

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ**



**KMUH 202
ANALİTİK KİMYA LABORATUVARI**

**2026-2027 GÜZ DÖNEMİ
DENEY FÖYÜ**

EYLÜL, 2026
DENİZLİ

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
1 GİRİŞ	6
1.1 NİTEL ANALİZ YÖNTEMİ	6
1.2 ÖRNEKLERİN ALINMASI, KALİTATİF ANALİZ İÇİN HAZIRLANMASI	7
1.2.1 Çözeltilerin Analizi	7
1.2.2 Katı Örneklerin Analizi	7
2 KALİTATİF ANALİZ LABORATUVARI İÇİN KULLANILAN ALET VE MALZEMELERİN KULLANIM AMAÇLARI	11
3 NİTEL ANALİZ SIRASINDA UYGULANAN TEMEL İŞLEMLER.....	15
3.1 ÇÖZELTİNİN KARIŞTIRILMASI	15
3.2 ÇÖZELTİNİN ISITILMASI VE BUHARLAŞTIRILMASI	15
3.3 ÇÖKELEK OLUŞTURULMASI.....	15
3.4 ÇÖKMENİN TAMAMLANMASININ KONTROL EDİLMESİ	15
3.5 SANTRİFÜJLEME	16
3.6 ÇÖKELEK İLE ÇÖZELTİNİN BİRBİRİNDEN AYRILMASI	16
3.7 ÇÖKELEĞİN YIKANMASI	16
3.8 ÇÖKELEĞİN KISIMLARA AYRILMASI.....	16
3.9 ÇÖKELEKLERİN ÇÖZÜNMESİ	16
3.10 ALEV DENEYİ	16
3.11 ANALİTİK LABORATUVAR ÇALIŞMALARINDA DİKKAT EDİLECEK NOKTALAR	17
4 KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ.....	19
4.1 I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ	21
4.1.1 GÜMÜŞ	21
4.1.2 KURŞUN	22
4.1.3 CİVA.....	22
4.2 I. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ	23
4.2.1 Grup Katyonların Çöktürülmesi	23
4.2.2 I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİNDE NOTLAR.....	24
4.3 II. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ	25
4.3.1 BİZMUT.....	26
4.3.2 CİVA.....	27
4.3.3 BAKIR	27
4.3.4 KADMİYUM	27
4.3.5 KURŞUN	28
4.3.6 ARSENİK.....	28
4.3.7 ANTİMON	28
4.3.8 KALAY	29
4.4 II. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ	29
4.4.1 II – A GRUP KATYONLARININ ANALİZİ.....	30

4.4.2	II – B GRUP KATYONLARININ ANALİZİ.....	32
4.4.3	II. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI	32
4.5	III. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ	34
4.5.1	III. GRUP KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ	34
4.5.2	III-A GRUP KATYONLARININ ANALİZİ.....	35
4.5.3	III-B GRUP KATYONLARININ ANALİZİ	36
4.5.4	III. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI	37
4.6	IV.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ.....	38
4.6.1	IV.GRUP KATYONLARIN ÇÖKTÜRÜLMESİ.....	39
4.6.2	IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Karbonat İyonu	39
4.6.3	IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat İyonu	39
4.6.4	VI.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat-Karbonat Karışımı	40
4.6.5	Alev Deneyi.....	40
4.6.6	Alev Deneyin Yapılışı	41
4.6.7	IV. GRUP KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ	41
4.6.8	IV. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI.....	42
4.7	V.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ	43
4.7.1	V.GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ	43
4.7.2	V. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI	44
5	ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ	44
5.1	I.GRUP ANYONLARIN ANALİZİ	45
5.1.1	KARBONAT (CO_3^{2-}).....	45
5.1.2	FOSFAT (PO_4^{3-}).....	45
5.1.3	OKZALAT ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	45
5.1.4	FLORÜR (F^-)	45
5.2	I. GRUP ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ	46
5.2.1	Karbonat Aranması.....	46
5.2.2	I - V GRUP ANYON ANALİZİ İÇİN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI.....	46
5.2.3	I. GRUP ANYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ:	46
5.2.4	I. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI	47
5.3	II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ	47
5.3.1	SÜLFAT (SO_4^{2-})	47
5.3.2	KROMAT (CrO_4^{2-}).....	47
5.3.3	II. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ.....	48
5.3.4	II. Grup Anyonlarının Çöktürülmesi	48
5.3.5	II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR.....	48
5.4	III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ	48
5.4.1	SÜLFÜR (S^{2-}).....	48
5.4.2	FERROSİYANÜR ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)	48
5.5	III. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ	49

5.5.1	Grup Anyonlarının Çöktürülmesi.....	49
5.5.2	III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR	49
6	GRAVİMETRİK ANALİZ.....	50
6.1	Çimentoda SiO ₂ Miktarı Tayini	53
6.2	Nem Miktarı Tayini.....	53
6.3	Sülfat İyonu Tayini.....	54
7	VOLUMETRİK ANALİZ.....	56
7.1	Mohr Yöntemiyle Klorür Tayini	56
7.2	Aspirinin Saflık Tayini.....	58
7.3	EDTA ile Su Sertliği Tayini.....	59
7.4	Askorbik Asit (C Vitamini) Tayini	61
8	KAYNAKLAR	66

LABORATUVAR GENEL KURALLARI

Deneyler Kimya Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında grup olarak yapılacaktır.

Her hafta deneysel çalışmaya başlanmadan önce öğrenciler, o hafta yapacakları deney ile ilgili bir algoritma hazırlarlar. Algoritmanın deney öncesinde deney sorumluları tarafından kontrolü yapılır.

Algoritma uygun değilse öğrenci deneye alınmaz.

Deney sırasında öğrenci algoritmasını takip ederek deneyini yapar ve deney sonucunu deney sorumlusuna kontrol ettirir.

Laboratuvar dersine **%80 devam** zorunludur. Deneye gelmeyen/alınmayan öğrenciler deneyden “**başarısız**” sayılırlar. Üç hafta laboratuvar uygulamasına gelmeyen/ alınmayan öğrenci dersten başarısız sayılır ve dönem sonu sınavına giremez.

Öğrencilerimize laboratuvar çalışmalarında başarılar dileriz.

LABORATUVAR GÜVENLİK KURALLARI

- Laboratuvarlara zamanında gelinmelidir. Geç gelen öğrenci deneye katılamaz.
- **Beyaz laboratuvar önlüğü giyilmesi** zorunludur. Önlüksüz olarak kesinlikle deney **yapılmamalı**, kimyasal maddeler ile **temas edilecek** deneylerde eldiven ve emniyet gözlüğü de kullanılmalıdır.
- İlgili deney sorumlusunun izni olmaksızın laboratuvar dışına **çıkılmamalıdır**.
- Laboratuvarlarda **cep telefonu kullanılması yasaktır**.
- Laboratuvara yiyecek-içecek getirilmemelidir.
- Laboratuvarda saçlar kesinlikle toplanmalıdır.
- Laboratuvarda gürültü yapılmamalıdır. Asla şaka yapılmamalıdır.
- Önlük içindeki kıyafetiniz ve ayakkabınız rahat hareket etmenize engel olmamalıdır.
- Yangın söndürme teçhizat ve yangın çıkışlarının önü **kapatılmamalıdır**.
- Elektrik düğmelerinin veya izolatörlerinin önü **kapatılmamalıdır**.
- Tüm dolaplar **kapalı tutulmalıdır**.
- Alev alıcı çözücüler ateşleme kaynaklarından uzak tutulmalıdır.
- Islak ellerle veya ıslak zemin üzerindeyken elektrikli aletlere dokunulmamalıdır.
- Elektrikli bir aletin üzerine su döküldüğünde elektrik hattı ile bağlantısını kesilmeli ve gerekli temizliğin yapılması sağlanmalıdır. Tekrar kullanmadan önce kontrolü yaptırılmalıdır.
- Ön ısıtma süresi olmayan aletler kullanıldıktan hemen sonra kapatılmalıdır.
- Katı haldeki maddeler şişelerden daima temiz bir spatülle alınmalıdır. Aynı spatül temizlenmeden başka bir madde içine sokulmamalıdır.
- Şişe ya da kap kapakları hiçbir zaman alt tarafları tezgâh yüzeyine gelecek şekilde konulmamalıdır. Aksi halde, kapak yabancı maddelerle kirleneceğinden tekrar kaba şişe/kap ağzına yerleştirildiğinde şişe/kap içindeki maddeyi kirletip onu bozabilir.
- Şişelerin kapak veya tıparları değiştirilmemelidir. Çözeltiler şişelere doldurulurken taşma/genişleme durumlarına karşın kapak payı (dörtte bir kısım kadar) mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır.
- Çözeltiler konulan şişelerin etiketlenmesi yanlışlıklara meydan verilmemesi için gereklidir.
- Etiketli şişelerden malzeme akıtılırken şişenin etiketli yüzü yukarı gelecek şekilde aktarma işlemi yapılmalıdır. İşlem bu şekilde yapılmadığında, şişe/kap ağzından akan damlalar etiketi ve üzerindeki yazıyı bozacağından şişe/kap üzerine yeniden etiketleme yapılması gerekir. Ayrıca şişeden/kaptan akıtma işlemi bittikten sonra kapak yardımıyla son damla silinerek alınmalıdır.

- Organik çözücüler lavaboya dökülmemelidir.
- Atık maddeler özelliklerine göre farklı atık kaplarında toplanmalıdır.
- Sülfürik asit, nitrik asit, hidroklorik asit gibi asitlerle bromür, hidrojen sülfür, hidrojen siyanür, klorür gibi zehirli gazlar içeren maddeler ile çeker ocakta çalışılmalıdır.
- Tüm asitler ve alkaliler sulandırılırken daima suyun üzerine ve yavaş yavaş dökülmeli, asla tersi yapılmamalıdır.
- Termometre kırıklarının civalı kısımları ya da civa artıkları asla çöpe ya da lavaboya atılmamalıdır.
- Asit, baz gibi aşındırıcı yakıcı maddeler deriye damladığı veya sıçradığında derhal bol miktarda su ile yıkanmalıdır. İleri düzey müdahaleler gerektiğinde laboratuvar sorumlusuna haber verilmelidir.
- Deneysel çalışma sonunda temizlik ve düzen için zaman ayrılmalı; kullanılan banko, cihaz ve malzemeler temiz bırakılmalıdır.
- Çalışma bittikten sonra eller sabunlu su ve gerektiğinde antiseptik bir sıvı ile yıkanmalıdır.

DENEYSEL VERİLERDEKİ HATA TİPLERİ

Deneyisel verilerdeki hata tipleri aşağıdaki tabloda sınıflandırılmıştır.

Tablo 1. Deneyisel verilerdeki hata tipleri

Büyük (kaba) Hata	• Çok az rastlanan, analizciden veya beklenmedik olaylardan kaynaklanan büyük hatalardır.	• Aritmetik işlem hatası yapılması • Rakamların yerlerinin değişik yazılması • (+) yerine (-) yazılması • Yanlış skaladan okuma yapılması
Sistematik (Belirli) Hata	• Kaynakları belirlenebilen ve düzeltilebilen hatalardır. • Sonuçların doğruluğuna etki eder.	• Numune Hataları • Alet Hataları • Metot hatalar • Kişisel Hatalar
Rastgele (Belirsiz) Hata	• Bilinmeyen ve kontrol edilemeyen hata tipidir. • Ölçümün kesinliğine etki eden hatadır.	• İki ölçüm arasında deney şartlarının az veya çok değişmesidir.

1 GİRİŞ

Analitik kimya, kimya biliminin belirli bir maddenin kimyasal bileşenlerinin ya da bileşenlerden bir bölümünün niteliğinin ve niceliğinin belirlenmesini (kimyasal analiz) inceleyen koludur.

Analitik kimyada kimyasal analiz kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) olmak üzere iki şekilde uygulanır. Bir maddenin hangi bileşenlerden (element veya bileşiklerden) meydana geldiğini bulmaya yarayan analiz türüne kalitatif; bu bileşenlerden her birinin miktarlarını sayısal olarak bulmaya yarayan analiz türüne de kantitatif analiz denir. Nicel analizden önce maddenin nitel analizinin yapılması gerekir. Çünkü ne olduğu bilinmeyen türlerin miktarının bulunması hiçbir şey ifade etmez.

1.1 NİTEL ANALİZ YÖNTEMİ

Bilinmeyen bir örneğin kimyasal analizinde önce nitel analiz uygulanır, daha sonra nicel analiz yapılır. Çünkü bir kimyasal analizde ilk amaç, maddenin hangi bileşenlerden oluştuğunun saptanmasıdır. Nitel analizin temeli, incelenen maddenin çözelti haline getirilmesinden sonra, bu çözeltinin çeşitli reaktiflerle tepkimeye sokulması ve bu tepkimelerin özelliklerinden yararlanılarak bilinmeyen maddenin bileşenlerinin saptanmasıdır.

Bir tepkimenin analitik amaçlı kullanılabilmesi için, bu tepkimenin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler kısaca şöyle sıralanabilir.

- Tepkime karakteristik olmalıdır. Yani; tepkime sonunda bir çökelek oluşumu, çökeleğin çözünmesi, renk değişimi veya gaz çıkışı gibi gözlenebilen bir değişim olmalıdır.
- Tepkime spesifik olmalıdır. Birçok iyonu içeren bir çözeltiye bir reaktif eklendiğinde, bu reaktifle sadece bir tek iyon tepkimeye girmelidir. Örneğin; Ag^+ , Pb^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarını içeren asidik bir çözeltiye bir damla NH_4SCN eklendiğinde oluşan koyu kırmızı renk yalnızca Fe^{3+} iyonu için karakteristiktir. Çünkü bu çözeltide bulunan Fe^{3+} dışındaki iyonlar, NH_4SCN ile kırmızı renkli bir kompleks oluşturmazlar.
- Tepkime duyarlı olmalıdır. Yani tepkime, düşük iyon derişimlerinde dahi gözlenebilir olmalıdır.

Bir maddenin belirlenmesini sağlayan tepkimenin oluşabilmesi için gerekli olan en düşük madde derişimine "**derişim sınırı**" veya "**yakalama sınırı**" denir ve g/ml olarak verilir. Bu değer maddeden maddeye ve aynı maddenin farklı reaktiflerle tepkimeye girmesi halinde değişir. Nitel analiz yöntemleri, analiz edilecek madde miktarına bağlı olarak sınıflandırılır. Analiz edilen madde miktarına göre yöntemin türü aşağıda belirtilmiştir.

1.2 ÖRNEKLERİN ALINMASI, KALİTATİF ANALİZ İÇİN HAZIRLANMASI

Kalitatif analiz için öğrencilere verilen örnek tipleri genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çözelti,
- Metalik olmayan katı (tek bir bileşik veya bileşiklerin karışımı),
- Metal, metal karışımı veya alaşım,
- Doğal örnekler (cevher).

Bir örneğin sistematik analizine başlamadan önce, örneğin fiziksel özellikleri önemli bilgiler verebilir. Bunlar arasında özellikle renk, kristal yapı, iletkenlik vb., sayılabilir. Ancak ilk kalitatif analizde çalışmaya başlayan bir öğrenci bu fiziksel özelliklerden yararlanacak bilgiye sahip değildir. Ayrıca çözücü olarak su ve değişik asitlerde çözünürlük denemeleri yine sistematik analizden önce örnek hakkında faydalı bilgiler verebilir. Öğrencinin bir el kitabını (handbook) kullanmayı öğrenmesi bu aşamada oldukça önemlidir, çünkü çözünürlük tabloları ve bileşiklerin çözünürlükleri hakkındaki bilgileri edinmesi, örnek analizinde kendisine büyük yararlar sağlayacaktır.

1.2.1 Çözeltilerin Analizi

Bir örneğin sistematik analizi için hazırlanan örnek çözeltiden 1 ml (20 damla) bir santrifüj tüpüne alınır ve sistematik analize başlanır. Çözeltinin geriye kalan kısmı mutlaka saklanmalıdır. Çünkü analizin herhangi bir basamağında çeşitli nedenlerden dolayı analize baştan başlamak gerekebilir. Sistematik analize geçmeden önce çözeltinin rengi bazı ön bilgiler verebilir. Ancak bazı renkler birbirini kapattığı için renge bağlı incelemeler oldukça sınırlıdır.

1.2.2 Katı Örneklerin Analizi

Analizler genel olarak çözelti haline getirilen örneklerle yapılır. Katı örnekler analizden önce toz haline getirilerek yüzey alanları büyütülür. Böylece bir çözücünde çözünmeleri daha kısa zamanda gerçekleşir. Örnek çözme işleminden önce bir havanda (veya porselen kapsül içinde) homojen olarak karıştırılıp, iyice toz haline getirilir ve daha sonra çözme işlemine geçilir. İyi bir çözünürleştirmede ilk kural örneğin tamamını çözen uygun bir ortam sağlamaktır. Bir örneğin çözünmesi demek çözücü ortamında hiçbir asılı tanecik kalmaması ve berrak çözelti elde edilmesi demektir. Katı örneği çözme işlemi ve çözücüdür, örneğin özelliğine göre seçilmelidir.

Katı Örneklerin Sıvı Reaktiflerle Çözünürleştirilmesi

Çözme işleminde çok küçük bir örnek kısmı (bir spatül ucu) deney tüpü içine alınır ve üzerine birkaç ml seçilen çözücünden eklenir. Çözmede önce çözücü olarak su kullanılır. Eğer örnek suda çözünürse 1 ml örnek çözeltisi hazırlanarak sistematik analiz işlemlerine başlanır. Eğer katı örnek suda çözünmezse, çok ince toz halindeki örnekten küçük kısımlar alınır sırası ile aşağıdaki asitler ile

çözme işlemi denir.

- Nitrik asit (HNO_3), seyreltik ve derişik,
- Hidroklorik asit (hcl), seyreltik ve derişik.
- Seyreltik ve derişik nitrik asit ve hidroklorik asit karışımları.

Çözünürlük testleri yukarıda verilen sıraya göre yapılarak, örneği en iyi çözen çözücü seçilir. Katı örneğin az çözünmesi veya gaz çıkışı gözlemlendiği halde, örnek hala tümüyle çözünmezse su banyosunda ısıtılarak tamamen çözünmesi sağlanır.

Asit Seçimi

Asitte çözünen bileşiklerin büyük çoğunluğu amfiprotik anyonlar (kuvvetli bazik özellikte ve proton alma eğilimi gösteren anyonlar) içeren bileşiklerdir. Örneğin suda çözünmeyen kalsiyum karbonat, asitler tarafından çözülür. Çünkü karbonat iyonu, asitten gelen; protonla tepkimeye giren kuvvetli bir bazdır. Karbonatlar dışında asitte çözünen bileşiklere örnek olarak sülfürler, sülfidler, fosfatlar, arsenatlar, boratlar, kromatlar, arsenidler ve nitritler verilebilir.

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi için en çok kullanılan üç asit HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 'tür. Çözünürlük testlerinde bu üç asitten en az kullanılanı sülfürik asittir. Çünkü H_2SO_4 kullanıldığında oluşan sülfat tuzlarının çoğu suda çözünmezler. Bu nedenle katı örnekler nitrik asit, hidroklorik asit veya ikisinin kral suyunda çözülmeye çalışılmalı, mümkünse tek bir asidin kullanılması tercih edilmelidir.

Çözücü olarak nitrik asidin kullanılması:

Avantajları: Bütün nitratlar genellikle klorürlerden daha iyi çözünürler. Nitratlar klorürlerden daha az uçucu olduğundan, asit fazlasını uzaklaştırmak için çözelti buharlaştırıldığında nitratların kaybedilmesi daha az olur. Nitrik asit bir çözücü olarak yalnız iyi bir hidrojen iyonları kaynağı değil, aynı zamanda iyi bir yükseltgeyicidir. Nitrat iyonu, yalnız başına hidrojen iyonlarından etkilenmeyen bazı maddeleri, hidrojen iyonu yanında çözünür bir şekilde yükseltger.

Dezavantajları: Çözünme tamamlandıktan sonra bütün katyon analizi boyunca nitrik asidin yükseltgeyici etkisi istenmez. Nitrik asit, sülfür iyonunu serbest kükürt ve sülfat iyonunun karışımına yükseltger. Çöken kükürt bazı katyonlar için yapılan çöktürme denemelerinde şaşırtıcı olabilir. Tepkime sonunda ortaya çıkan sülfat iyonu ise toprak alkali elementlerinin ve III. Grup katyonları ile birlikte çökmelerine sebep olur. Nitrik asit suda çözünmeyen MnO_2 , SnO_2 VE PbO_2 gibi yükseltgenleri çözemez.

Çözücü olarak hidroklorik asidin kullanılması:

Avantajları: Hidroklorik asit su ve HNO_3 'te çözünmeyen SnO_2 , PbO_2 VE MnO_2 gibi yükseltgenleri çözer. Klorür bileşiklerinin daha fazla uçucu olmaları nedeniyle hidroklorik asitte çözülmüş katyonlar, nitrik asitte çözülmüş olanlardan daha iyi alev denemesi gösterirler.

Dezavantajları: Gümüş, kurşun ve civa(I) iyonlarının hidroklorik asit ile çözünmeyen klorürleri oluşur. Klorür iyonunun fazlası bazı katyonların kompleks iyonlarını oluştururlar. Ayrıca HCl, HNO₃ tarafından çözülen suda çözünmeyen birçok sülfürü çözemez.

Mineraller, silikat içeren doğal türler, demir alaşımları, paslanmaz çelik, bazı metaller, metal oksitleri ve organik bileşiklerin parçalanması ve çözünürleştirilmesinde yukarıda anlatıldığı gibi su, asitler ve asit karışımları yetersiz kalabilir. Madde kaybı olmadan berrak bir çözelti elde etmek için uygulanan işlemlerde farklı sıvı reaktifler de kullanılabilir. Bunlara örnek olarak H₂SO₄, HClO₄ (perklorik asit), yükselgen karışımlar (HNO₃-HClO₄ karışımı gibi), HF (hidroflorik asit) verilebilir. Genel olarak katı örnekleri bu reaktiflerle çözebilmek için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtmak gerekir.

Katı Örneklerin Eritiş İle Çözünürleştirilmesi:

Silikatlar, bazı mineral oksitleri ve demir alaşımları normal sıvı reaktiflerde çok yavaş çözünür. Bu durumda eritiş yapmak daha uygun olur. Örnek, eritiş maddesi ile 300- 1000°C arasında tepkimeye sokulur. Kroze içinde yüksek sıcaklıklara ısıtılır ve eritiş yapılarak maddenin su ve diğer çözücülerde kolaylıkla çözünebildiği bir eriyik elde edilir. Eriyikteki örnek yapısının, parçalanması ile oluşan yeni tuzların çözünürlükleri fazladır.

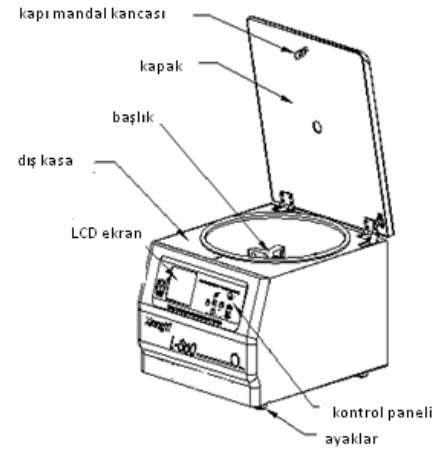
Eritiş maddeleri: En çok alkali metal bileşikleri kullanılır. Asidik yapıdaki örnekler için bazik özellik taşıyan eriticiler; sodyum veya kalsiyum karbonat, sodyum veya potasyum hidroksit, sodyum veya potasyum peroksit kullanılır. Bazik yapıdaki örneklerde ise asidik özellik taşıyan eriticiler; potasyum piro-sülfat, asit florürler ve borik asit kullanılır. Yükseltgenmenin gerekli olduğu eritişlerde; sodyum peroksit veya az miktarda alkali nitrat ve klorat eritiş maddesi ile birlikte örneğe eklenmelidir.

Eritiş yöntemi: eritiş yapılacak katı örnek, öncelikle öğütülerek toz haline getirilir ve yüzey alanı arttırılır. Yeterli miktarda örnek (bir spatül ucu) ve on katı kadar eritiş maddesi ile karıştırılarak, kullanılacak krozeye baget yardımıyla aktarılır. Krozelerin porselen, platin, nikel, demirden yapılan türleri vardır. Kroze seçimi, eritiş türüne bağlı olarak yapılır ve genellikle yarıdan fazla doldurulmaz. Sıçramaları önlemek için gerekirse kroze kapağı kapatılır. Sabit bir sıcaklığa ayarlanmış fırına krozeyi koymadan önce mutlaka bek alevinde yavaş bir ön-ısıtma yapılmalıdır. Ön-ısıtma ile ani sıcaklık farkından doğacak madde sıçramaları ve kaybı önlenir. Örneğin, platin kroze 850°C’de yapılan bir sodyum karbonat eritişi 3-5 dakikadan birkaç saate kadar sürebilir. Eritiş, berrak bir çözelti kıvamına gelince sona erdirilir ve kroze fırından alınır. Kroze içindeki kütle yavaş yavaş soğurken, katılaşma başlamadan hemen önce, kendi ekseninin etrafında döndürülerek örneğin kroze çeperlerinde ince bir tabaka halinde katılaşması sağlanır. Oda sıcaklığına soğuyan kroze dikkatlice çözücü ile yıkanarak çözünürleştirme işlemi tamamlanır. Eritiş ile çözünürleştirmenin bazı sakıncaları da vardır. Eklenen eritiş maddesi miktarının fazla olması, örnek çözeltisine safsızlık getirebilir,

yüksek sıcaklık nedeniyle kullanılan kroze kısmen ortamı kirletebilir ve örnekte uçuculuk kayıpları artabilir. Zor çözünen yapılar içeren örnekler öncelikle sıvı reaktiflerle çözünürleştirilmeli ve geriye kalan çözünmemiş kısım süzülerek ayrılmalı ve mümkün olan en az miktarda tuz ile eritiş yapılmalıdır. Soğuduktan sonra bu kısımda çözülerek ana örnek çözeltisine eklenmelidir.

2 KALİTATİF ANALİZ LABORATUVARI İÇİN KULLANILAN ALET VE MALZEMELERİN KULLANIM AMAÇLARI

Santrifüj Cihazı: Kalitatif analiz laboratuvarında analiz sırasında çöktürme işlemi sıkça uygulanan bir işlemdir. Çözeltide bulunan bazı iyon ve iyon grupları uygun reaktifler kullanarak çökelek oluşumu ile ayrılır. Çökeleğin çözeltiden hızlı bir şekilde ayrılması ve çözeltide asılı kalan küçük partiküllerin (kolloidler hariç) tam olarak tüpün dibine çökmesinin sağlanması amacı ile santrifüjleme işlemi yapılır. Santrifüj cihazında ikili, dördü, altı veya daha fazla çift sayıda santrifüj tüplerinin yerleştirildiği bölümler bulunur. İşlem sırasında tüpler karşılıklı yerleştirilir, santrifüj işlemi tek bir tüpe uygulanacaksa aynı seviyede su doldurulmuş bir diğer tüp bu tüpün karşısına yerleştirilerek denge sağlanır. Eğer bu önlem alınmazsa dengesizlik nedeniyle tüp kırılır. Tüpler cihaza yerleştirildikten sonra elektronik motor çalıştırılır, tüplerin yerleştirildiği kısım dönmeye başlar. Tüpler dik durumdan hafif yatay duruma geçer ve dışarıya doğru merkezkaç kuvvet oluşur. Bu kuvvetin etkisi ile çözelti içinde bulunan yoğunluğu büyük olan tanecikler tüpün dibine çöker. Santrifüj işlemi sırasında cihazın kapağı açılmamalıdır. Aksi takdirde tüpün kırılması durumunda cam parçacıklarının yüze, çevreye saçılması ve kazalara neden olması söz konusu olur. Cihaz durmadan kapağı açılmaz ve elle durdurulmaya çalışılmaz.



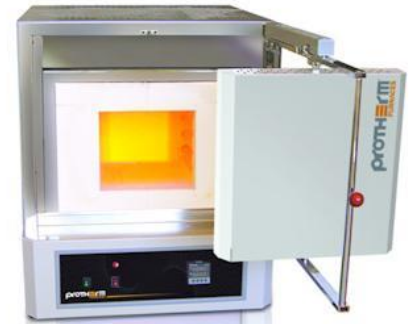
Şekil 2.1: Santrifüj Cihazı

Isıtma Tablası (Hot plate): Deneyler sırasında bazı tepkimelerin oluşması, çökeleklerin olgunlaştırılması, kuruluğa kadar buharlaştırma gibi işlemler belirli, sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu işlemler için değişik sıcaklıklara ayarlanabilen termostatlı cihazlara ısıtma tablası denir.



Şekil 2.2: Hot plate

Yüksek Sıcaklık Fırınları: eritiş, yakma ve sabit tartıma getirme işlemleri için kullanılan fırınlardır. Elektrikli ısıtma sistemleri ile çalışan bu fırınlar, 1400°C'a kadar istenilen sıcaklıklara ayarlanabilirler.



Şekil 2.3: Kül fırını

Etüvler: Yüksek sıcaklık fırınlarına göre daha düşük sıcaklıkta çalışırlar. Bu cihazlar, örneklerin ve standart maddelerin neminin uçurulması, malzemelerin sabit tartıma getirilmesi, cam malzemelerin kurutulması amacı ile kullanılırlar. Genellikle 50-350°C arasındaki sıcaklıklarda çalışırlar ve istenilen sıcaklığa ayarlanabilirler.



Şekil 2.4: Etüv

Tartım Cihazları: Örneklerin, kimyasal maddelerin, malzemelerin tartım işlemlerinde kullanılır. Değişik miktarlarda tartım aralığına sahip olan bu cihazların mekanik ve elektronik türleri vardır.



Şekil 2.5: Tartım Cihazı

Su Banyosu Sistemi: Deney sırasında tüplerin ısıtılması gerekirse bu işlem, çeşitli kazalar ve örnek kaybını önlemek amacıyla açık bek alevinde yapılmamalıdır. Bu nedenle tüpler, içinde kaynayan su bulunan 250-400 ml' lik beherlere (su banyosu) daldırılıp ısıtılır.



Şekil 2.6: Su banyosu

Deney Tüpü: Yarı mikro analiz yönteminin uygulandığı laboratuvarlarda deneyler deney tüpünde yapılır. Deney tüpleri genellikle 1 cm çapında 10 cm boyundadır.

Santrifüj Tüpü: Santrifüj işleminde kullanılan alt ucu konik olan tüplerdir. Bu tüpler kullanılan santrifüj cihazının cinsine göre seçilir. Bunlar 1 cm çapında 5 cm boyunda olabildiği gibi daha küçükleri de vardır.

Baget: Deney ve santrifüj tüpleri, beher, erlen gibi cam malzemelerin içerisindeki çözeltilerin karıştırılması için kullanılan cam çubuklardır. Özellikle santrifüj tüpleri ile çalışıldığında, içine konulan reaktifler sallanarak karıştırılmadığından, her reaktif eklendikten sonra baget kullanılmalıdır. Karıştırma işlemlerinde metalik çubuklar veya spatül kullanılmaz, Çünkü ortamda bulunan kimyasal maddeler metal çubuk veya spatülü çözebileceğinden deney hatalarına neden olur.

Tahta maşa: Isıtma işlemlerinden sonra ısınan tüpü, porselen kapsülü, porselen krozeyi bir yerden başka bir yere taşımak için kullanılır. Yüksek sıcaklık fırınlarına krozelerin yerleştirilmesi veya alınması için ise metal maşalar kullanılır.

Spatül: Katı reaktiflerin aktarılması için kullanılan bu malzeme camdan, metalden ve porselenden yapılmıştır. Metal olanların kullanımı daha sınırlıdır, çünkü metal bazı kimyasal maddelerle

tepkimeye girerek istenmeyen sonuçlara neden olur. Spatüllerin bıçağa, kaşığa benzeyen veya her ikisini birlikte içeren türleri vardır.

Tüp Fırçası: Tüplerin ve bazı derin cam malzemelerin su ve deterjanla temizlenmesi amacı ile kullanılır. Asit, baz, yıkama suyu gibi çözeltilerle temizleme işlemi sırasında tüp fırçası kullanılmaz.

Tüplük: Deney sırasında tüplerin yerleştirildiği metal veya tahtadan yapılan malzemedir.

Piset: Saf suyun saklandığı ağzı kapalı cam veya plastikten yapılmış kaplara piset denir.

Damlalık: Örnek çözeltilerinin, reaktif çözeltilerinin ve az miktarlardaki saf suyun aktarılmasında kullanılır. Bir damlalık ile alınan çözeltinin 20 damlası yaklaşık olarak 1 ml'dir.

Damlalıklı Reaktif Şişesi: Kalitatif çalışmalarda az miktarda çeşitli reaktif çözeltileri kullanılır. Bu çözeltiler damlalıklı reaktif şişeleri ile kolaylıkla bir başka tüpe aktarılabilir. Her şişede farklı bir reaktif çözeltisi bulunduğundan şişe kapakları kesinlikle değiştirilmemelidir.

Porselen Kapsül: Bek alevinde çözelti buharlaştırma işleminin hızlandırılması için porselen kapsül kullanılır. Buharlaştırma yapıldıktan sonra sıcakken porselen kapsülün içine su veya herhangi bir çözelti eklenmez. Ani sıcaklık değişimi sıçramalara ve kapsülün çatlamasına neden olur.

Porselen Kroze: Eritiş, yakma ve sabit tartıma getirme işlemlerinde kullanılır. Kapaklı olanları sıçramaların olduğu durumlarda kullanılır. Porselen krozelerin doğrudan yüksek sıcaklık fırınlarına konulması sakıncalıdır. Bu nedenle krozedeki ön yakma işlemleri kil üçgen üzerinde bek alevinde önce yavaş yavaş sonra hızlıca yapılır. Daha sonra kroze metal maşa ile alınıp yüksek sıcaklık fırınlarına yerleştirilir.

Kil Üçgen: Bek alevinde kroze ile yakma ve eritiş işlemlerinde kullanılır. Kroze kil üçgen içine hafif eğimli olarak oturtulur. Krozenin ağzının çevrede çalışanlara doğru dönük olmamasına dikkat edilmelidir. Böylece kroze içindeki maddelerin sıçraması önlenir. Kroze içerisindeki maddelerin alev alarak yanmaması için ısıtma işlemi bek döndürülerek kontrolü ısıtma ile yapılmalıdır.

Amyant Tel: Isıtma işlemlerinde ani sıcaklık değişimleri cam malzemelerin çatlama ve kırılmalarını önlemek için ısıtılan malzeme bek alevi üzerine doğrudan konulmaz, malzeme amyant tel üzerine oturtulur. Amyant tel sıcaklığın yavaş yavaş artmasına neden olarak emniyeti sağlar.

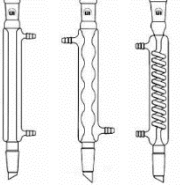
Pipet: Belli bir miktar sıvının veya çözeltinin bir başka kaba aktarılmasında kullanılan hacim birimine göre kalibre edilmiş cam ince borulardır.

Mezür: Belirli bir hacimdeki sıvının veya çözeltinin bir başka kaba aktarılmasında kullanılan silindirik cam veya plastik malzemelerdir.

Beher: Değişik hacimlerde cam veya plastikten yapılmış silindirik malzemedir. Çözelti hazırlanmasında, ısıtılmasında ve su banyosunda kullanılır.

Bunzen Beki: Laboratuvarında alevli ısıtıcı olarak bunzen beki kullanılır. Alevin maksimum sıcaklığı 1000-1100°C civarındadır.

Tablo 2.1: Laboratuvarda kullanılan malzemeler

						
BEHER	BALON	ERLEN	BALON JOJE	NUÇE ERLENİ	MEZUR	KROZE
						
HUNİ	VAKUM DESİKATÖRÜ	DESİKATÖR	PETRİ KABI	SOĞUTUCU	BÜRET	PİPET
						
PASTÖR PİPET	TÜPLÜK	PİPET STANDI	DENEY TÜPÜ	SANTRİFÜJ TÜPÜ	KISKAÇ	AMYANT TEL
						
KAPSÜL	HALKA VE SPOR	BUNZEN BEKİ	HAVAN	DAMLALIKLI ŞİŞE	TAHTA MAŞA	KROZE MAŞASI

3 NİTEL ANALİZ SIRASINDA UYGULANAN TEMEL İŞLEMLER

3.1 ÇÖZELTİNİN KARIŞTIRILMASI

Bu laboratuvar çalışmasında analizler, deney veya santrifüj tüplerinde gerçekleştirilir. Tüplerdeki karıştırma işlemi de cam bagetle yapılır. Tüpün içindeki çözeltinin kolaylıkla karıştırılabilmesi ve karıştırma sırasında çözeltinin tüpün dışına taşmaması için tüp yarıdan fazla doldurulmamalıdır. Eğer, tüpteki çözelti miktarı çok az ise tüp sol elle tutulur, diğer elin orta parmağı ile tüpün dibine vurularak veya tüp iki parmak arasında tutulup sağa sola çalkalanarak karıştırma sağlanabilir. Karıştırma işlemi yapılmadığında reaktifin ve çözeltinin tümü tepkimeye girmediği için analizin çeşitli basamaklarında sorunlar ortaya çıkar.

3.2 ÇÖZELTİNİN ISITILMASI VE BUHARLAŞTIRILMASI

Bazı tepkimelerin oluşması için çözeltinin ısıtılması gerekir. Isıtma işlemi ısıtma tablası gibi elektrikli ısıtıcılarda, su banyolarında veya doğrudan bek alevi üzerinde yapılabilir. Beher, erlen, porselen kapsül içinde bulunan çözeltilerin ısıtılması elektrikli ısıtıcılarda veya amiyant tel üzerinde bek alevinde yapılır. Bek ile ısıtma işlemi kolay alev alabilen (eter, alkol vb. Gibi) çözeltilere uygulanmaz. Genellikle su banyosu gibi çeşitli banyolar veya elektrikli ısıtıcılar kullanılmalıdır (Dikkat: Tüplerin açık bek alevinde ısıtılmasında meydana gelen sıçrama ve taşmalar hem madde kaybına hem de kazalara neden olur.)

Tüpteki çözeltilerin ısıtılması için su banyosu kullanılır. Bazı işlemlerde çözelti hacminin azaltılması veya kuruluğa kadar buharlaştırılması gerekebilir. Tüpteki çözeltinin hacminin fazla olması halinde buharlaştırma işlemi uzun zaman alacağı için çözelti bir porselen kapsüle aktarılarak yavaşça ısıtılır. Kuruluğa kadar buharlaştırma, kapsülde birkaç damla çözelti kalıncaya kadar yapılır ve hemen ısıtıcıdan uzaklaştırılır.

3.3 ÇÖKELEK OLUŞTURULMASI

Bir maddenin bir reaktifle tepkimesi sonucu belirli doygunluk derişimine ulaşan çözeltiden, ürünün katı halde ayrılmasına çökelme, çöken katıya ise çökelek denir. Örnek çözeltisindeki bir iyon, çözünürlüğü çok az olan bir bileşiğine dönüştürülerek çöktürülür. Bu laboratuvar çalışmasında yapılan sistematik analizde çöktürme işlemi santrifüj tüpünde yapılır. Tüpte bulunan örnek çözeltisine çöktürücü reaktif çökme tamamlanıncaya kadar damla damla eklenmeli ve çökelek oluşturulurken karışım bagetle karıştırılmalıdır.

3.4 ÇÖKMENİN TAMAMLANMASININ KONTROL EDİLMESİ

Analiz için gerekli ayırmanın tam olabilmesi için örnek çözeltisindeki iyonun tamamının çökelek oluşturup oluşturmadığı kontrol edilmelidir. Kalitatif çalışmalarda bu kontrol, çökelek üzerindeki

berrak çözeltilerden 1-2 damla saat camına alınıp üzerine çöktürücü reaktiften 1-2 damla eklenerek yapılır. Çökme oluyorsa çökme tamamlanmamıştır. Bu durumda tüpteki karışıma bir miktar daha çöktürücü reaktif eklenir ve karıştırılır. Bu işleme temiz bir saat camında çökelek görünmeyinceye kadar devam edilir. Ancak çöktürücü reaktifin aşırısının eklenmesinden de kaçınılmalıdır. Çünkü birçok durumda çökeleğin reaktif fazlasında çözünmesi olasıdır.

3.5 SANTRİFÜJLEME

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi santrifüjleme işlemi çökelek ile çözeltinin yani katı faz ile sıvı fazın ayrılmasını hızlandırır. (Dikkat: Çözeltide katı faz yoksa bu işlem uygulanmaz.)

3.6 ÇÖKELEK İLE ÇÖZELTİNİN BİRBİRİNDEN AYRILMASI

Santrifüj işleminden sonra tüpteki çökelek ve çözeltinin birbirinden ayrılması için tüp 45° eğimle sarsılmadan tutulur, lastiği önceden sıkılmış olan damlalık, çözelti kısmına daldırılır. Yavaş yavaş lastik bırakılarak çözeltinin damlalık içine dolması sağlanır. Damlalık içindeki çözelti başka bir tüpe aktarılır. Bu işleme çökelek üzerinde çözelti kalmayınca kadar devam edilir.

3.7 ÇÖKELEĞİN YIKANMASI

Çözeltisinden ayrılan çökelek, bu çözeltinin iyonlarını içerebilir. Bu iyonların analizdeki bozucu etkisini ortadan kaldırmak için çökeleğin belirtilen uygun bir çözelti ile yıkanması gereklidir. Aksi söylenmedikçe yıkama saf su ile yapılır. Yıkama işlemi sırasında uygun miktarda yıkama suyu eklenir, bagetle karıştırılır, santrifüjlenir ve çözeltisi atılır. Bu işlem bir kaç kez tekrarlanır.

3.8 ÇÖKELEĞİN KISIMLARA AYRILMASI

Bazı durumlarda çökeleğe birden fazla test uygulanması gerekebilir. Bunun için çökelek üzerine az miktarda genellikle saf su eklenir ve karıştırılır. Damlalıkla karışımdan bir miktar alınır ve temiz bir tüpe aktarılır. Karışım santrifüjlenir, üstteki çözelti atılır. Bu yolla çökelek istenilen sayıda kısımlara bölünebilir.

3.9 ÇÖKELEKLERİN ÇÖZÜNMESİ

Çökeleğin herhangi bir çözücüde çözünmesi gerekiyorsa, çökelek üzerindeki çözelti uzaklaştırıldıktan sonra, çözücü reaktif damla damla eklenir ve bagetle karıştırılır. Bu işleme çökelek çözününceye kadar devam edilir, gerekirse su banyosunda ısıtılır. Çökelek üzerindeki çözelti uzaklaştırılmazsa, çözücü reaktifin seyrilmesi veya çözelti ile tepkimeye girmesi nedeniyle çözücü etkisi azalır.

3.10 ALEV DENEYİ

Elementler, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak uyarıldıklarında farklı dalga boylarında ışın yayarlar.

Göz bu ışınların belli dalga boyuna sahip olanlarını algılayabilir. Bu nedenle çıplak gözle ancak bazı elementlerin alevdeki renkleri izlenebilir. Bir platin tel ile bek alevinde karakteristik renkler veren IV. ve V. Grup katyonlar Şunlardır: Ba^{2+} (sarı-yeşil) Na^+ (parlak sarı) Ca^{2+} (tuğla kırmızısı) K^+ (açık eflatun) Sr^{2+} (karmen kırmızısı). Katyon örnek çözeltisinde, bu katyonların alevdeki karakteristik renklerinin izlenebilmesi için bunların sistematik analiz ile ayrılması gerekir. Aksi takdirde girişimler nedeniyle bu renkler izlenemez. Sistematik analizde IV. Grup katyonlar $BaCrO_4$, CaC_2O_4 ve $SrSO_4$ şeklinde ayrılır. Bu tuzlar alev deneyini verebilecek uçuculukta değildirler. Bununla bu tuzlar HCl ile çözülerek uçucu klorürleri haline dönüştürülürler.

Alev deneyi, bek alevinin en sıcak olduğu içteki mavi koninin tepe noktasında yapılır. Bu test için cam baget ucuna tutturulmuş 2-3 cm boyunda platin (Pt) tel kullanılır. Kullanılmadan önce platin tel derişik HCl çözeltisine daldırılıp alevin en sıcak bölgesine tutularak temizlenmelidir. Bu işlem platin tel alevde renk vermeyinceye kadar tekrarlanır. Temizlenmiş platin tel alev testi yapılacak katyon çözeltisine daldırılır ve alevin rengi izlenir.

V. Grup katyonlarından Na^+ ve K^+ iyonları bir arada bulunursa sodyumun parlak sarı rengi, potasyumun açık eflatun rengini kapatır. Bu durumda kobalt camı kullanılır. Kobalt camı, sodyumun yaydığı sarı renkli ışını absorpladığından potasyumun yaydığı eflatun renkli ışının izlenmesini sağlar. Bu nedenle potasyum iyonunun alev testi kobalt camından bakılarak yapılmalıdır.

3.11 ANALİTİK LABORATUVAR ÇALIŞMALARINDA DİKKAT EDİLECEK NOKTALAR

Deneylerin anlayarak yapılması için, çalışılan iyonların özellikleri ve tepkimelerle ilgili temel bilgiler bilinmeli. Özellikle grup analizi sonundaki notlar deney öncesinde dikkatlice okunmalıdır.

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

Deneyleri yaparken düzenli çalışmak zorunludur. Raflardaki damlalıklı Şişeler kullanıldıktan sonra yerlerine bırakılmalı ve kesinlikle bir Şişenin damlalığı başka bir Şişeye konulmamalıdır. Böyle bir durumda, karışan maddeler deney sonuçlarının yanlış çıkmasına neden olur.

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

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

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

4 KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

Katyonların her birinin çeşitli tepkimeleri olmasına karşın, analizde bunlardan karakteristik olan bir veya ikisi kullanılır. Nitel analitik kimya kullanılan yöntemle ilgili olarak genel olarak üç bölümde incelenir:

- Gravimetrik analiz
- Volumetrik analiz
- Aletli (Enstrümantal) Analiz

Nitel ve nicel analizde kullanılacak yöntemin aşağıdaki koşulları sağlaması gerekir.

- Reaksiyon belirli ve tek olmalıdır.
- Reaksiyon tek yönde oluşmalıdır.
- Reaksiyon hızlı olmalıdır.
- Reaksiyonun bitimi kolay saptanabilmeli.
- Reaksiyon tekrarlanabilir olmalıdır.

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

Kationların gruplandırılması klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarının çözünürlüklerinin farklı olması temeline dayanır. Uygulanan yöntemde kationlar önce uygun tepkenlerle klorür, sülfür, hidroksit, karbonat ve fosfat tuzlarına dönüştürülerek, 4'ü grup tepkenleri ile çöken 1'i çözünmüş halde olan 5 ana grupta toplandıktan sonra her bir gruptaki kationlar ayırt edici özellikler ile birbirlerinden ayrılarak tek tek tanımlanır. Tablo 2'de kation gruplarının çöktürücü tepkenleri ve çöktürme ortamları ile oluşan çökeleklerin kimyasal formülleri ve renkleri topluca görülmektedir. Kationların sistematik nitel analizinde NH_4^+ kasyonu içeren tepkenler kullanıldığından tüm diğer kationların analizinden önce özgün örnekte bu kationun belirlenmesi gerekir. Bu föy kapsamında her bir kation grubu ayrı ayrı ele alınarak kapsamlı şekilde incelenecektir.

Tablo 4.1: Katyonların gruplandırılması

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

4.1 I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ

Ag^+ , Hg_2^{2+} ve kurşun Pb^{2+} katyonlarının bulunduğu bu gruba hidroklorik asit veya gümüş grubu adları da verilir. Bu grubun en belirgin özelliği çok derişik olmayan HCl ile suda çözünmeyen klorür tuzları vermeleridir. Ancak Tablo 3’de görüldüğü gibi kurşun klorürün suda, özellikle sıcak suda çözünürlüğü bir hayli fazladır. Tamamını bu grupta çözdürmek mümkün olmadığı için kurşuna ikinci grupta da rastlanır. Buna rağmen kurşun 1. Grupta çöktürülerek analiz edilir. Bu grup katyonları 0,3 M hcl çöktürülebilir. Daha derişik asitte oluşan tuzların tekrar klorür kompleksleri halinde çözünmeleri söz konusudur.

Tablo 4.2: Grup klorür tuzlarının çözünürlük sabitleri

Madde	Çözünürlük Çarpımı $K_{\text{ç}}$
AgCl	1×10^{-10}
PbCl_2	$1,56 \times 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$2,0 \times 10^{-18}$

HCl ile çöktürmeden sonra kurşun sıcak su ile bir miktar çözünerek tanıma deneyi uygulanır. Kalan çökekte bulunan gümüş ve civa (I) nın ayırımı klorür tuzlarının amonyaktaki çözünürlük farklarından faydalanılarak sağlanır. Gümüş amin kompleksi halinde çözülürken civa farklı bir yapıya dönüşerek çökekte kalır. Daha sonrada her bir iyon özel tepkimeler yardımıyla tanınır.

4.1.1 GÜMÜŞ

Elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, beyaz, parlak, kıymetli bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası $961,9^\circ\text{C}$, kaynama noktası 1950°C ve özgül ağırlığı da $10,5 \text{ g/cm}^3$ tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerliklidir. Gümüş periyodik cetvelin I B Grubu elementidir. Doğada metalik Şekilde ve mineralleri halinde bulunur. En önemli mineralleri argentit (Ag_2S), arsenikli gümüş (agc).

Kullanım alanları

- Gümüş elektriği çok iyi geçirdiğinden ve kolayca tel haline geldiğinden, elektrik teli olarak (Pahalı olduğundan tercih edilmez)
- Süs eşyası üretiminde,
- Ayna yapımında,
- Fotoğrafçılıkta,
- Bazı ilaçlar ve alaşımların hazırlanmasında
- Saf gümüş asetik asit, boyalar ve fotoğraf maddeleri elde etmede
- Toz halinde gümüş, cam ve ahşabı elektrik iletkeni yapmak için yeni seramik tipi kaplama

işlerinde

- Gümüş zeolitler, acil durumlarda, deniz suyundan içilebilir su elde etmek için kullanılabilir.

Suda çözünen tuzları: AgNO_3 , AgMnO_4 , AgClO_3 , AgClO_4

Suda çözünmeyen tuzları: AgCl , AgBr , AgI , Ag_2SO_4 , $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgCN , Ag_2CrO_4 , Ag_2O , Ag_2S , AgSCN , Ag_2CO_3 'dır.

Başlıca kompleksleri: $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, AgCl_2^- , AgI_2^- , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 'dır.

4.1.2 KURŞUN

Kurşun periyodik cetvelin IV A Grubu elementidir. Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5°C de erir ve 1740°C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşun genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır.

Doğada en yaygın olarak parlak metal görünümlü, grafit renginde galen (PbS) minerali şeklinde bulunur. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO_3) ve anglezit*'dir (PbSO_4). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur.

Kullanım Alanları

- Kurşun metali ve oksidi pillerde,
- Petroldeki vuruntuyu önleyici olarak kullanılan PbEt_4 eldesin de,
- X-ray cihazları ve nükleer reaktörlerin radyasyondan korumak amacıyla kaplanmasında,
- Kristal cam üretiminde,
- Kabloları kaplamak için,
- Aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapımında,
- Renksiz lenslerin yapımında (yüksek kırılma indisine sahiptir),
- Su taşınması için kullanılan boruların yapımında kullanılmaktadır.

Suda çözünen tuzları: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$ ve PbCl_2

Suda çözünmeyen başlıca tuzları: PbF_2 , PbBr_2 , PbSO_4 , PbC_2O_4 , PbS , PbCO_3 , PbCrO_4 ,

Başlıca kompleksleri: $[\text{PbCl}_3]^-$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, $[\text{PbI}_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$

4.1.3 CİVA

Ağır, gümüş renkli bir geçiş metali olan civa, oda Şartlarında (25 °C'de) ya da normal Şartlar altında sıvı durumda bulunan beş elementten biridir. Civa periyodik cetvelin II B grubu elementidir. Atom ağırlığı 200,59 g/mol, yükseltgenme basamağı: +1 ve +2'dir.

Doğada en çok zencefre (HgS) şeklinde bulunur. Az oranda bazı kayalar arasında çok ince dağılmış

elemental halde de bulunmaktadır.

Kullanım Alanları

- Termometre (sıcaklık ölçer) ve barometre (basınçölçer) gibi bilimsel aygıtlarda
- Civa, platin ve demir hariç diğer metallerle "amalgam" adı verilen alaşımlar yapar. Gümüş, kalay, kadmiyum ve civadan ibaret bir cins amalgam dişleri doldurmakta kullanılır.
- Kırmızı civa "(2)" sülfür (hgs) vermilion adı altında kırmızı boya olarak kullanılır. Gemi teknelerinin su altındaki kısmı, bu boyayla boyanarak midye ve istiridyelerin tekneye yapışarak toplanmaları önlenir.
- Civa buharlı lambalarda kullanılır.
- Aynaların sırlanmasında, altın ve gümüş üretiminde, tıpta tedavi maddesi olarak civadan faydalanılır.
- Bazı elektrik devre anahtarlarının yapımında da civa kullanılır.

Suda çözünen başlıca civa(I) tuzları: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dur.

Suda çözünmeyen civa(I) bileşikleri: Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , Hg_2CrO_4 , Hg_2SO_4 , Hg_2CO_3 , Hg_2S . $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dır.

4.2 I. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

4.2.1 Grup Katyonların Çöktürülmesi

Analiz edilecek çözeltiden bir tüpe 20 damla alınır. Bunun üzerine 5 damla 3 M HCl eklenip iyice karıştırdıktan sonra santrifüjlenir. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak için üstteki çözeltiye 1 damla daha 3 M HCl damlatılır. Yeniden çökelek oluşursa santrifüjlenerek çökelek I ve çözelti I ayrılır.

Çözelti I: II. III. IV. ve V. grup katyonların analizi için saklanır.

Çökelek I: 1 damla 3 M HCl içeren 10 damla soğuk suyla yıkanıp yeniden santrifüjlenir ve yıkama suyu atılır. Elde edilen beyaz çökelek AgCl, PbCl₂ ve Hg₂Cl₂ içerebilir. Çökelek I üzerine 6-7 damla su eklenerek karıştırılır ve 4-5 dakika su banyosunda ısıtılarak PbCl₂'ün çözünmesi sağlanır. Karışım sıcakken santrifüjlenir, soğumuş ise yeniden tüp sarsılmadan ısıtılır. Santrifüjledikten sonra Çökelek A ve Çözelti A olarak ayrılır.

!!!Katı örneğin çözülmesi işleminde HCl çözeltisi kullanıldıysa, ortamda çözünmeden kalan beyaz çökelek I. grup katyonlarının klorürlerini içerebilir. Bu durumda analize çökelek içeren çözelti ile başlanmalıdır.

Çökelek A: AgCl ve Hg₂Cl₂ içerebilir. Bu çökelekte PbCl₂ kalıp kalmadığını anlamak için çözelti ikiye çökeleğe 3-4 damla su eklenir ve su banyosunda ısıtılır. Üstteki çözeltiden 1 damla saat camına alınarak üzerine 1 damla 1 M K₂CrO₄ çözeltisi eklenir, sarı renkli PbCrO₄ çökeleği oluşmazsa Çökelek A'da PbCl₂ yok demektir. Aksi hallerde yıkama işlemi birkaç kez tekrarlanır. Çökelek

üzerine 15 damla 3 M NH₃ eklenip bir bagetle iyice karıştırılır. Çözelti bazik yapıya santrifüjlenir ve Çökelek B ile Çözelti B ayrılır.

Çözelti A: Çözelti A PbCl₂ içerebilir. Çözelti ikiye ayrılır.

- Birinci kısmına 4 damla 1M K₂CrO₄ eklenince oluşan SARI ÇÖKELEK Pb⁺² oluştuğunu gösterir. Bu çökelek üzerine 10 damla 2,5 M H₂SO₄ eklenip bagetle iyice karıştırılır. PbSO₄ oluşumu sebebiyle beyaz çökelek elde edilirse Pb⁺² vardır. Ayrıca bu çökelek (PbSO₄) üzerine 10 damla amonyum asetat eklendiğinde çökeleğin çözünmesi Pb⁺²'nin varlığını destekler.
- İkinci kısmına 1-2 damla 1 M KI çözeltisi eklenir. Elde edilen sarı çökelek çözününceye kadar amyant tel üzerinde bek alevinde ısıtılıp hemen çeşme suyunda soğutulduğunda oluşan PARLAK SARI KRİSTALLİ ÇÖKELEK Pb⁺²'nu gösterir.

Çökelek B: Çökelek B içinde HgNH₂Cl, Hg olabilir. SİYAH-GRİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺nu gösterir. Çökelek 10 damla su ile yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökeleğe 20 damla kral suyu eklenir, su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır, kapsüle alınır ve kuruluğa kadar ısıtılır. Soğuduktan sonra 5 damla suyla seyreltilip berrak çözelti ikiye ayrılır.

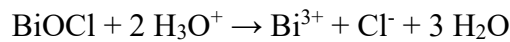
- Birinci kısmına 2-3 damla SnCl₂ çözeltisi eklenir, BEYAZ VEYA GRİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺nu gösterir.
- İkinci kısmına 2-3 damla KI eklenir. PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK Hg₂²⁺nu gösterir.

Çözelti B: Çözelti B, Ag(NH₃)²⁺ ve Cl⁻ içerebilir.

- Birinci kısmı 3 M HNO₃ ile asidik yapılır. AgCl oluşumu nedeniyle BEYAZ ÇÖKELEK elde edilirse Ag⁺ nu gösterir.
- İkinci kısmına 2 damla 0,1 M KI çözeltisi eklendiğinde oluşan AÇIK SARI ÇÖKELEK Ag⁺nu gösterir. Bu çökeleğin 10 damla 0,5 M KCN eklendiğinde çözünmesi Ag⁺ varlığını destekler.

4.2.2 I. GRUP KATYONLARIN ANALİZİNDE NOTLAR

- Grup katyonlarını çöktürürken ortam pH iyi ayarlanmalıdır. HCl çözeltisinin fazla eklenmesi durumunda, I. Grup katyon klorürleri kompleks iyonlarını oluşturarak çözünürler. HCl çözeltisinin az eklenmesi durumunda ise Sb(III) ve Bi(III)'ün beyaz renkli oksiklorürleri (SbOCl, BiOCl) hidroliz nedeniyle çökerler. Bu nedenle seyreltik HCl çözeltisi kullanılır ve bu oksiklorürler aşağıdaki tepkimeye göre çözünürler.



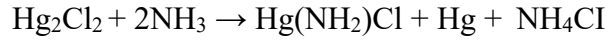
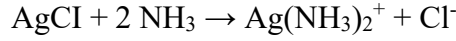
- Karışımда yalnızca I. grup katyonları bulunursa HCl ile çöktürdükten sonra, su banyosunda ısıtmaya geçilir.
- Kurşun klorür yıkama sırasında önemli ölçüde çözünebilir. Bunu önlemek için, ortak iyon etkisi kurşun klorürün çözünürlüğünü azaltacağından HCl eklenir.

4. Kurşun klorür sıcak suda oldukça iyi çözünmesine karşılık, çözelti soğuduğunda çöker. Kurşun iyonu için deneyin çoğu kez yanlış çıkması, bu noktaya dikkat edilmemesinden kaynaklanır. Kurşun klorürün çözünürlüğü sıcaklıkla şöyle değişir:

100 mL suda 0°C 0,67 gram PbCl₂

100 mL suda 100°C 3,34 gram PbCl₂

5. AgCl ve Hg₂Cl₂ karışımının NH₃ ile tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Kullanılan NH₃ miktarı her iki tepkime için yeterli olmadığında, yalnızca Hg₂Cl₂ ile NH₃ tepkimesi olur ve çözünmeden kalır. Bu nedenle, eğer ortamda oldukça çok civa(I) bulunuyorsa (NH₃ ilk eklendiğinde oluşan siyah veya gri çökelek bunu gösterir) gümüş kaçırılabilir. Bunu önlemek için, ikinci bir kısım daha eklenerek çözeltinin bazik olması sağlanır.

Civa(I) iyonu varsa, amonyak eklendiğinde oluşan çökelek siyah veya gri renkte olur. Bu aşamada oluşan beyaz bir çökelek, ayrılamamış kurşun klorür ile amonyağın oluşturduğu kurşun oksiklorür olabileceği gibi, çözünmeden kalan gümüş klorür de olabilir. Bu nedenle amonyağın yeterli miktarda eklenmesine özen gösterilmelidir.

Çözeltinin asitli olup olmadığı turnusol kâğıdı ile incelenir. Ag(NH₃)'nin AgCl'e dönüşmesi için çözelti asidik olmalıdır. Aksi takdirde gümüş iyonu bulunmasına karşılık çökelek gözlenemez.

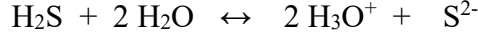
4.3 II. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ

Fresenius'un sistematik analizinde ağır metallerin 13 katyonu sülfürleri olarak çökmektedir. Bu sülfürlerin çözünürlükleri ve dolayısıyla da çözünürlük çarpımı (K_{çç}) değerleri, geniş bir aralıkta değişmektedir. K_{çç} değerlerindeki bu geniş aralıktan yararlanılarak 13 katyondan 8'i II. Grup (Cu⁺², Hg⁺², Pb⁺², Bi⁺³, Cd⁺², As⁺³, Sb⁺² ve Sn⁺²) geriye kalan 5'i ise III. Grup (Zn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺² ve Mn⁺²) sülfürleri olarak çöktürülebilir. Tablo 4'de 2. ve 3. grup katyonlarının sülfürlerinin K_{çç} değerleri görülmektedir.

Tablo 4.3: 2. ve 3. Grup katyonlarının sülfürlerinin K_{çç} değerleri

II. Grup		II. Grup		III. Grup	
Sülfür	K _{çç}	Sülfür	K _{çç}	Sülfür	K _{çç}
HgS	3,0x10 ⁻⁵³	As ₂ S ₃	4,4x10 ⁻²⁷	ZnS	1,2x10 ⁻²³
CuS	8,5x10 ⁻⁴⁵	Sb ₂ S ₃	1x10 ⁻³⁰	CoS	7,0x10 ⁻²³
Bi ₂ S ₃	1,6x10 ⁻⁷²	SnS	1,8x10 ⁻²⁸	NiS	1,4x10 ⁻²⁴
PbS	3,4x10 ⁻²⁸			FeS	3,7x10 ⁻¹⁹
CdS	3,6x10 ⁻²⁹			MnS	1,4x10 ⁻¹⁵

II. ve III. Grup katyonları ayırmak için bu sülfürlerin çözünürlüklerindeki geniş farklılıktan yararlanılır. 0,3 M HCl çözeltisinde II. grup katyonlar sülfürleri halinde çökerken, III grup katyonlar çökelek oluşturmayıp çözeltide kalırlar. Hidronyum iyonu derişiminin önemi, sülfür iyonu derişimini kontrol etmesinden kaynaklanır.



$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}] / [\text{H}_2\text{S}] = 6,8 \times 10^{-23} [\text{H}_2\text{S}]$$

Doygun H_2S çözeltisi yaklaşık 0,11 M dır. Bu durumda,

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

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

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

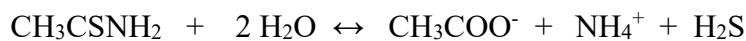
Yarı mikro analiz yönteminde katyonların çökme işleminden önceki başlangıç derişimleri 0,01 M değerine eşit veya daha küçüktür. Bu durum dikkate alındığında iki değerlikli bir katyon (M^{2+}) sülfürünün çözünürlük çarpımı:



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

Daha önce verilen II. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerlerinin tamamı $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,3$ M olan bir çözeltide elde edilen çözünürlük çarpımı $7,5 \times 10^{-25}$ değerinden küçük, III. grup katyon sülfürlerinin çözünürlük çarpımı değerleri ise $7,5 \times 10^{-25}$ değerinden daha büyüktür. Dolayısıyla bu ortamda yalnızca II. grup katyonlar çökecektir. III. grup katyonlarını sülfürleri halinde çöktürmek için ortamın pH' ını yeniden ayarlamak gerekir.

II. ve III. grup sülfürlerinin çöktürülmesi için gerekli olan H_2S ; tiyoasetamid (CH_3CSNH_2) ve demir sülfür gibi çeşitli bileşiklerden elde edilebilir. Bu föyde; H_2S yerine en kolay elde edildiği tiyoasetamid bileşiğinin kullanılması önerilmiştir. Çünkü tiyoasetamid bileşiği, suda kolay çözünür ve H_2S oluşturması için sadece ısıtmak yeterlidir, tek dezavantajı pahalı olmasıdır. Tiyoasetamid ısıtılınca hidrolizlenerek H_2S oluşturur.



4.3.1 BİZMUT

Sembölü Bi olan metalik bir elementtir. Periyodik cetvelde 5A grubunda bulunur ve bu grubun en ağır üyesidir. Orta çağdan beri bilinen bir elementtir. Gri renkli bir metaldir. Doğada serbest olarak

ya da sülfür ve oksitleri halinde bulunur. Atom numarası 83, kütle numarası 208,9'dır. Bileşiklerinde -3, +3, +5 değerliklerini alabilir.

Doğada az bulunan elementlerdendir. Çok az miktarda serbest halde bulunur. En çok bulunan şekilleri bizmutglanz (Bi_2S_3), bizmutocet (Bi_2O_3)dir.

Kullanım Alanları

- Dövülebilir demir üretiminde
- Akrilik fiber yapımında katalizör olarak
- Termokapıların içerisinde
- Yangın detektörlerinde ve yangın söndürücülerde
- İlaç sanayisinde
- Kozmetik sanayide kullanılır.

Bizmutun seyrettik asitlerde çözünen tuzları: BiCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ dir.

Başlıca kompleksleri: $\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}$, BiCl_4^- , BiI_4^- dür.

4.3.2 CİVA

Bölüm 4.1.3'e bakınız.

Suda çözünen civa (II) bileşikleri: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ dir.

Suda çözünmeyen civa bileşikleri: HgS , HgI_2 , HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgO , HgSO_4 'dır.

Başlıca kompleksleri: $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-} , HgI_4^{2-} , HgS_2^{2-} dir.

4.3.3 BAKIR

Bakır periyodik cetvelin IB grubu elementidir. Atom ağırlığı 63,54 g/mol'dür. Yükseltgenme basamağı +1, +2 ve +3'tür. Doğada daha çok bileşikleri halinde bulunur. En çok bulunan mineralleri kuprit (Cu_2O), azurit (2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), kalkoprit (CuFeS_2), bornit (Cu_3FeS_3), molahit CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dir. Bakır(II) tuzları genellikle suda çözünür.

Suda çözünmeyen bileşikleri: CuC_2O_4 , CuCO_3 , CuS , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ve $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

Kompleksleri: CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

4.3.4 KADMIYUM

Kadmiyum, kimyasal simgesi Cd olan, gümüşbeyazlığında, kanserojen, toksik bir ağır metaldir. Kadmiyum periyodik cetvelin II B Grubu elementidir. Atom ağırlığı 112,40 g/mol ve yükseltgenme basamağı +2 dir. Doğada tek başına bulunmaz. Çinko mineralleri yanında % 1 oranına kadar CdCO_3 ve CdS şeklinde bulunur. Kadmiyum nitrat, klorür, bromür, sülfat, asetat, tiyosiyanat ve tiyosülfat suda kolaylıkla çözünür.

Suda çözünmeyen bileşikleri: CdS , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$

Başlıca kompleksleri: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, CdI_4^{2-} , CdCl_4^{2-} dir.

4.3.5 KURŞUN

Bölüm 4.1.2. ye bakınız.

4.3.6 ARSENİK

Arsenik, kimyada As sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip bir elementtir. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir. Arsenik, bileşiklerinde 5+, 3+ ve -3 değerlikleri alabilir. Arsenik periyodik cetvelin V A Grubu elementidir.

Doğada bileşikleri halinde bulunur. Demirli arsenik sülfür [$\text{FeAsS}(\text{FeAs}_2\text{FeS}_2)$], arsenikli nikel sülfür (NiAsS), demirli arsenik (FeAs_2), realgar (As_4S_4), orpiment (As_2S_3).

Kullanım Alanları

- Tunç rengi vermek için
- Organarsin bileşikleri tıp sektöründe ilaç olarak
- Pb-As bileşikleri saçma yapımında
- Transistör yapımında doping ajanı olarak kullanılır.

Bütün arsenik bileşikleri zehirlidir. As(III) ve As(V) iyonları oksijenle kovalent bağ yaptıklarından sulu ortamda serbest halde bulunmaz. As(III) bileşikleri arsenit (AsO_3^{3-} veya AsO_2^-), As(V) bileşikleri ise arsenat (AsO_4^{3-}) halinde bulunurlar. Bundan dolayı tepkimeleri katyondan çok anyon tepkimelerine dayanır.

4.3.7 ANTİMON

Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda yer alan elementtir. Periyodik tablonun elementidir. Atom numarası 51'dir. Erime noktası 630°C, kaynama noktası ise 1380°C'dir. Doğal antimon sülfürden (Sb_2S_3) elde edilir. Metale benzeyen, kırılabilen ve kolayca toz durumuna getirilebilen gümüş beyazı renginde bir katıdır. Atom ağırlığı: 121,75 g/mol ve yükseltgenme basamağı +3, -3, +5 dir.

Doğada metal antimonat, antimon sülfür ve oksitler halinde bulunur. Stibnit (Sb_2S_3), bakır antimon karışık sülfür ($4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), antimon gümüş blendi ($3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), kurşunlu antimon ($\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), antimon blüte (Sb_2O_3), ($2 \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$) Çift tuz olarak bulunur.

Kullanım alanları

- Yarı iletken bir madde olduğu için bu teknolojiye kullanılır. Infrared dedektörlerin yapımında,
- Sertliği arttırmak için alaşımlar halinde kullanılır.
- Pil, sürtünmeyi önleyen alaşımlar, ayna, kablo yapımında,

- Oksitleri, sülfürleri, triklorürleri alev geçirmeyen materyallerin yapımında, boya endüstrisinde, seramik ve cam yapımında,
- Potasyum antimontartarat hidrat ilaç sektöründe kullanılır.

Başlıca kompleksleri: SbCl_4^- , SbCl_3 , $\text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ dır.

Kuvvetli hidroliz nedeniyle Sb(III) tuzları ile çözelti elde edilemez (SbO^+ dan dolayı). Sb(III)'ün nitrat, klorat, perklorat, fosfat gibi tuzları bilinmemektedir.

4.3.8 KALAY

Kalay periyodik cetvelin IV A Grubu elementidir. Atom ağırlığı: 118,69 g/mol ve yükseltgenme basamağı: +2, +4 dir. Gümüşümsü gri renktedir. Havada kolaylıkla okside olmaz.

Metalik halde çok az, mineral olarak oksit halinde bulunur. Kasitenit (SnO_2), stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), teallit (PbSnS_2).

Kullanım Alanları

- Metalleri aşınmaya karşı korumak amacı ile kaplanmasında,
- $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği patiska baskısı uygulamalarında indirgen ajan olarak,
- Kalay-niobiyum alaşımları düşük sıcaklıkta süperiletkenlik özelliği nedeniyle, mıknatıs yapımı gibi birçok uygulamada,
- Kalay tuzlarının cama püskürtülmesi ile camda elektrik iletkenliğini sağlamak amacı ile,
- Eritilmiş cam içerisine eritilmiş kalay eklenerek camın düzgün yüzeye sahip olması amacıyla kullanılır.

Çözünürlüğü az olan bileşikler: SnS , Sn(OH)_2 , SnC_2O_4 , SnI_2 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnS_2 , SnO_2 , SnI_4

Bilinen kompleksleri: SnCl_6^{2-} , SnS_3^{2-} , $\text{Sn(C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$

4.4 II. GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

I. gruptan alınan çözelti, II-V grup katyonlarından bazılarını ya da tümünü içerebilir. Bu çözeltinin üzerine 3 M HNO_3 den 2 damla eklendikten sonra su banyosunda 3 dakika ısıtılır. Çözelti hafif bazik oluncaya kadar 3 M NH_3 den ve tam asit dönüşümüne kadar 3 M HCl den damla damla eklenir. Çözelti hacmi 1 mL oluncaya kadar buharlaştırıldıktan sonra, 2 damla derişik HCl ve 7 damla tiyoasetamid çözeltisi ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. 10 damla damıtık su ve 2-3 damla daha tiyoasetamid ekleyip subanyosunda 5 dakika daha ısıtılır ve santrifüjlenerek çökelek II ile çözelti II ayrılır.

Çökelek II	Çözelti II
II. grup katyonlarının sülfürlerini içerebilir. Bunlar As_2S_3 (sarı), As_2S_5 (sarı), Sb_2S_3 (portakal kırmızısı), Sb_2S_5 (portakal rengi), SnS_2 (sarı), HgS (siyah), PbS (siyah), CuS (siyah), Bi_2S_5 (kahverengi-siyah) ve CdS (sarı) dır.	III. , IV. ve V. grup katyonlarını içerebilir. H_2S kaynatılarak uçurulduktan sonra çözelti diğer grupların aranması için saklanır.

Grup II-A ile II-B'nin ayrılması: Elde edilen II grubun sülfür çökelekleri 1 damla doymuş NH_4Cl ve 1 damla tiyoasetamid içeren 10 damla su ile yıkanır, yıkama suyu atılır. 10 damla 3 M KOH eklendikten sonra su banyosunda 3 dakika karıştırılarak ısıtılır, Santrifüjlenerek çökelek A (grup II-A) ile çözelti A (grup II-B) ayrılır.

Çökelek A: II-A grup katyonları-nın sülfürleri (HgS , CuS , CdS , PbS , Bi_2S_3) ve az miktarda S içerebilir. Çökelek 10 damla 3 M KOH ile yıkanır ve çözelti atılır.

Çözelti A: II B grup katyonlarının çözünebilen kompleks iyonlarını (AsO_3^{3-} , AsS_3^{3-} , SbO_2^- , SbS_2^- , SnO_2^{2-}) içerebilir.

4.4.1 II – A GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çökelek A: Çökelek, ortamdaki fazla KOH 'i uzaklaştırmak için 10 damla damıtık suyla yıkadıktan sonra santrifüjleyip yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine 12 damla 6 M HNO_3 eklenir ve su banyosunda karıştırılarak 5 dakika iyice ısıtıldıktan sonra santrifüjlenir. Çökelek B ve Çözelti B ayrılır. Çözelti üstüne çıkan serbest kükürt baget ile alınıp atılır.

Çökelek B	Çözelti B
$Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$ (beyaz), HgS (siyah) veya S olabilir. Çökelek üzerine 15 damla kral suyu eklenir. Su banyosunda 2-3 dakika ısıtılıp çökelek' çözülür. Çözelti kapsüle alınır ve kurutulur. Soğuduktan sonra üzerine biraz su eklenir ve çözelti ikiye ayrılır. a)birinci kısmına 1 damla $SnCl_2$ eklenir. Oluşan BEYAZ veya GRİ ÇÖKELEK Hg^{2+} nu gösterir. b)ikinci kısmı temiz bir bakır yüzeye damlatılır ve 5-10 dakika beklenir. Oluşan GRİ kaplama Hg^{2+} nu gösterir.	Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}ve Cd^{2+} iyonlarını içerebilir. Çözelti üzerine 3 damla derişik H_2SO_4 eklenip beyaz dumanlar görülünceye kadar kapsülde ısıtılır. Bu işleme 2-3 damla madde kalıncaya kadar devam edilir. İyice soğuduktan sonra üzerine dikkatlice 1 mL su eklenip baget ile karıştırılır ve santrifüjlenir. <u>Çökelek C</u> ile <u>Çözelti C</u> ayrılır.

Çökelek C	Çözelti C
Çökelek C içerisinde $PbSO_4$ olabilir. Çökelek 4 damla suyla yıkama suyunu attıktan sonra 10 damla doymuş NH_4CH_3COO eklenir ve karıştırılarak su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Berrak değilse santrifüjlenir ve çökelek atılır. Çözeltiye 1 damla derişik CH_3COOH ve 2 damla 1M K_2CrO_4 eklenir. SARI ÇÖKELEK Pb^{2+} nu gösterir. Çökelek 6 M NaOH de çözünürse Pb^{2+} varlığını kanıtlar.	Bi^{3+}, Cu^{2+} ve Cd^{2+} içerebilir. Çözelti üzerine 1 damla Al^{3+} çözeltisi eklenir. Çözelti bazik oluncaya kadar baget ile sürekli karıştırarak damla damla derişik NH_3 eklenir. Daha sonra 3 damla da fazladan derişik NH_3 eklenip santrifüjlenir ve <u>Çökelek D</u> ile <u>Çözelti D</u> ayrılır.

Çökelek D	Çözelti D
$Bi(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ olabilir. Çökelek üzerine 5 damla damıtık su eklenerek çökelek yıkanır ve yıkama suyu atılır. Daha sonra çökelek üzerine 10-12 damla yeni hazırlanmış potasyum stannit çözeltisi eklenir. ÇÖKELEKTEKİ ANİ SİYAHLANMA Bi^{3+}'nin varlığını gösterir.	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ ve $Cd(NH_3)_4^{2+}$ içerebilir. Çözeltideki MAVİ RENK Cu^{2+} iyonunu gösterir. Çözelti ikiye ayrılır, a) Çözeltinin bir kısmına 6 M CH_3COOH ve 1 damla $K_4Fe(CN)_6$ eklendiğinde oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Cu^{+2}'nin varlığını gösterir. b) Çözelti D'de Cu olduğundan mavi rengi gidermek için çözeltinin ikinci kısmına damla damla renk kayboluncaya kadar 1 M KCN eklenir. Daha sonra 3 damla da fazladan 1 M KCN ve 2-3 damla tiyo-asetamid çözeltisi eklenip 5 dakika su banyosunda ısıtıldığında oluşan SARI ÇÖKELEK Cd^{2+} nun varlığını gösterir.

4.4.2 II – B GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çözelti A: Çözeltiye hafif asidik oluncaya kadar 3 M HCl eklenir. Santrifüjlenerek çözelti atılır. Çökelek üzerine 10 damla derişik HCl eklenip su banyosunda 4-5 dakika karıştırılarak ısıtılır, santrifüjlenir ve Çökelek E ile Çözelti E ayrılır.

Çökelek E: As_2S_3 , As_2S_5 ve S içerebilir. Çökelek su ile 3 kez yıkanır ve yıkama suları atılır. Çökelek üzerine 10 damla derişik HNO_3 eklenerek su banyosunda 5 dakika karıştırılır. Bunun üzerine 5 damla 0,5 M $AgNO_3$ eklenip karıştırılır (Eğer beyaz çökelek oluşursa santrifüjlenip çökelek atılmalıdır. Bu çökelek ortamdan uzaklaştırılamayan Cl^- ile Ag^+ nun $AgCl$ oluşturmamasından olabilir). Berrak çözelti ikiye ayrılır. Çözeltinin;

- Birinci kısmına 5 damla 2,5 M $NaCH_3COO$ eklendiğinde oluşan KIRMIZIMSİ KAHVERENGİ ÇÖKELEK (Ag_3AsO_4) As^{3+} varlığını gösterir,
- İkinci kısmına 3 damla su ile 10 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenip su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldığında oluşan SARI ÇÖKELEK As^{3+} varlığını gösterir.

Çözelti E: Sn^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarını içerebilir. Çözelti beş kısma ayrılır.

Sb^{3+} aranması:

- İki saat camına konulan birer spatül ucu $NaNO_2$ kristalleri üzerine 4-5 damla 3 M HCl ekleyip NO_2 gazının çıkışı sağlanır. Her ikisinin üstüne rodamin-B eklendikten sonra birine 1 damla su, diğerine ise bilinmeyen örnek çözeltisinden damlatılır. Rodamin-B'nin renginin KIRMIZIDAN MORA DÖNMESİ Sb^{3+} varlığını gösterir.
- Çözelti E'nin bir kısmına 1 damla tiyoasetamid eklenip ısıtıldığında oluşan PORTAKAL RENKLİ ÇÖKELEK Sb^{3+} varlığını gösterir.
- Derişik HCl ile temizlenmiş demir tel üzerine 2 damla 3 M HCl damlatıldığında oluşan siyah kaplama Sb^{3+} varlığını gösterir.

Sn^{2+} aranması:

Çözelti E'nin iki kısmı üzerine 5 damla 3 M HCl ve bir parça Mg Şerit eklenerek karıştırılır. Üstteki berrak çözelti ikiye ayrılır. Çözeltinin,

- Birinci kısmına 4 damla doymuş $HgCl_2$ çözeltisi eklendiğinde oluşan BEYAZ veya GRİ ÇÖKELEK Sn^{2+} varlığını gösterir,
- İkinci kısmı NaOH ile bazikleştirilir ve üzerine NaOH ile bazikleştirilmiş Bi^{3+} çözeltisi eklenir. Oluşan SİYAH ÇÖKELEK Sn^{2+} varlığını gösterir.

4.4.3 II. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI

- Çözelti bazik duruma getirilirken çökme olabilirse de HCl eklenmesi ile bir kısım çökelek yeniden çözünür. Tiyoasetamid eklendiğinde çözünmenin tam olması gerekmediğinden fazla

HCl eklenmemelidir.

2. Arseniğin H_2S ile çökmesi için ortam sıcak ve asidik olmalıdır.
3. İşlemler sonucu oluşan çözelti hidronyum iyonu yönünden 0,3 M olmalıdır. Bu asitlik II. ve III. grup katyonlarının birbirlerinden ayrılması için uygundur. Çözelti fazla asidik olduğunda bazı II. grup katyonları tam çökmez ve çözeltide kalır. Bu özellikle kalay, kurşun ve kadmiyum iyonları için geçerlidir. Çözelti yeterince asidik olmadığında ise III. gruptan bazı katyonlar II. grup katyonlarının sülfürleri ile birlikte çökerler. Bu durum da özellikle çinko, nikel ve kobalt iyonları için geçerlidir.
4. $Pb(CH_3COO)_2$ damlatılmış süzgeç kağıdı tüpün ağzına kapatılır. Kararmanın olması H_2S varlığını gösterir. Çözeltideki H_2S 'in uçurulmadığı durumda açık havanın etkisiyle S^{2-} , SO_4^{2-} iyonlarına yükseltgenir. Ortamdaki sülfat iyonları ile de IV. grup katyonları, özellikle baryum, sülfat halinde çöker. Çözeltide II. gruptan başka bir katyon grubu yoksa bu işlem yapılmaz.
5. Bakır, bizmut, kadmiyum ve kurşun sülfürleri, sülfür iyonunun nitrat iyonu tarafından serbest kükürde yükseltgenmesiyle çözünürler.
6. Kral suyu HgS 'ü iki tür tepkime sonucunda çözer. Sülfür iyonu, nitrat iyonu tarafından serbest kükürde yükseltgenir ve Cl^- iyonu $HgCl_4^{2-}$ kompleksini oluşturur. Çözünmeden kalan kısım ise serbest kükürttür.
7. Kurşun iyonu $PbSO_4$ şeklinde çöker. Bu çökelek HNO_3 'li ortamda $Pb(HSO_4)_2$ oluşumuyla çözünür. Beyaz SO_3 dumanlarının görülmesi HNO_3 'in uzaklaştığını gösterir.
8. Bu karışım seyreltikten sonra iki dakikadan fazla kalmamalıdır. Bu süre içinde kullanıldığında bazik beyaz bizmut sülfat çökeleği oluşur. Santrifüj işleminden sonra elde edilen çökelek kurşun iyonu için yapılan tüm denemelerde olumlu sonuç verir. Ancak kromatla oluşan bizmut çökeleği $NaOH$ içinde çözünmez.
9. Kurşunu, $PbCrO_4$ şeklinde çöktürmeden önce çözelti asetik asit ile asitlendirilmelidir. Bu yapılmadığı durumda ortamda bulunabilecek olan bizmut, kromat halinde çöker.
10. Bizmut hidroksit jelimsi bir katı olduğundan gözlemek güçtür. Al^{3+} eklenerek $Al(OH)_3$ ve $Bi(OH)_3$ çökeleklerinin karışımı elde edilir ve çökelek gözlenebilir duruma getirilir.
11. KCN çok zehirli bir madde olduğundan dikkatli çalışmak gerekir. Eklenen KCN ile $Cu(NH_4)_4^{2+}$ ayrılarak $Cu(CN)_4^{2-}$ kompleksi oluşur. Cu^{2+} yoksa çözeltinin rengi mavi olmayacağı için KCN eklemeye gerek yoktur ve doğrudan Cd^{2+} analizine geçilir. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının beraber bulunduğu bir çözeltide bakır iyonları KCN çözeltisi ile tutulur. $Cu(CN)_4^{2-}$ kompleksi H_2S ile tepkime vermez ve Cd^{2+} bu ortamda H_2S ile belirlenir.
12. Bu aşamada siyah çökelek elde edildiyse çözelti kısmı atılır ve çökelek 5 damla suyla yıkanır

yıkama suyu da atılır. Çökelek üzerine 10 damla 1 M H_2SO_4 eklenip su banyosunda 4 dakika karıştırılır, santrifüjlenerek çözünmeyen kısım atılır. Çözelti derişik NH_3 ile nötralleştirilip 3 M asetik asitle hafif asidik yapılır. Daha sonra 1-2 damla tiyoasetamid eklenir. SARI ÇÖKELEK oluşumu Cd^{2+} iyonunun varlığını gösterir.

13. Bazik çözelti II-B grubu katyonlarının çözünmüş tiyo veya oksitiyo komplekslerini içerir. Bu çözelti asitlendirildiğinde kompleks iyonlar bozunduğundan II-B grubu katyonları sülfürler şeklinde çöker.
14. Derişik HCl ortamında As_2S_3 çözünmez, Sb_2S_3 ve SnS çözünür. Bu işlem dikkatli yapılmadığı takdirde Çözelti E'de Sb^{3+} ve Sn^{2+} iyonları gözlenmez.
15. Çözeltideki H_2S' ü ortamdan uzaklaştırmak için karışım ısıtılır. H_2S uzaklaştırılmazsa antimon ve kalay HCl çözeltisi ile seyreltiğinden yeniden çöker. Çökelek oluşuncaya kadar ısıtılmalıdır.
16. Yıkama işlemi klor iyonunu ortamdan uzaklaştırmayı amaçlar. Bu işlem yapılmadığında As^{3+} gözlenemez.
17. Amonyum molibdat istenilenden 1-2 damla daha çok kullanılmalıdır. Bu ekleme yapılmadığında oluşan çökelek HNO_3 çözeltisinde çözünür. As^{3+} 'ün bulunmadığı ortamda kirli beyaz renkli H_2MoO_4 oluşur.
18. Sodyum nitrit. Sb^{3+} 'ü Sb^{5+} 'e yükseltir. Sb^{5+} Rodamin-B yi yükseltgeyip renk değişimini sağlar. Çok miktarda $NaNO_2$ kullanıldığında renk değişimi gözlenemez.
19. Bu durumda eklenen metalik Mg , Sb^{3+} ü metalik antimona ve Sn^{4+} ' ü Sn^{2+} ' ye indirger.

4.5 III. GRUP KATYONLARIN ANALİZİ

III. grup katyonları demir(III) (Fe^{3+}), alüminyum(III) (Al^{3+}), krom(III) (Cr^{3+}), nikel(II) (Ni^{2+}), cobalt(II) (Co^{2+}), mangan(II) (Mn^{2+}), çinko(II) (Zn^{2+})'dur. Bu katyonlar I. ve II. Grup katyonlarının çöktürücü reaktifleriyle çökelek oluşturmazlar. Bunlar NH_3-NH_4Cl ortamında sülfürleri ve hidroksitleri halinde çöktürülerek çözeltiden ayrılırlar. Bu ortamda Cr^{3+} ve Al^{3+} iyonları hidroksitleri, diğerleri ise sülfürleri halinde çökerler.

4.5.1 III. GRUP KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

III. Grup Katyonlarının Çöktürülmesi: Sadece III. Grup katyonları içeren örneğiniz (veya tam analiz yapıyorsa II. Gruptan ayrılan Çözelti II) üzerine 4 damla doygun NH_4Cl ve iyice bazik olana kadar (turnusol kâğıdı mavi oluncaya kadar) damla damla derişik NH_3 eklenir (1). Çökelek III ve Çözelti III ayrılır.

Çökelek III: FeS (siyah), ZnS (beyaz), NiS (siyah), MnS (açık pembe), CoS (siyah), Al(OH)₃ (beyaz) ve Cr(OH)₃ (yeşil) içerebilir. Çökelek üzerine 10 damla derişik HCl eklendikten sonra çökelek baget ile karıştırılır (4). Su banyosunda ısıtılarak çökeleğin çözünmesi için derişik HNO₃ eklenir ve berrak kısım başka bir santrifüj tüpüne alınır.	Çözelti III: IV. Ve V. grup katyonlarını içerebilir. Bu çözelti 3 M HCl ile asitlendirildikten sonra çözelti hacmi yarıya ininceye kadar su banyosunda ısıtılır. Oluşan çökelek atılır. Berrak ve renksiz çözelti saklanır.
---	---

Grup III-A ile III-B'nin ayrılması: Çökelek III den elde edilen çözelti 6 M KOH ile bazikleştirildikten sonra dört damla H₂O₂ eklenir (5). Çözelti 5 dakika su banyosunda ısıtılır ve santrifüjlenir. Çökelek A (grup III-B) ve Çözelti A (grup III-A) ayrılır.

Çözelti A: AlO₂⁻, CrO₄²⁻ ve ZnO₂⁻ içerebilir. Bunlar III-A grubu katyonlarını oluşturur	Çökelek A: Çökelek 10 damla suyla yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökelek Fe(OH)₃, MnO(OH)₂, Ni(OH)₂ ve Co(OH)₃ içerebilir. Bunlar III-B grubu katyonlarını oluşturur.
--	---

DİKKAT: III. Grup katyonların analizinde içeriğinde hangi iyonların bulunduğunu belirlemeniz istenen örnekte (bilinmeyen örnek) sadece Cr³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ ve Co²⁺ olabilir. Girişim etkilerinden dolayı bu grup analizinde Zn²⁺, Mn²⁺ ve Al³⁺ iyonları örnek çözeltilerine dahil edilmemiştir.

4.5.2 III-A GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çözelti A: Aluminat (AlO₂⁻), kromat (CrO₄²⁻) ve çinkat (ZnO₂⁻) iyonlarını içerebilir. Bu çözeltiye 10 damla doymuş NH₄CH₃COO ve çözelti tam asidik oluncaya kadar 3M CH₃COOH eklenir. Daha sonra hafifçe bazik oluncaya kadar (turnusol kâğıdının ilk maviye dönüştüğü noktaya kadar) 3 M NH₃ eklenip çözelti santrifüjlenir. Çökelek B ve çözelti B ayrılır.

Çözelti B: CrO_4^{2-} veya $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ içerebilir (8). Çözelti üzerine çökme tamamlanincaya kadar 1 M $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eklenip santrifüjlenir. Çökelek C ve Çözelti C ayrılır.	Çökelek B: $\text{Al}(\text{OH})_3$ olabilir. Çökelek 10 damla suyla yıkanıp yıkama suyu atıldıktan sonra çökelek çözününceye kadar damla damla 3 M CH_3COOH eklenir. Çözeltiye 3 damla doymun $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ile 3 damla aluminon eklendikten sonra 3 M NH_3 ile hafifçe bazik duruma getirilir. 2 dakika bekledikten sonra santrifüjlenir (7). Oluşan KIRMIZI ÇÖKELEK Al^{3+} nın varlığını belirler.
Çökelek C: BaSO_4 ve/veya BaCrO_4 olabilir (9). SARI ÇÖKELEK Cr^{3+} nın varlığını gösterir. Çökelek üzerine 6–7 damla 3 M HNO_3 eklenip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Üzerine 2 damla 1 M Na_2SO_4 çözeltisi eklenip santrifüjlenir ve berrak çözelti alınır. Bu çözelti üzerine 1 cm yüksekliğinde karbontetraklorür (CCl_4) eklenip tüpün dışı çeşme suyunda soğutulur ve %3 lük H_2O_2 den 3 damla eklenip hemen karıştırılır. Eter tabakasındaki MAVİ RENK Cr^{3+} nın varlığını belirler (10). Bu renk geçici olabilir.	Çözelti C: Çözelti $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ içerebilir. Çözelti 3 M CH_3COOH ile hafif asidik yapıldıktan sonra berrak çözelti ikiye ayrılır. a) Birinci kısmına $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi eklenir. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Zn^{2+} nın varlığını gösterir. b) İkinci kısmına 5 damla tiyoasetamid ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Zn^{2+} nın

4.5.3 III-B GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Çökelek A: Çökelek $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ve $\text{Co}(\text{OH})_3$ içerebilir. Çökeleğe tiyoasetamid ilâve edilir sonrada tamamen çözününceye kadar kral suyu eklenir gerekirse su banyosunda ısıtılır. Soğuyan tüpe 2 mL su eklenerek çözelti dört eşit kısma bölünür.

Birinci Kısım: Çözeltiye 3 damla 3M NH_4SCN ekleyip karıştırılır. Çözeltide oluşan KOYU KIRMIZI RENK Fe^{3+} nın varlığını gösterir	İkinci Kısım: Eğer birinci kısımda demir belirlenmişse demiri maskelemek için çözeltiye çözünmeyen katı kalıncaya kadar parça parça katı NaF eklenir. Çözelti 3 M NH_3 ile bazikleştirilip, 6 damla dimetilgloksim eklenir. Oluşan PEMBE ÇÖKELEK Ni^{2+} nın varlığını gösterir
--	---

Üçüncü Kısım: çözeltiye 7–8 damla derişik HNO_3 ve bir spatül ucu PbO_2 ekleyip 5 dakika karıştırılarak su banyosunda ısıtılır. Tüp içinde PbO_2 kalmamışsa dipte az miktarda kalacak şekilde tekrar PbO_2 eklenip 5 dakika kaynatılır ve 5 dakikada tüplükte bekletilir. Çözeltide oluşan MOR RENK Mn^{2+} nin varlığını gösterir	Dördüncü Kısım: Çözeltiye çözünmeyen katı kalıncaya ve kırmızı renk kayboluncaya kadar parça parça katı NaF eklenir (14). Daha sonra bir spatül ucu NH_4SCN eklendikten sonra 10 damla alkollü (amil alkol) NH_4SCN tüpün kenarından içindeki çözeltiye karıştırılmadan eklenir. İki sıvının arasındaki yüzeyde görülen MAVİ-YEŞİL RENK Co^{2+} nin varlığını gösterir.
--	---

4.5.4 III. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI

1. Tiyoasetamid ile III. grup katyonlarının reaksiyonu sonucunda oluşan hidrojen iyonunun derişimi, sülfürlerin tümüyle çökmesine engel olacak düzeydedir. Çökmenin tamamlanması için çözeltinin bazik yapılması gerekir. Bununla birlikte, IV.grup katyonlarından Mg^{2+} 'nin $\text{Mg}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmesini önlemek için OH derişimi düşük tutulmalıdır. Bu durumu sağlamak ve ortamı tamponlamak için NH_4Cl eklenmelidir. Başlangıçtaki çözeltiye NH_3 eklendiğinde oluşan ve aşırı NH_3 de çözünmeyen KIRMIZI KAHVERENGİ ÇÖKELEK demir(III) iyonunun, RENKSİZ JELATİNİMSİ ÇÖKELEK ise alüminyum(III) iyonunun varlığını gösterir.
2. Çökmenin tam olup olmadığını anlamak amacıyla elde edilen berrak çözeltiye bir damla daha tiyoasetamid eklenir ve beş dakika daha ısıtılır. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK Fe(III), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bulunmadığını gösterir.
3. Sülfür iyonu asitlendirilip ortamdan uzaklaştırılmazsa atmosferdeki oksijenin etkisiyle S^{-2} , SO_4^{2-} iyonuna yükseltgenir ve IV.grup katyonlarından özellikle baryumun sülfat şeklinde ortamdan çökerek ayrılmasına neden olur,
4. Çökelek tümüyle çözünürse Ni^{2+} ve Co^{2+} 'nin bulunmadığı anlaşılır. Bunun nedeni bu katyonların HCl 'de oldukça yavaş çözünmeleridir. Bu aşamada elde edilen ve yalnızca HNO_3 eklendiğinde çözünen SİYAH ÇÖKELEK Ni^{2+} veya Co^{2+} 'nin bulunduğunu ya da her ikisinin birlikte bulunduğunu gösterir.
5. Çok fazla miktarda Na_2O_2 eklemekten kaçınılmalıdır. Çözeltiden bir dakika süreyle hava kabarcıkları çıkaracak kadar Na_2O_2 eklemek yeterlidir. Fazla miktarda eklenen Na_2O_2 nedeniyle demir, kobalt ve nikel hidroksitleri çözeltiye geçip alüminyum ve çinko iyonlarının bulunmasını güçleştirirler (bu aşamada Na_2O_2 eklenmesinin nedeni Cr(III), Fe(II), ve Co(II) iyonlarını sırasıyla Cr(IV), Fe(III), ve Co(III)'e, ayrıca $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ iyonunu da $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ye yükseltgemektedir).

6. NH_3 ve $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ile tamponlanmış bir çözeltide $\text{Al}(\text{OH})_3$ yaklaşık tümüyle çöktürülür. Bu durumda Zn^{2+} , hidroksit halinde çöktürülmeyip $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ şeklinde çözeltide kalır.
7. Burada alüminyum hidroksit çökeleği üzerine adsorplanan aluminon KOYU PEMBE RENKLİ çökelek oluşturur.
8. Eğer çözeltide krom iyonu varsa çözelti sarı renkli olmalıdır. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ eklendiğinde renk kayboluyorsa Cr^{3+} nun varlığı kesinleşir.
9. Tiyoasetamid ile oluşturulan sülfürler HNO_3 ile çözünürken sülfürün bir kısmı sülfat iyonuna yükseltgenir. BaSO_4 'ın çözünürlüğü çok düşük olduğundan Ba^{2+} , BEYAZ ÇÖKELEK oluşturarak BaSO_4 halinde çöker. Ortamda CrO_4^{2-} olduğunda BaSO_4 ve BaCrO_4 birlikte çökerler.
10. CrO_4^{2-} içeren asidik bir çözeltiye eklenen H_2O_2 , CrO_5 oluşumu nedeniyle MAVİ bir renk oluşturur. Bu bileşik kararsız olup oksijen çıkararak hemen bozunur ve renk de kaybolur.
11. Süt görünümündeki BEYAZ ÇÖKELEK Zn^{2+} iyonunu gösterir. Bununla birlikte, FeS ve CoS halinde çöken az miktardaki Fe^{2+} ve Co^{2+} iyonlarıyla, II. gruptan kaçan ve PbS halinde çöken Pb^{2+} iyonu nedeniyle çökelekte siyahlaşma olabilir. Bu durumda, 3 M HCl eklendiğinde ZnS , FeS ve PbS çözünür, CoS ise çökelek halinde kalır. Santrifüjlenerek alınan berrak çözeltiye 0,05 gr Na_2O_2 ve 20 damla 3 M KOH eklenir. Bir dakika kaynatılarak oluşabilecek çökelek atılır. Çözelti 1,5 M H_2SO_4 ile asitlendirilip, bu aşamada da oluşan çökelek atılır. 3 M NH_3 ile hafifçe bazik yapılan çözelti daha sonra 3 M CH_3COOH ile asitlendirilip üzerine 2–3 damla tiyoasetamid eklenir. Oluşan BEYAZ ÇÖKELEK ZnS olup Zn^{2+} nun varlığını gösterir.
12. Asidik çözeltiye eklenen PbO_2 (veya NaBiO_3) mangan(II) iyonunu MOR RENKLİ permanganat iyonuna yükseltir.
13. Çözeltinin rengi KOYU KIRMIZIMSİ - KAHVERENGİ olmalıdır. Kullanılan malzeme ve maddelerden gelebilecek eser miktardaki demir(III) iyonu AÇIK KIRMIZI RENK verir.
14. Fe^{3+} iyonunun varlığı Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarını kapatır. Fe^{3+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının karışımını içeren bir çözeltiye eklenen Fiyonu Fe^{3+} iyonu ile kompleks oluşturarak tutar. Bu durumda Co^{2+} ile Ni^{2+} deneyin yapılması mümkün olur.
15. Co^{2+} iyonu varsa, dimetilglioksim ile kahverengi bir kompleks vererek Ni^{2+} iyonunu kapatabilir. Bunu önlemek için 1-2 damla fazla dimetilglioksim eklenmelidir.

4.6 IV.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

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

katyonları karakteristik alev renkleri verirler.

4.6.1 IV.GRUP KATYONLARIN ÇÖKTÜRÜLMESİ

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

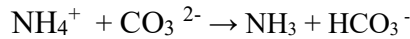
Tablo 4.4: IV. Grup Katyonların Oluşturduğu Bileşiklerin Kçç Değerleri

Bileşik	g/100 mL	Kçç
BaCO ₃	10^{-3}	10^{-9}
Ba ₃ (PO ₄) ₂	10^{-3}	10^{-39}
CaCO ₃	10^{-3}	5×10^{-9}
Ca ₃ (PO ₄) ₂	10^{-3}	10^{-29}
MgCO ₃	10^{-2}	10^{-5}
MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	10^{-2}	10^{-13}
SrCO ₃	10^{-3}	10^{-9}
Sr ₃ (PO ₄) ₂	10^{-3}	10^{-31}

4.6.2 IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Karbonat İyonu

IV. grup çöktürücü reaktifi olan amonyum karbonat ve amonyum hidrojen fosfat, NH₄⁺ iyonu ve NH₃ ortamında aynı etkinlikte değildir. Her iki anyon da grubun tamamen ayrılmasını sağlamaz. Bu nedenle her biri bazı avantaj ve dezavantaja sahiptirler. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Avantajı: BaCO₃, SrCO₃ ve CaCO₃ içeren IV.grup çökeleği asitte kolay çözünür ve çözme işlemi sırasında CO₃²⁻ iyonu karbondioksit halinde ortamdan uzaklaşır. Dolayısıyla alev testi bu iyonlara kolaylıkla uygulanır. Dezavantajı: NH₄⁺ iyonu içeren amonyaklı bir çözeltide IV.grup iyonları tam olarak CO₃²⁻ anyonu ile çöktürülemez. Örnek çözeltisinden I., II. ve III.grup katyonlarının ayrılması işlemi sırasında ortama NH₄⁺ tuzları eklenmektedir. NH₄⁺ iyonu aşağıdaki reaksiyon gereğince karbonat iyonuna proton vererek karbonat iyonunun etkinliğini azaltmaktadır.



4.6.3 IV.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat İyonu

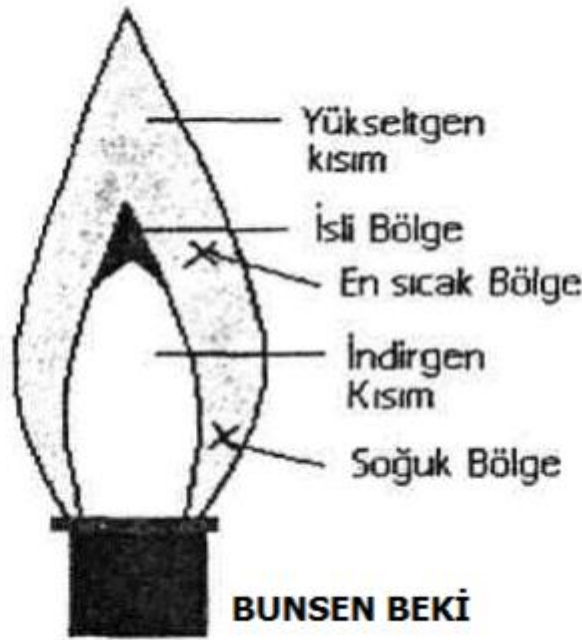
Avantajı: Fosfat anyonu, Ba²⁺, Ca²⁺ ve Sr²⁺ katyonlarını NH₄⁺ ve NH₃ ortamında tersiyer fosfat tuzları halinde tam olarak çöktürür. Mg²⁺ iyonu ise MgNH₄PO₄ şeklinde tam olarak çöker. Dezavantajı: Fosfat tuzları asidik ortamda karbonat tuzları gibi kolay çözünmediği için derişik asidin aşırısının kullanılması ve tam bir çözünme sağlamak için örnek çözeltisinin seyreltilmesi gerekir. Ayrıca ayırma için fosfat anyonu kullanılması alev testini güçleştirir.

4.6.4 VI.Grup Çöktürücüsü Olarak Fosfat-Karbonat Karışımı

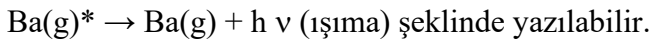
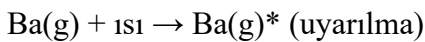
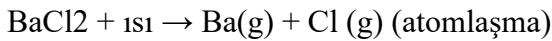
Fosfat veya karbonat iyonlarının grup reaktifi olarak tek başlarına kullanılması yukarıda açıklanan bazı sakıncaları ortaya çıkarır. Diğer yandan fosfat-karbonat karışımının kullanılması avantajlardan bazılarını korurken, dezavantajların hepsini de taşımaz. Bu nedenle IV. Grup çöktürücüsü olarak $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ karışımı kullanılır.

4.6.5 Alev Deneyi

Yeterince yüksek ısı veren bir bunsen alevine metallerin özellikle uçuculuğu yüksek klorür tuzlarının çözeltisi tutulacak olursa, ısı etkisiyle buharlaşma, kuruma, erime ve gaz haline gelme adımları ardından metal iyonları atomlaşır. Gaz halindeki metal atomu temel enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ısı etkisiyle uyarılır. Uyarılmış durumdaki bu metal atomları temel enerji düzeylerine dönerken fazla enerjilerini foton (ışınım) şeklinde çevreye yayarlar. Bu elementlerden görünür bölgede (400-800 nm) ışınım yapanların tanınmaları amacıyla klorürlü derişik çözeltilerinin veya katılarının halka şeklinde bükülmüş bir platin tel yardımıyla bunsen alevinin en sıcak kısmına tutulması ile alevde oluşan renk izlenebilir.



Alevde tutulan metal tuzuna örnek olarak ele alınan BaCl_2 tuzunun geçirdiği reaksiyon denklemleri:



Uyarılmış Ba atomlarının temel düzeye düşerken yaydıkları fotonlar 513 nm ve 553,5 nm dalga boylarındadır. Bunlardan 513 nm dalga boylu olan yeterince şiddetli olmadığından gözle fark edilebilir bir renklenmeye yol açmazken, 553.5 nm dalga boylu ışınım açık yeşil renklenmeye yol

açar. Ba ile aynı şekilde alevde renklenmeye yol açan katyonlar ve tanınmalarına esas renkleri, alevdeki görünüm özellikleri aşağıdadır: Baryum : Sarı- yeşil Kalsiyum : Turuncu - kırmızı - tuğla kırmızısı (kısa süreli) Stronsiyum : Koyu kırmızı - Karmen kırmızısı Bakır : Parlak mavi-yeşil Sodyum : Koyu sarı (uzun süreli) Potasyum : Açık viyole Lityum : Kırmızı Bunların dışındaki elementler görünür bölgede yeterince şiddetli ışınım yapmazlar.

4.6.6 Alev Deneyin Yapılışı

Alev denemesinde kullanılmak üzere hazırlanmış cam çubuk ucuna tutturulmuş platin tel, önce derişik HCl çözeltisine batırıldıktan sonra alevin en sıcak bölgesine artık aleve renk vermeyinceye kadar tutularak, önceki kalıntılarından kurtarılır. İncelenecek katyonun veya örneğin derişik HCl ile asitlendirilmiş çözeltisine Pt halka kısmı daldırılarak önce alevin düşük sıcaklık bölgesinde suyunun uçurulması sağlanır, sonra yavaşça alevin daha üst kısmındaki sıcak bölgeye çıkartılarak alevde oluşan renklenme izlenir. Emin olmak için bu işlem birkaç kez yinelenir. Sodyum alevinin baskın olduğu durumlarda potasyum varlığına bakılırken kobalt camından yararlanılmalıdır. Alev denemesi sırasında Pt telin cama tutturulduğu bölge ve cam çubuğun aleve temas etmemesine özen gösterilmelidir.

4.6.7 IV. GRUP KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

IV. Grup Katyonların Çöktürülmesi: Sadece IV. Grup katyonları içeren örneğiniz (veya tam analiz yapıyorsa III. Gruptan ayrılan Çözelti III) üzerine 5 damla 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve 10 damla 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eklenir. Çözelti derişik NH_3 çözeltisi ile kuvvetlice bazik yapılır, çökmenin tam olup olmadığı reaktiflerden 1-2 damla daha damlatılarak kontrol edilir, çözelti santrifüjlenir. Çökelek IV ve Çözelti IV ayrılır.

Çökelek IV: Çökelek baryum, kalsiyum, stronsiyum ve magnezyum karbonat ve fosfatlarını içerebilir. Çökelek 5 damla su ile yıkanır, yıkama suyu atılır. Çökelek çözününceye kadar damla damla en az ölçüde derişik CH_3COOH çözeltisi eklenir. Çözelti 2mL ye seyreltilip 5 damla 1 M K_2CrO_4 eklenir ve 1 dakika karıştırılır. Çökmenin tam olup olmadığı belirlendikten sonra santrifüjlenir, çökelek A ve çözelti A ayrılır.

Çözelti IV: Çözelti V. Grup katyon analizi için saklanır.

Çözelti A: Sr^{2+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını ve Ba^{2+} un çöktürme işleminden kalan fazla CrO_4^{2-} iyonlarını içerebilir. 5 damla 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve 3 damla 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eklenir. Çözelti derişik NH_3 çözeltisi ile kuvvetlice bazik yapılır ve santrifüjlenir. Çökelek B ve Çözelti B ayrılır.

Çökelek A: Çökelek BaCrO_4 olabilir. Çökelek 6-8 damla derişik HCl de çözülür ve çözelti hacmi yarıya inene kadar bir kapsülde ısıtılır (3). Kalan çözelti ikiye ayrılır. a) Çözeltinin ilk kısmında Ba^{2+} için alev deneyi yapılır. Alevdeki SARI-YEŞİL RENK Ba^{2+} un varlığını gösterir. b) Çözeltinin ikinci kısmına 4-5 damla 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eklenir. Oluşan beyaz çökelek Ba^{2+} nun varlığını gösterir. Oluşan

bu çökelek hiçbir asitte çözünmez.

Çökelek B: Stronsiyum, kalsiyum ve magnezyumun fosfat ve karbonatları olabilir. Çökelek 10 damla derişik CH_3COOH çözeltisinde çözölür ve 5 damla su eklenir. 4–5 damla 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eklenip su banyosunda ısıtılır, soğutulup çökmenin tam olup olmadığı anlaşıldıktan sonra santrifüjlenir.

Çökelek C ve Çözelti C ayrılır.

Çözelti B: Çözelti CrO_4^{2-} iyonlarını içerdiğinden atılır.

Çökelek C: SrSO_4 olabilir . Çökelek üç kez sıcak su ile yıkanıp yıkama suları atıldıktan sonra üzerine 3 damla derişik HCl eklenir. Daha sonra alev deneyi uygulanır. Alevdeki KOYU KIRMIZI (KARMEN KIRMIZISI) RENK Sr^{2+} un varlığını gösterir.

Çözelti C: Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını içerebilir. Çözeltiye 4–5 damla 0,25 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eklenip su banyosunda ısıtılır ve santrifüjlenir. Çökelek D ve Çözelti D ayrılır

Çökelek D: Çökelek CaC_2O_4 olabilir. Üzerine 2–3 damla derişik HCl eklendikten sonra alev deneyi uygulanır. Alevdeki TUĞLA KIRMIZISI RENK Ca^{2+} un varlığını gösterir.

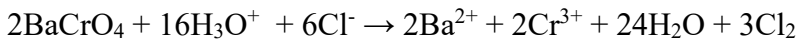
Çözelti D: Çözelti Mg^{2+} içerebilir. Çözeltideki NH_4^+ ısıtılarak uzaklaştırılır ve çözelti seyreltilir. İkiye ayrılan çözeltinin bir kısmına 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eklenip derişik NH_3 ile çözelti bazik yapılır. Beyaz çökelek Mg^{2+} iyonunun varlığını gösterir. Çözeltinin ikinci kısmıyla karbazit deneyi de yapılabilir.

4.6.8 IV. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI

1. Baryum, kalsiyum ve stronsiyum fosfatları jelatinimsi çökelek halinde hemen çökerler. Bu çökelekler aynı zamanda magnezyumun da çökmesine yardımcı olurlar. Çözeltide yalnız magnezyum iyonu varsa çökme biraz geç olur. Böyle bir durumda tüpün iç çeperleri bir cam çubukla kaşınmalıdır.

2. Kuvvetli asidik ortamda BaCrO_4 çökemeyeceğinden zayıf bir asit olan CH_3COOH kullanır.

3. BaCrO_4 , alev deneyinde renk verecek kadar uçucu bir madde olmadığından, uçucu bir şekle dönüştürülmelidir. Ayrıca HCl ile ısıtıldığında kromat iyonu krom(III) iyonuna indirgenir.



Ba^{2+} iyonu fazla miktarda HCl 'li ortamda alev deneyinde daha iyi sonuç verir.

4. Sr^{2+} iyonu SrSO_4 halinde çöktürölerek Ca^{2+} iyonundan tümüyle ayrılamaz. Ayrıca SrSO_4 'ın çözünürlük çarpımı büyük olduğundan tüm Sr^{2+} , SrSO_4 halinde çökmez. Bir sonraki deneyde SrC_2O_4 halinde CaC_2O_4 ile birlikte çöker.

5. Metallerin kromat, sülfat ve okzalatlari alev deneyini verebilecek kadar uçucu bileşikler olmadığından HCl ile kolaylıkla buharlaşabilen klorürleri haline dönüştürölürler.

6. Kalsiyum okzalat çözünürlüğü az olmasına rağmen, aşırı doygun çözelti oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle çözelti ısıtılıp bir bagetle karıştırılmalı çökme yavaş ve çökelek taneli olmalıdır. Hemen

Çöken kumlu görünümdeki beyaz ökelek SrSO_4 olabilir.

4.7 V.GRUP KATYONLARININ ANALİZİ

Bu grubun katyonları amonyum (NH_4^+), sodyum (Na^+) ve potasyum (K^+) dur. Bu iyonların birkaç istisna dışında bütün tuzları suda özünür. Bu nedenle bu grup için herhangi bir çöktürücü reaktif yoktur.

4.7.1 V.GRUP KATYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

Amonyum İyonunun Tanınması: I – V.grup katyonlarının sistematik analizinde, çözeltiye çeşitli aşamalarda amonyak çözeltisi ya da amonyum tuzları eklendiğinden, amonyum iyonu öncelikle ilk (orijinal) örnek çözeltisinden aranmalıdır. Çözeltiden alınan 5 damla küçük bir tüpe koyulup üzerine 5 damla su eklenir. Çözelti 3 M KOH ile bazikleştirilip ısıtılmış kırmızı turnusol kâğıdı tüpün ağzına tutulur (turnusol kâğıdı tüpe değdirilmeden, tüpün üzerinde pens ile tutulmalıdır) ve çözelti su banyosunda 1 dakika ısıtılır. Kırmızı turnusol kâğıdının maviye dönmesi amonyum iyonunun varlığını gösterir. Aynı tüpün ağzına $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ damlatılmış süzgeç kâğıdı tutulduğunda, süzgeç kâğıdındaki siyahlaşma yine amonyum iyonunun varlığını gösterir.

Na^+ ve K^+ ANALİZİ İÇİN NH_4^+ İYONUNUN AYRILMASI: Na^+ ve K^+ nın analiz edilebilmesi için NH_4^+ iyonunun ayrılması gerekmektedir. Bu işlem için örnek çözeltisi (veya tam analiz yapılıyorsa özelti IV) kapsüle alınır, kuruluğâ kadar ısıtılır ve soğuduktan sonra üzerine 15 damla kral suyu eklenir. Kapsül yeniden kıvıll renk alıncaya kadar ısıtılarak içindeki çözeltinin kuruması sağlanır. Bu işleme kapsülden beyaz dumanlar çıkmayıncaya kadar devam edilir. Kapsül iyice soğuduktan sonra 20 damla su eklenip geride kalan katı kısım çözülür. Elde edilen özelti V Na^+ ve K^+ iyonları içerir ve dört kısma ayrılır.

Birinci Kısım: Çözelti V in birinci kısmına 7–8 damla çinko uranil asetat çözeltisi ekleyip karıştırılır ve 5 dakika beklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK Na^+ nın varlığını gösterir	İkinci Kısım: Çözelti V in ikinci kısmına 6–7; damla derişik HCl eklenir ve alev deneyi uygulanır. İki saniye kalan AÇIK EFLATUN RENK K^+ nın varlığını gösterir.
Üçüncü Kısım: Çözelti V'in üçüncü kısmı 6–7 damla derişik HCl ile asitlendirilir ve alev deneyi uygulanır. 5 saniye kalan PARLAK SARI RENK Na^+ nın varlığını gösterir.	Dördüncü Kısım: Çözelti V in dördüncü kısmına 1 damla yeni hazırlanmış sodyum kobalt(III) hekza nitrit çözeltisi ekleyip beklenir. AÇIK SARI ÇÖKELEK K^+ nın varlığını gösterir. Çökeleği su banyosunda ısıtıp çözdükten sonra soğutup yeniden eklenen sodyum kobalt(III) hekza nitrit çözeltisiyle oluşan AÇIK SARI ÇÖKELEK K^+ nın varlığını gösterir

4.7.2 V. GRUP KATYONLARININ ANALİZ NOTLARI

1. Doygun kobalt(III) hekzanitrit çözeltisi, deneyden önce hazırlanmalıdır (bu çözeltinin rengi sarı olmalıdır, pembe ise çözelti yeniden hazırlanmalıdır).
2. Potasyum bileşikleri, sodyum bileşiklerine oranla daha uçucu olduklarından, potasyumun alev deneyinde görülme süresi sodyuma nazaran daha kısadır. Potasyumun eflatun rengi, sodyumun parlak sarı rengiyle kapatılır. Bu nedenle potasyum ve sodyum birlikte bulunduğu anda, potasyumun alev rengi kobalt camıyla gözlenebilir.
3. Doygun bir çözelti olan çinko uranil asetat çözeltisi sodyum aranırken fazla bekletildiğinde saat camının kenarında iğne şeklinde kristalleşebilir. Sodyum çökeleği ise saydam olmayan kum görünümünde bir çökelektir. Çökeleğin görünümünden kesin sonuç çıkarılamazsa, çökelek üzerine 4–5 damla su eklenip karıştırılır. Bu durumda çinko uranil asetatın çözündüğü gözlenir.

5 ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

Anyonlar, negatif yüklü iyonlardır. Florür, klorür, iyodür, sülfür vb dışındaki anyonlar iki ya da daha çok elementin kimyasal bileşiminden oluşur. Bu tür anyonların kararlılıkları ve tepkimeleri içerdikleri elementlerin kararlılıklarından ve verdiği tepkimelerden çok farklıdır. Anyonlar da katyonlar gibi, uygun çöktürücü reaktifler kullanılarak çeşitli gruplara ayrılabilirler. Anyonların gruplandırılması kalsiyum, baryum, kadmiyum ve gümüş iyonlarının anyonlarla oluşturduğu tuzlarının çözünürlüklerinin farklı olması temeline dayanır. Katyonların çözünen ve çözünmeyen tuzlarının çözünürlük çarpımları birbirinden çok farklı olduğundan katyon analizi, anyon analizine göre daha kolaydır.

Anyonlar katyonlardan daha aktiftirler, bu özellikleri yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde daha çok görülür. Uygulanan yöntemde, yükseltgen ve indirgen anyonların birbirleriyle etkileşmesini önlemek veya azaltmak amacıyla, analiz edilen örnek sistematik analiz süresince hafif bazik tutulur. Yükseltgen ve indirgen anyonlar aynı ortamda bulunduğu anda, bunlar aralarında tepkimeye girerek yükseltgeyici ve indirgeyici özelliklerini kaybederler. Sülfid iyonu (SO_3^{2-}) ile klorat iyonu (ClO_3^-) 'nun tepkimeye girerek sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) iyonlarını oluşturması bu duruma bir örnektir. İlk üç grup anyonlarda ortamın pH'ını 7 veya daha büyük tutmakla bu tepkimelerin oluşması önlenir. Sodyum, potasyum ve amonyum dışındaki katyonların ortamda bulunması anyonların aranmasında güçlükler doğurabilir. Bu nedenle istenmeyen katyonlar, fazla miktarda sodyum karbonat çözeltisi eklenerek ortamdan çöktürülerek uzaklaştırılmalıdır. Bu durumda karbonat iyonu orijinal örnekten aranmalıdır. Çünkü toz örnekler asitte çözünüyorsa, karbonat iyonu karbon dioksit vererek ortamdan uzaklaşır.

Grup No	Grup Reaktifi	Anyonlar	Çökeleğin Formülü ve Rengi	Çökme Ortamı
I	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CO_3^{2-} PO_4^{3-} $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ F^-	CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 (hepsi beyaz)	Nötr ya da hafif bazik ortamda kalsiyum tuzları halinde çökerler.
II	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	SO_4^{2-} CrO_4^{2-}	BaSO_4 (beyaz) BaCrO_4 (sarı)	Hafif bazik ortamda baryum tuzları halinde çökerler.
III	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	S^{2-} $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	CdS (sarı) $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (bej)	Nötr ya da hafif bazik ortamda kadmiyum tuzları halinde çökerler.
IV	AgCH_3COO	SCN^- Cl^- Br^- I^-	AgSCN (beyaz) AgCl (beyaz) AgBr (turuncu) AgI (sarı)	Asidik ortamda gümüş tuzları halinde çökerler.
V	-	NO_3^-		Önceki gruplarda çökmeyen anyonlardır.

5.1 I.GRUP ANYONLARIN ANALİZİ

5.1.1 KARBONAT (CO_3^{2-})

Sodyum, potasyum ve amonyum katyonları dışında, diğer katyonlar karbonatla ya doğrudan doğruya az çözünen karbonatları, LiCO_3 , MgCO_3 , Ag_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , MnCO_3 , PbCO_3 , FeCO_3 , NiCO_3 , Ti_2CO_3 .

Bazik karbonatları: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$

Hidroksitleri: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

5.1.2 FOSFAT (PO_4^{3-})

Lityum dışında, alkali metal fosfatları ve amonyum fosfat suda çözünürler. Suda çözünmeyen fosfatlar da, fosfat iyonunun bazik özelliğinden dolayı kuvvetli asitlerde çözünürler.

5.1.3 OKZALAT ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Demir (III), amonyum ve alkali okzalatları dışında, okzalatlar genellikle suda çözünmezler. Okzalat anyonu iyi bir kompleksleştiricidir. Özellikle $3+$ yükseltgenme basamağına sahip katyonlarla (demir, alüminyum, krom, mangan gibi) sağlam kompleksler verir. Kompleks formülü, $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ şeklindedir.

5.1.4 FLORÜR (F^-)

Sodyum, potasyum, gümüş, civa ve alüminyum florürleri dışında, florürler genellikle suda çözünmezler. Florür iyonu iyi bir kompleksleştiricidir. Alüminyum, demir (III), berilyum katyonlarıyla kararlı kompleksler verir.

AlF_6^{3-} , FeF_6^{3-} , BeF_4^{2-}

Florür iyonu bazı katyonlarla uçucu bileşikler verir. Örnek olarak BF_3 ve SiF_4 verilebilir.

5.2 I. GRUP ANYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİ

5.2.1 Karbonat Aranması

Deney tüpüne 10 damla 3 M HCl, 10 damla su ve bir spatül ucu KClO₃ eklenir (1). Bunun üzerine bir tüpte bulunan 10 damla CO₃²⁻ aranılacak çözelti (veya bir spatül ucu toz örnek) aktarılır. GAZ ÇIKIŞI (KÖPÜRME) CO₃²⁻ un varlığını gösterir.

5.2.2 I - V GRUP ANYON ANALİZİ İÇİN METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

(2) 2 mL örnek çözeltisine 2 mL su eklenerek ısıtılır. Üzerine çözelti bazik oluncaya kadar 1,5 M Na₂CO₃ çözeltisi eklenerek su banyosunda 10 dakika daha ısıtılır. Santrifüjlenerek çökelek atılır. Çökmenin tam olup olmadığı kontrol edildikten sonra çözeltide anyon analizine geçilir.

5.2.3 I. GRUP ANYONLARININ ÇÖKTÜRÜLMESİ:

Yukarıda belirtilen metal iyonlarının uzaklaştırıldığı çözelti alınır. Üzerine çökme tamamlanuncaya kadar 2 M Ca(CH₃COO)₂ eklenip santrifüjlenir. **Çökelek I** ve **Çözelti I** ayrılır.

Çökelek I: Karbonat, fosfat, okzalit ve florür iyonlarının kalsiyum tuzlarıdır. Çökelek damıtık suyla üç defa yıkanır (3) yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine asidik oluncaya kadar 6 M CH₃COOH ekleyip iyice karıştırıldıktan sonra santrifüjlenir. **Çökelek A** ve **Çözelti A** ayrılır.

Çözelti I: II., III., IV. ve V. grup anyonları içerebilir.

Çökelek A	Çözelti A
CH₃COOH de çözünmeyen CaC₂O₄ ve CaF₂ olabilir. Çökelek iki defa damıtık suyla yıkanır yıkama suyu atılır. Çökelek iki kısma ayrılır, a) İlk kısma 10 damla 1,5 M H₂SO₄ eklenip su banyosunda 1 dakika karıştırılarak ısıtılır. Üzerine 1 damla 0,1 M KMnO₄ çözeltisi eklenir. Çözeltideki PEMBE RENGİN KAYBOLMASI C₂O₄²⁻ nun varlığını gösterir (4). b) İkinci kısım temiz bir cam parçasını üzerine koyulduktan sonra kuruyuncaya kadar su banyosu üzerinde tutulur (5). 1 damla derişik H₂SO₄ kurumuş kısmın üzerine damlatılıp yeniden kurutulur ve 3 saat bekletilir. Sonra cam iyice yıkanır. CAM YÜZEYİNDEKİ AŞINMA F⁻ iyonunun varlığını gösterir (6).	Fosfat iyonunu içerebilir. Çözeltiye 12 damla amonyum molibdat çözeltisi (HNO₃ ile asitlendirilmiş) ekleyip su banyosunda 5 dakika ısıtılır. Oluşan SARI ÇÖKELEK PO₄³⁻ anyonunun varlığını gösterir.

5.2.4 I. GRUP ANYONLARININ ANALİZ NOTLARI

1. Eklenen KCIO_3 ile çözeltide bulunabilecek sülfat, sülfür ve tiyosülfat iyonları asitli ortamda sülfat iyonu ve serbest kükürde yükseltgenir.
2. Eğer çözeltide sodyum, potasyum ve amonyum katyonlarından başka katyonlar da varsa bu katyonlar Na_2CO_3 eklenmesiyle ortamdan uzaklaştırılır. Çözeltide bu üç katyondan başka katyonun olmadığı biliniyorsa bu işlemi yapmaya gerek yoktur.
3. Elde edilen, çökelek sarı renkli ise ortamda CrO_4^{2-} iyonu bulunmaktadır. I. grup anyonlarının çökeleklerinin tanınması CrO_4^{2-} iyonunun yanında zor olacağından sarı renk kayboluncaya kadar yıkamaya devam edilmelidir.
4. Kalsiyum okzalat üzerine asit eklenmesiyle oluşan okzalik asit, pembe renkli MnO_4^- iyonunu renksiz Mn (II) iyonuna indirger.
5. Aşındırma deneyi sulu ortamda sonuç vermez. Çünkü florür iyonu kolay buharlaşabilen silisyum tetraflorür (SiF_4) ile birleşip çözünmeyen silisik asiti oluşturur
6. Derişik H_2SO_4 , CaF_2 ile birleşerek HF 'i oluşturur. HF 'de camı aşındırarak uçucu SiF_4 'ü oluşturur. Bu deney yalnız F^- iyonu için karakteristik olduğundan başlangıçtaki örnek çözeltilisinden alınan 1 damla ile de yapılabilir.
7. PO_4^{3-} iyonunun bulunmadığı durumda beyaz bir çökelek oluşabilir. Bu çökelek, amonyum molibdat çözeltilisinin bozunması sonucu oluşur. Bu tür bir çökelek fosfat iyonunun varlığını göstermez.

5.3 II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ

5.3.1 SÜLFAT (SO_4^{2-})

Suda çözünmeyen başlıca sülfatlar: BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 ve Hg_2SO_4 dır. Gümüş ve kalsiyum sülfatlar suda çözünürler. Kristal suyu içeren alüminyum ve krom (III) sülfatları suda çözündükleri halde, susuz alüminyum ve krom (III) sülfatları suda çözünmezler. Kurşun (II), saryum (IV) gibi katyonlarla verdiği kompleksler dışında, sülfat iyonu kompleks vermez, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ gibi. Sülfat iyonunun çift tuzları çok bilinmektedir. Örnek olarak $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verilebilir.

5.3.2 KROMAT (CrO_4^{2-})

Kromat ve dikromat iyonları kompleks oluşturmazlar. Suda çözünmeyen başlıca kromatlar: BaCrO_4 , PbCrO_4 , Ag_2CrO_4 , Hg_2CrO_4 , SrCrO_4 dır. Bu bileşikler kuvvetli asidik ortamda dikromat vererek çözünürler.



5.3.3 II. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

5.3.4 II. Grup Anyonlarının Çöktürülmesi

I. gruptan alınan çözelti I de II. , III. ,IV. , ve V. grup anyonlarının bazıları veya hepsi bulunabilir.

Çözelti üzerine çökme tamamlanıncaya kadar 1 M Ba(CH₃COO)₂ çözeltisi eklenip santrifüjlenir.

Çökelek II ve **Çözelti II** ayrılır.

Çökelek II	Çözelti II
BaSO ₄ ve BaCrO ₄ olabilir. Çökelek II, 10 damla damıtık suyla yıkanıp yıkama suyu atılır. Çökelek üzerine 5 damla 6 M HCl eklenip iyice karıştırılır, santrifüjlenir. Çökelek A ve çözelti A ayrılır.	III. , IV. ve V. grup anyonları içerebilir.

Çökelek A	Çözelti A
BaSO ₄ olabilir. 10 damla 3 M HCl eklendiğinde (2*) oluşan BEYAZ ÇÖKELEK SO ₄ ²⁻ nun varlığını gösterir. Çünkü BaSO ₄ asitlerde çözünmez.	Çözeltiye 10 damla 2.5 M NaCH ₃ COO (3*) eklenir. Oluşan SARI ÇÖKELEK CrO ₄ ²⁻ nun varlığını gösterir.

5.3.5 II. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR

1. Eğer çökelek beyaz ise, CrO₄²⁻ iyonunun bulunmadığı anlaşılır. Çünkü BaCrO₄ sarı renkli bir çökelektir ve çözündüğünde sarı renkli çözelti oluşturur.
2. Elde edilen çökeleğe eklenen HCl ile I. gruptan kaçabilen anyonlar çözünür.
3. NaCH₃COO, çözeltideki hidronyum iyonu derişimini tamponlayarak BaCrO₄'ın çökmesini sağlar.

5.4 III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİ

5.4.1 SÜLFÜR (S²⁻)

5.4.2 FERROSIYANÜR (Fe(CN)₆⁴⁻)

Tamamen çözünen amonyum ve alkali metal ferrosiyanürleri ve kısmen çözünen toprak alkali metal ferrosiyanürleri dışında, ferrosiyanürler genellikle suda ve seyreltik asitlerde çözünmezler.

Ferrosiyanür iyonunun karışık tuzları da bulunmaktadır. Örnek olarak, K₂Ca[Fe(CN)₆],

$KFe[Fe(CN)_6]$, $K_2Mg[Fe(CN)_6]$, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ verilebilir.

5.5 III. GRUP ANYONLARININ SİSTEMATİK ANALİZİ

5.5.1 Grup Anyonlarının Çöktürülmesi

Çözelti II ye çökme tamamlanıncaya kadar 1 M $Cd(CH_3COO)_2$ eklenip santrifüjlenir (1*).

Çökelek III ve **Çözelti III** ayrılır.

Çökelek III	Çözelti III
CdS ve $Cd_2Fe(CN)_6$ içerebilir. Çökelek sıcak damıtık suyla iki defa yıkanıp yıkama suları atılır. Çökelek iki kısma ayrılır.	IV. ve V. grup anyonları içerebilir.

Çökelek III ' ün,

- Birinci kısmına 3-4 damla 3 M HCl ekledikten hemen sonra tüpün ağzına 0,5 M $Pb(CH_3COO)_2$ veya sodyum plumbit çözeltisi ile ıslatılmış süzgeç kâğıdı kapatılır. Süzgeç kâğıdında *KAHVERENGİ* veya *SİYAH* rengin oluşması S^{2-} nun varlığını gösterir.
- Çökeleğin diğer kısmına, çözününceye kadar 3 M HCl (4) ve 1 damla 0,1 M $FeCl_3$ damlatılır. Çözeltideki *KOYU MAVİ RENK* (Prusya mavisi) $Fe(CN)_6^{4-}$ nun varlığını gösterir.

5.5.2 III. GRUP ANYONLARININ ANALİZİNDE NOTLAR

- Çözelti hafif bazik olduğundan $Cd(OH)_2$ de çökebilir. III. grubun varlığı renkli ve yoğun bir çökelek oluşumundan anlaşılır.
- Çökelek rengi anyon hakkında fikir verebilir. CdS parlak sarı, $Cd_2Fe(CN)_6$ açık bej rengindedir.
- Çökelek iyice yıkanarak IV. grup anyonlarından tümüyle ayrılmalıdır. Çünkü ferrosiyanürün reaktifi (Fe^{3+}), SCN^- ile tepkimeye girdiğinde oluşan kırmızı renk nedeniyle mavi renk görülmeyebilir.
- Seyreltik HCl , çökelek tam çözününceye kadar ve ortam hafif asidik oluncaya kadar eklenmelidir. Eğer çözelti çok asidik olursa, HCl içinde çözünürlüğü çok olan mavi renkli kompleks görülemez.

6 GRAVİMETRİK ANALİZ

Gravimetrik analiz, incelenen numunedeki bir element veya bileşiğinin saf olarak ayrılıp tartılması işlemidir. Element veya formülü iyi bilinen bir bileşiğinin etkin olarak ayrılabilmesi için en uygun yöntem çöktürmedir.

Analit: Analizi yapılan numunede aranılan anyon, katyon veya herhangi bir bileşiğin genel adıdır. Analiz yöntemi ne olursa olsun; gravimetri, volumetri veya aletli analiz, sonuçta analit miktarı veya yüzdesi bulunur.

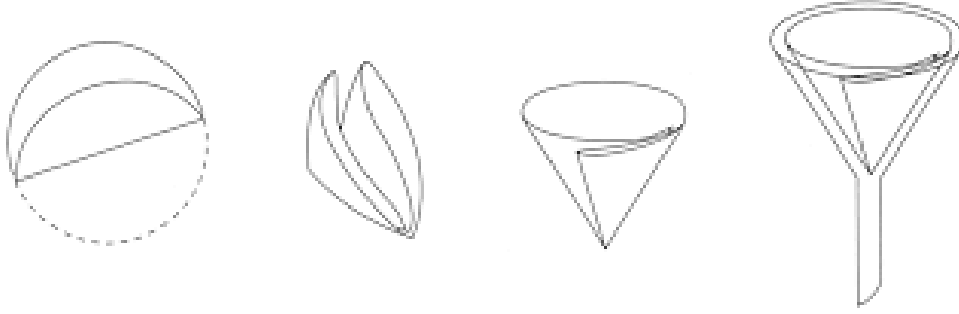
Kolloid: Maddenin kolloidal hali temel partikül büyüklüğü ile ayırt edilir. Genel olarak kolloidal özellikler maddenin partikül büyüklüğü 0,1 mikron ile 1,0 milimikron arasında olması durumunda gözlenir. Sıradan bir süzgeç kağıdı ile süzme yapılırsa yaklaşık 1,0 mikrondan daha büyük yarıçaplı partiküller tutulacağından, kolloidal yapılar süzme ile tutulamaz. Bu nedenle çöktürme işlemlerinde kolloid oluşumundan kaçınmalıdır.

Çökelek: Belli bir doygunluk derişimine ulaşan çözeltiden, yapının katı halde ayrılmasına çökelme, çöken katıya ise çökelek denir, Gravimetrik analizde, numune çözeltisindeki bir iyon, çözünürlüğü çok az olan bir bileşiğine dönüştürülerek çöktürülür. Çökelek çözünürlüğünün büyük olması, bir kısmının çözünerek çözeltiliye geçmesine veya hiç çökmemesine neden olur. Bu durumda çökeleğin süzülerek yıkanmasından da madde kaybı artar ve negatif analiz hataları büyür. En uygun çöktürücü reaktifin seçilmesi gerekir ve genelde gerekli olan miktardan daha fazlası ilave edilir.

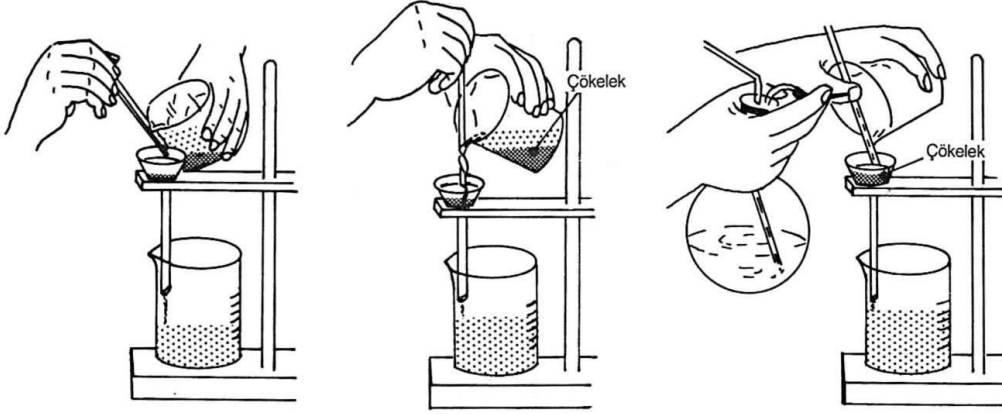
Süzme: Süzme çökeleğin ayrılması işlemidir, Çökelek çözeltiden süzme işlemi ile kantitatif (nicel) olarak ayrılır. Süzme işlemi, süzgeç kâğıdı, Gooch krozesi veya çeşitli tiptegözenekli yüzeyler (cam, porselen) kullanılarak yapılabilir.

Süzgeç kâğıdı: Kantitatif süzgeç kâğıdının kül içeriği çok düşüktür. Adi süzgeç kâğıdından farkı, özellikle yakıldığı zaman kül içeriğinin 0,0001 gramı geçmemesidir. Kantitatif süzgeç kâğıdının porozitesi (gözenek büyüklüğü) de oldukça ufaktır ve bu sayede daha küçük çaplı katılar süzülebilir. Genelde üç tür kantitatif süzgeç kağıdı kullanılır. Partikül büyüklüğü 4,1 mikrondan daha büyük olan tanecikler için siyah bant, 2,2 mikrondan daha büyük olanlar için beyaz bant ve 1,0 mikrondan büyük olanlar için mavi bant süzgeç kâğıdı seçilmelidir. Süzgeç kağıdı ile süzme işlemi kantitatif huni kullanılarak yapılır. Süzgeç kâğıdının katlanması ve huniye yerleştirilmesi İekil 1'de gösterilmektedir. Süzgeç kâğıdı önce tam ortadan ikiye katlanır. Daha sonra dikine tekrar ikiye katlanır ancak bu ikinci katlamada iki yüzey arasında 3-4° lik açı kalmasına dikkat edilir. Ayrıca katlardan birinin boyu diğerine göre biraz kısa tutulur. Kâğıdın huni çeperine iyi yapışması için bu kısa uçtan bir miktar koparılır. Uzun olan taraftan kat açılır, huniye yerleştirilir, damıtık su ile ıslatarak kâğıdın tamamen huni yüzeyine yapışması sağlanır. Süzgeç kâğıdı huniye düzgünce yerleştirildikten sonra süzme işlemine geçilir.

Süzgeç Kağıdı Katlama Metodu



Süzme İşlemi



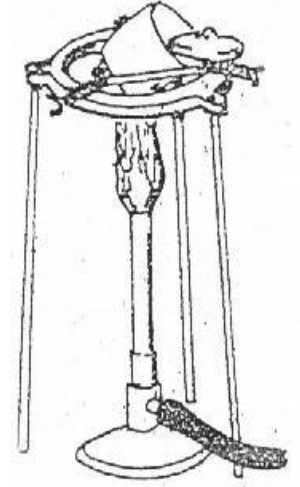
Bir baget yardımı ile önce çözelti kısmı ve sonra çökelek kısmı huniye aktarılır. Çökeleğin üzerindeki çözeltide katı partikül miktarı az olduğundan bu kısmın süzülmesi daha hızlıdır. Çözelti ilk anda karıştırılmadan huniye aktarılır ve hızla süzülür, beherin alt kısımlarına doğru artan çökelek süzmeyi yavaşlatır. Katı partiküller bir ölçüde süzgeç kâğıdının gözeneklerini kapatır. En sonunda beherin alt kısmında kalan az miktardaki çökelek bir pisetten sıkılan saf su ile huniye aktarılır. Bu işlem beherde katı partiküller kalmayınca kadar tekrarlanır.

Gooch krozesi: Gooch krozesinde süzme işlemi vakum uygulanarak hızlandırılır ve kısa sürede tamamlanması sağlanır. Küçük çaplı çökeleklerin süzülmesi uzun zaman almaktadır. Bu sürenin kısaltılması için su-trompu veya vakum pompası kullanarak süzme sistemine alttan vakum yapılır. Cam veya porselenden yapılmış olan sistemin ağız kısmında rodajlı bir kroze vardır. Kantitatif huniye benzeyen bu kroze içine baget yardımıyla akıtılan çözelti ve çökelek, hızla alttan emdirilerek süzülür. Örneğin nikel tayininde elde edilen nikel dimetil gliksim çökeleği, bu şekilde kolayca süzülmektedir.

Çökeleğin yıkanması: Bazı çökeleklerde bir veya birden fazla çözünebilir bileşik, çökelme sırasında katı ile birlikte çökmüş veya yüzeysel tutunma ile(adsorpsiyon) dibe sürüklenmiş olabilir. Bu safsızlıklardan kurtulmak için çökeleğin uygun bir çözücü veya çözelti ile (su, NH_4NO_3 çözeltileri

gibi) yıkanması gereklidir.

Çökeleğin kurutulması ve yakılması: Çökelek süzülüp yıkandıktan sonra tartılmadan önce sabit bir bileşime getirilmelidir. Bu da çökeleğin kurutulması veya yakılması ile olur. Her iki işlemde çökeleğin belli bir sıcaklıkta ısıtılması demektir. 250°C 'nin altında ısıtılırsa kurutma, 250°C 'nin üzerinde ısıtılırsa yakma diye tanımlanır. Yakma işlemi porselen, nikel veya platin krozede yapılır. Bunun için süzgeç kâğıdı çökelek ile birlikte katlanarak ters şekilde krozeye yerleştirilir, yavaşça bek alevinde ön ısıtma yapılır ve elektrikli fırına yerleştirilerek yakılır. Kurutma işlemi ise 250°C a kadar sıcaklığı ayarlanabilen etüvlerde yapılır.



Sabit tartım: Süzme işlemi tamamlandıktan sonra numunenin yakılması için kullanılacak krozeler sabit tartıma getirilmelidir. Krozeler oda sıcaklığında değişik oranlarda nem ve diğer tutunmuş gazları içerir. Yakma sıcaklığında, krozeler nem ve tutunmuş gazların belirli bir kısmını kaybederler. Bu nedenle oda sıcaklığında tartılan bir kroze yakma sıcaklığında belirli bir süre tutulur ve yeniden tartılırsa, ilk ağırlığının belirli bir kesrini kaybeder. Yapılan deneylerde belirli bir negatif hataya neden olur. Bu hatayı önlemek için başlangıçta boş ve temiz bir kroze alınır ve yakma sıcaklığına ayarlanmış fırında veya kurutma sıcaklığına ayarlanmış etüvde uzunca bir süre tutulur, sonra desikatörde soğutularak yeniden tartılır. Eğer son tartım ile bir önceki tartım arasındaki ağırlık farkı 0,5 mg veya daha küçükse işleme son verilir. Bu şekilde kroze ağırlığının tayin edilmesine sabit tartıma getirme denir. Kroze ağırlığı, en son tartımda gözlemlenen ağırlıktır. Sabit tartıma gelmeyen krozeler için aynı işlem arka arkaya tekrarlanır. Sabit tartım işlemi numune yakıldıktan sonra da (örnek+kroze için) tekrarlanmalıdır. Numune içeren boş kroze ısıtıldıktan sonra her defasında soğuması için desikatörde bekletilmelidir. Soğutma açık havada yapılırsa kroze yeniden havadan nem kapar ve sabit tartıma gelmez.

Desikatör: Nemi uçurulmuş kroze ve maddelerin tekrar havadan nem kapmalarını engellemek için saklandıkları cam kaba desikatör denir. Desikatör, nemsiz bir ortam sağlar. Normal ve vakum desikatörü olmak üzere iki çeşidi vardır. Uygulanan vakum ile desikatör içindeki havanın büyük bir kısmı boşaltılarak nem miktarı azaltılır.

Desikatöre sıcak maddeler koyulduğunda içindeki hava ısınarak desikatör kapağını oynatabilir ve bazen fırlatarak kırabilir. Bunu önlemek için belirli aralıklarla kapak aralanmak ve sıcak hava dışarı atılmalıdır. Desikatör kapağına vazelin sürülerek hava sızması önlenebilir ve kapağın rahat hareket etmesi sağlanır.

Desikant Maddeler: Desikatör içerisinde nemsiz bir ortam oluşturmak için kullanılan maddelere desikant maddeler denir. Bu tür maddeler çok kolay nem çekici (hidroskopik) özelliğe sahiptir. Desikatör içindeki hava, neminin oldukça büyük bir kesrini kolayca yakalayarak nemsiz bir ortam oluşturur. Genellikle desikant olarak kullanılan katı maddeler; Susuz (kristal suyu olmayan) Kalsiyum klorür (CaCl_2), kalsiyum oksit (CaO), Baryum oksit (BaO), Aluminyum oksit (Al_2O_3), Fosfor pentaoksit (P_2O_5), Kalsiyum sülfat (CaSO_4), Silikajel, Potasyum hidroksit (KOH) gibi yapılardır.

6.1 Çimento da SiO_2 Miktarı Tayini

Gravimetrikyöntemle çimento numunesinde bulunan toplam silisyum miktarı $\% \text{SiO}_2$ şeklinde hesaplanabilir.

Deneyin Yapılışı

250 mL behere kesin tartımı yapılan 0,50 gram katı numune ve aynı ağırlıkta amonyum klorür konur. Beherin ağzı saat-camı ile kapatılarak, bir pipet yardımıyla 10 mL derişik HCl beher kenarından yavaşça akıtılır. Cam bagetle karıştırılarak tam çözünme olana, kadar beklenir. Hafifçe ısıtılarak numunenin tam çözünmesi sağlanır. Su banyosu üzerinde kuruluğa kadar (takriben yarım saat) buharlaştırılır. Su banyosundan alınan behere 50 mL, sıcak saf su eklenerek kantitatif (beyaz bant) süzgeç kağıdı ile süzülür. Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek iki kere sıcak, (1:7) seyreltik HCl ile yıkandıktan sonra, Cl^- testi negatif olana kadar saf su ile (tercihen sıcak) yıkanır. Süzüntüler ayrı bir kapta toplanarak, diğer katyon analizleri için saklanmalıdır. Çökelti kısmı sabit tartıma getirilmiş platin (yoksa porselen) kroze ye konularak önce bek alevinde süzgeç kağıdı alev almadan kömür haline gelene kadar ve sonra fırında kuvvetlice yakılır. Yakıldıktan sonra sabit tartıma gelinceye kadar 1000°C 'deki fırında bekletilir.

Hesaplamalar

A: Tartılan numune kütlesi B: Silisyum dioksit kütlesi

$$\% \text{SiO}_2 = (\text{B/A}) \times 100$$

6.2 Nem Miktarı Tayini

Analiz için hazırlanmış saat camının üzerine örneklerden $\% 0,2$ duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103 \pm 2^\circ\text{C}$ ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100$$

Burada;

g1: Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g2: Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

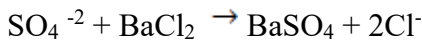
6.3 Sülfat İyonu Tayini

Gravimetrik yöntemle sülfat tayinin temel prensibi zayıf asidik ortamda sülfat iyonunun baryum klorür çözeltisi ile tepkimeye girerek baryum sülfat olarak çökmesidir.

Deneyin Yapılışı

- 1) 0,5 g sülfat numunesi hassas terazide tartılır.
- 2) Tartılan numune etüvde 105–110 °C’de 1 saat kurutulur ardından desikatörde soğutulur. Numune behere koyulur.
- 3) Beherin içine 150 mL saf su ilave edilerek bir çözelti hazırlanır.
- 4) Hazırlanan çözeltinin üzerine 6 M HCl çözeltisinden 1 mL eklenir ve kaynayana kadar ısıtıcı plakada ısıtılır. Beherin ağzı saat camı ile kapatılır.
- 5) Bu esnada başka bir beher içerisinde daha önceden hazırlanan %10’luk BaCl₂.2H₂O kaynatılır ve kaynadıktan sonra 10 mL alınarak sülfat numunesi üzerine damla damla yavaşça karıştırılarak eklenir.
- 6) Beherin ağzı saat camı ile kapatılır ve 1 hafta çökmenin tamamlanması için beklenir.
- 7) Bir hafta sonra oluşan çökelek süzülür. Boş porselen kroze tartılır.
- 8) Süzgeç kâğıdı katlanarak krozenin içerisine yerleştirilir.
- 9) 800 °C’deki kül fırınında 30 dakika bekletilir.
- 10) Kroze soğuduktan sonra tekrar tartılır.
- 11) Numunedeki sülfat yüzdesi hesaplanır.

Reaksiyon Denklemi



Hesaplamalar

Numune Miktarı (g)	Boş Kroze Kütlesi (g)	Kroze + Çökelek Kütlesi (g)	Çökelek Kütlesi (g)

$$\% \text{SO}_4 = \left[\left(\frac{M_{\text{SO}_4}}{M_{\text{BaSO}_4}} \right) \times \left(\frac{\text{Çökelek kütlesi}}{\text{Numune kütlesi}} \right) \right] \times 100\%$$

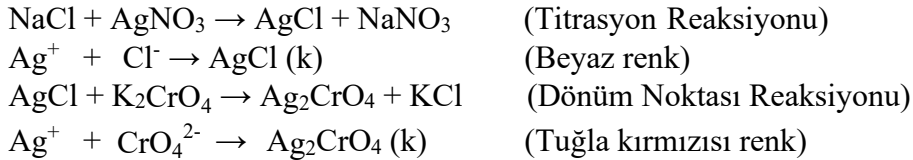
Notlar

- Ba^{+2} ile beraber PO_3^{-3} , CO_3^{-2} ve OH^- iyonlarının çökmesinin önlenmesi için zayıf asidik ortamda çöktürme işlemi yapılmaktadır. Ortam çok asidik olursa baryum sülfatın çözünürlüğü artar ve bu durumdan dolayı tam olarak çökme olmaz. Bu durumda, elde edilen sonuçlardaki hata oranını büyötmektedir.
- Baryum sülfata adsorplanmış olan su molekülleri uzaklaştırılabilmesi için kızdırmanın 800°C civarında yapılması gerekmektedir. Kızdırmanın 500°C 'nin altında yapılması %0,6'lık bir hataya sebep olur. Sıcaklığın çok yüksek olması halinde ise, $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{BaO} + \text{SO}_3$ gereğince BaSO_4 bozunabilmektedir.

7 VOLUMETRİK ANALİZ

7.1 Mohr Yöntemiyle Klorür Tayini

Tuz kimyasal olarak sodyum klorür (NaCl) formunda bulunur. Mohr Yöntemi kullanılarak belirli miktardaki NaCl'nin, normalitesi belli olan AgNO₃ çözeltisi ile titre edilerek, yapısındaki klorür miktarı saptanmaktadır. Mohr yöntemi, dönüm noktası için oldukça belirgin renkli ikinci bir çökelek oluşumunu esas alır. Mohr yöntemi, bromür, klorür ve siyanür iyonlarının gümüş nitrat ile miktar tayinlerinde geniş ölçüde uygulanır. Titrasyon işleminde dönüm noktası, kırmızı renkli Ag₂CrO₄'ın meydana gelmesinden anlaşılabılır. Bu reaksiyonda indikatör vazifesini gören madde, yine az çözünen renkli bir tuzdur. Böylece, kromat iyonu (CrO₄⁻) indikatör amacıyla kullanılır. Klorür tayininde, sarı renkli kromat iyonunun konsantrasyonu yüksek olursa çözeltinin sarı rengi dönüm noktasını gösterecek olan kırmızı çökeleğin rengini maskeleyeceğinden kromat indikatörünün ortamda oldukça sınırlı miktarda bulunması gerekir. Titrasyon işlemi pH'a büyük ölçüde bağlıdır. pH'ın düşmesi, gümüş kromatın çözünürlüğünü arttırdığından, yükselmesi de gümüşü oksit halinde çöktürdüğünden pH 6.5-10 aralığında çalışmak uygundur. Örneğin klorür tayininde, AgNO₃ ilavesiyle Cl⁻ tamamen çöktürüldüğü zaman ilk aşırı ilave edilen Ag⁺ ile kromat iyonu arasında kırmızı renkli gümüş kromat çökeleği meydana gelir. Mohr yönteminin uygulanmasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bu iki çökeleğin saf sudaki çözünürlükleri karşılaştırılırsa Ag₂CrO₄'in molar çözünürlüğü AgCl'un molar çözünürlüğünden 7-8 kat daha büyüktür. Pratik yönden kritik bir değer olan bu farklılık nedeniyle CrO₄²⁻ derişiminin uygun bir aralıkta hazırlanmasını gerektirir. Aşırı ilave yapılırsa, dönüm noktası rengi, eşdeğerlik noktasından önce gözlenir. Eğer yeterince CrO₄²⁻ eklenmez ise dönüm noktası rengi çok net gözlenir. Dönüm noktası hatalarını düzeltmek için titrasyon işleminin tekrarlı gerçekleştirilmesi önemlidir. Mohr yöntemi ile klorür tayini nötral ortamda gümüşle çökelti veren anyonlar (Br⁻, I⁻, AsO₂⁻, S²⁻, PO₄³⁻ gibi), gümüşü indirgeyecek indirgenler (Fe²⁺), kromatla çökelek veren katyonlar (Pb⁺², Ba⁺²), klorürle kararlı kompleks veren katyonlar (Cd⁺², Hg⁺²), dönüm noktasının görülmesini engelleyici renkli katyonlar (Cu⁺², Ni⁺²) ve nötral ortamda bazik klorürleri halinde çökelek vereen katyonlar (Bi⁺³, Sn⁺²) bulunduğunda doğru sonuçlar ile gerçekleştirilemez. Bu yöntem, klorun klorür dışında

bulunduğu diğer formlarının (klorat, perklorat gibi) tayini için kullanılamaz. Ancak bu anyonlar çeşitli işlemlerle klorüre dönüştürüldükten sonra tayin edilebilir. Ayrıca, deneyde çözelti prensip olarak nötral olmalıdır. Eğer çözelti asidik ise CrO_4^{2-} ve 2HCrO_4^{2-} oluşur. Bazik ise AgNO_3 ilave edildiğinde Ag_2O çökelir. Asidik çözeltiler Cl^- içermeyen toz halindeki saf CaCO_3 ile doyurularak nötrleştirilmelidir. Bazik çözeltiler ise asetik asit ile fenolftalein belirtecinin dönüm noktasına kadar nötrleştirilmelidir.

Deneyin Yapılışı

1. Deneyde klorür iyonu tayin edilecek numunenin sahip olduğu nemin uzaklaşması için kurutulması gerekir. 105°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde katı örnek bir saat boyunca kurutulur. Kurutulmuş örnekten 0.1 mg duyarlılıkla 0.25-0.35 g üç farklı tartım alınır.
2. Tartılan örnekler 250 ml'lik bir erlenlere aktarılır ve her biri 50 mL distile su ile çözülür.
3. Erlene 0.2 M K_2CrO_4 çözeltisinden 1 mL ilave edilir.
4. Kör deneme için temiz bir kapsül içinde yaklaşık 0.1 g saf CaCO_3 ile 2-3 mL distile su süspansiyon haline getirilir. Yaklaşık 100 mL damıtık su ve 1 mL 0.2 M K_2CrO_4 belirteç çözeltisi içeren bir erlene bu süspansiyondan 3-5 damla eklenir. Sonra erlen içerisindeki çözelti çok küçük damlalar halinde ayarlı 0.1 N'lik AgNO_3 çözeltisi ile sarı renkten kalıcı kırmızı-kahverengi (kiremit kırmızısı) renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan ayarlı AgNO_3 çözeltisinin hacmi büretten okunur. Titrasyon sonrasında elde edilen çözelti paralel çalışılan örnek çözeltisinin titrasyonundaki dönüm noktasının belirlemede yardımcı olması için saklanmalıdır.
5. Erlendeki örnek çözeltisi 0.1 N ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile kör denemedeki renk dönümüne kadar titre edilir. Kuvvetlice döndürülen erlen içinde oluşan renk 30 s kadar kalıcı olmalıdır. Harcanan AgNO_3 çözeltisinin hacmi büretten okunur. Bu işlem diğer iki örnek için tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak örnekteki klorür yüzdesi bulunur.

Hesaplamalar

Ayarlı AgNO_3 Çözeltisinin Normalitesi : N

Kör Denemede Harcanan Ayarlı AgNO_3 Hacmi : V_1

Örnek için Harcanan Ayarlı AgNO_3 Hacmi, : V_2

Cl^- 'ün Eşdeğer Ağırlığı: 35.54

Örnekteki Cl Ağırlığı: W

Buna göre ;

$W_{\text{Cl}} : 35.54 \times N \times (V_2 - V_1)$

eşitliğinden Cl^- miktarı hesaplanır.

Katı örnekteki klorür yüzde klorürü hesaplamak için,

$$\% \text{Cl} = (\text{W}_{\text{Cl}^-} / \text{Tartılan Örnek Ağırlığı}) \times 100$$

eşitliği kullanılır.

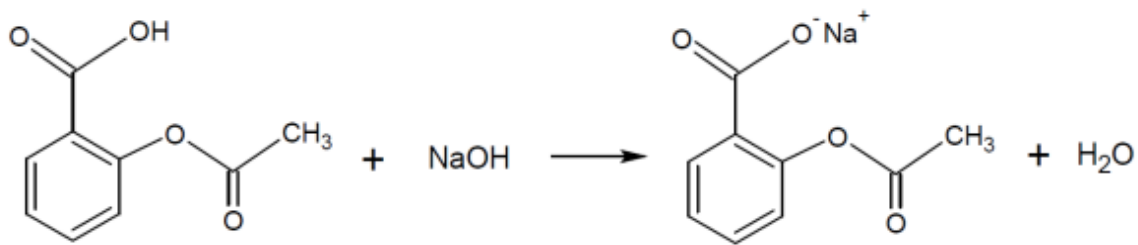
7.2 Aspirinin Saflık Tayini

Aspirin (asetilsalisilik asit), salisilik asidin asetik anhidrit ile tepkimeye girmesiyle oluşan organik bir moleküldür. Ağrı kesici, ateş düşürücü ve iltihap giderici ilaç olarak kullanılmaktadır. İlaçlar veya ilaç hammaddeleri üretildikten sonra belirli kalite kontrol testlerine tabi tutulmaktadır. İnsan vücudunda kullanılabilmesi için üretilen ilaç ve ilaç hammaddelerinin uluslararası farmakopelerde belirtilen (Amerikan Farmakopesi (USP), İngiliz Farmakopesi (BP), Avrupa Farmakopesi (EP)) saflık sınırlarına uyması gerekmektedir. Aspirin üretiminde reaksiyon tamamlanmaması veya reaksiyona giren kimyasal maddelerin yanlış oranlarda tepkimeye girmesi durumunda tepkime sonunda aspirinle birlikte tepkimeye girmemiş salisilik asitte ortamda bulunmuş olur. Böylelikle, tepkimeye girmemiş olan salisilik asit safsızlık oluşturur. Salisilik asidin sıklıkla kullanımı mideyi ciddi tahriş edebilmektedir. Bu sebeple, aspirin üretildikten sonra saflık analizine tabi tutulmaktadır.

Deneyin Yapılışı

- 1) 0,1-0.2 g numune hassas terazide tartılır ve erlene koyulur.
- 2) Önceden hazırlanan %60'lık (h/h) etanol çözeltisinden 25 mL erlene eklenir ve karıştırılır.
- 3) 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlanır ve titrasyon yapmak için bürete koyulur.
- 4) Erlenin içindeki çözeltiye 1-2 damla fenolftalein indikatörü damlatılarak dönüm noktasına ulaşılan kadar bürette bulunan 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilir.

Reaksiyon Denklemi



Hesaplamalar

$$\% \text{Saflık} = [(m_{\text{aspirin}}) / (m_{\text{numune}})] \times 100\%$$

7.3 EDTA ile Su Sertliği Tayini

Suyun içindeki çözünmüş kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyonlarının miktarı, Suda Toplam Sertlik durumunu ifade eder. Bu iyonlar, suyun sertliğini belirleyen başlıca minerallerdir. Suyun kireçtaşı, dolomit ve diğer mineralli kayalar gibi doğal kaynaklardan geçen mineralleri çözmesiyle sertlik oluşur. Toplam sertlik, kalsiyum karbonat (CaCO_3) cinsinden ifade edilir ve “yumuşak” su ile “sert” su arasındaki farkı belirler. Analitik uygulamalarda toplam sertlik genellikle mg CaCO_3/L (ppm) cinsinden ifade edilir. Sertlik tayininde Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının derişimleri, eşdeğer miktarda CaCO_3 üzerinden değerlendirilerek toplam sertlik hesaplanır.

Suya sertlik veren maddeler ısıtılma esnasında uğradıkları değişime göre 2’ye ayrılmaktadır;

Geçici Sertlik (Bikarbonat Sertliği): Suyun ısıtılması ile bozulan kalsiyum ve magnezyum bikarbonatları geçici sertlik veren maddelerdir. Isıtıldıklarında bu maddeler karbonatlara dönüşerek sarı renkli kazantaşı oluştururlar.



Kalıcı Sertlik: Su ısıtıldığında değişiklik göstermeyen, toprak alkali metalleri sitrat, nitrat, klorür ve sülfatlardır. Ancak suyun çok yüksek ısıl işlemlerde buharlaştırılmasıyla boruşarda kazantaşı oluşumuna neden olurlar.

Toplam sertlik, geçici sertlik ve kalıcı sertlik derecelerinin toplamına eşdeğerdir.

Su sertliğinin belirlenmesi, suyun kalitesinin değerlendirilmesi ve kullanım amacına uygunluğunun ortaya konulması açısından önemli bir analizdir. Sertlik, özellikle evsel, endüstriyel ve içme-kullanma suyu uygulamalarında dikkate alınması gereken temel su kalite parametrelerinden biridir.

Evsel kullanım açısından: Sertlik oluşturan iyonlar, sabunlarla etkileşerek temizlik etkinliğinin azalmasına ve daha fazla sabun tüketimine neden olabilir. Ayrıca suyun ısıtıldığı tesisat ve cihazların yüzeylerinde mineral birikintilerinin oluşmasına yol açabilir.

Endüstriyel kullanım açısından: Yüksek sertlik, kazanlar, ısı değiştiriciler, boru hatları ve diğer proses ekipmanlarında kireçlenmeye (kabuk oluşumuna) neden olabilir. Oluşan bu birikintiler ısı transfer veriminin düşmesine, enerji tüketiminin artmasına ve ekipmanların bakım gereksiniminin artmasına yol açabilir.

İçme suyu açısından: Sertlik, içme suyunun duysal özelliklerini, özellikle tadını, etkileyebilen bir parametredir. Bununla birlikte, sertliğin sağlık üzerindeki etkileri

değerlendirilirken yalnızca sertlik değerine değil, suyun genel kimyasal bileşimine ve ilgili içme suyu kalite standartlarına da dikkat edilmelidir.

Su sertliği farklı ülkelerde farklı birimlerle ölçülmektedir. En yaygın kullanılan sertlik ölçüm birimleri şunlardır:

- Fransız Sertlik Derecesi (°f) (FS°): 1 litre suda 10 mg CaCO₃ veya 10 mg CaCO₃/Litre su
- İngiliz Sertlik Derecesi (°e) (IS°): 1 galon suda 10 mg CaCO₃ veya 10 mg CaCO₃/0,7 Litre su
- Alman Sertlik Derecesi (°dH) (AS°): 1 litre suda 10 mg kalsiyum oksit (CaO) veya 10 mg CaO/Litre su

Her birim, farklı kullanım alanlarında tercih edilebilir. Bu nedenle, ölçüm sonuçlarının birim dönüşüm tabloları aracılığıyla yorumlanması önerilir.

$$1 \text{ AS}^\circ = 1,79 \text{ FS}^\circ \text{ veya } 1 \text{ FS}^\circ = 0,56 \text{ AS}^\circ$$

$$1 \text{ IS}^\circ = 1,43 \text{ FS}^\circ$$

Sertlik tayininde en çok kullanılan 3 yöntem vardır. Bunlar;

Hesaplama Yöntemi: Hesaplama yönteminde eğer sudaki tüm mineraller analiz edilmişse bu değerlerden yararlanılarak sertlik hesaplanabilir. Bu yöntem uzun olmakla beraber kesin sonuç verir.

Sabun Yöntemi: Sabun köpürmesinin indikatör gibi davrandığı bu yöntem duyar olmadığından geçerliliği yoktur.

EDTA Titrimetrik Yöntemi: Etilendiamintetra asetik asit ve bunun disodyum tuzu EDTA olarak adlandırılır. pH derecesi $10 \pm 0,1$ olan ve içinde Ca ve Mg iyonları bulunan bir çözeltiye “Eriochrome Black T” indikatörü ilave edilirse çözelti menekşe moru renk alır. EDTA ile titre edilirse Ca ve Mg iyonları kompleks yaparak bağlanmaya başlar. Yeterli Ca ve Mg bağlayan EDTA ilavesi ile reaksiyon son bulur. Renk maviye döner. CaCO₃’ın çökelme tehlikesi nedeniyle titrasyon süresi kısa olmalıdır (En çok 5 dk.).

Deneyin Yapılışı

Su numunesi saf su ile %50 seyreltilir. 0,01 M EDTA çözeltisi hazırlanır. (3,723 g EDTA-Na tuzu 1000 mL ‘ye tamamlanır.) pH 10 tamponu hazırlanır. (7 g NH₄Cl, 50 mL NH₃ saf su ile 100 mL ‘ye

tamamlanır.) Eriochrome Black T genellikle kuru halde ve orijinal tozundan bir spatül ucu kadar kullanılır.

25 mL su numunesi 25 mL saf su ile seyreltilir. 1 mL pH 10 tamponu ilave edilir. Spatül ucu kadar Eriochrome Black T indikatörü koyularak 0,01 M EDTA ile renk menekşe morundan maviye dönene kadar titre edilir.

Hesaplamalar

$$\text{Sertlik mg. CaCO}_3/\text{L (ppm)} = \frac{V \times M \times 1000}{S}$$

V: Titrasyonda harcanan(sarfiyat) EDTA çözeltisi (mL)

M: EDTA faktörü (0,96 mg CaCO₃ alınacaktır.)

S: Su Örneği miktarı (mL)

Numune Adı	Numune miktarı(mL)	EDTA çözelti sarfiyatı(mL)			Ortalama Sarfiyat(mL)	Su Sertliği (mg. CaCO ₃ /L)
		1.	2.	3.		

7.4 Askorbik Asit (C Vitamini) Tayini

Gıdalarda vitamin analizi, ürünlerin vitamin değerlerinin belirlenmesi, mevzuatta belirtilen gerekliliklere uygunluğunun değerlendirilmesi ve etiket bilgilerinde beyan edilen vitamin miktarlarının doğrulanması amacıyla gerçekleştirilmektedir. Gıdalardaki vitaminlerin tayininde volumetrik titrasyon ve enstrümantal analiz yöntemleri gibi farklı analitik tekniklerden yararlanılabilmektedir.

Vitamin analizlerinde kullanılacak yöntem, vitaminin kimyasal yapısına ve gıda matriksinin özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Birçok gıda maddesinde bulunan vitaminlerin belirlenmesinde spektroskopik yöntemlerden yararlanılabilmektedir. Bu analizlerde vitaminler, çoğunlukla asidik bir ortamda uygun çözücüler kullanılarak gıda matriksinden ekstrakte edilmekte ve elde edilen ekstrakt analiz edilmektedir. Bunun yanında, vitaminlerin miktar tayininde kromatografik, fluorometrik veya optik yöntemler de kullanılabilmektedir.

Vitamin analizlerinde doğruluk ve duyarlılık açısından Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) önemli bir analitik yöntemdir. Bununla birlikte, HPLC cihazlarının yüksek maliyetli olması nedeniyle her laboratuvarda uygulanması mümkün olmayabilir. Bu nedenle analiz amacına, numunenin özelliklerine ve laboratuvar olanaklarına bağlı olarak farklı yöntemlerden yararlanılabilmektedir.

Gıdalarda yaygın olarak gerçekleştirilen vitamin analizleri arasında; meyve ve sebzelerde A vitamini (β -karoten) tayini, bitkisel margarinerde A ve D vitamini tayini ile meyve ve sebzelerde C vitamini tayini yer almaktadır.

Meyve ve sebzelerin asit içeriği, yetiştirme koşulları, iklim özellikleri, toprak yapısı ve olgunluk düzeyi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Özellikle olgunlaşmamış meyvelerin askorbik asit içeriğinin daha yüksek olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra, güneş ışığından daha fazla yararlanan meyvelerde askorbik asit miktarının da artış gösterebildiği belirtilmektedir.

Askorbik asit, oksijeni bağlama özelliği sayesinde güçlü bir antioksidan olarak görev yapmakta ve gıdalarda meydana gelebilecek oksidatif değişimlerin önlenmesine katkı sağlamaktadır. Bu özelliğinden dolayı yağ içeren gıdaların depolama süresinin uzatılmasında ve özellikle açık renkli meyvelerde oksidasyona bağlı kararmanın önlenmesinde kullanılmaktadır. Benzer şekilde, dondurulmuş meyvelerin çözündürülmesi sırasında meydana gelebilecek renk, aroma ve diğer kalite kayıplarının azaltılması amacıyla da askorbik asitten yararlanılmaktadır. Askorbik asit, oksijenin gıda bileşenleriyle reaksiyona girmesinden önce oksijeni bağlayarak bu tür istenmeyen değişimlerin oluşmasını sınırlar. Bu nedenle askorbik asit, sahip olduğu antioksidan özellikler nedeniyle gıda endüstrisinde uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan önemli bir bileşendir. Çeşitli sebze ve meyvelerde yer alan askorbik asit miktarları (mg/100 g) Tablo 7.1’de verilmiştir. Sebze ve meyvelere ek olarak süt, karaciğer ve kuru baklagillerde askorbik asit bulunur.

Askorbik asit (C vitamini), insan vücudu tarafından sentezlenemediğinden günlük beslenme yoluyla yeterli miktarda alınması gereken temel bir vitamindir. C vitamini yetersizliği; halsizlik, yorgunluk, diş eti kanamaları, eklem ağrıları ve nefes darlığı gibi çeşitli belirtilerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle yeterli ve dengeli beslenme yoluyla günlük C vitamini gereksiniminin karşılanması önem taşımaktadır.

Tablo 7.1: Bazı meyve ve sebzelerin askorbik asit miktarları (mg/100 g)

Sebze-Meyve	Askorbik Asit (mg/100 g)
Kuşburnu	450
Maydanoz	180
Sivri biber	100
Kara lahana	94
Kivi	90
Karnıbahar	80
Ispanak	50
Çilek	70
Portakal	50
Lahana	43
Mandalina	30
Limon	30
Şeftali	28
Domates	23
Taze fasulye	20
Kavun	20-30
Patates	10-20
Karpuz	6

Askorbik asit, yaklaşık 190 °C erime noktasına ve 176 g/mol molekül ağırlığına sahip, renksiz kristal yapıda bir bileşiktir. Kimyasal yapısında hem indirgen özellik gösteren hem de asidik karakter kazandıran fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Askorbik asit, indirgenmiş ve oksitlenmiş (yükseltgenmiş) olmak üzere farklı formlarda bulunabilmekte ve bu formlar arasındaki dönüşüm, bileşiğin redoks özelliklerinin temelini oluşturmaktadır.

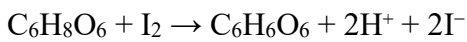
Askorbik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Su, metanol ve etanol içerisinde kolaylıkla çözünürken benzen, eter, petrol eteri ve kloroform gibi çözücülerde çözünürlüğü oldukça düşüktür.
- Vitaminler içerisinde C vitamini (askorbik asit), oksidasyona karşı duyarlılığı yüksek olan bileşiklerden biridir.
- Alkali ortam ve oksitleyici koşullara karşı duyarlı olup, özellikle Cu ve Fe gibi metal iyonlarının katalizör olarak bulunduğu ortamlarda daha hızlı bozunabilmektedir.
- Kuru kristal formunda görece kararlı olmasına rağmen, çözeltide ve uygun olmayan çevresel koşullarda kararlılığı azalabilmektedir.
- Askorbik asidin indirgen özellik göstermesi, oksidasyon sırasında elektron vererek çeşitli oksidatif reaksiyonlarda rol almasını sağlamaktadır.
- Askorbik asit, pH seviyesinin 4,0'ın altında olduğu asidik ortamlarda yüksek kimyasal stabilite sergiler.
- Atmosferik oksijen ile etkileşime girdiğinde oksidasyona uğrar; bu süreç molekülün vitamin aktivitesini yitirmesine yol açar.
- Doğada indirgenmiş (L-askorbik asit, $C_6H_8O_6$) ve yükseltgenmiş (dehidroaskorbik asit, $C_6H_6O_6$) olmak üzere iki ana formda bulunur.

Deneyin Yapılışı

Bürete 0,01 M I_2 çözeltisi konulur. C vitamini içeren hazır meyve suyu homojen hale gelmesi için iyice çalkalanır ve belirlenen miktarda 250 mL hacmindeki erlene alınır. Üzerine yaklaşık 1 mL %1'lik nişasta çözeltisi eklenir. Çözelti sürekli karıştırılırken I_2 çözeltisi büretten yavaşça ilave edilir. Titrasyona, çözeltide kalıcı açık mavi-siyah/mavi renk oluşuncaya kadar devam edilir. Harcanan I_2 çözelti hacmi kaydedilir. Titrasyon en az üç kez tekrarlanır ve ortalama harcanan I_2 çözelti hacmi hesaplanır. Elde edilen sonuçlar kaydedilir ve örnekteki askorbik asit miktarını belirlemek üzere hesaplamalar yapılır.

Askorbik asit ile iyot arasındaki tepkime aşağıdaki gibi yürür.



Bu tepkimede 1 mol askorbik asit, 1 mol I_2 ile tepkimeye girer.

Askorbik asit molü = I_2 molü ve I_2 molü = I_2 molarite $\times$ I_2 hacmi (L)

Hesaplamalar

$$m_{c \text{ vitamini}} = n_{c \text{ vitamini}} \times M_{A,c \text{ vitamini}}$$

$m_{c \text{ vitamini}}$: Askorbik Asit Kütlesi (g)

$n_{c \text{ vitamini}}$: Askorbik Asit molü (mol)

$M_{A,c \text{ vitamini}}$: Askorbik Asit mol kütlesi (176,12 g/mol)

Numune Adı	Numune Miktarı(x mL)	İyot çözeltisi Sarfiyat(mL)			Ortalama Sarfiyat(mL)	Askorbik Asit Miktarı (mg/x mL)
		1.	2.	3.		

8 KAYNAKLAR

Çelikkan, H., Analitik Kimya Ders Notları, 1. Bölüm: Analitik Kimyanın Temel Kavramları.Özcan, Ö., Biyokütlenin Yavaş Piroliz Yöntemiyle Bozundurulması Ve Aktif Karbon, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2013.

Dölen, E., Marmara Üniversitesi Yayın No: 455, Eczacılık Fakültesi Yayın No:3, “Analitik Kimya Volumetrik Yöntemler” 1988.

Elçi,L. Analitik Kimya Laboratuvarı: Kantitatif Analiz, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri,2000.

Hamad, M. I. H. ve Abdalrazk S. A. M. (2015). Determination of Aspirin in some pharmaceutical products by using spectroscopic and melting point method (ss. 82-84). First International Conference in Basic Science and Their Applications, sunulmuş bildiri, Al-Bayda, LİBYA.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi - Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, Nitel Ve Nicel Analiz Laboratuvarı Uygulamaları, Trabzon, 2007.

Onur, F.,Biryol, İ., Yücesoy, C., Erk, N., Özkan, A.S., Dermiş, S., Dinç, E., Uslu, B., Yılmaz, N., Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayın No: 80, “Analitik Kimya Laboratuvar Föyü 2. Kantitatif Analiz”, 1999.

Özyörük, G., Salih, B., Gökoğlu, E., Pekmez, N., Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Teksirleri No:30, “Analitik Kimya Laboratuvarı Nitel Analiz Uygulamaları”, Ankara, 1994.

Pütün, A.E., Kılıç, M., Hoşgün,E.Z.,Anadolu Üniversitesi, Mühendislik – Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, “Analitik Kimya Laboratuvarı Deney Föyü”, 2008.

Selçuk Üniversitesi, Analitik Kimya Laboratuvarı Uygulamaları Ders Notu, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü. Erişim Eylül 2018.

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ortaöğretim Projesi Laboratuvar Hizmetleri, “Çözeltileri Ayarlama”, Ankara, 2008.

Zor, L.D.,Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 1079, Açıköğretim Fakültesi Yayınları No: 595, “Fen Bilgisi Öğretmenliği”, LaboratuvarUygulamaları Ve Fen Öğretiminde Güvenlik.

https://www.bilecik.edu.tr/dosya/25557_1d42_analitik%20kimya%20lab%20f%C3%B6y%202012.pdf

https://kim-muhendislik.omu.edu.tr/tr/belgeler/deney-foeyleri-ve-izlenceleri/AKL-Gravimetri%20F%C3%B6y_2025.pdf

<http://www.chem.latech.edu/~deddy/chem104/104Aspirin.htm>

<https://akimya.pharmacy.ankara.edu.tr/>