

Table of Contents

1 Sirkede asetik asit tayini	2
2 volhard yöntemiyle Klorür tayini	8
3Çimentoda SiO ₂ tayini.docx	13
4Çimentoda R ₂ O ₃ tayini	19
5Pirinçte çinko tayini	22
Suda Sertlik Tayini	28
6Pirinçte bakır tayini	31
7Çamaşır suyunda aktif klor tayini	39
8BARYUM FİLİZİNDE BARYUM TAYİNİ	45
9Kromit filizinde krom Tayini	51

ASİT-BAZ TİTRASYONLARI

SİRKEDE ASETİK ASİT TAYİNİ

1. Deneyin amacı

Bu deneyin amacı, sirkenin başlıca bileşeni ve zayıf bir asit olan asetik asidin asit baztitrasyonu yöntemiyle tayinidir.

2. Kuramsal bilgiler

2.1. Asit- baztitrasyonu

Bir titrasyon, tepkime tamamlanıncaya kadar tayin edilecek maddeye (analit) onunla tepkimeye giren bir reaktifin (titrant) ilave edilmesi ve tepkime tamamlandığında harcanan reaktifin hacminin ölçülmesi işlemidir. İlave edilen titrant miktarının analitle olan stokiyometrik tepkimesi için gerekli olan miktarına eşit olduğu noktaya “eşdeğerlik noktası” denir. Titrasyonda amaç bu kuramsal noktayı bulmaktır. Ancak uygulamada eşdeğerlik noktası yakınında çözeltide meydana gelen bir fiziksel özelliğin ani olarak değiştiğini gösteren “dönüm noktası” belirlenebilir.

Titrasyon, iletkenlik titrasyonu ve potansiyometrik titrasyon gibi aletli titrasyon teknikleri kullanılarak yapıldığında eşdeğerlik noktası elde edilen titrasyon eğrilerinden yararlanılarak belirlenir. Klasik titrasyon işleminde ise çözeltiye ilave edilen ve “indikatör” denen bir maddenin eşdeğerlik noktası yakınında rengini değiştirmesinden yararlanılır. Titrasyonlarda dönüm noktası ile eşdeğerlik noktası arasındaki farka titrasyon hatası adı verilir. Titrasyon hatasının en az olması için bir titrasyonda uygun indikatör seçimi önemlidir.

Bir asit-baz tepkimesi de titrasyon amacıyla kullanılabilir. Asitlerle bazlar tepkimeye girerek tuz ve su oluştururlar. Bu tepkimeden yararlanarak herhangi bir örnekte asit veya bazın derişimi tayin edilebilir. Bir asit-baztitrasyonundatitrasyon boyunca pH değişir. Eşdeğerlik noktası yakınlarda pH değeriindeki değişim çok fazladır ve pH ya aniden yükselir (asit bir baz ile titre ediliyorsa) ya da düşer (baz bir asitle titre ediliyorsa). Titrasyon biraletli teknikle yapılmıyorsa, eşdeğerlik noktasını belirlemek için bir asit-baz indikatörünün kullanılması gerekir.

Asit-baz indikatörleri, asidik türlerinin renginin bazik türlerinin renginden farklı olduğu zayıf asit veya bazlardır. Asidik denge sabitlerine (K_a) bağlı olarak genellikle $pH = pK_a \pm 1$ aralığında renk değiştirirler. Her indikatörün kendine özgü renk değiştirdiği bir pH aralığı deneysel olarak belirlenmiş olup, bunlar kitaplarda yer almaktadır. Bir titrasyonda eşdeğerlik noktası indikatörünrenk değiştirdiği pH aralığında kalmalıdır. Bu durumdatitrasyon hatası en azdır. Titrasyon sırasında eşdeğerlik noktası yakınlarda pH’daki değişim ne kadar büyükse indikatörün renk değiştirmesi için harcanan titrant o kadar az olur ve dolayısıyla titrasyon hatası azda olur. pH’daki değişimin ani ve büyük olması ise titrasyon tepkimesinin tamamlanabilirliğine(tamlığına) bağlıdır.

Tepkimenin tamlığı, bir titrasyontepkimesinin denge sabitinin büyüklüğü ile belirlenebilir. Hem asit hem de bazın kuvvetli olması durumunda tepkime istemlidir ve tepkimenin tamlığı en yüksektir. Türlerden biri zayıf olduğunda titrasyon tepkimesinin tamlığıbiraz düşüktür ve indikatör seçimi önem kazanır. Tepkimenin tamlığına ilişkin hesaplama örnekleri aşağıda verilmiştir:

Kuvvetli asit – Kuvvetli baztitrasyonu:

HClçözeltisinin NaOHçözeltisi ile titrasyonu:

Titrasyon tepkimesi: $HCl(suda) + NaOH(suda) \rightarrow NaCl(suda) + H_2O(s)$

İyonik tepkime: $H^+(suda) + Cl^-(suda) + Na^+(suda) + OH^-(suda) \rightarrow Na^+(suda) + Cl^-(suda) + H_2O(s)$

Net tepkime: $H^+(suda) + OH^-(suda) \rightarrow H_2O(s)$ Bu tepkime suyun iyonlaşma dengesinin tersidir. O halde denge sabiti

$$K = \frac{1}{K_{su}} = 1,0 \times 10^{14} \text{ olur.}$$

Zayıf asit – Kuvvetli baztitrasyonu:

Bir zayıf asit olan HA ($K_a = 10^{-5}$) çözeltisinin NaOH çözeltisi ile titrasyonu:

Titrasyon tepkimesi: $\text{HA(suda)} + \text{NaOH(suda)} \rightarrow \text{NaA(suda)} + \text{H}_2\text{O(s)}$

İyonik tepkime: $\text{HA(suda)} + \text{Na}^+(\text{suda}) + \text{OH}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{suda}) + \text{A}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O(s)}$

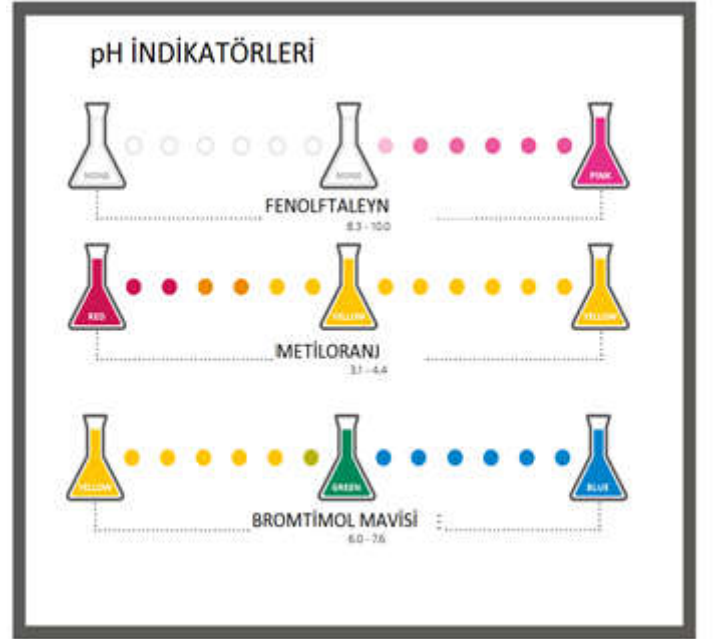
Net tepkime: $\text{HA(suda)} + \text{OH}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{A}^-(\text{suda}) + \text{H}_2\text{O(s)}$ Bu tepkime A^- iyonunun (HA 'nın eşlenik bazı) suyla verdiği tepkimenin (hidroliz) tersidir. O halde denge sabiti

$$K = \frac{1}{K_{b(A)}} = \frac{1}{\frac{K_{su}}{K_a}} = \frac{K_a}{K_{su}} = \frac{1,0 \times 10^{-5}}{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^9 \text{ olur.}$$

Görüldüğü gibi kuvvetli asit kuvvetli baz tepkimesi için titrasyon tepkimesinin denge sabiti $1,0 \times 10^{14}$ iken asit zayıf olduğunda zayıf asidin K_a değerine bağlı olarak daha düşüktür (10^9). Zayıf asidin K_a değeri 10^{-8} olduğunda titrasyon tepkimesinin denge sabiti (K) değeri 10^6 olup, genel olarak tamlanabilirlik için sınır değer olarak kabul edilmektedir. Denge sabiti bu değerden küçük olduğunda tepkimenin tamlığı yeterli değildir ve titrasyon eğrisinde ani sıçrama bölgesi belirgin değildir. Bu nedenle çok zayıf asitlerin ($K_a < 10^{-8}$) titrasyonu sulu ortamda yapılamaz. Bu asitler, yeteri kadar kuvvetli oldukları bir başka ortamda (susuz ortam) titre edilebilirler.

Titrasyon eğrisinin şekline yani ani sıçramanın büyüklüğüne etki eden ikinci etken titrasyona katılan asit ve bazderişimidir. Derişim ne kadar yüksekse ani sıçrama bölgesi o kadar belirgin olur.

Kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktasında ortamda su olduğundan (oluşan tuz nötraldir ve pH'ya etki etmediği varsayılır) pH değeri 7'dir. Kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 7 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, bromtimol mavis) kullanılmalıdır. Ancak, kuvvetli asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktası pH 7'de olmasına karşın, derişim 0,1 M'dan küçük olmadığı sürece pH = 4 civarında (metiloranj) veya pH = 8 civarında (fenolftalein) renk değiştiren indikatörler de önemli bir titrasyon hatasına yol açmadan kullanılabilir.

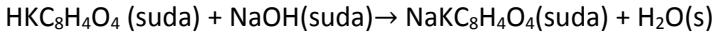


Zayıf asit kuvvetli baztitrasyonlarında eşdeğerlik noktasında ortamda su ve zayıf asidin tuzu oluşur. Oluşan tuzun anyonu zayıf asidin eşlenik bazı olduğundan ortam bazik olup pH değeri 7'den büyüktür. Bu nedenle zayıf asit kuvvetli baztitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 8 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, fenolftalein) kullanılmalıdır.

Zayıf baz kuvvetli asit titrasyonlarında ise eşdeğerlik noktasında ortamda su ve zayıf bazın tuzu oluşur. Oluşan tuzun katyonu zayıf bazın eşlenik asidi olduğundan ortam asidik olup pH değeri 7'den küçüktür. Bu nedenle zayıfbaz kuvvetli asittitrasyonlarındatitrasyon hatasının en az olması için pH 4 civarında renk değiştiren indikatör (örneğin, metiloranj) kullanılmalıdır.

2.2. Çözeltilerin ayarlanması

Asit baztitrasyonlarında da diğer titrasyonlarda olduğu gibi derişimi çok iyi bilinen ayarlı (standart) çözeltiler kullanılır. Asit baztitrasyonlarında kullanılan NaOH, HCl gibi maddeler birincil standart kalitesinde değildir ve bu nedenle ayarlanmaları gerekir. Baz çözeltilerinin ayarlanmasında birincil standart kalitesindeki asitler (potasyum hidrojen ftalatvb.), asit çözeltilerinin ayarlanmasında da yine birincil standart kalitesindeki bazlar (sodyum karbonat vb.) kullanılır. Birincil standart maddenin 0,1 mg yaklaşımla tartılmış uygun bir miktarı bir indikatör yanında ayarlanacak çözelti ile titre edilir. Stokiyometrik ilişkiden yararlanarak ayarlanacak çözeltinin derişimi en az 4 anlamlı rakamla hesaplanır. Sodyum hidroksit çözeltisinin potasyum hidrojen ftalatla(FK: 204,22 g/mol) ayarlanmasına ilişkin titrasyon tepkimesi aşağıda verilmiştir:



Eşdeğerlik noktasında;

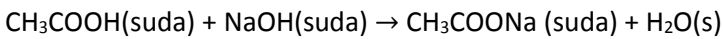
$$\text{mol KHP} = \text{molNaOH}$$

olur.

Bu deneyde sirkede asetik asit tayini yapılacaktır. Sirke, üzümün ve bünyesinde şeker bulunan diğer yaş veya kurutulmuş meyvelerin veya nişastalı ve şekerli maddelere çeşitli ön işlemler uygulanarak elde olunan şıraların önce etil alkol, sonra asetik asit fermentasyonuna uğraması sonucuveya şaraplardan asetik asit fermentasyonu ile elde edilen bir üründür.

Türk standardı olan TS 1880 EN 13188 (Sirke-Tarım kökenli sıvılardan elde edilen ürün-Tarifler, özellikler, işaretleme) standardına göre meyve sirkelerindeki toplam asitlik, asetik asit cinsinden 1000 mL'de 50 g'dan (% 5(m/v)) az olmamalıdır. Sirkedeki asetik asit oranı sirkenin kalitesinin bir ölçüsü olup, ürünün standartlara uygunluğunun belirlenmesinde ölçülmesi gereken bir değişkendir. Asetik asit, bir zayıf asit olup K_a değeri 25 °C'ta $1,8 \times 10^{-5}$ 'tir. Asetik asit zayıf asit olduğundan dolayı bir kuvvetli baz iletitasyonunda eşdeğerlik noktasında $\text{pH} > 7$ 'dir.

Asetik asit tayininde uygulanan titrasyon tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Titrasyonda harcanan NaOH'ninmol sayısı sirkedeki asetik asidin mol sayısına eşittir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Analitik terazi, 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen
- Pipet, 25 mL'lik tek işaretli
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik

3.2. Reaktifler

- Saf su
- Sodyum hidroksit (NaOH), katı, analitik saflıkta

- Fenolftaleinindikatör çözeltisi, 1 g fenolftalein 100 mL küttelece %95'lik etanolde çözülür.
- Potasyum hidrojen ftalat ($\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), katı, analitik saflıkta (FK: 204,22 g/mol)

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. Yaklaşık 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 1,0 g katı NaOH tartılarak 250 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır ve bir miktar su ilave edilerek çözülür. Hacim su ile 250 mL'ye tamamlanır.

3.3.1.2. NaOH çözeltisinin KHP ile ayarlanması

1. 250 mL NaOH çözeltisi temiz ve kuru 400 mL'lik bir behere alınır. Saat camı ile kapatılır.
2. Bu çözeltiden yaklaşık 5 mL kullanılarak büret 3 kez yıkanır.
3. Büret NaOH çözeltisiyle sıfır işaretinin biraz üzerine kadar doldurulur ve düşey olarak kısıpça spora tutturulur.
4. Büretteki NaOH çözeltisi küçük bir behere damla damla boşaltılarak büret ucundaki hava kabarcıkları uzaklaştırılır. Sonra, NaOH çözeltisi düzeyi $\pm 0,02$ mL yaklaşımla okunur ve bu değer ilk baz okuması olarak veri çizelgesine kaydedilir. (NaOH düzeyinin tam 0,00 mL işaretinde olmasına gerek yoktur. Burada önemli olan bu ilk hacmin virgülden sonra iki basamaklı olarak kaydedilmesidir)
5. 250 mL'lik bir erlen analitik teraziye yerleştirilerek terazinin göstergesi sıfıra ayarlanır. Erlene 0,5– 0,7 g of potasyum hidrojen ftalat (KHP; $\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) konur ve 0,1 mg yaklaşımla kütlesi okunur. KHP kütlesi veri listesine kaydedilir.
6. KHP'nin tümü erlene 50 mL saf su ilave edilerek ve bir cam çubukla karıştırarak çözülür (gerekirse tüm katıyı çözmek için biraz ısıtılır).
7. Erlenindeki KHP çözeltisine 3 - 4 damla fenolftaleinindikatör çözeltisi ilave edilir.
8. İndikatör içeren asit çözeltisi bürete doldurulmuş olan NaOH çözeltisiyle çözeltinin rengi soluk pembe oluncaya kadar titre edilir. Soluk pembe renk 45 – 60 s kadar kaybolmamalıdır. Çözeltinin renksiz olmasıyla soluk pembe olması arasında sadece bir damla fark olmalıdır. Eğer daha fazla baz ilave edilmişse (bu dönüm noktasının geçildiği anlamına gelir) çözelti atılır ve titrasyon yeniden yapılır. Erlenin altına beyaz bir kâğıt konulması renk belirlemesini kolaylaştırabilir.
9. Uygun dönüm noktasına ulaşıldığında son NaOH çözeltisi hacmi $\pm 0,02$ mL yaklaşımla okunur.
10. Erlen içeriği çeker ocaktaki atık kabına boşaltılır.
11. Madde 4'ten 10'a kadar olan işlemler tekrarlanarak ikinci bir titrasyon yapılır.
12. İki titrasyon sonucundan NaOH derişimi molarite cinsinden hesaplanır. Eğer birinci ve ikinci titrasyondan hesaplanan baz derişimleri arasındaki fark 0,005 M'dan daha fazla ise üçüncü bir titrasyon yapılır. Derişim 0,005 M'dan fazla değişmemelidir.

3.3.2. Asetik Asit Tayini

Darası alınmış 50 mL'lik bir behere alınan yaklaşık 25 mL sirke örneği 0,1 mg yaklaşımla tartılır ve beher suyla yıkanarak asidin tamamı 250 mL'lik bir



ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balona su ilave edilerek hacim 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiden bir büretle 50 mL'lik sirke örneği bir başka 250 mL'lik erlenene alınır. Çözeltiye 1-2 damla fenolftalein indikatörü çözeltisi damlatılır (Soldaki resim). Çözeltinin rengi renksizden soluk pembe renge dönüncye kadar ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilir (ortadaki ve sağdaki resim). Harcanan baz hacmi belirlenir. Bu titrasyon işlemi en az iki defa tekrarlanır. Titrasyonda harcanan baz çözeltisi hacimlerinden yararlanarak sirkedeki asit içeriği kütlece yüzdeasetik asit (CH_3COOH) cinsinden hesaplanır.

4) Notlar

1) NaOH çözeltisinin ayarlanmasında KHP yerine analitik saflıkta birincil standart kalitede oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de kullanılabilir. Bu durumda stokiometrinin farklı olduğuna (1 mol asit için 2 mol baz harcanır) dikkat edilmelidir.

5) Sorular:

- 1) Asetik asit tayinini, tepkimeler halinde yazınız.
- 2) Asetik asit, hidroklorik asit karışımının sodyum hidroksitle tayininde önce hangi asidin tepkimeye gireceğini tepkime tamlığı üzerinden açıklayınız.
- 3) Bir NaOH çözeltisini ayarlamak için 0,1021 g KHP tartılarak, beherde 50 mL saf suda çözülüyor. Çözelti erlene alınarak üzerine 3 damla fenolftalein çözeltisi konuyor. Bu çözeltinin NaOH ile titrasyonunda 20,2 mL NaOH harcanıyor. Aynı işlem aynı miktar KHP ile 2 kez daha tekrarlanıyor. Bu titrasyonlarda 19,8 mL ve 20,0 mL NaOH harcanıyor. NaOH çözeltisinin molar derişimi nedir?
- 4) 3. Numaralı soruda hazırlanan NaOH çözeltisi kullanılarak bir sirke örneğinden alınan 50 mL numune suyla 1000 mL'ye tamamlanıyor. Bu çözeltiden alınan 50 mL'lik kısım, 3 damla fenolftalein eklenerek titre ediliyor. Titrasyonda 35,0 mL NaOH harcanıyor. Sirke çözeltisinin yoğunluğu 1,01 g/mL olduğuna göre, Sirkedeki asetik asidin kütlece yüzdesi nedir? Bu sirkedeki Asetik asit yüzdesini TS 1880 standardıyla karşılaştırınız.

6) Kaynaklar

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı.
- [2] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.
- [3] TS 1880 EN 13188, Türk Standartları Enstitüsü.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

NaOH çözeltisinin gerçek molaritesi ve sirkeadaki asetik asidin kütlece yüzdesi aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir, deney sonunda doldurulup ilgili asistana verilir.

NaOH çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon2	Titrasyon3
KHP'nin kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan NaOH hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
NaOH molaritesi	_____M	_____M	_____M

NaOH'nin ortalama molaritesi _____

Sirkede asetik asit tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon2	Titrasyon3
Sirkinin kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan NaOH hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
Sirkedeki asetik asit miktarı	_____mg	_____mg	_____mg

Asetik asidin ortalama kütlesi, (mg) _____

ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

VOLHARD YÖNTEMİ İLE KLORÜR TAYİNİ

1. Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı, klorür içeren bir numunede Volhard yöntemiyle klorür tayini yapmaktır.

2. Kuramsal Bilgiler

2.1. Çöktürme titrasyonu

Çökme tepkimesinin yer aldığı titrasyonlar çöktürme titrasyonu olarak bilinir. Çöktürme titrasyonlarında genellikle çökeleğin oluşması yavaş olduğundan çöktürme titrasyonlarının uygulaması sınırlıdır. Halojenür ve halojenür benzeri anyonlar için çöktürücü reaktif olarak gümüş nitrat çözeltisi yaygın olarak kullanılır. Gümüş nitratın yer aldığı çöktürme titrasyonlarına Arjentometrik titrasyonlar da denir. Gümüş nitratın yer aldığı Arjentometrik titrasyonlarda eşdeğerlik noktasının bulunmasında potansiyometrik ve amperometrik yöntemler yanında kimyasal indikatörler de kullanılır. İndikatör kullanıldığında dönüm noktasında indikatörün renk değiştirmesi beklenir. İyi bir indikatör titrasyon eğrisinin sıçrama bölgesinde renk değiştirir. Kullanılan indikatörün cinsine göre 3 tür arjentometrik titrasyon vardır.

- (1) kromat (CrO_4^{2-}) iyonunun indikatör olarak kullanıldığı ve ikinci bir renkli çökelek oluşumuna dayanan Mohr yöntemi,
- (2) adsorpsiyon indikatörünün kullanıldığı Fajans yöntemi,
- (3) ikinci bir renkli kompleks oluşumuna dayanan Volhard yöntemidir.

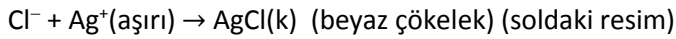
Mohr yönteminde halojenürler (klorür, bromür vb.) gümüş nitrat ile doğrudan titrasyonla tayin edilirken Volhard yönteminde doğrudan tayin edilemezler. Bu anyonlar dolaylı olarak geri titrasyonla tayin edilebilirler.

Geri titrasyon tekniği

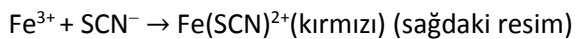
- Analitle titrant yeterince hızlı tepkimeye girmiyorsa,
- Gözlenen dönüm noktası doğrudan titrasyonla gözlenenden daha iyi fark ediliyorsa
- Analitle aşırı eklenen reaktif tamamen tepkimeye giriyorsa uygulanır.

Bu teknikte analitin üzerine analitle tepkimeye giren bir reaktifin mol sayısı bakımından analitten fazlası eklenir. Daha sonra fazla reaktif uygun bir indikatör yanında titrantla titre edilir.

Volhard yönteminde, nitrik asitli ortamda, klorür numunesine AgNO_3 çözeltisinin bilinen miktarda aşırısı (ortamdaki klorürden fazla) konur. Klorür, gümüş klorür şeklinde çöker. Ag^+ iyonunun fazlası ayarlı KSCN çözeltisi ile demir(III)amonyumsülfat indikatör çözeltisi varlığında geri titre edilir.



Ortamdaki artan Ag^+ , SCN^- tarafından harcandığında yani eşdeğerlik noktaya ulaşıldığında, ilave edilen bir damla fazla SCN^- , Fe^{3+} ile suda çözünen kırmızı renkli $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ kompleksini oluşturur. Karışımın renginin kırmızıya dönmesi ile dönüm noktasına ulaşıldığı anlaşılır.



Harcanan SCN^- mol sayısından, artan Ag^+ mol sayısı bulunur. Başlangıçta ortama konan Ag^+ mol sayısından, artan Ag^+ mol sayısı çıkartılarak numunedeki klorür için harcanan Ag^+ mol sayısı, dolayısıyla numunedeki klorür mol sayısı ve nicel büyüklükler hesaplanır.

3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Analitik terazi, 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen
- Pipet, 25 mL'lik tek işaretli
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL
- Mezür, 50 mL
- Ölçülü balon, 1000 mL
- Desikatör

3.2. Reaktifler

- Saf su
- Gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi
- Potasyum tiyosiyanat (KSCN) çözeltisi
- Demir(III) amonyum sülfat, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Nitrik asit (HNO_3)

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. 0,1 M AgNO_3 çözeltisinin hazırlanması

1. Yaklaşık 110 °C sıcaklığa sahip etüvde 1 saat kurutulmuş ve soğuması için desikatöre alınmış katı, birincil standart kalitede saf AgNO_3 'dan analitik terazi kullanarak 0,1 mg yaklaşımla yaklaşık 17 g tartılır (**m**).
2. Tartılan AgNO_3 temiz ve kuru 1000 mL'lik bir ölçülü balona alınır. Balon yarısına kadar saf suyla doldurulur ve katının çözünmesi gerçekleşinceye kadar hızlıca çalkalanır.
3. Çözünme olduktan sonra ölçülü balon çizgisine kadar saf suyla doldurulur. Balonun ağzı kapatılır, birkaç kez alt üst edilir ve hazırlanan çözelti koyu renkli, temiz bir şişeye aktarılır.
4. Şişe deneyde kullanılacağı zamana kadar ışık almayan, karanlık bir yerde muhafaza edilir.

AgNO_3 çözeltisinin molaritesi hesaplanır: AgNO_3 'ün mol sayısı = $m/169,875$ (m: Gümüş nitratın kütlesi, g; örneğin 17,0254 g). Çözeltinin toplam hacmi 1,0 L olduğundan bulunan değer AgNO_3 çözeltisinin molaritesidir.

3.3.1.2. 0,1 M KSCN (potasyum tiyosiyanat) çözeltisinin hazırlanması

1. Yaklaşık 2,43 g KSCN alınır ve 250 mL'lik ölçülü balona konur.
2. Balon yarısına kadar saf su ile doldurulur, çözünme bitene kadar çalkalanır ve saf su ile balon çizgisine kadar doldurulur. Bu çözelti yaklaşık 0,1 M'dir.

3.3.1.3. 0,1 M KSCN (potasyum tiyosiyanat) çözeltisinin ayarlanması

1. 0,01 mL hassasiyetle 10 - 15 mL standart AgNO_3 çözeltisi (**V_1 , mL**) 250 mL'lik bir erlene alınır, yaklaşık 50 mL'ye saf su ile seyreltilir.
2. Üzerine 2 mL 6 M HNO_3 ve 2 mL Fe(III) indikatör çözeltisi eklenir.
3. Çözelti, bürete konulan ve derişimi bulunacak olan KSCN çözeltisi ile renk 1 dakika sabit kalan kırmızıya ulaşıncaya kadar titre edilir (**V_2 , mL**).
4. Bu işlem en az 2 kez tekrarlanır. Daha sonra veriler yardımıyla KSCN çözeltisinin molaritesi hesaplanır.

Hesaplama: AgNO_3 'ın mmol sayısı = V_1 (mL) x M (mmol/mL) bulunur. Bu değer tepkime stokiometrisine (1:1) göre KSCN 'nin mmol sayısına eşittir.

KSCN mmol sayısı = V_2 (mL) x M (mmol/mL) olduğundan

$M = (\text{KSCN mmol sayısı})/V_2$ hesaplanır.

3.3.1.4. $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 'dan Fe(III) indikatör çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 9,6 g demir(III) amonyum sülfat tuzundan tartım alınır ve 100 mL, 6 M HNO_3 çözeltisi içinde çözülür.

3.3.1.5. 100 mL 6 M HNO_3 çözeltisinin hazırlanması

62,5 mL saf su bir behere alınır 37,5 mL derişik HNO_3 konur ve karıştırılır.

3.3.2. Klorür tayini

Erlene alınan sıvı numune üzerine standart AgNO_3 çözeltisinden ihtiyaçtan fazla olmak üzere 0,01 mL hassasiyetle yaklaşık 25 mL eklenir (**V_1 hacmi kaydedilir**). Numune çözeltilerine 3 mL Fe(III) indikatörü konur ve şiddetlice karıştırılır. Karıştırmaya devam edilirken, zaman kaybetmeksizin hemen ayarlı KSCN çözeltisi ile hızlıca titre edilir. Bir dakika kaybolmayan kırmızı renk oluşunca titrasyon durdurulur ve harcanan hacim (**V_2**) kaydedilir. İşlem en az bir kez benzer miktarda numune ile tekrarlanır.

Numunedeki klorür derişiminin hesaplanması:

Aşırı eklenen Ag^+ mmol sayısı = $(0,1 \text{ mmol/mL} \times V_1 \text{ mL}) = 0,1 \cdot V_1 \text{ mmol}$

Geri titrasyonda harcanan SCN^- mmol sayısı = $(C_{\text{SCN}} \text{ mmol/mL} \times V_2 \text{ mL}) = C_{\text{SCN}} \cdot V_2 \text{ mmol}$

Klorür için harcanan Ag^+ mmol sayısı = $(0,1 \cdot V_1 - C_{\text{SCN}} \cdot V_2) \text{ mmol}$

Klorür mmol sayısı = $(0,1 \cdot V_1 - C_{\text{SCN}} \cdot V_2) \text{ mmol}$

Klorür kütlesi = $(\text{mmol} \cdot 35,45 \text{ mg/mol}) \text{ mg}$

4. Notlar:

1. Klorür numunesi katı ise; numune 1 saat 110°C 'daki etüvde kurutulur, 0,10 g'lık kısım 0,1 mg hassasiyetle tartılır ve erlenlere alınır. Numune suda çözünüyorsa ise yaklaşık 50 mL saf suda çözülür, üzerlerine 3 mL 6 M HNO_3 eklenir, tayin yöntemi uygulanır.(Numune suda çözünmüyorsa diğer çözünürleştirme yöntemleri uygulanır)
2. AgNO_3 birincil standart olarak kullanılabilen bir maddedir. Ancak hem katı hali hem de çözeltisi, atmosferdeki tozlardan, organik kimyasal maddelerden ve özellikle güneş ışığından şiddetle etkilenir ve metalik gümüşe indirgenir. Dolayısıyla karanlıkta, koyu renkli şişe içinde ve ağzı kapalı olarak muhafaza edilmelidir. Deney sonunda artan çözeltiler atık gümüş şişesine alınmalıdır.
3. Deneyde HNO_3 , ortamdaki Fe(III) iyonlarının hidroliz olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleğini oluşturmasını engellemek amacıyla kullanılır.
4. Yöntemin uygulanmasında kırmızı rengin meydana çıkması eşdeğerlik noktasından önce meydana gelebilir. Çünkü titrasyon esnasında meydana gelen gümüş tiyosiyanat ortamdaki Ag^+ iyonlarının bir kısmını adsorbe edebilir. Bu nedenle, ilk kırmızılık meydana geldiğinde, erlen kuvvetlice çalkalanmalı, renk kaybolursa, tiyosiyanat ilavesine devam edilmelidir.
5. Yöntemin uygulanışında oluşan AgCl çökeleğinin ortamdaki süzülerek ayrılması ve daha sonra KSCN titre edilmesi tavsiye edilir. Gümüş tiyosiyanatın çözünürlük çarpımı (AgSCN , $K_{\text{çç}} = 11,1 \times 10^{-12}$) gümüş klorüründen (AgCl , $K_{\text{çç}} = 1,8 \times 10^{-10}$) daha küçük olduğundan oluşan çökelekler arasında aşağıdaki tepkime gerçekleşebilir ve bu da gerekenden fazla KSCN harcanmasına ve hataya yol açabilir.



Buradan gelecek olan hata, deneyi hızlı yaparak küçültülebilir.

6. Yöntemde süzme yapmak istenmiyorsa, oluşan AgCl çökeleğinin ilave edilen KSCN ile temasının kesilmesi için ortama 5 mL nitrobenzen ilave edilmesi tavsiye edilir. Ancak nitrobenzen toksik bir kimyasal maddedir. Soluma ve cilde temas halinde zehirlenmelere sebep olur, bu nedenle dikkatli kullanılmalıdır.

5. Sorular:

1. Volhard yönteminin ana prensibi nedir?
2. Volhard yöntemi ile klorür tayininde titrasyon çözeltisinin ortamı asidik mi, bazik mi olmalıdır? Neden?
3. Volhard yönteminde titrasyonun tamamlandığı nasıl belirlenir?
4. Volhard yönteminde aşın AgNO_3 'ı KSCN ile geri titre ederken neden AgCl çökeleğini ortamdaki uzaklaştırmak gerekir?
5. NaCl içeren 0,100 g numune tartılıyor ve 20 mL, 0,0995 M AgNO_3 çözeltisi ile muamele ediliyor. Artan AgNO_3 0,1010 M KSCN ile titre ediliyor. Titrasyonda 8,5 mL KSCN harcandığına göre numunede kütlece yüzde kaç NaCl vardır? ($\text{NaCl}=58,5 \text{ g/mol}$)

6) Kaynaklar

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı.
- [2] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

KSCN çözeltisinin molaritesi ve numunedeki kolrürün kütlesi aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir, deney sonunda doldurulup ilgili asistana verilir.

KSCN çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
AgNO ₃ hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan KSCN	_____mL	_____mL	_____mL
KSCN molaritesi	_____M	_____M	_____M
KSCN'nin ortalama molaritesi	_____		

Klorür tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan KSCN hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
Klorür miktarı	_____mg	_____mg	_____mg
Klorürün ortalama kütlesi	_____ mg		

GRAVİMETRİ

Çimento Analizleri-1

Çimentoda SiO₂ Tayini

1. Deneyin amacı: Bu deneyin amacı, gravimetrik yöntemle çimentoda SiO₂ tayini yapmaktır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Çimento

Çimento, doğal kalker taşları (kalsit) ve kilin belli oranlarda karıştırılması, yüksek sıcaklıkta ısıtılması ve sonra öğütülmesi ile elde edilen bağlayıcı bir malzemedir. Çimentonun doğal ham maddesi kalsit, kireç taşı da denilen kalsiyum karbonattır (CaCO₃). Diğer önemli ham maddesi olan kil ise doğada tortul kütleler halinde bulunur ve suyu kolayca emebilen alüminyum silikatları, demir(III) oksit (Fe₂O₃) ve bazı organik maddeleri içerir.

Çimento, üretimine bağlı olarak yapısında CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi türleri içerir. Çimento, bağlayıcılık özelliğini su ile tepkimeye girdikten sonra kazanır. Çimento, su ile karıştırılıp hamur kıvamına geldikten bir süre sonra yavaş yavaş katılaşmaya başlar. Bu katılaşma olayı “Priz” olarak tanımlanır ve katılaşma süresi çeşitli koşullara bağlıdır. Herhangi bir kimyasal priz geciktirici kullanılmadıysa ve hava sıcaklığı çok düşük değilse yaklaşık 10 saat gibi bir süreçte çimento donar ve beton haline gelir.

2.1.1. Çimento üretimi

Çimento üretimi 4 aşamada gerçekleşir:

Ham maddenin temini ve hazırlanması:

Kireç ve kil ocaklarından ham maddenin temin edilmesi ve dikkatle belirlenmiş oranlarda karıştırılıp öğütülerek farin (un gibi) haline getirilmesi çimento üretiminin ilk aşamasıdır. Farinin ana bileşenleri kireç ve silislerdir

Klinker üretimi:

Klinker, farinin döner fırınlarda 1500 °C'ta pişirilerek kalsine edilmesi ve granüle yani iri taneler (çap 3-5 mm) haline getirilmesi esnasında oluşan bir ara üründür (Bkz. Yandaki resim). Klinker, %30 kil, %70 oranında kireç taşı CaCO₃ (kalker) içerir. Çimento bağlayıcılık özelliğine klinker halinde kavuşur ve su ile birleştiğinde hızla donar.



Çimento öğütme:

Bu aşama, klinkerin %3-5 oranında alçı (Ca₂SO₄) ile beraber öğütülmesiyle daha geç donan, daha rahat kalıplanabilen ürünün toz halinde elde edildiği aşamadır. Bu ürün çimentodur.

Paketleme:

Çimentonun tüketiciye sunulması aşamasıdır.

2.1.2. Çimento Çeşitleri

Dünyada özellikleri farklı, belli standartlara sahip çimentolar üretilmektedir. Türk standardı olan TS EN 197-1 “Genel çimentolar standardı” kapsamında 27 farklı çimento vardır. Bunlar CEM çimentosu olarak adlandırılır, içindeki katkı maddelerinin oranlarına göre 5 ana tipte gruplandırılırlar (Bkz. Yandaki resim).



2.1.3. Çimentonun Nicel Analizi

Çimentonun kalitesini ve özelliklerini belirlemek için gravimetri, titrimetri gibi yaş kimyasal yöntemler kullanıldığı gibi XRF, ICP-OES gibi aletli analiz yöntemleri de kullanılmaktadır.

Çimentonun klasik nicel analizinde genelde, silis tayini, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{R}_2\text{O}_3)$ tayini, Fe_2O_3 tayini ve CaO tayini yapılır. Çimentonun bileşenlerinden SiO_2 ve $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{R}_2\text{O}_3)$ tayini için çöktürme gravimetrisi, Fe_2O_3 ve CaO tayini için volumetrik titrimetri yöntemleri yaygın olarak kullanılır.

2.2. Gravimetrik Analiz

Gravimetrik analiz bir nicel analiz yöntemidir. Analit, önce kimyasal yolla saf bilinen bir bileşiğine dönüştürülür ve numune ortamından ayrılır, sonra analitin bu bileşenin kütlesi ölçülür. Kütle ölçümlerinde analitik teraziler kullanılır. Bu teraziler 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen cihazlardır.

Gravimetrik yöntemler, analitin ayrılması, saflaştırılması gibi işlemlere göre çeşitlendirilir. Örneğin analit çöktürülerek katı faza alınıyorsa çöktürme gravimetrisi, gaz faza alınıyorsa uçuculaştırma gravimetrisi olarak tanımlanır. Bunların yanı sıra elektrogravimetri, titrimetrik gravimetri de gravimetrisinin çeşitlerindendir.

2.2.1. Çöktürme Gravimetrisi

Çöktürme Gravimetrisi, analitin çözünmeyen veya çözünürlüğü çok düşük bir bileşenin oluşturulmasıyla numune ortamından çöktürülerek ayrıldığı ve saf tartılabilir bir ürünün elde edildiği tayin yöntemidir.

Analit + Çöktürücü reaktif → Ürün (saf, katı)

Çöktürme gravimetrisi ile tayinler uzun süren işlem basamakları gerektirir. Doğru bir analiz için her basamak önemlidir ve dikkat gerektirir. Bu nedenle, gravimetrik analiz doğruluğu ve kesinliği yüksek bir yöntem olmasına rağmen uygulama alanı çok geniş değildir. Tayin basamakları aşağıda özetlenmiştir;

- **Çöktürme:** Uygun bir reaktif ilavesiyle analitin çözelti halindeki numuneden katı faza alınmasıdır. Çöken ürün yani çökelek, analitin çözünürlüğü çok düşük bir bileşiği olmalıdır.
- **Süzme:** Analiti içeren katı faz genelde süzülerek ayrılır. Süzmek için külsüz süzgeç kâğıtları (Külsüz süzgeç kâğıtları yakıldığında kül kalıntısı olmayan malzemelerdir) veya Süzgeç krozeler (Örn. Gooch krozesi) kullanılır. Katı fazın süzülerek ayrılabilmesi için taneciklerin süzülebilir özelliklerde olması gerekir. Bu özelliği sağlamak için çökeleğin tanecik boyutları büyük olan kristal halinde olması gerekir. Kolloidal süspansiyon halindeki çökelekler süzülemez.
- **Saflaştırma:** Süzülen katı ürünün çözelti ve birlikte çöken türlerden arındırılması işlemidir. Bu nedenle, katı çökeleğin yıkama, tekrar çöktürme, gerekirse ısıtma gibi saflaştırma işlemleri sırasında olabildiğince az çözünmesi gerekir. Süzme işleminde süzgeç kâğıdı kullanılmışsa, saflaştırılan ürün, tartıma uygun hale getirmek veya tartılacak bir başka bileşik haline dönüştürmek üzere çökeleğin cinsine bağlı olarak süzgeç kâğıdıyla birlikte porselen, platin, nikel veya benzeri malzemedan yapılmış bir krozeyle alınır.
- **Kurutma, yakma:** Sadece ürünün tartımını alabilmek için saflaştırılan ıslak katının üzerindeki çözücünün ve süzgeç kâğıdının uzaklaştırılması gerekir. Kurutma etüv veya bek alevinde çözücünün buharlaştığı bir sıcaklıkta yapılır. Süzgeç kâğıdının uzaklaştırılması, bek alevinde süzgeç kâğıdının tutuşmasına izin vermeden gerçekleştirilmelidir. Ayrıca, ürünün kurutma, yakma aşamasında krozedan sıçrayarak kaybedilmemesine dikkat edilmelidir. Kurutulan ve süzgeç kâğıdından kurtarılan ürün bazen analitin daha kararlı bir bileşiğine dönüştürülür. Bu amaçla, krozedeki ürün fırınlarda veya bek alevinde yüksek sıcaklıklarda yakılarak veya kızdırılarak analitin bilinen bileşimde tek bir bileşiği elde edilir. Bu aşamadaki sıcaklık da elde edilecek bileşiğin türüne bağlıdır. Ürünü parçalayacak sıcaklıklarda çalışılmamasına dikkat edilmelidir.

- **Tartma:** Fırından alınıp soğutularak desikatörde saklanan ürün el değmeden krozesiyle birlikte 0,1 mg yaklaşımla tartılır. Bu tartımdan boş kroze kütlesi çıkarılarak ürünün kütlesi belirlenir.
- **Sabit tartıma getirme:** Gravimetride ölçülen kütlenin çalışılan sıcaklıkta değişmeyen değerini bulmak gerekir. Bu amaçla sabit tartıma getirilecek malzeme belirlenen sıcaklıkta ısıtma, desikatörde oda sıcaklığına soğutma ve tartma işlemleri çevrimine tabi tutulur. Bu çevrim, malzemenin kütlesindeki değişim 1 mg'dan daha az oluncaya kadar sürdürülür. Son iki tartım arasındaki fark 1 mg'dan az olduğunda malzemenin sabit tartıma getirildiği kabul edilir ve en son tartım değeri o malzemenin kütlesi olarak alınır. Gravimetrik analizde krozenin hem boş iken ve hem de içinde tartılacak ürün varken sabit tartıma getirilmesi gerekir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve Malzemeler

- Fırın (1100 ± 25 °C)
- Desikatör
- Porselen Kroze
- Analitik Terazı (0,1 mg yaklaşımla tartabilen)
- Beher (250 mL)
- Ölçülü balon (250 mL)
- Süzgeç kâğıdı, orta sıklıkta gözenekli (Bazı ticari markalarda “Beyaz bant” olarak ifade edilir)
- Büret, pipet, erlen, piset vb. genel laboratuvar malzemeleri

3.2. Reaktifler

- Hidroklorik asit, (HCl), derişik
- HCl çözeltisi, 0,5 M
- Nitrik asit, (HNO₃), derişik
- Katı FeCl₃

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. 0,5 M HCl çözeltisinin hazırlanması

10 mL derişik HCl'den alınır suyla 250 mL'ye seyreltilir.

3.3.1.1. Asitli gümüş nitrat çözeltisi: 1,79 g AgNO₃ tartılır, 250 mL'lik behere aktarılır. 50 mL civarında saf suda çözölür üzerine 5 mL derişik HNO₃ konur suyla ölçülü balonda 100 mL'ye tamamlanır.

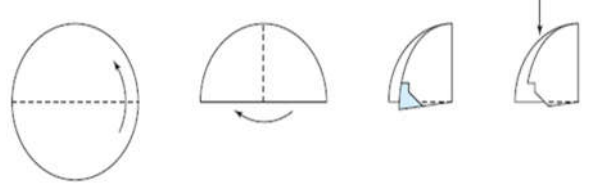
3.3.2. Krozelerin sabit tartıma getirilmesi

SiO₂'nin gravimetrik tayini için porselen krozelerde kirlilik varsa önce suyla yıkanır, kirlilik giderilmediyse, 2 mL derişik HNO₃ ile yıkanır sonra saf sudan geçirilir. Krozeler katı FeCl₃ ile işaretlenir. Krozeler 1 saat 1100 °C'ta fırında ısıtılır. Fırının kapağı açılır, 20 dakika soğuması beklenir. Uzun saplı maşa ile alınan krozeler desikatöre konur ve oda sıcaklığına kadar soğuması için beklenir (Not 1). Bu bekleme esnasında hem soğumayı hızlandırmak hem de desikatörün içindeki havanın genleşerek kapağı fırlatmasını önlemek için desikatör kapağı, kaydırılarak açılıp kapatılır. Soğuyan krozeler analitik terazide 0,1 mg yaklaşımla tartılıp kütleleri kaydedilir. Krozeler 1100°C'ta sabit tartıma gelene kadar ısıtma, soğutma ve tartma işlemi tekrarlanır.

3.3.2. Çimentonun Çözünürleştirilmesi

- Çimento numunesinden 0,5 g kadar 0,1 mg duyarlılıkla tartılarak bir behere alınır. Yaklaşık 0,5 g NH₄Cl ilave edilerek bir cam baget yardımıyla karıştırılır.

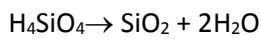
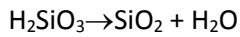
- Karışım üzerine dikkatlice 5 mL derişik HCl eklenir. Beherin ağız saat camı ile kapatılır.
- Tepkime tamamlandıktan sonra saat camı açılır ve 1-2 damla HNO_3 ilave edilip numune cam bagetle karıştırılır. Böylece asitte çözünen bileşiklerin (Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi) çözeltiye geçmesi sağlanır.
- Çözme işleminin tamamlanması ve fazla asidin buharlaştırılması için beherdeki çözelti 30 dakika kadar ısıtılır. Isıtma su banyosunda ve çeker ocakta yapılır. Isıtma süresince çözelti sık sık karıştırılır (Not 2).
- Son olarak 15 mL 0,5 M HCl çözeltisi sıcak olarak beherdeki numune üzerine ilave edilir ve karıştırılır. Sonuçta bir çökelek ve çözelti karışımı elde edilir.
- Çözünmeyen kısım çimentodaki silistir. Silis, diğer bileşenlerden süzülerek ayrılır. Süzmek için orta gözenekli süzgeç kâğıdı bir huniye yandaki şeklideki gibi yerleştirilir ve süzüntü 250 mL lik bir ölçülü balona alınacak şekilde süzme işlemi yapılır.
- Kâğıttaki çökelek önce sıcak 0,5 M HCl çözeltisi ile birkaç defa, sonra saf su ile mümkün olduğunca az miktarda ilavelerle yıkanır. Yıkama işlemi çökeltide klorür iyonu (Cl^-) kalmayınca kadar tekrarlanır. Cl^- varlığı, yıkama suyunun birkaç mililitresine asitli AgNO_3 çözeltisi damlatılarak kontrol edilir. AgNO_3 çözeltisi damlatıldığında beyaz çökelek veya bulanıklık olmaması klorür iyonunun olmadığını gösterir.
- Ölçülü balona alınan süzüntünün hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözelti SiO_2 'in veya silisin süzüntüsü olarak tanımlanır. Bu süzüntü gerektiğinde kullanılmak üzere R_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) ve CaO tayini için saklanır.



3.3.3. Silisyum Dioksit (SiO_2) Tayini

- Madde 3.3.2'de verilen işlem sonunda orta gözenekli süzgeç kâğıdında kalan çökelek sabit tartıma getirilmiş bir porselen krozeye alınıp önce düşük sıcaklıkta kurutulur, sonra alevsiz yakma ile yakılarak süzgeç kâğıdı uzaklaştırılır (Not 3).
- İçinde sadece çöken silisyum bileşikleri bulunan kroze 1050-1100 °C fırında 1 saat kadar bekletilir. SiO_2 asidik bir oksittir. Silisin çöktürülmesinde çöken madde, metasilisik (H_2SiO_3) veya ortasilisik (H_4SiO_4) asitlerdir. Silisik asitler yüksek sıcaklıklarda SiO_2 haline dönerler.

1050-1100 °C fırında;



- Kroze, önce havada daha sonra desikatörde soğutulduktan sonra el değdirmeden tartılır. Bu tartımdan, krozenin boş kütlesi çıkarılarak SiO_2 kütlesi bulunur.

4. Notlar:

- Krozeler, sabit tartıma getirme işlemlerinde pens yardımıyla tutulur. Krozelerin elle tutulmasından kaçınılmalıdır. İnsan cildinden geçecek safsızlıklar krozenin kütlesini değıştirir.
- Silisin çözünmesine mani olmak için su banyosunda bekletme işlemi 30 dakikadan fazla sürmemelidir.
- Süzgeç kâğıdının yakılarak uzaklaştırılması işleminde kâğıdın alev almamasına dikkat edilir. Alev alması halinde gaz akımı ile birlikte bir miktar silis sürüklenir ve madde kaybı olur. Kâğıdın alev alması halinde krozenin ağız hemen saat camıyla kapatılır.

5. Sorular

- a. Çimentoda SiO_2 , için katı çimentodan başlayarak genel hatlarıyla analiz akış şemasını çıkarınız.
 - b. “Sabit tartıma getirmek” nedir, ne tür malzemeler için hangi amaçla yapılmalıdır?
 - c. Yüksek sıcaklıktaki malzeme soğutulmadan tartım yapılmaz, neden? Doğru tartım yapmak için soğutma işlemi nasıl yapılmalı, nelere dikkat edilmelidir?
 - d. 0,1 mg duyarlılıkta tartan bir terazi kullanılarak sabit tartıma getirilmek istenen ve 5 kez fırınlama işlemi yapılan bir porselen krozenin tartım sonuçları aşağıda verilmiştir. Gerçekte bu krozeyi 5 kez fırınlamak gerekir miydi, kaçınıcı tartımda yeterli sonuca ulaşılmıştır?
1. tartım: 10,5276 g
 2. tartım: 10, 5243 g
 3. tartım: 10,5227 g
 4. tartım: 10,5225 g
 5. tartım: 10,5226 g

Kaynaklar

Güler Somer, Kantitatif Analiz Laboratuvarı, Ankara-1992

Kaynak: TÜRKİYE ÇİMENTO MÜSTAHSİLLERİ BİRLİĞİ

<http://www.tcma.org.tr/index.php?page=icerikgoster&menuID=54>

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Çimentodaki SiO_2 kütlesi deney verilerinden hesaplanır. Tayin sonuçları aşağıdaki tabloya uygun rapor edilir.

 SiO_2 tayini için verilerin çizelgesi

	Tartım1	Tartım 2	Tartım 3
Çimento kütlesi	_____g	_____g	_____g
1. Krozenin kütlesi	_____g	_____g	_____g
2. Krozenin kütlesi	_____g	_____g	_____g
1.Numunede SiO_2 kütlesi	_____g	_____g	_____g
2. Numunede SiO_2 kütlesi	_____g	_____g	_____g

Çimento numunesinde ortalama SiO_2 Kütlesi:

GRAVİMETRİ

Çimento Analizleri-2

Çimentoda R_2O_3 Tayini

1. Deneyin amacı: Bu deneyin amacı, gravimetrik yöntemle çimentoda R_2O_3 ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) tayini yapmaktır.

2. Kuramsal Bilgi: Gravimetrik analizle ilgili kuramsal bilgi “Çimentoda SiO_2 Tayini” deneyinde verilmiştir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve Malzemeler

- Fırın ($900 \pm 5^\circ C$)
- Desikatör
- Porselen Kroze
- Analitik Terazı (0,1 mg yaklaşımla tartabilen)
- Beher, 250 mL’lik
- Ölçülü balon, 250 mL’lik
- Süzgeç kâğıdı, iri gözenekli (Bazı ticari markalarda “siyah bant” olarak ifade edilir)
- Büret, pipet, erlen, piset vb. genel laboratuvar malzemeleri

3.2. Reaktifler

- Katı $FeCl_3$
- Metil kırmızısı indikatörü
- NH_3 çözeltisi, derişik
- NH_4Cl çözeltisi; 0,5 M

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. 0,5 M NH_4Cl çözeltisinin hazırlanması

6,7 g NH_4Cl tartılarak bir behere aktarılır, suyla 250 mL’ye seyreltilir.

3.3.1.2. Metil kırmızısı indikatörünün hazırlanması

0,1 g metil kırmızısı 100 mL alkolde çözülür.

3.3.2. Krozelerin sabit tartıma getirilmesi

Krozeler “Çimentoda SiO_2 tayini’nde anlatıldığı gibi sabit tartıma getirilir.

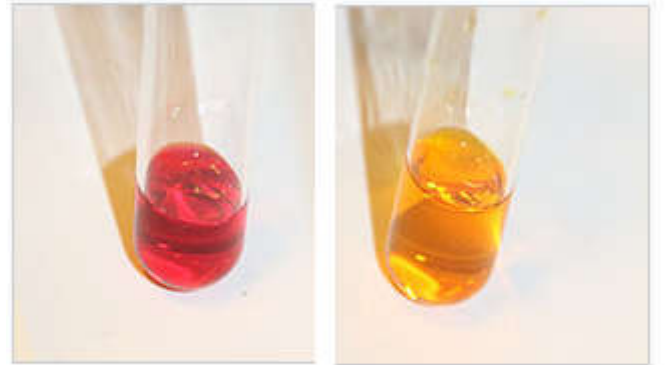
3.3.2. Çimentonun Çözünürleştirilmesi

SiO_2 tayini için çözölen ve ölçöölü balonda 250 mL’ye tamamlanan çözöelti R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) tayini için kullanılır.

3.3.3. R_2O_3 ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) Tayini

SiO_2 tayininde R_2O_3 tayini için ayrılan 250 mL’lik ölçöölü balondaki süzüntüden pipet veya büret yardımı ile bir behere 100 mL alınır. Beherdeki çözöelti kaynatılır ve oda sıcaklığına kadar soğutulur üzerine metil kırmızısı indikatör çözöeltisinden birkaç damla eklenir. Çözöeltinin nötralleştirilip hafif bazik hale getirilmesi için sarı renk gözleninceye kadar damla damla amonyak (NH_3) çözöeltisi ilave edilir. Amonyak ilavesinin fazlasından kaçınımalıdır (NOT 1). Bu aşamada çözöeltide bulunabilecek olan Al ve Fe gibi elementler hidroksitleri halinde çökecektir.

Karışım vakit geçirmeksizin iri gözenekli süzgeç kâğıdından süzölerek çökelek çözöeltiden ayrılır (NOT 2). Çökelek sıcak 0,5 M NH_4Cl çözöeltisi ile yıkanır (NOT 3). Süzüntü 250 mL’lik başka bir ölçöölü balona alınır. Çökeleğı



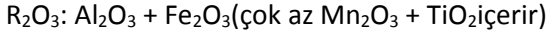
pH < 4,4
asidik

pH > 6,2
bazik

yıkama işlemi bittikten sonra süzütünün hacmi saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlanır. Bu çözelti çimentoda CaO tayini için saklanır.

Çökelek süzgeç kâğıdı ile birlikte önceden 900 °C'ta sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze alınır. Kroze, süzgeç kâğıdı alevlenmeden yanıncaya kadar önce yavaş bir süreçte bek alevinde tutulur sonra fırında 900 °C'ta 60 dakika yakılır (NOT 4 ve 5).

Yıkama işlemi sonunda fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulur ve hemen 0,1 mg yaklaşımla tartılır (NOT 6). Yıkama, soğutma ve tartma işlemi sabit tartıma ulaşıncaya kadar 45 dakikalık sürelerle tekrarlanır. Örnek içeren krozenin kütlesinden boş krozenin kütlesi çıkarılarak R_2O_3 kütlesi elde edilir. Seyrelmeler dikkate alınarak çimentodaki R_2O_3 derişimi kütlece yüzde olarak hesaplanır.



4. Notlar:

- 1) Al_2O_3 amonyağın fazlasında bir miktar çözülür. Fakat amonyum klorür ve amonyum nitrat varlığında bu çözünme önlenir. Çöktürme çözeltisinde yeterli miktarda amonyum varlığı $Al(OH)_3$ 'in tam çökmesi için gereklidir. Asidik çözeltiye amonyak ilavesi ile yeterince NH_4Cl oluşacaktır.
- 2) Çözelti çabuk süzülmalıdır. Aksi halde havanın karbondioksiti çözeltideki Ca^{2+} ile $CaCO_3$ oluşturur, çökelek ısıtıldığında CaO halinde R_2O_3 içinde kalır.
- 3) Yıkama suyunun saf olması halinde $Al(OH)_3$ 'in koloidal dağılmayla süzgeç kâğıdından geçip gitme ihtimali vardır. Bu nedenle NH_4Cl gibi bir elektrolitin saf suya ilavesiyle hazırlanan yıkama suyu kullanılır.
- 4) Süzgeç kâğıdının yakılarak uzaklaştırılması işleminde kâğıdın alev almamasına dikkat edilir. Alev alması halinde gaz akımı ile birlikte bir miktar R_2O_3 sürüklenir ve madde kaybı olur. Kâğıdın alev alması halinde krozenin ağzı hemen saat camıyla kapatılır.
- 5) Fe_2O_3 fazla kızdırılmamalıdır. 900°C'un üstünde Fe_3O_4 'de dönüşür. Ayrıca demir genellikle HCl içeren çözeltielerde çöktürüldüğü için süzgeç üzerinde iyi yıkanmazsa kızdırma işlemi sırasında bir miktar $FeCl_3$ oluşur. $FeCl_3$ de çok uçucu olduğundan madde kaybına sebep olur.
- 6) 900 °C'luk kızdırma sıcaklığında $Al(OH)_3$ 'den Al_2O_3 oluşur. Al_2O_3 çok nem çekicidir (higroskopik). Bu nedenle R_2O_3 içeren kroze iyi korunmalı ve çabuk tartılmalıdır.

5. Sorular

- 1) Çimentoda R_2O_3 tayini, için katı çimentodan başlayarak genel hatlarıyla analiz akış şemasını çıkarınız.
- 2) Analizi yapılacak çimento numunesinden 0,5267 g alınıp asitte çözülüyor. Çözünmeyen kısım süzülerek ayrılıyor. Süzüntü hacmi 250,0 mL'ye tamamlanıyor. Bu süzüntüden alınan 100,0 mL'lik örnek hafif bazikleştirilerek Al ve Fe hidroksitleri çöktürülüyor. Çökelek süzülüp, yıkandıktan sonra 900 °C'ta sabit tartıma getirilmiş 11,2568 g'lık bir kroze alınır. Çökelek bek alevinde kurutuluyor ve 900 °C'ta fırında sabit tartıma getiriliyor ve kütlesi 11,2755 g olarak kaydediliyor. Örnek çimentodaki R_2O_3 yüzdesini hesaplayınız. (Cevap: % 8,88 R_2O_3)

6. Kaynaklar

- [1] Güler Somer, Kantitatif Analiz Laboratuvarı, Ankara-1992
- [2] TÜRKİYE ÇİMENTO MÜSTAHSİLLERİ BİRLİĞİ <http://www.tcma.org.tr/index.php?page=icerikgoster&menuID=54>
- [3] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Çimentodaki SiO_2 kütlesi deney verilerinden hesaplanır. Tayin sonuçları aşağıdaki tabloya uygun rapor edilir.

 R_2O_3 tayini için verilerin çizelgesi

	Tartım1	Tartım 2	Tartım 3
Çimento kütlesi	_____g	_____g	_____g
1. Krozenin kütlesi(boş)	_____g	_____g	_____g
2. Krozenin kütlesi(boş)	_____g	_____g	_____g
1. Krozenin kütlesi(dolu)	_____g	_____g	_____g
2. Krozenin kütlesi(dolu)	_____g	_____g	_____g
1.Numunede R_2O_3 kütlesi	_____g	_____g	_____g
2. Numunede R_2O_3 kütlesi	_____g	_____g	_____g

Çimento numunesinde ortalama R_2O_3 Kütlesi:

KOMPLEKS OLUŞUMUNA DAYANAN TİTRASYONLAR

PIRİNÇTE ÇİNKO MİKTAR TAYİNİ

1. Deneyin Amacı: Bu deneyin amacı, pirinç alaşımında çinko içeriğinin tayin edilmesidir.

2. Kuramsal bilgiler

2.1. Pirinç alaşımı

Pirinç, sarı renkte bir bakır-çinko katı alaşımdır. Pirinç alaşımı milattan önceki tarihlerden beri bilinen bir alaşımdır. Pirinç genel olarak yumuşak ve kolay işlenebilen bir malzeme olup, işlenebilme kolaylığı alaşımdaki metal oranlarına bağlıdır. Bakır kırmızı-kahverenkli bir metaldir. Çinko katılarak rengi açılır. Pirinçteki çinko yüzdesi arttıkça renk, kırmızıdan altın sarısına doğru yaklaşır. Pirincin renginden çinko muhtevası tahmin edilebilir. Kütlece % 55'ten az bakır içeren beyaz pirinçler kolay işlenemez. Dövülebilir pirinçler ise genellikle % 62(m/m)'nin üzerinde bakır içeren ve soğuk olarak işlenebilen alfa pirinçleri ile daha az bakır ihtiva eden ve sıcak işlem gerektiren beta pirinçleridir.



Alfa pirinçleri soğuk işleme özelliklerine sahip olup civata, pim ve vida yapımında kullanılır.

Beta pirinçleri, musluk vanası, kapı ve pencere kolu ve bazı bağlantı parçalarının üretiminde kullanılır.

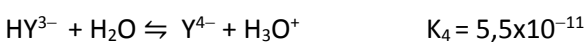
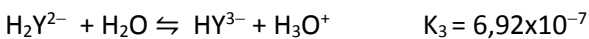
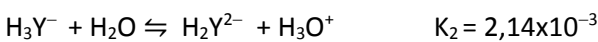
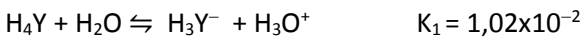
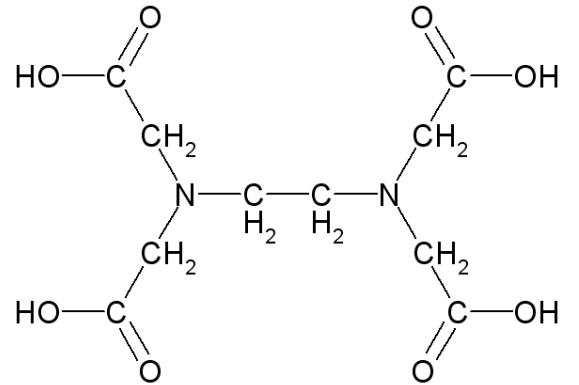
Üçüncü grup pirinçler ise diğer metallerin katılmasıyla özellikleri geliştirilen alaşımlardır. Örneğin, alüminyumlu pirinçler korozyona karşı dayanıklıdır.

2.2. Kompleks oluşumuna dayanan titrasyonlar

Etilendiamintetra asetik asit (EDTA)

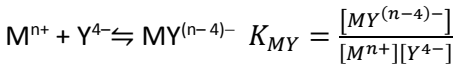
Metal iyonları ile kararlı şelatlar oluşturan EDTA'nın yapısı yandaki resimde görülmektedir.

EDTA dört karboksil grubu ve iki amin grubuyla metal iyonunu bağlayabilecek altı dişli bir liganttır. EDTA, H₄Y şeklinde gösterilirse sulu çözeltideki asidik iyonlaşma dengeleri şöyle yazılabilir:



Yukarıdaki denge tepkimelerinde yer alan EDTA'nın beş türünün bağıl miktarları pH'ya bağlı olarak değişir. Örneğin pH = 3-6 (asidik bölgede) başlıca tür H_2Y^{2-} , pH'nın 10'dan büyük olduğu durumlarda Y^{4-} dir.

EDTA ile yapılan titrasyonlarda metal iyonu ile Y^{4-} tepkimeye girdiğinden dolayı, titrasyon sırasında Y^{4-} nin derişimini istenen değere ayarlamak için pH'nın sabit tutulması gerekir. Bu amaçla EDTA titrasyonlarında tampon çözelti kullanılması zorunludur. Ortamın pH değeri arttıkça ortamdaki Y^{4-} derişimi artar. Bunun sonucu olarak ta Le Chatelier ilkesine göre kompleks oluşumu artar. Aşağıdaki titrasyon tepkimesinin tamlığının yeteri kadar büyük olması için ortamda yeteri kadar Y^{4-} olmalıdır. Y^{4-} derişimi de pH değerine bağlı olduğundan titrasyon tepkimesin tamlığı pH'ya bağlı şartlı oluşum sabiti tarafından belirlenir.



Ortamdaki Y^{4-} nin mol kesri α_{Y4-} şeklinde gösterilir.

$\alpha_{Y4-} = [Y^{4-}]/C_T$ olup, C_T EDTA türlerinin toplam molar derişimidir.

$[Y^{4-}]$ değeri yukarıdaki denge sabiti ifadesinde yerine konursa;

$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)-}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y4-} C_T}$ olur. pH sabitken α_{Y4-} sabit olduğundan, denge sabitinin yanına alınırsa etkin denge sabiti K'_{MY} elde edilir:

$$\alpha_{Y4-} K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)-}]}{[M^{n+}]C_T} = K'_{MY}$$

Ortamın bazikliği arttıkça K'_{MY} değeri, dolayısıyla tepkimenin tamlığı artar. K_{MY} değeri 10^{12} civarında olan metal-EDTA komplekslerinin titrasyonun bazik ortamda (pH = 10 civarı) yapılması zorunludur.

Kompleksleşme indikatörleri

EDTA titrasyonlarında dönüm noktasının tayini için metal iyon indikatörü kullanılır (**eriokrom siyahı T, kalkon, kalsein, ksilenol oranj, pirokateşol viyole, kalmagit gibi**). Eriokrom siyahı T katyonların EDTA ile titrasyonlarında en çok kullanılan metal-iyon indikatörüdür. Örneğin herhangi bir In metal indikatörü aşağıdaki tepkimelerle EDTA titrasyonunda kullanılır.

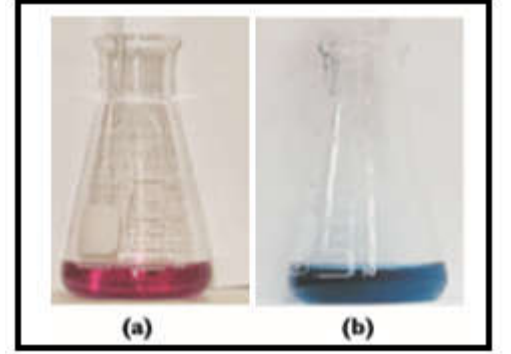


Mavi Kırmızı Kırmızı mavi

Metal indikatörleri aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- 1) Metallerle suda çözünebilen renkli kompleksler meydana getirmelidirler.
- 2) Bir indikatörün EDTA titrasyonlarında metal indikatörü olarak kullanılabilmesi için metal iyonu ile yaptığı kompleksin, aynı metalin EDTA kompleksinden daha az kararlı olması gerekir.
- 3) Metal indikatörleri titrasyon eğrisinin sıçrama bölgesinde (Eşdeğerlik noktasında) renk değiştirecek maddeler olmalıdırlar.

EDTA ile yapılan bir titrasyonda eşdeğerlik noktasına kadar Eriokrom Siyahı T indikatörü, metalle kompleksleşir ve çözeltinin rengi kırmızı olur (indikatörün metale bağlı rengi yandaki **a** resmindeki gibidir). Eşdeğerlik noktasından hemen sonra EDTA'nın biraz fazlasında MIn kompleksi bozunur M-EDTA kompleksi oluşur ve çözeltinin rengi mavi olur (indikatörün serbest halinin rengi yandaki **b** resmindeki gibidir).



3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Pipet, 10 mL'lik
- Pipet, 5 mL'lik
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik
- Ölçülü balon, 250 mL'lik

3.2. Reaktifler

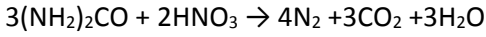
- Saf su
- 0,5 M NaOH
- pH = 10 tamponu (NH₃/NH₄Cl tamponu)
- KCN, %10(m/m)'lik
- Eriokrom siyahı T indikatör çözeltisi, %0,2'lik
- Formaldehit, %10(v/v)'lik
- HNO₃, derişik
- Üre, katı
- EDTA çözeltisi, 0,01 M

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1.1. Pirincin Çözülmesi

0,2 - 0,5 g pirinç örneği hassas terazide 0,1 mg yaklaşımla tartılır. Behere aktarılan pirincin üzerine 5-10 mL su ve 10 - 15 mL derişik HNO₃ eklenir ve çeker ocakta ısıtıcı tablaya yerleştirilir. Hacim dörtte birine ininceye kadar buharlaştırılır. 5 g kadar üre eklenerek 5 dakika daha kaynatılır ve azot oksitlerin uçurulması amacıyla kuruluğa kadar buharlaştırılır. Çözelti 250 mL'lik ölçülü balona aktarılır saf suyla 250 mL'ye tamamlanır.



3.3.1.2. pH =10 (NH₃/NH₄⁺) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

67,5 g amonyum klorür ve 570 mL derişik amonyak çözeltisinde çözülür ve saf su ile 1 L'ye tamamlanır.

3.3.1.3. Eriokrom Siyahı T İndikatör Çözeltisinin Hazırlanması

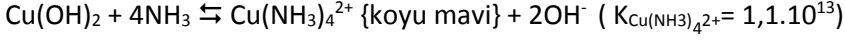
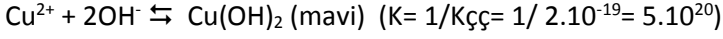
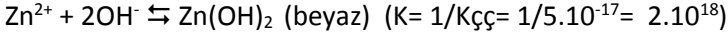
Yaklaşık 0,2 g katı Eriokrom siyahı T tartılarak, 15 mL trietanol amin ve 5 mL susuz (mutlak) etanol karışımında çözülür. Hazırlanan indikatör çözeltisi yaklaşık 1 ay kullanılabilir. Çözelti içerisine az miktarda katı sodyum borat veya % 2'lik NH₄Cl ve % 2'lik NH₃ çözeltisi eklenerek uzun süre saklanabilir. Bu yöntemle hazırlanan indikatör çözeltisi buzdolabında +5°C'ta saklanır.

3.3.2. Çinko Tayini

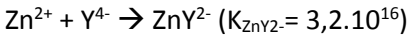
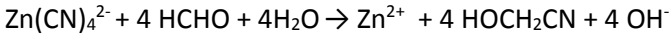
250 mL'lik ölçülü balondan 5,0 mL örnek çözeltisi bir pipet yardımıyla alınır ve bir erlene aktarılır. Çökelek oluşuncaya kadar damla damla 0,5 M NaOH çözeltisi eklenir ve çökmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Aşırı miktarda NaOH eklenmesi ise çökeleğin hidroksit kompleksleri halinde çözünmesine; dolayısıyla hataya neden olur. 1 mL pH 10 tamponu eklenir. Çözeltinin mavi rengi kayboluncaya kadar %10'luk KCN eklenir (mavi renk kaybolduktan sonra KCN eklemesi durdurulmalıdır) ve çözelti yaklaşık 100 mL'ye seyreltilir.

Çözeltiye 3-5 damla Eriokrom siyahı T indikatörü eklenir. Çözelti rengi, indikatörün serbest halinin rengi olan mavi olmalıdır. Çözeltinin rengi kırmızı ise mavi oluncaya kadar KCN çözeltisi eklenir, sonra 2 mL %10'luk formaldehit çözeltisi eklenir. Bu durumda çözelti rengi indikatörün metale bağlı rengi olan kırmızı olmalıdır, değilse biraz daha formaldehit eklenir. Bundan sonra 0,01 M EDTA ile 30 saniye kadar kalıcı mavi renk oluşuncaya kadar hızlı (formaldehitin çabuk bozunması nedeniyle) bir şekilde titre edilir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve pirinçteki çinko miktarı hesaplanır.

Deney esnasında gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



Formaldehit ile çinkosiyaniür kompleksi bozunur, bakır siyaniür kompleksi bozunmaz. Açığa çıkan Zn^{2+} iyonu EDTA ile titre edilir. ($K_{\text{CuY}^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{18}$)



4) Notlar

- 1) KCN ile çalışılırken dikkatli olunmalıdır. Cilde temas etmemeli ve solunmamalıdır.
- 2) Formaldehit ilavesinden sonra titrasyona hemen başlanmalı ve titrasyon hızlı yapılmalıdır.

5) Sorular

1. Deneyde KCN ortama ilave edilmeseydi ne olurdu, tartışınız.
2. Ortam pH değerinin 10 civarında tutulmasının nedeni nedir?
3. $\text{pH} = 4$ 'te Hg^{2+} ve Mg^{2+} içeren çözeltideki Hg^{2+} iyonu Mg^{2+} 'dan etkilenmeksizin titre edilebilir mi? Çözelti $\text{pH} = 11$ 'e ayarlansaydı ne olurdu? ($K(\text{MgY}^{2-}) = 4,9 \cdot 10^8$), ($K(\text{HgY}^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{21}$)

6) Kaynaklar

- [1] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt:1, Bilim Yayınları, Ankara 2007.
- [2] Somer, G., Kantitatif Analiz, Ankara 2006.
- [3] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Pirinçteki çinko miktarı aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir.

Pirinçte çinko tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL
Harcanan EDTA hacmi	_____mL	_____mL
Pirinç örneğinde bulunan çinko miktarı:	_____ (mg)	_____ (mg)
Pirinçteki çinkonun ortalama kütlesi.	_____ mg	

SULARDA SERTLİK

İçme ve kullanım suları, yağışlardan, yüzey sularından, deniz suyundan ve yer altı sularından sağlanır. Gıda endüstrisinde en çok yer altı suları kullanılmaktadır. Suyun bileşimi, bölgeye düşen yağışa, suyun yeraltında iken veya yeryüzüne çıkarken temasta olduğu maddelere bağlı olarak değişir.

Sularının, organik madde, inorganik madde ve mikroorganizma içeriği kullanımda önemlidir. Genel olarak kaynak derinleştikçe sudaki inorganik türlerin miktarı artmakta, yüzeye doğru çıkıldıkça azalmaktadır. Buna karşılık organik madde ve mikroorganizma içeriği kaynak derinleştikçe azalırken yüzeye çıkıldıkça artmaktadır.

Beslenme ve sağlıkla doğrudan ilişkili olan kullanım sularının kalitesini pH, çözünmüş katı ve gaz maddeler, sertlik derecesi gibi kimyasal özellikler; renk, koku, tat, bulanıklık gibi fiziksel özellikler ve içerdiği algler, patojen ve patojen olmayan mikroorganizmalar gibi mikrobiyolojik özellikler belirler.

İçme sularının niteliklerle ilgili mevzuat ve belirlemeler, TS 266 nolu İçme Suyu Standardı ile Sağlık Bakanlığı'nın "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" te bulunmaktadır.

SERT SU

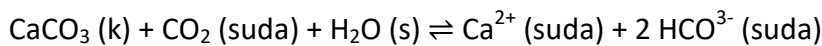
Sert su, yüksek mineral içeriğine sahip sudur ve suyun sertliği çözünmüş Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} gibi bazı metal katyonların derişimi ile ilgilidir. Bu iyonlar, su tutan gözenekli toprak ya da jeolojik oluşumlarda bulunan minerallerin bir miktar çözünmesiyle suya geçerler.

Sert su, büyük ölçüde kalsiyum ve magnezyum karbonatlardan, bikarbonatlardan ve sülfatların çözülmesiyle oluşur. Suyun sertliği geçici ve kalıcı sertlik olmak üzere iki şekilde değerlendirilir;

GEÇİCİ SERTLİK

Kalsiyum ve magnezyum karbonat ve bikarbonatlarından ileri gelen sertliktir. Buna karbonat sertliği de denilir. Kalsiyum bikarbonat ve magnezyum bikarbonat mineralleri kalsiyum ve magnezyum katyonları (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ve karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^{-}) anyonlarına ayrışarak çözünürler.

Aşağıdaki denge tepkimesi, kalsiyum karbonat ve kalsiyum bikarbonatın (sağda) çözünmesini ve oluşumunu açıklar:



Tepkime her iki yönde de gidebilir. Çözünmüş karbon dioksit içeren yağmur, kalsiyum karbonat ile tepkimeye girebilir ve kalsiyum iyonlarını onunla birlikte taşıyabilir.

Geçici sertlik, suyun kaynatılmasıyla veya suya sönmüş kireç (kalsiyum hidroksit) ilavesiyle karbonat şeklinde çöktürerek azaltılabilmektedir. Kaynatma işlemi ile bikarbonat parçalanarak

kalsiyum ve magnezyumu karbonatları halinde çöktürür. Oluşan CO₂ fazlası gaz halinde sudan ayrılır.



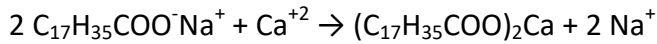
KALICI SERTLİK

Kalsiyum ve magnezyumun klorür, nitrat, sülfat, silikat ve fosfatlarından ileri gelen sertliklerdir ve suyu kaynatmakla giderilmez. Kalıcı sert suyu yumuşatmak için, içerisine Na₂CO₃ (çamaşır sodası) eklenerek ortamdaki Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi katyonlar karbonatlar halinde çöktürülür. Geriye kalan su Na⁺ iyonu içeren yumuşamış sudur.

SERT SUYUN ETKİLERİ

Sert suyun istenmeyen birçok etkisi vardır. Bunlardan en çok rastlanan etkilerden birkaçı aşağıda özetlenmiştir;

Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarını içeren sert su sabun ile bir miktar çökelti oluşturur ve köpürmeyi engeller. Bu iyonlar sabunun yağ asitleri ile tepkimeye girer. Banyo teknelerinde görülen tortu, kalsiyum ve magnezyum sabunlarının bir karışımıdır.



Sabundaki sodyum iyonu, sudaki kalsiyum iyonu ile yer değiştirir. Bu oluşum, giysi ve bulaşık yıkamada etkisiz bir durum yaratır. Saç yıkamada, oluşan bu bileşik saça yapışır. Sentetik deterjanlar, sert suyun olumsuz etkisinden daha az etkilenir.

Sert sular, su tesisatlarında tıkanmalara neden olur. Bu tıkanmaların nedeni başlıca kalsiyum karbonat (CaCO₃), magnezyum hidroksit (Mg(OH)₂) ve kalsiyum sülfat (CaSO₄) tabakalarıdır. Kalsiyum ve magnezyum karbonatlar borularda ve ısı değiştiricilerin yüzeylerinde çözünmeyen kireç tabakaları oluştururlar. Bu oluşumun nedeni, bikarbonat iyonlarının ısı yolla parçalanmasıdır. Bu sert tabakalar boruların tıkanmasına, ısı akışının engellenmesine, birçok sistemin de aşırı ısınması sonucu bozulmasına ve korozyonuna neden olur.

SUYUN SERTLİĞİNİ GİDERME YÖNTEMLERİ

Suları yumuşatmak için kullanılan başlıca metotlar da prensip aynıdır. Ca ve Mg iyonlarını çöktürerek uzaklaştırmak ya da Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarını Na⁺ iyonlarıyla değiştirmektir.

- Soda – Kireç metodu
- Alüminyum sülfat (Al₂ (SO₄)₃·18H₂O) ve şap (K₂ SO₄·Al₂ (SO₄)₃ 12H₂O) metodu
- Permutit usulü
- Trisodyum fosfat yöntemi
- İyon değiştiricileri

SUYUN SERTLİK DERECEİ

Suyun sertlik derecesini belirleyen şey içerdği çok değerlikli katyon, yani +2 ya da daha fazla değerlikli iyon miktarıdır. Sertlik, suyun içerdği +2 değerlikli Ca ve Mg iyonlarının toplam derişiminin mmol/L olarak ifade edilmesiyle belirtilir.

Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının toplam derişimi;

- 0,6 mmol/L'den az olan sular **yumuşak**,
- 0,6 - 1,2 mmol/L arasında olan sular **kısmen sert**,
- 1,2 - 1,8 mmol/L arasında olan sular **sert**,
- 1,8 mmol/L'den fazla olan sular ise **çok sert** olarak değerlendirilir.

Bunun yanı sıra kütle hesabına dayalı çeşitli sertlik dereceleri vardır;

- **1 Fransız Sertliği:** 10 mg CaCO₃ / 1 L su,
- **1 Alman Sertliği:** 10 mg CaO / 1 L su.
- **1 İngiliz Sertliği:** 10 mg CaCO₃ /1galon (0,7 L) su.
- **1 Amerikan Sertliği:** 1 grain (0,0648 g) CaCO₃/1 Amerikan galonu (3,785 L) su.
- **1 Rus Sertliği:** 0,001 g Ca/1 L su.

Hazırlayan: O. Şendil

İYODOMETRİK YÖNTEMLER

PİRİNÇTE BAKIR TAYİNİ

1. Deneyin Amacı:

Bu deneyin amacı, pirinç alaşımında bakır içeriğini tayin etmektir.

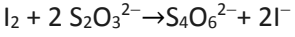
2. Kuramsal bilgiler

2.1. İyodometrik ve iyodimetrik yöntemler

İyodun yer aldığı titrasyonlar analitik işlemlerde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılan önemli bir yöntemdir. İyot çözeltileri kuvvetli indirgenlerin tayininde kullanılan orta kuvvette bir yükseltgendir.

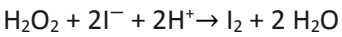


Standart iyot çözeltisinin titrant olarak kullanıldığı doğrudan titrasyonlara **iyodimetrik titrasyonlar** denir. Bu titrasyonlarda iyot iyodüre indirgenirken analit yükseltgenir. İyodimetrik titrasyon yapılabilmesi için iyodun indirgenme potansiyelinin analitin indirgenme potansiyelinden büyük olması gerekir. Örneğin tiyosülfat iyonu aşağıdaki tepkimeye dayanarak iyodimetrik yöntemle tayin edilebilir:

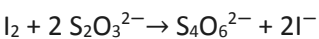


Titrasyonda indikatör olarak nişasta çözeltisi kullanılır. Eşdeğerlik noktasından önce renksiz olan çözelti, eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında iyodun bir damla fazlasında koyu mavi iyot-nişasta kompleksi oluşturarak maviye döner.

İndirgenme potansiyeli iyodunkinden büyük analitler iyodimetrik olarak doğrudan tayin edilemezler. Bu durumda, analit çözeltisine aşırı iyodür (I^-) ilave edildikten sonra açığa çıkan iyot, ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Bu şekilde uygulanan dolaylı yöntem ise **“iyodometrik yöntem”** denir. Örneğin hidrojen peroksit tayininde ortama aşırı I^- eklenir;



oluşan iyot ayarlı tiyosülfatçözeltisi ile titre edilerek H_2O_2 miktarı dolaylı olarak tayin edilir.



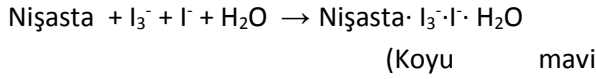
tiyosülfattetrtatyonat

Katı iyodun saf sudaki çözünürlüğü 20 °C'ta 0,028g/100 mL iken, ortamda iyodür iyonu varsa triiyodür (I_3^-) oluşumu ile çözünürlüğü oldukça artar. Örneğin, 0,05 M triiyodür çözeltisi ($0,05 M I_3^-$), 0,12 mol KI ile 0,05 mol I_2 'nin 1 L suda çözünmesiyle hazırlanır.



2.2. Nişasta indikatörü

İyodimetrik veya iyodometrik titrasyonlarda indikatör olarak nişasta (amiloz) kullanılır. Nişasta suda koloidal bir karışım oluşturur. Bu koloidal karışım ortamdaki iyodu yüzeyine adsorbe ederek koyu mavi (iyot derişimine göre açık maviden- siyaha kadar bir renk gözükebilir) bir renk meydana getirir. İyi bir rengin oluşması için ortamdaki derişiminin büyük önemi vardır. Aşırı eklenen iyodür hem iyotun çözünmesini hem de adsorpsiyonu artırarak indikatörün renk vermesini kolaylaştırır. Formülü tam olarak bilinmeyen kompleksin içerisinde nişasta, triiyodür, iyodür ve suyun olduğu bilinmektedir.



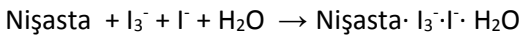
adsorpsiyon kompleksi)



Şekil 1 (Soldan sağa) Triiyodür çözeltisi, Tiyosülfatitirasyonda dönüm noktasından önce triiyodür çözeltisi, Nişasta varlığında D.N'dan önce triiyodür çözeltisi, Dönüm noktasında

Fazla iyot varlığında nişasta, indikatör davranışını gösteremediğinden dolayı iyodometrik titrasyonda nişasta indikatörü titrasyonun başlangıcında değil, iyot azaldığında yani eşdeğerlik noktasına yaklaşıldığında ilave edilir. İyodun

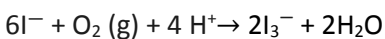
azaldığı, iyodun sarı renginin açılmasıyla anlaşılır. Nişasta çözeltisi ilave edildiğinde çözeltinin rengi mavi olmalıdır. Çözelti, mavi renk kayboluncaya kadar tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Eşdeğerlik noktasından sonra ortamda iyot kalmadığından dolayı çözeltinin mavi rengi kaybolur.



(Koyu mavi adsorpsiyon kompleksi)

Nişasta iyot kompleksleşme tepkimesi sıcaklığa bağlı bir tepkimedir. Kompleksin renk şiddeti 25°C'ta, 50°C'taki renk şiddetinin 10 katıdır. Buz banyosunda yapılan titrasyonda renk şiddeti daha da fazla olur.

Triiyodürün asidik çözeltileri kararlı değildir. Bunun başlıca sebepleri; iyodun uçuculuğu, pek çok organik madde ile yavaş bir şekilde etkileşmesi (bu yüzden mantar ve lastik kapaklar kullanılmamalıdır), iyodürün havanın oksijeniyle yükseltgenip iyot çözeltisinin molaritesini değiştirmesidir. Çözelti kullanılmadan ayarlanmalıdır.



Nişastanın haricinde iyodometrik titrasyonlarda polivinil alkol'de indikatör olarak kullanılabilmektedir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Pipet, 10 mL'lik
- Pipet, 5 mL'lik
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik
- Ölçülü balon, 250 mL'lik
- **3.2. Reaktifler**
- Saf su
- Sodyum tiyosülfat çözeltisi, yaklaşık 0,05 M
- Na_2CO_3 çözeltisi, % 2(m/m)'lik
- HNO_3 , derişik
- Asetik Asit, derişik
- HCl Çözeltisi, 1 M
- KI çözeltisi, % 8(m/m)'lik
- Nişasta indikatörü çözeltisi, %2(m/m)'lik
- KIO_3 , saf katı
- KSCN, saf katı

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. 0,05 M Sodyum Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması

1 L saf su en az 5 dakika kaynatılır. Soğuduktan sonra yaklaşık 12g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (248 g/mol) çözülüp 0,01 g Na_2CO_3 eklenir. Çözünme tamamlanana kadar karıştırılır ve temiz bir şişeye (cam veya plastik kapaklı) aktarılıp saklanır.

3.3.1.2. Nişasta Çözeltisinin Hazırlanması

2 g nişasta tartılır ve saf su ile 100 mL'ye tamamlanır. Çözelti bir behere aktarılır ve ısıtılarak çözülür. Nişasta indikatör çözeltisi taze hazırlanmalıdır (NOT 1).

3.3.1.3. Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması

3.3.1.3.1. Potasyum İyodata Karşı Ayarlama: Kurutulmuş birincil standart KIO_3 'dan yaklaşık 0,32 g (0,1 mg yaklaşımla) örnek alıp ölçülü balonda 250 mL'ye seyreltilir. Bu çözeltiden alınan 50 mL'lik kısma 2 g KI eklenir ve üzerine 10 mL 1 M HCl konur. Çözeltinin rengi açık sarı oluncaya kadar ayarlanacak tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Sonra 3-5 mL nişasta çözeltisi ekleyip, oluşan mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir. Harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi not edilerek aşağıdaki tepkime ve eşitlikler yardımıyla $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin kesin derişimi hesaplanır.

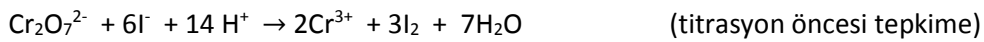


Eşdeğerlik noktasında;

$$6 \cdot \text{mol iyodat} = \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

olur.

3.3.1.3.1. Potasyum Dikromata($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)Karşı Ayarlama: Birincil standart saf katı potasyum dikromat 1-2 saat 150-200 °C'ta kurutulur ve 0,1-0,12 g'lık (0,1 mg duyarlıkla) kısımlar tartarak erlenlere aktarılır, 50 mL suda çözülür. Sonra bu çözeltiye 2 g KI, 1,5 mL derişik HCl ve 50 mL su eklenir. Yavaşça karıştırır ve erlen bir saat camıyla kapatılarak karanlık bir yerde 5 dakika bekletilir. Saat camısı ile beherin içine yıkandıktan sonra çözeltitiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. İyodun koyu sarı rengi açılınca 3 mL nişasta çözeltisi eklenir. Nişasta-iyot kompleksininkoyu mavi rengi, Cr(III) 'ün açık yeşil rengine dönüşünceye kadar titrasyona devam edilir. Harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi not edilerek aşağıdaki tepkime ve eşitlikler yardımıyla $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin kesin derişimi hesaplanır.



Eşdeğerlik noktasında;

$$6 \cdot \text{mol dikromat} = \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

olur.

3.3.2. Bakır(II) Tayini

Pirinç alaşımının çözünmesi ile (çinko tayini deneyine bakınız) elde edilen 250 mL'ye seyreltilmiş çözeltiden 10 mL alınır. Çökelek oluşuncaya kadar Kütlece %2'lik Na_2CO_3 çözeltisi eklenir. Aşırısını eklemekten kaçınılmalıdır. Bu çökelek derişik asetik asit ile çözülür (pH ~ 5). İyodun koyu sarı rengi gözleninceye kadar %10'luk KI çözeltisinden 3 - 4 mL veya katı KI eklenir (bk. NOT 2) ve 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile koyu sarı renk açıluncaya kadar titre edilir. Sonra 3 - 4 mL nişasta

indikatör çözeltisi eklenir. Renk koyu mavi olmalıdır. Tekrar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titrasyona devam edilir ve ilk sarı renk elde edildiği anda (titrantın damladığı yerde rengin açıldığı an) çözeltiye 1 g KSCN eklenir (bk. NOT 3). Bu durumda gri bir renk oluşur. Kirli beyaz renk gözleninceye kadar damla damla tiyosülfat çözeltisi eklenir. Harcanan titrant hacmi not edilir ve örnekteki bakır hesaplanır.

Titrasyon öncesi: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{CuI(k)}$

Titrasyon tepkimesi: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ olur.

4) Notlar

1) Suda çözünen nişasta bakterilerin etkisiyle bozunur ve indikatör olarak etkili olamaz. İçerisine koruyucu madde konulmadan hazırlanan nişasta çözeltisi en fazla 3 gün kullanılabilir. Koruyucu madde olarak 100 mL'lik nişasta çözeltisine çok az miktarda civa(II) iyodür yada 1 g borik asit ilave edilerek kullanım süresi 3-4 haftaya çıkartılabilir. Uygun olanı az miktarda ve deney sırasında hazırlanmasıdır.

2) Ortama eklenen KI ile iyodun rengi açığa çıkmalıdır. Aksi taktirde KI'nın biraz fazlası ilave edilmelidir.

3) Burada oluşan iyodun bir kısmı CuI çökeleşine adsorbe olur. Bu yüzden CuI(k)SCN^- ilavesiyle çözülerek CuSCN(k) oluşturulur.

$\text{CuI(k)} + \text{SCN}^-(\text{suda}) \rightarrow \text{CuSCN(k)} + \text{I}^-$ KSCN fazla ilave edilmez, çünkü SCN^- ve I_2 tepkimeye girebilir.

Titrasyon öncesi: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{CuI(k)}$

Titrasyon tepkimesi: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ olur.

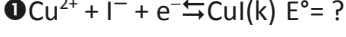
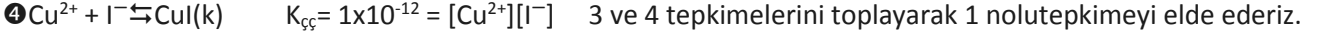
4) $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ için E° değeri 0,153 V, I_2/I^- için E° değeri 0,536 V olduğuna göre aslında I_2 'nin I^- 'ye indirgenmesi ve Cu^{2+} 'nın Cu^+ 'ya yükseltgenmesi beklenir. Ancak ortamda CuI(k) çöktüğünden dolayı Cu^{2+} iyonunun Cu^+ iyonuna indirgenmesi gerçekleşir.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{CuI(k)}$ tepkimesinin nasıl gerçekleştiğini açıklayalım. Bu tepkimeyi aşağıdaki iki yarı tepkimenin toplamı standart hücre tepkimesi olarak düşünersek,

① $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI(k)}$ $E^\circ = ?$

② $\frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^-$ $E^\circ = 0,536 \text{ V}$ yazabiliriz. 2. Tepkime ters çevrilip 1. Tepkime ile toplanırsa yukarıdaki tepkime elde edilebilir.

1) tepkimesinin E° değerini bulmak için 3 ve 4 tepkimelerinden yararlanılır.

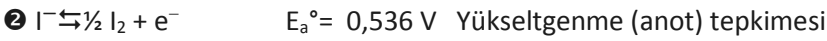
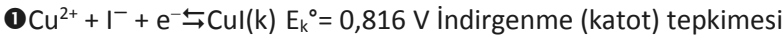


5) $E = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{CuI}}}^0 - \frac{0,059}{1} \left(\log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]} \right)$ denkleminin $E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{CuI}}}^0$ değerini bulmak için 3) Tepkimesinin Nernst eşitliğinden yararlanabiliriz.

$$6) E = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^0 - \frac{0,059}{1} \left(\log \frac{(\text{Cu}^+)}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^0 - 0,059 \log \frac{K_{\text{çç}}/[\text{I}^-]}{[\text{Cu}^{2+}]} = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^0 - 0,059 \log \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]} \text{ logaritmanın tanımından}$$

$$7) E = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^0 - 0,059 \log K_{\text{çç}} - 0,059 \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]} \text{ denkleminin ikinci kısmı 5) denkleminin ikinci kısmı ile aynı}$$

$$\text{olduğundan } E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{CuI}}}^0 = E_{\frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}^+}}^0 - 0,059 \log K_{\text{çç}} = 0,153 - 0,059 \log 1 \cdot 10^{-12} = 0,153 + 0,708 = 0,861 \text{ V olur.}$$



1 ve 2 yarı tepkimelerinin toplamı olan

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{CuI}(k)$ tepkimesi için $E^\circ = E_k^\circ - E_a^\circ = 0,861 - 0,536 = +0,325 \text{ V}$ olur. Pozitif potansiyel bu tepkimenin kendiliğinden yürüyeceğini gösterir.

5) Sorular

1. Farklı bakır tayin yöntemlerini araştırarak hangi yöntemin daha uygulanabilir ve kullanışlı olduğunu tartışınız.

2. Derişik asetik asit (%100) yerine %50'lik asetik asit kullanılsaydı ne olabilirdi? Tartışınız.

3. %2'lik Na_2CO_3 'ın ortama aşırı miktarda ilave edilmesinin sakıncası nedir?

6) Kaynaklar

[1] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt:1, Bilim Yayınları, Ankara 2007.

[2] Somer, G., Kantitatif Analiz, Ankara 2006.

[3] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü : A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin gerçek molaritesi ve pirinçteki bakırın miktarı (mg) aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir.

Tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
Başlangıç büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Son büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Harcanan tiyosülfat hacmi	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Tiyosülfatın molaritesi	_____ M	_____ M	_____ M

Tiyosülfatın ortalama molaritesi _____

Pirinçte bakır tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
Başlangıç büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Son büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Harcanan ayarlı tiyosülfat hacmi	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Bakır miktarı:	_____ mg	_____ mg	_____ mg

Ortalama Bakır Miktarı _____ mg

YÜKSELTGENME İNDİRGENME TİTRASYONLARI

İYODOMETRİK TİTRASYONLAR

Çamaşır suyunda aktif klor tayini

1. Deneyin amacı

Bu deneyin amacı, çamaşır sularının başlıca bileşeni olan sodyum hipokloritten (NaOCl) kaynaklanan aktif klorun iyodometrik yöntemle tayinidir.

2. Kuramsal bilgiler, İyodometri hakkında kuramsal bilgi, “Pirinçte bakır tayini” deneyinde verilmiştir.

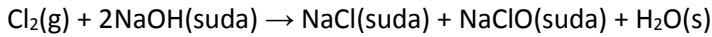
2.1 Çamaşır suyu

Çamaşırları beyazlatmak için kullanılan kimyasal maddelere genel olarak çamaşır suyu denir. Çamaşır suyu olarak hidrojen peroksit (H₂O₂), sodyum hipoklorit (NaOCl), sodyum perborat mono hidrat (NaBO₃·H₂O), sodyum perborat tetrahidrat (NaBO₃·4H₂O), sodyum perkarbonat (2Na₂CO₃·3H₂O₂), kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)₂) gibi bileşiklerin sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı sodyum hipoklorit çözeltisidir.

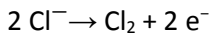
Sodyum hipokloritin %3-6(m(v)'lik sulu çözeltileri çamaşır ağartıcı veya dezenfektan olarak kullanılır. “TS 5682 Çamaşır Suyu” standardına göre çamaşır sularındaki aktif klor, Cl₂ cinsinden 100 mL’de 4,5 g’dan (% 4,5(m/v)) az olmamalıdır. Çamaşır suyundaki aktif klor oranı çamaşır suyu kalitesinin bir ölçüsü olup, ürünün standartlara uygunluğunun belirlenmesinde ölçülmesi gereken bir değişkendir. Serbest klor, ortamdaki tüm klor türlerinin derişimleri toplamıdır (Cl₂, HOCl, OCl⁻) kütlece yüzde NaOCl veya Cl₂ cinsinden ifade edilir.

2.1. 1. Sodyum hipokloritin elde edilmesi

Sodyum hipoklorit klor gazının seyreltik sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilmesiyle elde edilir.



Ya da sodyum klorür çözeltisinin elektrolizinden elde edilir.



2.1.1.1. Sodyum hipokloritin ağartıcı etkisi

Çamaşırlarda kullanılan renk, genelde organik boyalardan ve pigmentlerden oluşur. Sodyum hipoklorit gibi yükseltgen ağartıcılar, çamaşırlara renk veren moleküllerdeki (kromofor) bağları kırarlar. Bu durumda çamaşırdaki renk verici moleküller renksiz başka türlere dönüşür ve renk kaybolur. Ağartıcı madde ile temas süresine göre çamaşırın rengi de renksiz hale dönüşür.

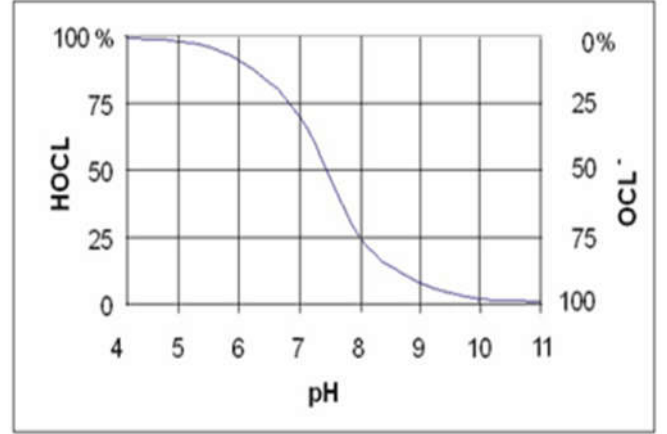
2.1.1.2. Sodyum hipokloritin dezenfektan etkisi

Sodyum hipoklorit çözeltisi çamaşır ağartıcı olarak kullanılmasının yanı sıra dezenfektan etkisi nedeniyle içme sularının, banyo, mutfakların ve havuzların zararlı mikroorganizmalardan arındırılması amacıyla da kullanılır. Sodyum hipokloritin dezenfektan etkisi, mikroorganizmanın hücre duvarını bozarak onları etkisiz hale getirmesi nedeniyle. Suların dezenfeksiyonu için sıvı klor Sodyum Hipoklorit’in (sıvı klor) yanı sıra, gaz klor (Cl₂) ve toz klor (Kalsiyum Hipoklorit) kullanılır.

Klorun dezenfeksiyon etkisi aşağıdaki 4 unsura bağlıdır.

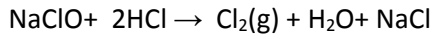
- 1.Suda bulunan Aktif Klor miktarı (mg/L);
2. Suyun pH değeri,
- 3.Sudaki klor türlerinin sudaki mikroplarla temas süresi
- 4.Suyun sıcaklığı

Su içindeki Aktif Klor miktarının dezenfeksiyona etkisi suyun pH derecesine bağlıdır. Düşük pH değerlerinde Serbest Klor yüksek dezenfeksiyon gücüne sahipken, suyun pH değeri 7,5'in üzerine çıktığında dezenfeksiyon gücü %50'in altına düşer

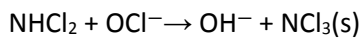
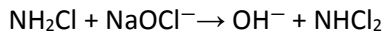
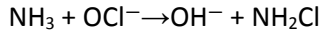


2.1.1.3. Sodyum hipoklorit kullanımında dikkat edilecek hususlar

Evlerde temizlik amacıyla kullanılan diğer bir madde olan tuz ruhu (% 15(m/m)'lik HCl çözeltisi) ile çamaşır suyunun karışması aşırı ısı açığa çıkarır. Daha da önemlisi, bu iki madde karışınca zehirli bir gaz olan Cl₂gazı açığa çıkar ve bu gaz ölümlere yol açabilir.



Benzer şekilde evlerde temizleme amacıyla kullanılan amonyak çözeltilerine veya amonyak içeren temizleyicilerle karıştırılarak kullanılması halinde azot triklorür oluşur. Bu bileşik göz ve akciğerler için tahriş edicidir, aynı zamanda patlayıcıdır.



3. İşlem

3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.1.1. 0,5 M sodyum tiyosülfat çözeltisinin hazırlanması

3.1.2. Sodyum tiyosülfat çözeltisinin Potasyum iyodat ile ayarlanması

Çözeltilerin hazırlanması ve ayarlanması "Pirinçte bakır tayini" deneyinde verilmiştir.

3. 2. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Analitik terazi, 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen
- Pipet, 25 mL'lik tek işaretli

- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik
- Beher, 100 mL'lik

3.2. Reaktifler

- Saf su
- Sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), katı
- Suda çözünebilen nişasta (amiloza)
- Potasyum iyodat (KIO_3), katı, analitik saflıkta (FK: 214,001 g/mol)
- Potasyum iyodür (KI), katı, analitik saflıkta (FK: 166,003 g/mol)
- Derişik HCl çözeltisi, analitik saflıkta (%36,5 m/m)
- Buzlu asetik asit, analitik saflıkta

3.3. İşlem

3.3.1. Aktif klor tayini

Büret ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile doldurulur ve büretten ilk hacim okunur. Darası alınmış 50 mL'lik bir behere alınan yaklaşık 10 mL çamaşır suyu örneği 0,1 mg yaklaşımla tartılır ve beher suyla yıkanarak numunenin tamamı 250 mL'lik bir erlene aktarılır. Bu erlen içerisine 5 mL buzlu asetik asit eklendikten sonra yaklaşık 2 g KI erlen içerisine eklenir ve karıştırılır (Not 1). Kahverengi renk oluştuktan sonra ayarlı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile renk açık sarı oluncaya kadar titre edilir. Renk açılınca 3 mL nişasta çözeltisi eklenir (Not 2) ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir. Son hacim okuması yapılır ve harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi hacmi belirlenir. Bu titrasyon işlemi en az iki defa tekrarlanır. Titrasyonda harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi hacimlerinden yararlanarak çamaşır suyundaki aktif klor içeriği kütlece yüzde NaOCl veya Cl_2 cinsinden hesaplanır.

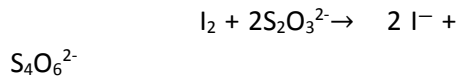
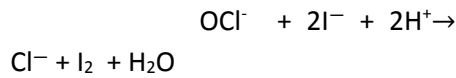
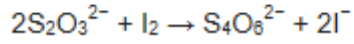
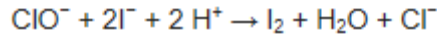
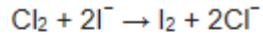


Şekil 2 Titrasyonla rengin açılması

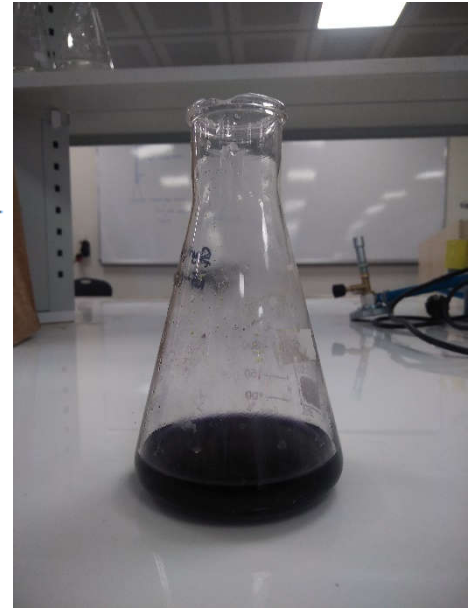
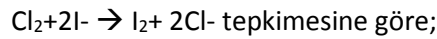


Şekil 4 Titrasyon tamamlandığında deney karışımı

Aktif klor tayininde gerçekleşen titrasyon tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Sonucu Cl_2 cinsinden verirsek



Şekil 3 Nişasta indikatörü eklenmiş deney karışımı

Aktif klorun(m/m) yüzdesi (AK) Cl_2 cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\%AK = \frac{V_1 M_1 \cdot 3,546}{m}$$

V_1 : Ayarlı $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ çözeltisinin hacmi , mL

M_1 : Ayarlı S_2O_3 çözeltisinin molar derişimi, M

m: numune kütlesi , g dır.

4) Notlar

1) KI eklendikten sonra tepkimenin tamamlanması için çözeltiyi yaklaşık 5 dakika bekletiniz. Bekletme sırasında çözeltinizin ışık görmeyecek şekilde ve ağzı kapalı tutulmasına özen gösteriniz.

2) Fazla iyot varlığında nişasta, indikatör davranışını gösteremediğinden dolayı iyodometrik titrasyonda nişasta indikatörü titrasyonun başlangıcında değil, iyot azaldığında yani eşdeğerlik noktasına yaklaşıldığında ilave edilir. Çözeltinin rengi açık sarı olduktan sonra indikatörü ekleyiniz. Başlangıçta çözelti koyu sarı renkli iken indikatörü eklemeyiniz.

5) Sorular

1- Sodyum tiyosülfatın ayarlanması [Şekil 1 indikatör eklenmeden deney karışımı](#)

başka hangi maddeler kullanılarak

yapılabilir?

2- Çamaşırsuyu örneğinden 10,30 g'lık bir kısım alınarak bir erlene konulmuştur. Bunun üzerine 25 mL saf su, 5 mL buzlu asetik asit ve 2 g KI eklenmiş ve ayarlı 0,1071 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyonda 24,2 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ harcadığına göre çamaşır suyundaki aktif klorun kütlece yüzdesi nedir?

6) Kaynaklar

- [1] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt:1, Bilim Yayınları, Ankara 2007.
- [2] Somer, G., Kantitatif Analiz, Ankara 2006.
- [3] Harris, D.C., Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.
- [4] TS 5682:2009 Sodyum hipoklorit çözeltisi - Sanayide ve çamaşır suyu olarak kullanılan
- [5] Rizk-Ouaini, Rosette; Ferriol, Michel; Gazet, Josette; Saugier-Cohen Adad; Marie Therese (1986). "Oxidation reaction of ammonia with sodium hypochlorite. Production and degradation reactions of chloramines". Bulletin de la Societe Chimique de France.4:512–21. [doi:10.1002/14356007.a02](https://doi.org/10.1002/14356007.a02)

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin gerçek molaritesi ve çamaşır suyundaki aktif klorun kütlece yüzdesi aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir.

 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
KIO_3 'nin kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ molaritesi	_____M	_____M	_____M

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'nin ortalamamolaritesi _____

Çamaşır suyunda aktif klor tayini için verilerin çizelgesi

	Titrasyon 1	Titrasyon 2	Titrasyon 3
Çamaşır suyunun kütlesi	_____g	_____g	_____g
Başlangıç büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Son büret okuması	_____mL	_____mL	_____mL
Harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hacmi	_____mL	_____mL	_____mL
Çamaşır suyundaki aktif klor yüzdesi % $\text{Cl}_2(\text{m/m})$	_____%	_____%	_____%

Aktif klorun ortalama yüzdesi, % $\text{Cl}_2(\text{m/m})$ _____

KOMPLEKS OLUŞUM TİTRASYONLARI**BARYUM FİLİZİNDE BARYUM TAYİNİ****1. Deneyin amacı**

Bu deneyin amacı, eritişle çözünür hale getirilen baryum numunesinde kompleks oluşumu titrasyonu ile baryum tayini yapmaktır.

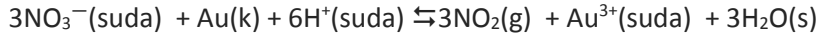
2. Kuramsal bilgiler**2.1. Örneklerin çözünürleştirilmesi**

Analitik yöntemlerin birçoğu çözelti ortamında analize dayandığından, katı haldeki örneğin çözünürleştirilerek çözelti haline getirilmesi gerekir. Bu amaçla, asitlerle, yükseltgenlerle, eritişle çözünürleştirme gibi yöntemler uygulanır.

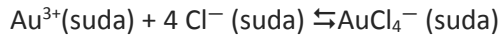
2.1 Örneklerin asitlerle ve/veya yükseltgenlerle çözünürleştirilmesi

Örneklerin asitlerle parçalanması sırasında CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 gibi uçucu gazlar açığa çıkabilir. HF kullanıldığında bazı türler (Si ve B gibi) florürleri şeklinde uçar ya da çözünürleştirmede yükseltgen türler kullanıldığında halojenür gazları (klor, brom) gibi açığa çıkabilir.

Örneklerin parçalanmasında hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO_3), sülfürik asit (H_2SO_4), perklorik asit (HClO_4), hidroflorik asit (HF) gibi asitler kullanılabilir. Bazen de asit karışımlarının kullanılması gerekli olabilir. Bunlardan en bilineni 3 hacim derişik HCl ve 1 hacim derişik HNO_3 karışımının kullanıldığı “**kral suyu**”dur. Kral suyu asitlerin tek başına etki edemediği altın ya da platin gibi metallerle tepkimeye girebilen *yükseltgen bir karışım*dır. Burada nitrik asit metali yükseltger:



ve hidroklorik asitten kaynaklanan Cl^- ise metali komplekse alarak çözer.



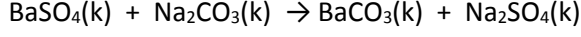
Nitrik asit altını eser miktarda çözer, ortamdaki Cl^- eser miktarda altın iyonu ile kompleks (AuCl_4^-) oluşturup ilk dengeyi ürünler yönünde kaydırarak altının tamamen çözünmesini sağlar.

Hidroklorik asit (HCl) metal oksitler ve karbonat içeren metaller için iyi bir çözücü olup ayrıca kolay yükseltgenen Mg, Zn gibi metalleri de H_2 çıkışıyla birlikte yükseltgeyerek çözer. Nitrik asit Sb_2S_3 , As_2S_3 , HgS gibi hidroklorik asitle çözünmeyen metal sülfürleri çözebilir. Sülfürik asit (H_2SO_4) yüksek kaynama noktasından dolayı (340°C) pek çok organik bileşiği parçalayarak çözebilir. Sıcak perklorik asit (HClO_4) yükseltgen özelliğinden dolayı çoğu alaşımı ve organik numuneyi çözer, ancak çözünürleştirme işleminde patlayıcı etki göstermesinden dolayı dikkat edilmeli, işlemler çeker ocak altında yapılmalıdır. Hidroflorik asit (HF) kayaçların, minerallerin ve toprağın çözünürleştirilmesinde kullanılır ve camın yapısındaki silikat ile tepkimesinden dolayı cam kaplarda saklanamaz.

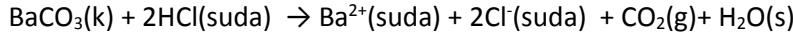
2.2. Örneklerin eritiş ile parçalanıp çözünürleştirilmesi

Bazı metal oksitleri, silikatlar ve demir alaşımları asit veya asit karışımları gibi reaktiflerle ya hiç çözünmez ya da çok az çözünürler. Bu durumda eritiş maddesiyle karıştırılan silikat veya metal oksit, $250 - 1200^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda porselen ya da alaşım kroze içerisinde tepkimeye sokulur. Eritiş yapılacak olan numunenin yüzey alanını artırmak için numune işlemiden önce iyice öğütülmelidir. Dengeli ürünler yönüne kaydırmak için eritiş maddesi numuneye oranla

daha fazla kullanılır (yaklaşık 10 kat). Eritiş maddesi olarak asidik yapıdaki örneklerin çözünürleştirilmesi için sodyum veya kalsiyum karbonat, sodyum veya potasyum hidroksit, sodyum veya potasyum peroksit, bazik yapıdaki örnekler için ise; potasyum piro sülfat, hidroflorik asit ve borik asit kullanılır. Eritiş maddesinin numune ile oluşturduğu tuz, kuvvetli asitlerle kolay çözünmelidir. Bu nedenle eritiş reaktifi olarak genellikle zayıf asit tuzları seçilir. Bu işlem sırasında uçuculuk kayıplarına ve eritiş maddesinden gelebilecek safsızlıklara dikkat edilmelidir. Asitlerle çözünürleştirilmesi çok zor olan baryum sülfat (BaSO_4), kalsiyum sülfat (CaSO_4) ya da kurşun sülfat (PbSO_4) gibi tuzların çözünürleştirilmesi için *karbonat eritiş*i yapılır. Örneğin BaSO_4 'ın aşırı miktardaki Na_2CO_3 'la 600-700 °C'taki eritişinden BaCO_3 elde edilir.



Elde edilen BaCO_3 kuvvetli asit ilavesiyle kolayca çözülür.



2.3. Kompleks oluşumu titrasyonu

Metallerin EDTA ile titrasyonu ilgili geniş bilgi "Pirinçte Zn tayini" deneyinde verilmiştir.

3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Kroze, platin ya da nikel, 40 mL'lik
- Beher, 100 mL
- İri gözenekli süzgeç kağıdı, Siyah bant
- Ölçülü balon, 250 mL'lik
- Ölçülü balon, 25 mL'lik
- Üçayak
- Erlen
- Büret

3.2. Reaktifler

- Saf su
- NH_4Cl , katı
- Na_2CO_3 , katı
- HCl , derişik
- pH = 10 amonyak tamponu ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^{+}$)
- NH_3 , derişik
- Disodyum EDTA, katı, analitik saflıkta
- Erio krom siyahı-T indikatörü
- MgCl_2 , katı

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

3.3.1.1. 0,01 M EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

EDTA'nın sodyum tuzu birincil (primer) standart madde olduğundan doğrudan tartım alınıp çözülebilir. 3,722 g disodyum EDTA tartılıp beherde çözülür, 1 L'lik ölçülü balona aktarılır ve saf suyla 1,0 L'ye tamamlanır.

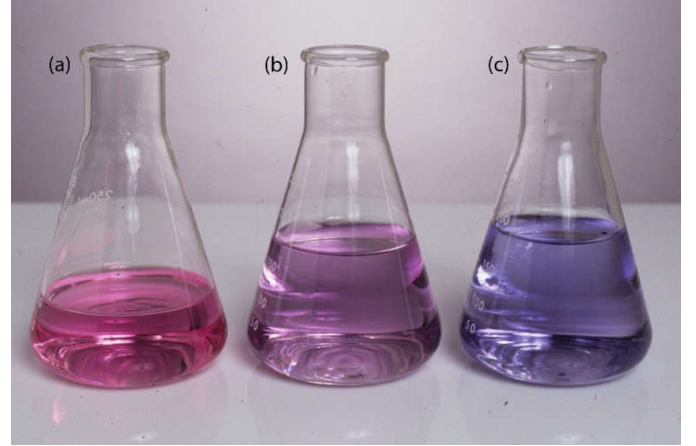
3.3.1.1. 0,01 M $MgCl_2$ Çözeltisinin Hazırlanması

Yaklaşık 2 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tartılarak beherde çözülür, 1 L'lik ölçülü balona aktararak suyla 1,0 litreye tamamlanır.

3.3.1.2. 0,01 M $MgCl_2$ Çözeltisinin Ayarlanması

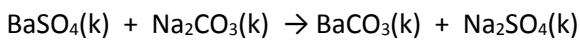
1. Hazırlanan çözeltinin derişimini bulmak için 10 mL Mg^{2+} çözeltisi bir erlene konur, üzerine 5-6 damla Eriokrom siyahı indikatörü ve 50 mL su eklenir.

2. Erleneki çözelti standart EDTA çözeltisi ile doğrudan titre edilir. Yandaki şekilde dönüm noktasından önce (a) dönüm noktasında (b) ve dönüm noktasından sonra (c) indikatörün renk değişimi görülmektedir. Metallerle EDTA 1:1 tepkimeye girdiğinden harcanan EDTA hacminden yararlanarak Mg^{2+} çözeltisinin derişimi hesaplanır.



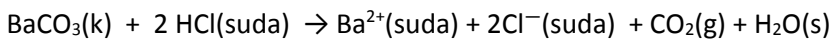
3.3.2. Numunenin Çözünürleştirilmesi; karbonat eritışı

Platin veya nikel kroze içerisine analiz edilecek olan baryum filizinden 0,5 g kadar alınır ve üzerine 0,5 g NH_4Cl ve 5 g Na_2CO_3 ilave edilerek iyice karıştırılır. Kroze içerisindeki karışım bek alevinde veya 600 -700 °C'a ayarlanmış fırında eritiş tamamlanincaya kadar ısıtılır. Isınma ile aşağıdaki tepkimeyle baryum sülfatın tamamı baryum karbonata dönüşür (NOT 1):

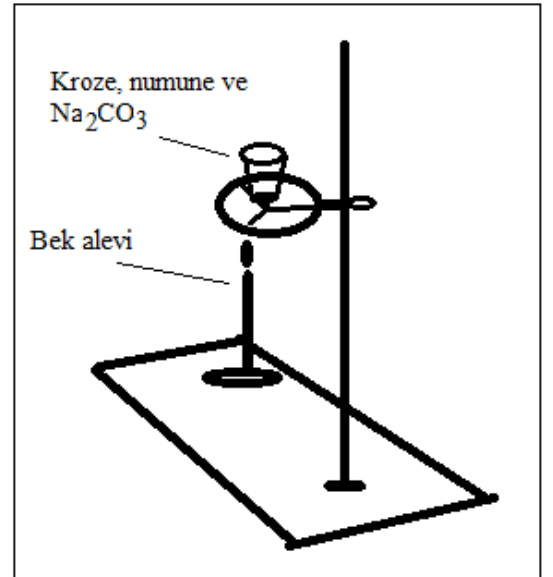


3.3.3. Baryum Tayini

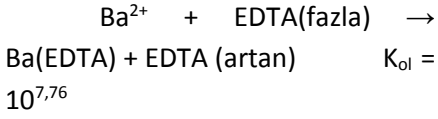
Kroze 1-2 dakika kadar soğutulduktan sonra 100 mL sıcak su içeren beher içerisine konur ve kroze içerisindeki numunenin su ile iyice karışması sağlanıncaya kadar kaynatılır (NOT 2). Tamamen soğutulan numune siyah bant süzgeç kâğıdı ile süzülür ve çökelek birkaç kez su ile bolca yıkanır. Böylece SO_4^{2-} iyonlarının tamamen uzaklaşması sağlanır. Yıkanan çökelek süzgeç kâğıdı ile birlikte bir behere alınır ve üzerine 25 mL kadar su ilave edildikten sonra 3 M HCl çözeltisinden ortam asidik oluncaya kadar ilave edilir, çökeleğin çözünmesi sağlanır.



Numune siyah bant süzgeç kâğıdı ile tekrar süzülür. Süzüntü derişik NH_3 ile nötrleştirildikten sonra damıtık su ile 250 mL'lik bir ölçülü balonda 250 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltiden erlene alınan 25 mL'lik numune üzerine 2-3 mL pH= 10 amonyak/amonyum klorür tamponu(NH_3/NH_4Cl) ilave edilir. Daha sonra erlende bulunan çözeltiye hacmi ve derişimi tam olarak bilinen 35 mL EDTA çözeltisi, 5-6 damla Eriokrom siyahı-T indikatörü ilave edilir. Çözeltinin rengi mavi



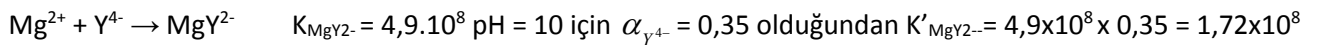
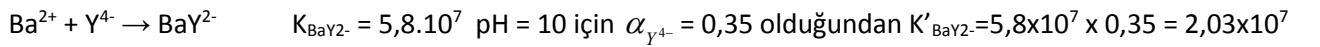
olmalıdır. Artan EDTA, şarap kırmızısı rengin görüldüğü dönüm noktasına kadar Mg^{2+} çözeltisi ile geri titre edilir. 30 s kadar kalıcı kırmızı renk görülmesi dönüm noktasını ulaşıldığını gösterir. Bu süre sonunda tekrar mavi renk oluşursa titrasyona devam edilmemeli, ilk kırmızı rengin görüldüğü hacim kaydedilmelidir (NOT 3). Titrasyon tepkimesi aşağıda verilmiştir:



4) Notlar

- 1) Eritiş maddesi analitin yaklaşık 10 katı olduğundan ısı etkisiyle yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir. $BaSO_4$, $BaCO_3$ 'e dönüşür.
- 2) Kızgın kroze suya daldırılırsa sıçramalar elinize veya yüzünüze zarar verebilir, aynı zamanda madde kaybı olabilir. Dikkatli çalışılmalıdır.
- 3) MgY^{2-} kompleksinin oluşum sabiti ($K_{MgY^{2-}} = 4,9 \times 10^8$), BaY^{2-} kompleksinin oluşum sabitinden ($K_{BaY^{2-}} = 5,8 \times 10^7$) daha büyüktür. Bu nedenle Mg^{2+} ilavesiyle artan EDTA tüketildikten sonra daha fazla ilave edilecek olan Mg^{2+} 'nın aşağıdaki tepkimeler gereği Ba-EDTA kompleksinin de bozunmasına yol açma olasılığı vardır:

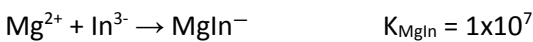
$BaY^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgY^{2-} + Ba^{2+}$ yer değiştirme tepkimesi için denge sabiti aşağıdaki tepkimelerden yararlanılarak hesaplanabilir:



Birinci tepkimeyi ters çevirip ikinci tepkime ile toplanırsa;



Buna karşılık, Mg^{2+} 'nin eriokrom siyahı-T indikatörü ile oluşturduğu kompleksin denge sabiti 1×10^7 'dir.



EDTA'nın fazlasını ayarlı Mg^{2+} çözeltisi ile titre ederken eşdeğerlik noktasında ortamdaki EDTA kadar Mg^{2+} tepkimeye girer. Ortamda EDTA bittikten sonra $MgIn^-$ kompleksinin oluşum sabiti (10^7) yer değiştirme tepkimesinin denge sabitinden (8,42) daha büyük olduğundan eklenen Mg^{2+} öncelikle ortamdaki indikatörle tepkimeye girer ve $MgIn^-$ nın şarap kırmızısı rengi gözlenir. Ortamdaki indikatör tamamen bitmeden yer değiştirme tepkimesi gerçekleşmez. Bu nedenle EDTA'nın fazlası titre edilirken dönüm noktasından sonra indikatörü tamamen tüketecek kadar fazla Mg^{2+} eklenmemelidir.

5) Sorular

- 1) Eritiş nedir, neden gerek duyulur? Örnekler veriniz.
- 2) Hangi tür tuzlar asit ilavesiyle çözünmez neden?
- 3) Kral suyu nedir hangi tür maddelerin çözülmesinde kullanılır? Örnekler veriniz.
- 4) $BaSO_4$ 'ın karbonat eritışı ile çözünürleştirildikten sonra EDTA ile tayinini tepkimelerle kısaca anlatınız?
- 5) Karbonat eritışıyle $BaCO_3$ 'a dönüştürülen 0,3532 g baryum filizi, asitle çözündükten sonra nötralleştirilir ve 250,0 mL'ye seyreltilir. Buradan alınan 25 mL'lik kısım $pH = 10$ 'a tamponlandıktan sonra 35,0 mL 0,01 M EDTA çözeltisi, 5-6 damla eriokrom siyahı-T indikatörü ilave edilir ve artan EDTA dönüm noktasına kadar 20,0 mL 0,01 M Mg^{2+} çözeltisi ile geri titre edilir. Numunedeki kütlece % Ba nedir?

6) Kaynaklar

- [1] D. A. Skoog, D. M: West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Analitik Kimya Temel İlkeler, 8. Baskı, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim yayıncılık.
- [2] D.C: Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Başlangıçta alınan numune içerisindeki baryumun kütlesi hesaplanır. Bunun için harcanan EDTA'nın mol sayısından Ba'nın mol sayısı bulunur ve seyreltme faktörü de dikkate alınarak yapılacak olan hesaplamayla başlangıç numunesindeki baryumun kütlesi hesaplanır. Sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir ve deney sonunda rapor doldurulup ilgili asistana verilir.

MgCl₂ çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titration 1	Titration 2	Titration 3
Başlangıç büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Son büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Harcanan EDTA hacmi	_____ mL	_____ mL	_____ mL
MgCl ₂ molaritesi	_____ M	_____ M	_____ M
MgCl₂'nin ortalama molaritesi	_____ M		

Ba filizinde Ba tayini için verilerin çizelgesi

	Titration 1	Titration 2	Titration 3
Ba filizinin kütlesi	_____ g	_____ g	_____ g
Eklenen EDTA hacmi	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Başlangıç büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Son büret okuması	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Harcanan MgCl ₂ hacmi	_____ mL	_____ mL	_____ mL
Ba miktarı	_____ mg	_____ mg	_____ mg
Filizdeki Baryumun ortalama kütlesi, (mg)	_____		

YÜKSELTGENME-İNDİRGENME TİTRASYONLARI

KROMİT FİLİZİNDE KROM TAYİNİ

1. Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı, kromit filizinde krom içeriğini tayin etmektir.

2. Kuramsal Bilgiler

2.1. Krom filizi

Krom tabiatta filizleri şeklinde bulunur. En yaygın filizi olan kromit (FeCr_2O_4) çoğunlukla, lavın katılaşması sonucu oluşan kayalarda bulunur. Bu kayalar yer yüzeyinin üstünde olduğu kadar derin kısımlarda da bulunur. Dolayısıyla hem açık alan hem de yer altı madenciliği ile çıkartılabilir.

Cevher İşlemesi

Dünya kromit cevherinin %95'i metalürji sanayinde ferrokrom alaşımı olarak kullanılmaktadır. Kromit, demir ve kromdan oluşan ve az miktarda da karbon ve silis içeren alaşım üretmek amacıyla yüksek sıcaklıkta indirgeme sürecine tabi tutulur. Karbon ve silisyum miktarı alaşımın derecesi, içindeki kükürt, fosfor ve titanyum gibi elementlerin varlığına göre değişkenlik gösterir.

Uygulama Alanları

Krom elementi, çelik, alaşım, kimya ve refrakter (ateşe dayanıklı malzemeler) sanayilerinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Aşınmaya dayanıklı ve aşırı sert olması kromu, kaplama ve metal cilalama için de ideal bir malzeme yapmaktadır.

Ferrokrom ve Paslanmaz Çelik

Ferrokrom kütlece % 50 - % 70 krom ve % 30 - % 50 demir içeren bir alaşımdır. Çelik sanayi, paslanmaz çelik üretiminde dünya ferrokrom miktarının %80'den fazlasının kullanılması ile bu alaşımın en büyük tüketicisi durumundadır.

2.2 Örneklerin yükseltgenlerle çözünürleştirilmesi

Bazı durumlarda numunenin çözünürleştirilmesi için asit ya da asit karışımları yeterli olmaz. Numuneyi çözünür bir tuzuna dönüştürmek için yükseltgeme yapılması gerekir. Sodyum peroksit Na_2O_2 bu amaçla yaygın olarak kullanılan bir yükseltgen eritiş maddesidir. Peroksit eritişi ile birçok filiz çözünür hale getirilir.



3. Deney

3.1. Cihaz ve malzemeler

- Genel laboratuvar cihaz ve malzemeleri
- Analitik terazi; 0,1 mg yaklaşımla tartım yapabilen
- Beher, 500 mL'lik
- Büret, 50 mL'lik 0,1 mL taksimatlı
- Erlen, 250 mL'lik
- Ölçülü balon, 250 mL'lik
- Pipet, 10 mL'lik
- Pipet, 5 mL'lik
- Porselen kroze
- Saat camı
- Süzgeç kâğıdı, iri gözenekli (Bazı ticari markalarda “siyah bant” olarak ifade edilir)

3.2. Reaktifler

- Saf su
- HCl, derişik
- H₂SO₄, 6 M
- Na₂O₂, katı, analitik saflıkta
- Potasyum dikromat, K₂Cr₂O₇, birincil (primer) standart kalitede
- Sodyum difenilaminsülfonat indikatör çözeltisi
- FeSO₄.(NH₄)₂SO₄. 6H₂O, katı
- H₃PO₄, derişik
- Ba(NO₃)₂, 0,1 M

3.3. İşlem

3.3.1. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

Potasyum Dikromat Çözeltisinin (0,02 M) Hazırlanması: Birincil standart K₂Cr₂O₇ 150-200 °C da 2 saat kurutulur. Soğuduktan sonra katıdan 4,9 g potasyum dikromat 0,1 mg yaklaşımla tartılır, bir beherde 100 mL suyla çözölür ve bir litrelik ölçülü balona aktarılarak hacmi 1 L'ye tamamlanır.

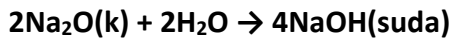
Sodyum Difenilamin Sülfonat İndikatörü: 0,2 g katı 100 mL suda çözölür. Bu indikatörün indirgenmiş hali renksiz, yükseltgenmiş hali mavi renklidir.

Demir(II) amonyum sülfat çözeltisinin (0,1 M) Hazırlanması: 0,1 mg duyarlıkla 9,8 g demir(II) amonyum sülfat [FeSO₄. (NH₄)₂SO₄. 6H₂O](392,14 g/mol) tartılır, 200 mL su ve 5 mL 6 M H₂SO₄ eklenerek, dikkatlice bir balon aktarılır ve son hacim 250 mL'ye seyreltilir.

Demir(II) amonyum sülfat çözeltisinin ayarlanması: Yaklaşık 0,1 M olan bu çözeltiden bir pipetle tam 10 mL alınarak 5 mL difenilaminsülfonat indikatörü ilave edilir ve çözelti renk yeşilden sonra tam maviye dönünceye kadar 0,02 M $K_2Cr_2O_7$ ile titre edilir. Harcanan potasyum dikromat çözeltisinin hacmi ve derişiminden yararlanarak demir(II) amonyum sülfat çözeltisinin tam derişimi hesaplanır.

3.3.2. Kromit Filizinin Çözünürleştirilmesi

Kromit filizi önce Na_2O_2 ile eritiş yapılarak çözünür hale getirilir. Bunun için yaklaşık 0,5 g ince toz halinde öğütölmüş filiz 0,1 mg yaklaşımla tartılarak nikel veya kalın cidarlı bir porselen krozeeye aktarılır. Üzerine 6,0 g Na_2O_2 eklenerek iyice karışırılır. Karıştırmada kullanılan cam baget üzerindeki filiz artıkları da krozeeye aktarılır. Krozenin kapağı örtölür ve bek alevinde (veya 800 °C’da fırında) sıvı hale gelinceye kadar ısıtılır. Kroze soğutulur, içinde yaklaşık 200 mL su bulunan 600 mL’lik behere konur ve beherin üstü saat camı ile kapatılır. 10 dakika beklenir ve sonra krozenin içinde kalıntı kalmayıncaaya kadar kroze beherin içine yıkanır. Bu işlem sonunda aşğıdaki tepkimeler gerçekteşir:



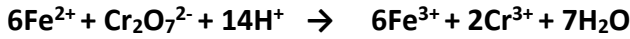
Çözelti ısıtılarak $Fe(OH)_3$ ’ün çökmesi sağlanır ve siyah bant süzgeç kâğıdı kullanarak süzölür. Çökelekte CrO_4^{2-} kalmayıncaaya kadar çökelek kaynar sıcak su ile iyice yıkanır. Süzöntüden alınan bir miktar üzerine $Ba(NO_3)_2$ çözeltisi ilave edildiğinde sarı çökelek oluşmaması süzöntüde kromat iyonu kalmadığını gösterir. Süzöntü sarı renkli olmalıdır. Çökelekte CrO_4^{2-} kalmadığına emin oluncaya kadar yapılan bütün yıkama suları aynı beherde toplanmalıdır (NOT 1). Toplanan bütün süzöntüler yaklaşık 200 mL kalıncaya kadar uçurulur ve 1 mL 6 M H_2SO_4 eklenerek asidik bir ortam elde edilir (NOT 2). Oda sıcaklığına soğutulan çözelti dikkatlice ölçölü balona aktarılarak su ile 250 mL’ye seyreltilir. Bu numune çözeltisi krom miktar tayini için saklanır.

3.3.3. Krom Tayini

Na_2O_2 ile eritiş yapılarak elde edilen 250 mL çözeltiden büret yardımıyla hacmi kesin bilinen 25 mL çözelti alınır. Numune çözeltisine hacmi kesin bilinen 25-30 mL 0,1 M ayarlı demir(II) amonyumsülfat, 5 mL H_3PO_4 (NOT 3) ve 0,5 mL difenilamin sülfonat indikatörü eklenir. Karışım yaklaşık 200 mL’ye seyreltilir ve 0,1 M $K_2Cr_2O_7$ ile rengi yeşilden viyole maviye dönünceye kadar titre edilir. Harcanan titrant hacmi not edilir.

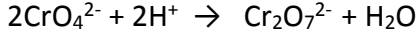


Titrasyon Tepkimesi:



4) Notlar:

1. Ortamda CrO_4^{2-} kalması krom kaybına yol açar.
2. Titrasyon sırasında ilave edilen H_2SO_4 'ün görevi ortamı asidik yapmak ve kromat iyonunu dikromat iyonuna dönüştürmektir.



3. Fosforik asidin görevi de titrasyon ile oluşan Fe^{3+} ile kompleks yaparak demir(III) klorür komplekslerinin şiddetli sarı rengini önlemektir. Böylece eşdeğerlik noktası daha duyarlılıkla gözlenebilir.

5) Sorular

1. Alınan numunenin çözünürleştirilmesinden, krom tayinine kadar işlemleri tepkimeler halinde yazınız.
2. Çözünürleştirme işinde sodyum peroksitin rolünü yükseltgenme basamaklarındaki değişim üzerinden açıklayınız.
3. Eritiş maddesinin numunenin 10 katı civarında alınmasının tepkime verimiyle mi tepkime stokiyometrisi ile mi ilgilidir? 0,5 g numune 6 g Na_2O_2 ile eritiş yapılırsa durumu aşağıdaki tepkimeye göre inceleyiniz.



4. 0,3218 g krom filizi tartılarak peroksit eritişiyile çözünürleştiriliyor. Çözelti 250 mL'ye tamamlanıyor. Çözeltiden alınan 25 mL üzerine 35 ml 0,1224 M Fe(II) amonyum sülfat çözeltisi , 5 mL fosforik asit çözeltisi ekleniyor. Fe(II)'nin fazlası difenilamin sülfonat indikatörü yanında 6,6 mL 0,0868 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisi ile titre ediliyor. Numunedeki Cr'un kütlece yüzdesini bulunuz.

6. Kaynaklar

- [1] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt:1, Bilim Yayınları, Ankara 2007.
- [2] Somer, G., Kantitatif Analiz, Ankara 2006.
- [3] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, 2015, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık.

RAPOR: Hesaplama ve sonuçların gösterilmesi

Kromit filizinde krom miktarı aşağıdaki veri çizelgesi kullanılarak hesaplanır ve sonuç 4 anlamlı rakamla rapor edilir.

Fe(II) Amonyumsülfat Çözeltisinin ayarlanması için verilerin çizelgesi

	Titration 1	Titration 2
Start buret reading	_____ mL	_____ mL
End buret reading	_____ mL	_____ mL
Consumed $K_2Cr_2O_7$ volume	_____ mL	_____ mL
Fe(II) Amonyumsülfat Solution Molarity:	_____ (M)	_____ (M)
Fe(II) Amonyumsülfat Solution average Molarity.	_____ M	

Kromit filizinde krom tayini için verilerin çizelgesi

	Titration 1	Titration 2
Start buret reading	_____ mL	_____ mL
End buret reading	_____ mL	_____ mL
Consumed $K_2Cr_2O_7$ volume	_____ mL	_____ mL
Kromit filizinde bulunan krom miktarı:	_____ mg	_____ mg
Kromit filizinde bulunan kromun average mass.	_____ mg	