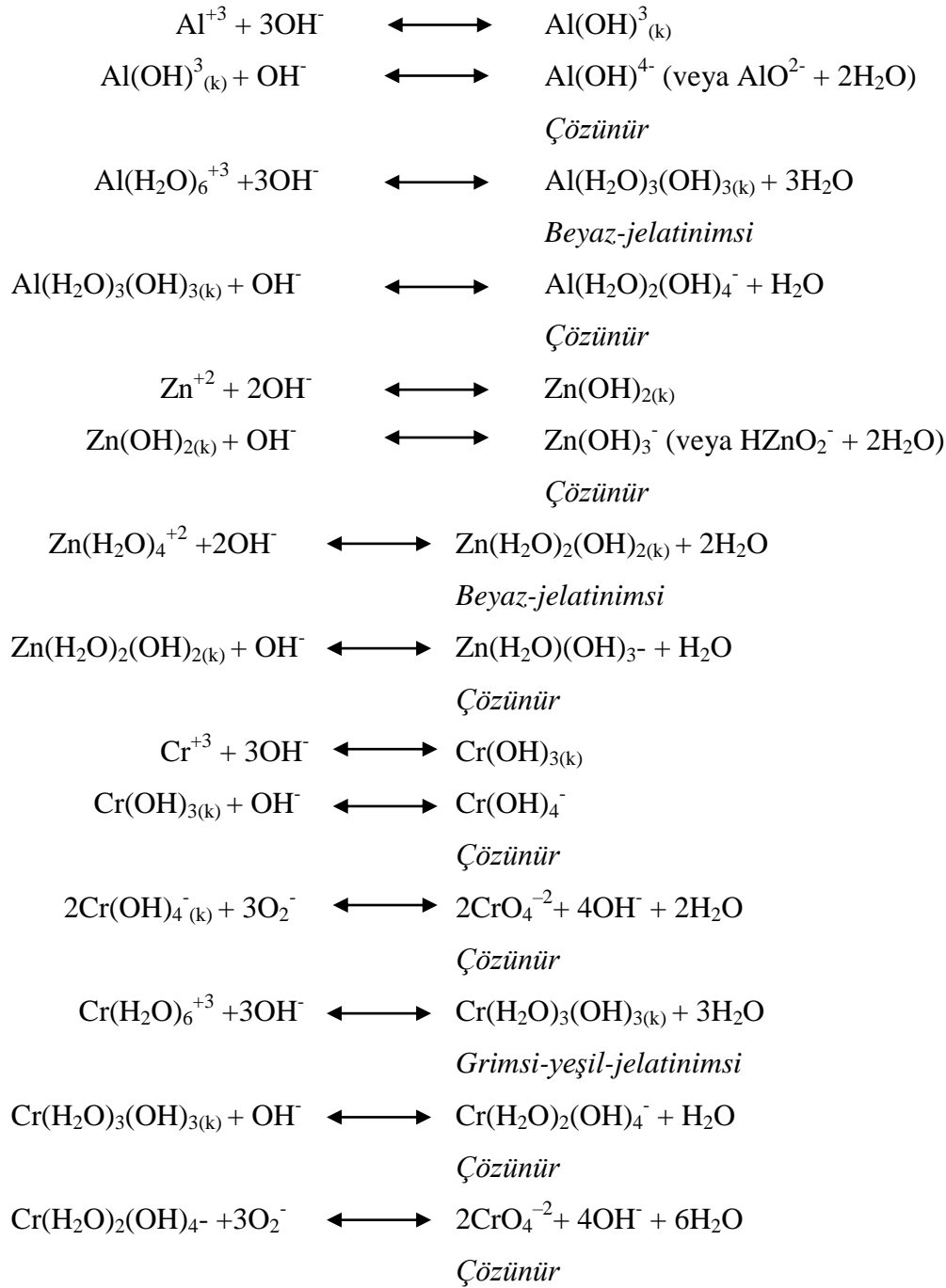


şeklinde gerçekleşir.

Demirin en kararlı hali Fe<sup>+3</sup> olması nedeniyle tüm 3. grup analizi süresinde demir yüksek olasılıkla Fe<sup>+3</sup> olarak bulunur.



- Çözeltiyi oluşturan tepkimeler aşağıdaki gibidir:



**Çökelek 2:**  $\text{MnO(OH)}_2$  (hidrat mangan (IV) dioksit  $\text{MnO}_2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Co(OH)}_3$  ve  $\text{Ni(OH)}_2$  içerebilir ve 5. işlemde 3B grubu katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

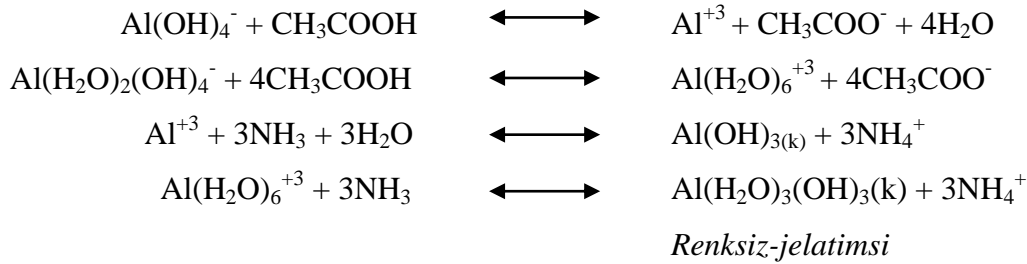
**Çözelti 2:** Alüminat ( $\text{AlO}_2^-$ ), kromat ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ) ve çinkat ( $\text{HZnO}_2^-$ ) iyonlarını içerebilir ve 3. işlemde 3A grubu katyonlarının ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.



### 3A grubu katyonlarından $Al^{+3}$ katyonunun ayrılması ve tanınması

6. Çözelti 2 üzerine 10 damla doymuş  $NH_4CH_3COO$  ve çözelti tam asidik olana kadar 3 M  $CH_3COOH$  çözeltisi eklenir. Ardından çözelti hafifçe bazik olana kadar 3 M  $NH_3$  çözeltisinden damla damla eklenir ve santrifüjlenir.

7. Santrifüj işleminin ardından çökelek ve çözelti ayrılır (**Not 6**).



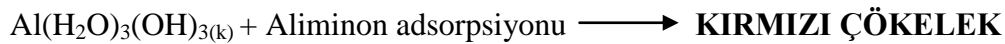
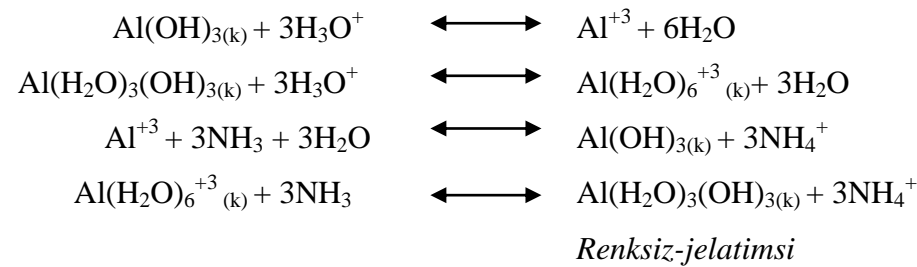
**Çökelek 3:**  $Al(OH)_3$  olabilir.  $Al^{+3}$  katyonunun tanınması için kullanılacaktır.

**Çözelti 3:**  $CrO_4^{2-}$  ve  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  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  $NH_4CH_3COO$  çözeltisi ile 3 damla alimünon eklenir.

9. Ardından çözelti 3 M  $NH_3$  çözeltisi ile hafif bazik duruma getirilir ve 2 dakika bekletilip ve santrifüjlenir. Oluşan **KIRMIZI ÇÖKELEK**  $Al^{+3}$  katyonunun varlığını gösterir.



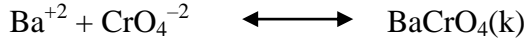
### Krom ve çinko iyonlarının ayrılması ve tanınması

10. Çözelti 3 üzerine çökme tamamlanıncaya kadar 2M  $Ba(CH_3COO)_2$  çözeltisi eklenir ve çözelti santrifüjlenir.



11. Santrifüj işleminin ardından çökelek ile çözeltiyi ayırılır.

**Çökelek 4:** BaCrO<sub>4</sub> veya BaSO<sub>4</sub> olabilir. Kromun tanınmasında kullanılacaktır (Çözeltideki S<sup>-2</sup> iyonları Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisiyle SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarına yükseltgenir ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları Ba<sup>2+</sup> iyonları ile BaSO<sub>4</sub> olarak çöker).



*Sarı*



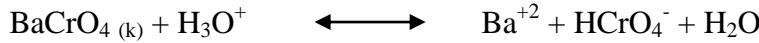
*Beyaz*

**Çözelti 4:** Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+2</sup> iyonlarını içerebilir. Çinko katyonunun kullanılmasında kullanılacaktır.

**Kromun CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonu olarak tanınması**

12. Çökelek 4, **SARI RENKLİ** ise CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarının varlığını gösterir. Çökelek üzerine 10 damla 3 M HCl çözeltisi eklenir ve su banyosunda 1 dakika ısıtıldıktan sonra oluşan beyaz çökelek alınır (BaCrO<sub>4</sub> HCl de çözünecek, BaSO<sub>4</sub> ise çözünmeyecektir).

13. Bir parça süzgeç kâğıdı üzerine çözeltiden 2 damla damlatıp üzerine 2 damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi damlatılır. Hızla kaybolan **MAVİ RENK** krom varlığının bir kanıtıdır (**Not 7**).

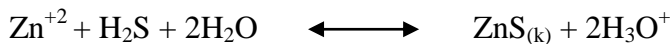
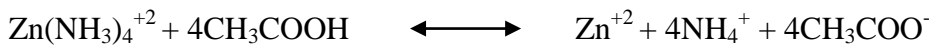


*Mavi*



**Zn<sup>+2</sup> katyonunun tanınması**

14. Çözelti 4, 3M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi ile hafifçe asitleştirildikten sonra 5 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir ve kaynayan su banyosunda 5 dakika bekletilir. Oluşan **BEYAZ ÇÖKELEK** Zn<sup>+2</sup> katyonu varlığını gösterir (**Not 8**).

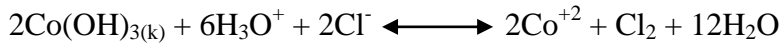
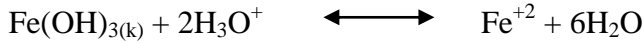
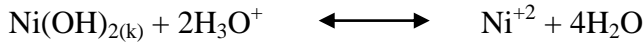


*Beyaz*



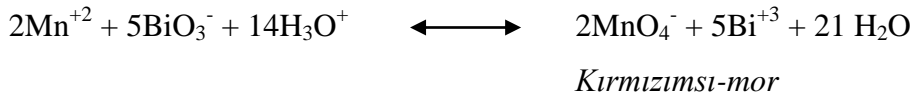
### 3B grubu katyonlarının ayrılması ve tanınması

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



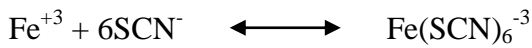
### Manganın $\text{MnO}_4^-$ iyonu olarak tanınması

16. Çözeltinin birinci kısmına yaklaşık 0,2 gram katı sodyum bizmutat ( $\text{NaBiO}_3$ ) eklenip iyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlenir. **KIRMIZIMSİ-MOR** bir çözelti rengi permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ) iyonunun varlığını gösterir (Not 9).



### $\text{Fe}^{+3}$ katyonunun tanınması

17. Çözeltinin ikinci kısmına 2 damla 3M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  çözeltisi eklenir. **KOYU KIRMIZI** bir çözelti rengi  $\text{Fe}^{3+}$  katyonunun varlığını gösterir (Not 10).



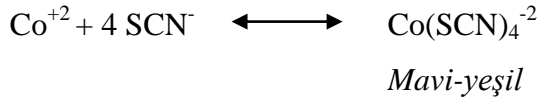
*Koyu kırmızımsı-kahverengi*

### $\text{Co}^{+2}$ iyonunun tanınması

18. Çözeltinin üçüncü kısmına çözünmeyen katı kalana kadar parça parça katı NaF eklenir (Not 11).

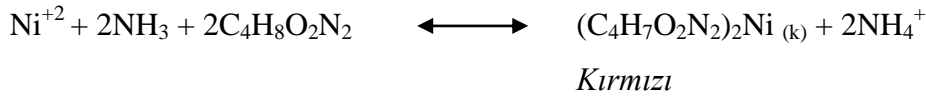
19. Çözeltiye, bir spatül ucu  $\text{NH}_4\text{SCN}$  eklendikten sonra, 10 damla alkollü  $\text{NH}_4\text{SCN}$  çözeltisi, tüpü hafifçe eğerek kenarından ve içindeki sıvıya karıştırmadan yavaşça eklenir. İki sıvının yüzeyinde oluşan **MAVİ-YEŞİL** renk  $\text{Co}^{+2}$  katyonunun varlığını gösterir.





### Ni<sup>+2</sup> katyonunun tanınması

**20.** Çözeltinin dördüncü kısmına çözünmeyen katı kalana kadar parça parça katı NaF eklenir. 3M NH<sub>3</sub> çözeltisi ile çözelti bazikleştirilip üzerine 4 damla dimetilglioksim eklenir. Oluşan **KIRMIZI ÇÖKELEK** Ni<sup>+2</sup> katyonunun varlığını gösterir (**Not 12**).



### Notlar:

- 1) Eğer çözelti; 2. gruptan kalan ve H<sub>2</sub>S'i uçurulduktan sonra saklanan çözelti ise NH<sub>3</sub> eklendiğinde oluşan ve aşırı NH<sub>3</sub>'de çözünmeyen kırmızı kahverengi çökelek Fe<sup>3+</sup> iyonunun, renksiz jelatinimsi çökelek ise Al<sup>3+</sup> iyonunun varlığını gösterir.
- 2) Beyaz bir çökelek oluşumu çözeltide çinko iyonlarının bulunduğunu, demir, kobalt ve nikel iyonlarının ise bulunmadığını gösterir.
- 3) S<sup>2-</sup> iyonları asitlendirme ve kaynatma ile ortamdan uzaklaştırılmazsa, atmosferdeki oksijenin etkisiyle SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarına yükseltgenerek 4. grup katyonlarından bazılarının sülfatları olarak çökmelerine ve ortamdan ayrılmalarına neden olurlar.
- 4) Çökeleğin tümüyle çözünmesi Ni<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup> iyonlarının bulunmadığını gösterir. Bu katyonlar HCl'de oldukça yavaş çözünürler. Bundan dolayı bu aşamada elde edilen ve yalnızca karışıma HNO<sub>3</sub> eklendiğinde çözünen siyah çökelek, Ni<sup>+2</sup> ya da Co<sup>+2</sup> ya da her ikisinin birlikte bulunduğunu gösterir.
- 5) Fazla miktarda Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi sakıncalıdır. Fazla miktarda eklenen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nedeniyle demir, kobalt ve nikel hidroksitleri kuvvetli bazik bir çözeltide dağılabilir ve alüminyum ve çinko iyonlarının bulunması güçleştirirler. Bu nedenle Çözeltiden 1 dakika süreyle hava kabarcıkları çıkacak kadar Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi yeterli olacaktır. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesinin nedeni Cr<sup>3+</sup> iyonunu CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonuna, Fe(OH)<sub>2</sub> ve Co(OH)<sub>2</sub>'yi Fe(OH)<sub>3</sub> ve Co(OH)<sub>3</sub>'e, ayrıca Mn(OH)<sub>2</sub>'yi MnO(OH)<sub>2</sub>'ye yükseltmektir.



- 6)  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  ile tamponlanmış bir çözeltide  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tümüyle çöktürülebilir. Bu çözeltide çinko, hidroksiti olarak çökmeyip  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  kompleksi olarak çözeltide kalır.
- 7)  $\text{CrO}_4^{2-}$  içeren asidik bir çözeltiye  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisi,  $\text{CrO}_5$  (perkromat) oluşumu nedeniyle mavi renk oluşturur. Bu bileşik kararsız olup oksijen gazı çıkartarak hemen bozunur ve bu nedenle renk kaybolur.
- 8) Süt görünümündeki beyaz çökelek  $\text{Zn}^{+2}$  varlığını gösterir. Az miktarda  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  iyonlarının ya da 2. grupta kalabilen  $\text{Pb}^{+2}$  iyonlarının  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  ve  $\text{PbS}$  olarak çökmeleri çökeleği siyahlaştırabilir. Böyle bir çökeleğe 3M HCl çözeltisi eklendiğinde  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}$  ve  $\text{PbS}$  çözünür.  $\text{CoS}$  ise çözünmeden kalır. Santrifüjlenerek alınan duru çözeltiye 0,05 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve 20 damla 3M KOH çözeltisi eklenip 1 dakika kaynatıldıktan sonra çökelek oluşumu varsa santrifüjlenerek çökelek atılır. Çözelti 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile asitlendirilir. Tekrar çökelek oluşumu varsa santrifüjlenerek çökelek atılır. Çözelti 3M  $\text{NH}_3$  çözeltisi ile hafifçe bazikleştirilip ardından 3 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  çözeltisi ile asitlendirilir ve üzerine 2–3 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Oluşan beyaz çökelek  $\text{ZnS}$  olup  $\text{Zn}^{+2}$  kayonu varlığını gösterir.
- 9) Asidik çözeltiye  $\text{NaBiO}_3$  yerine  $\text{PbO}_2$  eklendiğinde  $\text{Mn}^{+2}$  iyonu mor renkli permanganat iyonuna yükseltgenir.
- 10) Çözeltinin rengi koyu kırmızımsı kahverengi olmalıdır. Kullanılan malzeme ve maddelerden gelebilecek eser miktardaki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu açık kırmızı renk verir.
- 11)  $\text{Fe}^{+3}$  iyonunun varlığı  $\text{Co}^{+3}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarını kapatır.  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarını içeren bir çözeltiye eklenen  $\text{F}^-$  iyonu,  $\text{Fe}^{+3}$  iyonunu renksiz ve kararlı ferriflorür kompleks iyonu oluşturarak tutar.
- $$\text{Fe}^{+3} + 6\text{F}^- \longleftrightarrow \text{FeF}_6^{-3}$$
- $\text{FeF}_6^{-3}$  iyonu  $\text{Co}^{+3}$  ve  $\text{Ni}^{+3}$  kationlarının tanınmasında kullanılan tepkenlerin hiçbiri ile tepkime vermez.
- 12) Çözeltide  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun varlığı, dimetilglioksim ile koyu renkli bir kompleks oluşturarak  $\text{Ni}^{+2}$  iyonunu kapatabilir. Bunu önlemek için 1–2 damla fazla dimetilglioksim eklenerek kırmızı renkli nikel dimetilglioksimin çökmesi sağlanması gerekmektedir.

### **Sorular**

#### **1. Üçüncü grup kationları 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.  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tampon çözeltilerinin kullanılmasının nedenini açıklayınız.
5. Üçüncü grup katyonların oluşturdukları çökeleklerin yapısı ve rengi nasıldır?



**Deney No: 4****IV. ve V. GRUP KATYONLARIN NİTEL ANALİZİ****A) IV. GRUP KATYONLARININ ANALİZİ**

**Deneyin Amacı:** IV. grupta yer alan katyonların nitel analiz yöntemleriyle gözlemlenmesi ve tanımlanması.

**Deneyin Kuramı**

Bu grubun katyonları baryum ( $Ba^{2+}$ ), kalsiyum ( $Ca^{2+}$ ), magnezyum ( $Mg^{2+}$ ) ve stronsiyum ( $Sr^{2+}$ ) dur. IV. grup katyonları olarak çöken dört element, periyodik cetvelin II A grubu elementleridir. Kimyasal özellikleri oldukça birbirine benzeyen bu katyonlar sadece 2+ yükseltgenme basamağına sahiptirler ve kompleks iyon oluşturma eğilimleri çok zayıftır. Ayrıca  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Sr^{2+}$  katyonları karakteristik alev renkleri verirler.

**IV. GRUP KATYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ**

IV. grup katyonlarının hepsinin suda az çözünür tuzları karbonat ve fosfatlardır. Bu tuzların çözünürlükleri ve çözünürlük çarpımları Çizelge 1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi çözünürlükleri küçük olup, magnezyum tuzları dışındakiler için  $10^{-3}$  g/100 mL değerindedir.

Çizelge 1. IV. grup katyonları tuzlarının çözünürlükleri ve çözünürlük çarpımları

Bileşik	g/100 mL	$K_{çç}$
$BaCO_3$	$10^{-3}$	$10^{-9}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$10^{-3}$	$10^{-39}$
$CaCO_3$	$10^{-3}$	$5.10^{-9}$
$Ca_3(PO)_2$	$10^{-3}$	$10^{-29}$
$MgCO_3$	$10^{-2}$	$10^{-5}$
$MgNH_4PO_4.6H_2O$	$10^{-2}$	$10^{-13}$
$SrCO_3$	$10^{-3}$	$10^{-9}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$10^{-3}$	$10^{-31}$

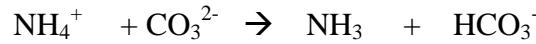


IV. grup çöktürücü reaktifi olan amonyum karbonat ve amonyum hidrojen fosfat,  $\text{NH}_4^+$  iyonu ve  $\text{NH}_3$  ortamında aynı etkinlikte değildir. Her iki anyonda grubun tamamen ayrılmasını sağlayamaz.

#### • IV. GRUP ÇÖKTÜRÜCÜSÜ OLARAK KARBONAT İYONU

**Avantajı:**  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  ve  $\text{CaCO}_3$  içeren IV. grup çökeleği asitte kolay çözünür ve çözme işlemi sırasında  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonu karbon dioksit halinde ortamdan uzaklaşır. Dolayısıyla alev testi bu iyonlara kolaylıkla uygulanır.

**Dezavantajı:**  $\text{NH}_4^+$  iyonu içeren amonyaklı bir çözeltide IV. grup iyonları tam olarak  $\text{CO}_3^{2-}$  anyonu ile çöktürülemez. Örnek çözeltisinden I., II. ve III. grup katyonlarının ayrılması işlemi sırasında ortama  $\text{NH}_4^+$  tuzlan eklenmektedir.  $\text{NH}_4^+$  iyonu aşağıdaki tepkime gereğince karbonat iyonuna proton vererek karbonat iyonunun etkinliğini azaltmaktadır.



#### • IV. GRUP ÇÖKTÜRÜCÜSÜ OLARAK FOSFAT İYONU

**Avantajı:** Fosfat anyonu,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Sr}^{2+}$  katyonlarını  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{NH}_3$  ortamında tersiyer fosfat tuzlan halinde tam olarak çöktürür.  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu ise  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  şeklinde tam olarak çöker.

**Dezavantajı:** Fosfat tuzlan, asidik ortamda karbonat tuzları gibi kolay çözünmediği için derişik asidin aşırısının kullanılması ve tam bir çözünme sağlamak için örnek çözeltisinin seyreltilmesi gerekir. Ayrıca ayırma için fosfat anyonu kullanılması alev testini güçleştirir.

#### • IV. GRUP ÇÖKTÜRÜCÜSÜ OLARAK FOSFAT - KARBONAT KARIŞIMI

Fosfat veya karbonat iyonlarının grup reaktifi olarak tek başlarına kullanılması yukarıda açıklandığı gibi bazı sakıncaların ortaya çıkarır. Diğer yandan fosfat-karbonat karışımının kullanılması avantajlardan bazılarını korurken, dezavantajlarının hepsini de



taşımaz. Bu nedenle IV. grup çöktürücüsü olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  karışımı kullanılır.

## **BARYUM**

Baryum element halinde beyaz-gri metalik rengindedir fakat yüksek reaktivitelikten dolayı element halinde bulunmaz. Baryum'un hemen hemen bütün bileşikleri ise zehirlidir. Metalik Ba yakıldığında elma yeşili bir renk verir. Metalik halde saklanması çok zordur. Aktif bir element olduğu için su, hava ve asitlerle kolayca reaksiyon verir. Baryum periyodik cetvelin II A gurubu elementidir. Atom ağırlığı 137,34 g/mol ve yükseltgenme basamağı 2+ dir.

## **STRONSIYUM**

Gümüşümsü beyaz metalik katı bir elementtir. Sembölü Sr'dir. Toprak alkali metaldir. Stronsiyum periyodik cetvelin IIA gurubu elementidir. Atom ağırlığı 87,62 g/mol ve yükseltgenme basamağı 2+ dir.

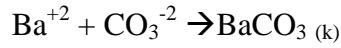
## **MAGNEZYUM**

Magnezyum (Mg), gümüş beyazlığında bir metaldir ve genellikle alaşım maddesi olarak, yani başka metallerle karıştırılarak kullanılır. Kimyasal simgesi Mg, atom numarası 12; atom ağırlığı 24,312 olan bu element en hafif metallerden biridir. Magnezyum periyodik cetvelin IIA gurubu elementidir. Yükseltgenme basamağı 2+ dir.

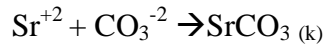
### **DENEYİN YAPILIŞI**

1. Analizi yapılacak çözeltilerden 1 mL alınıp üzerine hafif bazik olana dek damla damla derişik  $\text{NH}_3$  çözeltisi eklenir.
2. Çözelti üzerine 10–12 damla 2M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile tüpteki çözelti hacmi kadar etil alkol eklenir daha sonra bir cam çubukla iyice karıştırılarak soğuk suda 10–12 dakika bekletilir ve santrifüjleyerek, çökelek ile çözelti ayrılır.

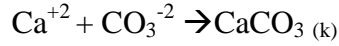




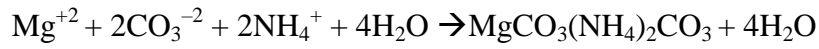
beyaz



beyaz



beyaz



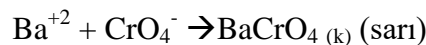
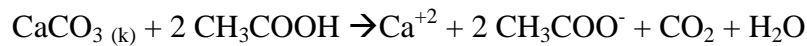
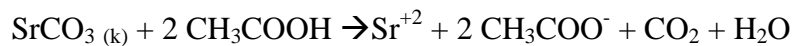
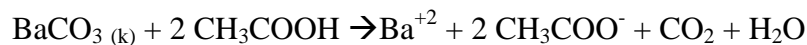
beyaz

**Çökelek 1:** BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> ve MgCO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 4H<sub>2</sub>O içerebilir ve 2. işlemde Baryum katyonunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

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

### Ba<sup>+2</sup> katyonunun ayrılması ve tanınması

3. Çökelek 1 üzerine 5–6 damla 6 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi eklenir ve su banyosunda 2 dakika karıştırarak ısıtılır. Çökelek çözünmezse 2 damla daha 6 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi eklenir. 2 dakika daha ısıtılır. (**Not 1**)
4. Duru çözeltiliye 10–12 damla 2 M NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO ve 2 damla 0,5 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltilerinden eklenir. Su banyosunda 2 dakika karıştırarak ısıtıldıktan sonra çözeltili santrifujlenir. Çökelek ile çözeltiliyi ayırılır. Çözelti üzerine 1 damla daha 0,5 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisi eklenir ve çökmenin tam olup olmadığını denetlenir.



**Çökelek 2:** BaCrO<sub>4</sub> olabilir ve Ba<sup>+2</sup> kationunun tanınmasında kullanılacaktır.

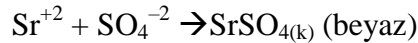
**Çözelti 2:** Sr<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarını içerebilir ve 3. işlemde Sr<sup>+2</sup> kationunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

### Ba<sup>+2</sup> kationunun 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 kationunun varlığını gösterir. (**Not 2**)
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<sup>+2</sup> kationunun ayrılması ve tanınması

8. Çözelti 2, su banyosunda 3 dakika ısıtılır ve sıcak iken üzerine 12 damla 1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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:** SrSO<sub>4</sub> olabilir ve Sr<sup>+2</sup> kationunun tanınmasında kullanılacaktır. (**Not 3**)

**Çözelti 3:** Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarını içerebilir ve 4. işlemde Ca<sup>+2</sup> kationunun ayrılması ve tanınmasında kullanılacaktır.

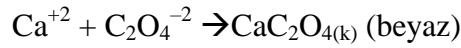


### Sr<sup>+2</sup> katyonunun tanınması

9. Beyaz renkli Çökelek 3 üzerine 10 damla 1,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenir ve su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Oluşan SrCO<sub>4</sub> 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<sup>+2</sup> katyonunun ayrılması ve tanınması

10. Çözelti 3'e; 7 damla 0,25 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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. (**Not 4**)



**Çökelek 4:** CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> olabilir ve Ca katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

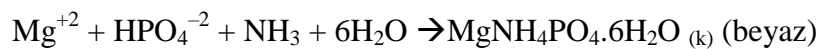
**Çözelti 4:** Mg<sup>+2</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> i içerebilir ve Mg<sup>+2</sup> katyonunun tanınmasında kullanılacaktır.

### Ca<sup>+2</sup> katyonunun tanınması

11. Çökelek 4 üzerine, 10–15 damla 1,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenir ve su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır. Oluşan CaCO<sub>3</sub> çökeleğini C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonundan kurtarmak için çökelek yeniden 10 damla 1,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sup>+2</sup> katyonunun varlığını gösterir.

### Mg<sup>+2</sup> katyonunun tanınması

12. Çözelti 4, içindeki NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonunu uzaklaştırmak için ısıtılır ve damıtık su ile yarı yarıya seyreltilir. Çözeltiye bazik oluncaya dek derişik NH<sub>3</sub> ve 6 damla da 0,5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çözeltisi eklenir. Çözelti sürekli karıştırılarak 10 dakika bekletilir. Oluşan kristal yapıdaki ufak taneli **BEYAZ ÇÖKELEK** Mg<sup>+2</sup> katyonunun varlığını gösterir.



### **Sorular**

1. Çözünürlük ve çözünlük 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.  $\text{Sr}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  içeren bir çözeltiyeye damla damla  $\text{CO}_3^{-2}$  ilavesiyle önce hangi çökelek oluşur? Neden?

### **B) V. GRUP KATYONLARININ ANALİZİ**

**Deneyin Amacı:** IV. grupta yer alan katyonların nitel analiz yöntemleriyle gözlemlenmesi ve tanımlanması.

#### **Deneyin Kuramı**

Bu grubun katyonları amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ), sodyum ( $\text{Na}^+$ ) ve potasyumdur ( $\text{K}^+$ ). Bu iyonların birkaç istisna dışında bütün tuzları suda çözünür. Bu nedenle bu grup için herhangi bir çöktürücü reaktif yoktur.

#### **SODYUM**

Sodyum periyodik cetvelin I A grubu elementidir. Atom ağırlığı  $\text{Na} = 22,99$  olan kimyasal elementtir. Alkali madenler grubunda, lityum ile potasyum arasında yer alır. Dövülgen ve yumuşak bir madendir; kırık yüzeyleri yeni olduğu zaman parlak beyaz renktedir, fakat havada hızla oksitlenerek donuklaşır.  $0,97 \text{ g/mL}$ , yoğunluğundadır,  $98 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir. Yükseltgenme basamağı  $1^+$ 'dir.

#### **POTASYUM**

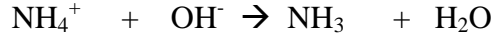
Potasyum periyodik cetvelin IA grubu elementidir. Potasyum yumuşak, gümüş-beyaz renkli alkali bir metaldir. Doğada deniz suyunda ve pek çok mineralde diğer elementlere bağlı olarak bulunur. Havada hızla oksitlenir ve suya karşı da çok aktiftir. Atom ağırlığı  $39,10 \text{ gr/mol}$  ve yükseltgenme basamağı  $1^+$ 'dir.





## AMONYUM İYONU (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

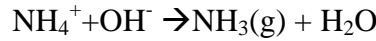
Amonyum iyonu ancak asidik ortamda mevcut olabilir. Bazik ortamda aşağıdaki tepkimeye göre ayrışır. NH<sub>4</sub>CaPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>CoPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O gibi birkaç istisna dışında tüm, amonyum tuzları suda çözünürler.



### DENEYİN YAPILIŞI

#### NH<sub>4</sub><sup>+</sup> katyonunun tanınması

1. Bir deney tüpüne 4. grup katyon analizinden alınan çözeltilerden (çözelti 1) 5 damla damlatılıp üzerine 5 damla 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 **MAVİYE** dönmesi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> katyonunun varlığını gösterir. Ayrıca NH<sub>3</sub> kokusu da hissedilebilir.



#### NH<sub>4</sub><sup>+</sup> katyonunun varlığını destekleyici deneme

3. Bir deney tüpüne örnekten (çözelti 1) 1–2 damla damlatılır üzerine 2–3 mL damıtık su ve 2–3 damla derişik NaOH çözeltisi eklenir. Bu çözeltilerden süzgeç kâğıdına 1 damla damlatılır ve üzerine 1 damla da Nessler çözeltisi damlatılır. Oluşan **KAHVERENGI ÇÖKELEK** NH<sub>4</sub><sup>+</sup> katyonunun varlığını destekler. (**Not 5**)

#### Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> katyonlarının NH<sub>4</sub><sup>+</sup> katyonundan ayrılması ve tanınması

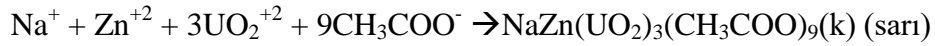
4. Analizi yapılacak çözelti (çözelti 1) bir kapsüle alınır ve iyice kuruyuncaya dek ısıtılır. Kapsül soğutulduktan sonra üzerine yeni hazırlanmış kral suyundan 15 damla eklenir (**Not 6**). Kapsül yeniden kıvılcık renk olana dek ısıtılır. Isıtma işlemi kapsülden beyaz duman çıkışı bitene dek sürdürülür. Kapsül iyice soğuduktan



sonra 5–6 damla damıtık su eklenir ve geride kalan katı kısım çözündürülür. Oluşan çözeltiyi  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  katyonlarını tanıma deneyleri için saklanacaktır.

### $\text{Na}^+$ katyonunun tanınması

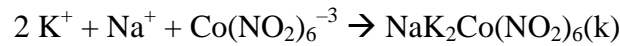
5. Hazırlanan çözeltiden bir saat camına 1 damla konur ve üzerine 7–8 damla doymuş çinko uranil asetat çözeltisi eklenir, çözelti karıştırılır ve 5 dakika beklenir. Oluşan **SARI ÇÖKELEK**  $\text{Na}^+$  katyonunun varlığını gösterir. (**Not 7**)



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

### $\text{K}^+$ katyonunun tanınması

7a. Hazırlanan çözeltiden bir saat camına 1 damla konur ve üzerine 1 damla yeni hazırlanmış sodyum kobalt (III) hekza nitrit çözeltisi eklenir. Biraz beklendikten sonra oluşan **AÇIK SARI ÇÖKELEK**  $\text{K}^+$  katyonunun varlığını gösterir. Çökelek su banyosunda ısıtarak çözüldükten sonra soğutulur ve yeniden sodyum kobalt (III) hekza nitrit çözeltisi eklenir. Oluşan **AÇIK SARI ÇÖKELEK**  $\text{K}^+$  katyonunun varlığını destekler.



Açık sarı

7b. Hazırlanan çözeltiden 1–2 damla alınır 1–2 damla damıtık su ile seyreltilir ve üzerine 1–2 damla derişik HCl çözeltisi eklenir. Daha sonra alev deneyi uygulanır. Alevde 2 saniye kalan **AÇIK EFLATUN** renk  $\text{K}^+$  katyonunun varlığını gösterir.

### *Sorular*

5. grup katyonların ortak çöktürücülerinin olmamasının nedeni nedir?
- $\text{NH}_4^+$  katyonunun analizinin özgün örnekten yapılmasının sebebi nedir?
- Amonyum bir iyon olduğu halde buharı nasıl turnusol kağıdını maviye çevirir?

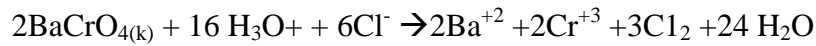


4. Kral suyu hazırlanışını anlatınız.

5. Sodyum katyonunun tanınmasında alev deneyi neden uygulanmak zorundadır?

**Notlar:**

1. Kuvvetli asidik ortamda  $\text{BaCrO}_4$  çökemeyeceğinden zayıf bir asit olan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kullanılır.
2.  $\text{BaCrO}_4$  alev deneyinde kullanılacak kadar uçucu bir madde olmadığından, UÇUCU bir şekilde dönüştürülmelidir. HCl ile ısıtıldığında kromat iyonu,  $\text{Cr}^{+3}$  iyonuna indirgenir ve Cl iyonu  $\text{Cl}_2$  gazına yükseltgenir.



$\text{Ba}^{+2}$  iyonunun alev deneyi fazla miktarda HCl'li ortamda daha iyi bir sonuç verir.

3.  $\text{Sr}^{+2}$  iyonu  $\text{SrSO}_4$  halinde çöktürülerek  $\text{Ca}^{+2}$  iyonundan tümüyle ayrılamaz. Derişik çözeltilerinde  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  ile birlikte çökebildiği gibi,  $\text{SrSO}_4$ 'ün çözünürlük çarpımının büyük olması nedeniyle tüm  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{SrSO}_4$  olarak çökmeyip bir sonraki deneyde  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  olarak  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ile birlikte de çökebilir.
4.  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ '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  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  olabilir.
5. Nessler tepkeni ile ağır metal iyonları da çöktüğünden yalnızca yardımcı bir denemedir.
6. Kral suyu hazırlanırken 1 hacim derişik  $\text{HNO}_3$  ve 3 hacim derişik HCl karıştırılır.
7. Doymuş çinko uranil asetat çözeltisi sodyum aranırken fazla bekletildiğinde saat camının kenarında iğne sekinde 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.



**Deney No:5****GRAVİMETRİK YÖNTEMLE DEMİR TAYİNİ**

**Deneyin Amacı:** Demir iyonu miktarının gravimetrik yöntem yardımıyla belirlenmesi.

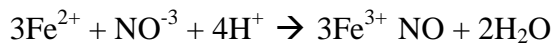
**Deneyin Kuramı**

**Gravimetrik yöntem:** Analit miktarının kütle ölçümüne dayanılarak tayin edildiği metotların ortak adıdır. Bunun yanında ısıtma ile ortamdan uzaklaşan su ve karbondioksit gibi maddeler ağırlık azalması gösterdikleri için gravimetri yöntemiyle tayin edilebilir. Gravimetrik analiz nisbeten az alet istemesi ve öğrenilmesi kolay olması nedeni ile hem kimya eğitimi uygulamalarında hem de pratik uygulamada çok yararlıdır.

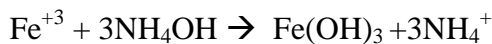
Gravimetrik yöntemle demir tayini; çözeltideki bütün demir iyonlarının demir (III)'e yükseltgenmesinden sonra amonyak çözeltisi ile demir (III) hidroksit halinde çöktürülüp Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halinde tartılması temeline dayanır.

**DENEYİN YAPILIŞI**

1. Çözünür demir tuzundan 0,5-1,0 g dolayında duyarlı olarak ayrı ayrı üç tartım alınır ve 400 ml'lik beherlere konur, daha sonra 100 ml saf suda çözülür.
2. Örneklerden biri alınır ve içine 1 ml derişik HNO<sub>3</sub> eklenip ısıtılır. Böylece demir (II)'nin, demir (III)'e yükseltgenmesi sağlanır.



3. Çözelti kaynama noktasına kadar su banyosunda ısıtılır. Daha sonra 6 N NH<sub>3</sub> çözeltisinden karıştırılarak damla damla eklenir. Kahverengi çökelek oluşmaya başladığında amonyak çözeltisi daha dikkatle eklenmeye başlanır. Amonyak eklenme işlemi 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 kağıdından süzülür. Bunun için önce, beherdeki çökelek üzerindeki berrak sıvı bir baget yardımıyla aktarılır. Daha sonra çökelek 25 ml % 1'lik  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  çözeltisi ile yıkanır. Bu işlem 3-4 kez tekrarlanır. Daha sonra çökelek süzgeç kağıdına 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  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kızdırılır. Böylece,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'e dönüşmesi sağlanır.
 
$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
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. Bütün işlemler diğer iki örnek için de tekrarlanır. Her üç analizin ortalaması alınarak örnekteki demir miktarı bulunur.

### **Deney Verileri:**

Örnek No	Örnek Tartım(g)	Kroze Boş Tartım(g)	Kroze Dolu Tartım(g)	Çökelek Tartım(g)
1				
2				
3				

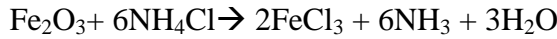
### **Deney Hesaplanması**

$$\% \text{Fe} = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

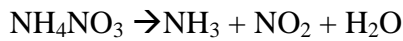


**Notlar:**

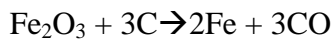
1. Demirin çöktürülmesi için başka bir baz kullanılabilse de, en uygunu amonyak çözeltisidir. Alkali bazlarda, katyonlar çökelek tarafından kuvvetle adsorplandığından birlikte çökerler. Bunlar yıkama veya kızdırma sırasında kolaylıkla uzaklaştırılamazlar. Amonyum tuzları ise kızdırma sırasında bozunduğundan kolaylıkla uzaklaştırılırlar.
2. Ortamdaki suyun çökelek ile birlikte sürüklenmiş olması nedeniyle çökelek, peltemsi görünümündedir. Bu nedenle çökeleği  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  şeklinde değil  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  şeklinde göstermek daha uygundur.
3. 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 tercih edilmez. Çünkü kızdırma sırasında  $\text{FeCl}_3$  oluşabilir ki, bu da uçucudur.



4. Amonyum nitrat yüksek sıcaklıkta aşağıdaki tepkime gereğince bozunup uzaklaşır.



5. Kızdırma sırasında süzgeç kağıdının karbonu, demiri indirgeyebilir.



bu indirgenme süzgeç kağıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla önlenabilir. Kızdırma çok yüksek sıcaklıkta (1200 °C dolayında) yapılırsa manyetik demir ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dönüşme olabilir. Kızdırmanın bek alevinde yapılması yeterlidir.

6. Silis,  $\text{SiO}_2$  ve Silikat  $\text{SiO}_3^{2-}$  iyonu Fe (III) hidroksit tarafından soğurulabilir veya tutulabilir. Bu nedenle çöktürme işleminden önce bunların uzaklaştırılması ve kullanılacak bazda çözünmüş olarak bulunmamaları gerekir.

7. Çöktürme ortamında  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , gibi üç değerlikli katyonların bulunmaması gerekir. Bunlar amonyak ile hidroksitleri halinde çökelek verir.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  gibi bazı



kasyonlar yalnız bulduklarında çökelek vermezken, demir ile birlikte çökerler. Dolayısıyla da ortamda bulunmaması gerekir.

8. Kasyonlar gibi, fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), vanadat ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) gibi anyonlar demir ile birlikte çöktüklerinden, tartarat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )<sup>2-</sup> ve Sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )<sup>-3</sup> gibi anyonlar ise demir ile sağlam kompleksler vererek amonyak ile demirin çökmesini önleyebileceklerinden ortamda bulunmamaları gerekir.
9. 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  şekline dönüştürülüp tartılırlar.

### *Sorular*

1. Gravimetrik yöntem nedir? Gravimetrik demir iyonu tayini hangi temele dayanır?
2. Demirin çöktürülmesi için kullanılan çözelti ve çözeltinin özelliği nedir?
3. Oluşan çökelek peltemsi görünümündedir. Neden?
4. Oluşan çökelek neden amonyum nitrat çözeltisi ile yıkanır?
5. Kroze sabit tartıma geldiğinde içinde 1 gram çökelek ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oluşması için % 75 demir içeren demir tuzu örneğinden kaç gram almak gerekir? (Fe= 56 g/mol, H= 1 g/mol, O:16 g/mol).

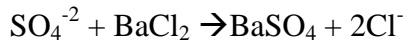


**Deney No: 6****GRAVİMETRİK YÖNTEMLE SÜLFAT İYONU TAYİNİ**

**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  $\text{Ba}^{+2}$  ile beraber  $\text{PO}_3^{-3}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının çökmesi ile önlenir. Asitlik çok fazla olursa  $\text{BaSO}_4$ 'ün çözünürlüğü artacağından tam olarak çökme olmaz ve alınan sonuçlarda hata oranı büyür.

**DENEYİN YAPILIŞI**

1. Örnek etüvde 105–110 °C'de 1 saat kurutulur ardından desikatörde soğutulur.
2. Soğutulan örnekten 0,5–1,0 gram civarında tartılır ve 400 mL'lik beher içinde 150-200 mL suda çözülür. (Örnek öğrencilere nemi alınmış ve tartılmış şekilde verilecektir.)
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 1-2 mL baryum klorür çözeltisinin aşırısı eklenir.





8. Çökelek su banyosunda 1 saat bekletilir.
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.

### *Deney Verileri*

Örnek tartım, g	Boş kroze, g	Dolu kroze tartım, g	Çökelek tartım, g

### *Deney Hesaplaması*

$$\%SO_4 = \frac{SO_4}{BaSO_4} \times \frac{Tartım, g}{Tartılan örnek, g} \times 100$$

### *Notlar:*

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<sup>+2</sup> iyonları nötral veya bazik ortamda PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> veya OH<sup>-</sup> iyonları ile çökelti verir. Bu nedenle çöktürmenin zayıf asitli ortamda, yaklaşık 0,05 N derişimde yapılması ve asitin aşırısının eklenmemesi gerekir. Zayıf asitli ortamda çöktürmenin yapılması ile iri taneli çökeleğin elde edilmesi sağlanmış olur.

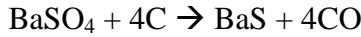
Çöktürme ortamına eklenen baryum klorürün biraz aşırısı, ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğü önemli ölçüde azaltır.

Dinlendirme sırasında;



dengesi sürdüğünden küçük BaSO<sub>4</sub> tanecikleri çözünerek çözeltiliye geçerken, çözeltilideki iyonlar yeni tanecikler oluşturma yerine önceden oluşmuş taneler üzerinde toplanarak, iri taneli kolay süzülebilir çökeleğin oluşmasını sağlar. Küçük BaSO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nemlendirilip tekrar kızdırılarak hata giderilir. Kızdırmanın 800 °C civarında yapılması gerekmektedir. Çünkü baryum sülfata adsorplanmış olan su molekülleri ancak bu sıcaklıkta uzaklaştırılabilir. Kızdırma 500 °C'nin altında yapılırsa %0,6'lık bir hataya neden olunur. Sıcaklığın çok yüksek olması halinde;



gereğince BaSO<sub>4</sub> 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.
6. Kaç çeşit süzgeç kağıdı vardır?



**Deney No: 7****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 indiktor seçilir.



## **DENEYİN YAPILIŞI**

### **A) 0,1 N HCl Çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması**

- **Hazırlanması**

Asit-baz titrasyonlarında ayarlı çözelti olarak genellikle HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 balon jöjeye aktarılır. Mezür 2–3 kez saf su ile çalkalanır ve balon jöjedeki 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılır.

### **B) 0,1 N HCl çözeltisinin saf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile ayarlanması**

Asit çözeltisinin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile ayarlanması ya ayarlı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile veya belli miktardaki katı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yapılır.

1) Ayarlı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisini hazırlamak için; saf Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etüvde 100 °C de kurutularak sabit tartıma getirilir. Buradan yaklaşık 5 gram civarında duyarlı olarak, litrelik bir ölçü balonuna



aktarılır. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra litreye tamamlanır. Tartılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yardımıyla hazırlanan çözeltinin normalitesi hesaplanır.

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

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

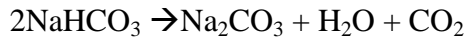
2) Hazırlanan bu ayarlı tartılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinden bir pipet yardımıyla 10–20 mL aralığında alınır. İçine metil oranj indikatöründen 2 damla eklenir. İndikatörün rengi koyu kırmızı oluncaya kadar titrasyon sürdürülür. Çözelti 10 dk süre ile kaynatılır. Soğutulur ve tekrar kırmızı 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.

#### **Notlar:**

- Saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bulunmadığı veya saflığından endişe edildiği durumlarda  $\text{NaHCO}_3$ 'ün 270–300 °C'de kızdırılmasıyla saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  elde edilebilir. Bu amaçla yaklaşık 10 gram kadar tartılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  porselen bir kapsüle alınır. Düşük bek alevinde ısıtılır. Örnek içine daldırılan termometre ile sıcaklık kontrol edilir. Yaklaşık 270–300 °C'de bir saat kadar daha kızdırılır. Kızdırma sırasında sıcaklığın 300 °C'yi geçmemesine dikkat edilmelidir. Aksi halde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ağız kapalı bir örnek kabında desikatörde saklanır.



- Asit çözeltisi, ayarlı baz veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in yanı sıra  $\text{CaCO}_3$ , veya  $\text{HgO}$  gibi başka maddelerle de ayarlanabilir.

### C) Ayarlı asit çözeltisi ile baz miktarı

- **Ayarlı 0,1 N HCl çözeltisi ile NaOH miktarı tayini**

Tayini yapılacak baz çözeltisi 250 mL'lik bir erlene alınır ve 50 mL'ye seyreltilir. İçine fenolftaleyn 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,  $\text{NaHCO}_3$  etüvde  $110^\circ\text{C}$ '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  $\text{NaHCO}_3$  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?





**Deney No:8****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<sub>3</sub> çözeltisi ile titre edilerek, yapısındaki klorür miktarının saptanmasıdır.

**Deneyin Kuramı**

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<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>'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, 100 mL çözeltide 0,05 gramdan fazla potasyum kromat bulunmamalıdır.

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

**DENEYİN YAPILIŞI**

Klorür içeren çözelti, ayarlı AgNO<sub>3</sub> çözeltisi K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> indikatörlüğü altında titre edilir.

1. Yaklaşık 8,5 gram AgNO<sub>3</sub> 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 0,25 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<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 2 mL eklenir. Bir büretteki ayarlanacak AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile kırmızı portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Büretten harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı okunur. Gümüş nitratin normalitesi aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır.

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

İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak AgNO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 2 mL (veya % 5'lik K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 1 mL) eklenir. Daha sonra ilk olarak örneklerden biri büretteki ayarlı AgNO<sub>3</sub> ile kırmızı - portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı büretten okunur. Örnekteki klorür miktarı hesaplanır.

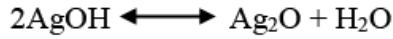
$$\% \text{ Cl} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 35,453 \times 10^{-3}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

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

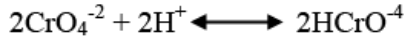
#### **Notlar:**

- 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 kromatın bir kısmı bikromata dönüşerek derişimi azalır. Bu da dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Ortamı nötral yapmak için çözeltiye 1–2 damla fenolftaleyn damlatılır. Kırmızı renk oluşmazsa (ortam bazik değilse) 1 M NaOH'den damla damla eklenerek kırmızı renk oluşturulur. Daha sonra 0,2 M HNO<sub>3</sub>'ten damla damla indikatörün kırmızı rengi kayboluncaya kadar eklenir.

- Bu yöntemle klorür tayini şu ortamlarda yapılamaz:

- Nötral ortamda gümüşle çökelti veren anyonlar bulunduğunda (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> gibi)
- Gümüşü indirgeyecek indirgenler bulunduğundan (Fe<sup>+2</sup> gibi)
- Kromatla çökelek veren katyonlar bulunduğunda (Pb<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup> gibi)
- Klorürle kararlı kompleks veren katyonlar bulunduğunda (Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> gibi)
- Dönüm noktasının görülmesini engelleyici renkli katyonlar bulunduğunda (Cu<sup>+2</sup>-Ni<sup>+2</sup> gibi)
- Nötral ortamda bazik klorürleri halinde çökelek veren katyonlar bulunduğunda (Bi<sup>+3</sup>, Sn<sup>+2</sup> 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<sub>3</sub> 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 0,1 M  $K_2CrO_4$  çözeltisinden 2 mL eklenmiş ve 0,1 N  $AgNO_3$  çözeltisinin toplam sarfiyatı 20 mL olarak belirlenmiştir. %Cl'yi hesaplayınız.

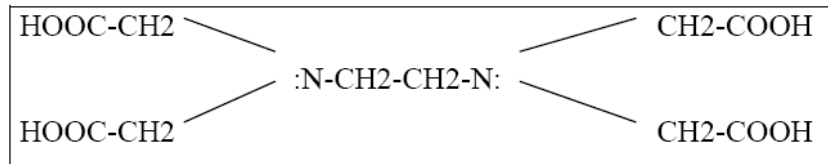


**Deney No:9****EDTA ÇÖZELTİSİ İLE TİTRİMETRİK SU SERTLİĞİ TAYİNİ**

**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 metal katyonu ile tepkimeye girer. Bir başka deyişle EDTA'nın eşdeğer ağırlığı, molekül ağırlığı olan 372,242 g/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.

**DENEYİN YAPILIŞI**

1. 0,01 M EDTA çözeltisi hazırlamak için  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  tuzu etüvde 80 °C'de 2 saat kurutulur.

2. Kurutma işleminin ardından çözelti soğutulur ve duyarlı olarak 3,7224 gram tartılarak litrelik balon jojeye konulur. İlk olarak az bir miktar saf suda çözülür ve ardında balon joje bir litreye tamamlanır. Eğer tam olarak 3,7224 gram tartmak mümkün olmazsa bu değere yakın bir tartım alınır. Tartımın EDTA'nın molekül ağırlığı olan 372,242 g/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 NH<sub>4</sub>Cl veya %2'lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi vb) daha uzun süre saklanabilmesini sağlar.

4. Titrasyon ortamının pH'ının yaklaşık 10 civarında olması için 58 mL derişik amonyak çözeltisi içerisine 6,75 gram NH<sub>4</sub>Cl 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 CaCO<sub>3</sub> olarak hesaplanır.

### ***Deney Verileri***

Örnek No	Harcanan EDTA miktarı (mL)	Sertlik (ppm CaCO <sub>3</sub> )

### ***Deney Hesaplaması***

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



**Notlar :**

- Hazırlanan EDTA çözeltisinin ayarından emin olunmazsa çözeltinin birincil standart bir maddeye ayarlanması gerekir. Birincil standart madde olarak 110 °C'de kurutulmuş analitik saflıktaki CaCO<sub>3</sub> veya metalik çinko kullanılır.
- Sert suyun titrasyonu sırasında EDTA sarfiyatı; 25 mL'nin üstünde olursa su örneği 10 mL, 10 mL'nin altında olursa 100 mL alınıp titrasyon tekrarlanır.

EDTA;

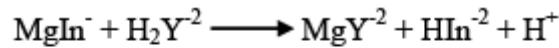
Kalsiyum iyonları ile CaY<sup>-2</sup>,



Magnezyum iyonları ile MgY<sup>-2</sup>,



komplekslerini oluşturur. Daha kararlı olması nedeniyle ilk olarak Ca<sup>+2</sup> iyonu tamamen çöker. EDTA'nın fazlasıyla Mg<sup>+2</sup> çöker. Titrasyonda dönüm noktası Mg<sup>+2</sup> iyonlarının tamamen çöktüğü noktadır. Magnezyum Eriokromsiyahı T indikatörü ile renkli bir kompleks vermesi nedeniyle MgY<sup>-2</sup>'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<sub>2</sub> 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  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  iyonları bu yöntemle sertlik tayininde zararlıdır. Bakır ve çinko; çözeltiliye %1,5–2,0'lik eklenen  $Na_2S$  çözeltilisinden çöken sülfürlerin süzülmesiyle, mangan ise çözeltiliye %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.

