

№ 7132

F. 330 Lira

SATIŞ VE DAĞITIM YERİ : İstanbul'da Devlet Kitapları Müdürlüğü ve İllerde  
Millî Eğitim Gençlik ve Spor Bakanlığı Yayınevleri

MİLLÎ EĞİTİM BASIMEVİ — İSTANBUL 1984

1984

ANALİTİK ve SİNÂİ KİMYA LABORATUVARI

164 107

ANALİTİK ve SİNÂİ  
KİMYA  
LABORATUVARI

(Nicel Bölüm)



164 107 45

18-1-1987  
Ferit  
Battar

MESLEKİ VE TEKNİK ÖĞRETİM OKULLARI  
**ANALİTİK ve SİNÂİ**  
**KİMYA**  
**LABORATUVARI**  
(Nicel Bölüm)  
(TEMEL DERS KİTABI)

YAZANLAR

Mustafa DEMİR Doç. Dr. Şahinde DEMİRCİ Doç. Dr. Ali USANMAZ

BİRİNCİ BASIŞ



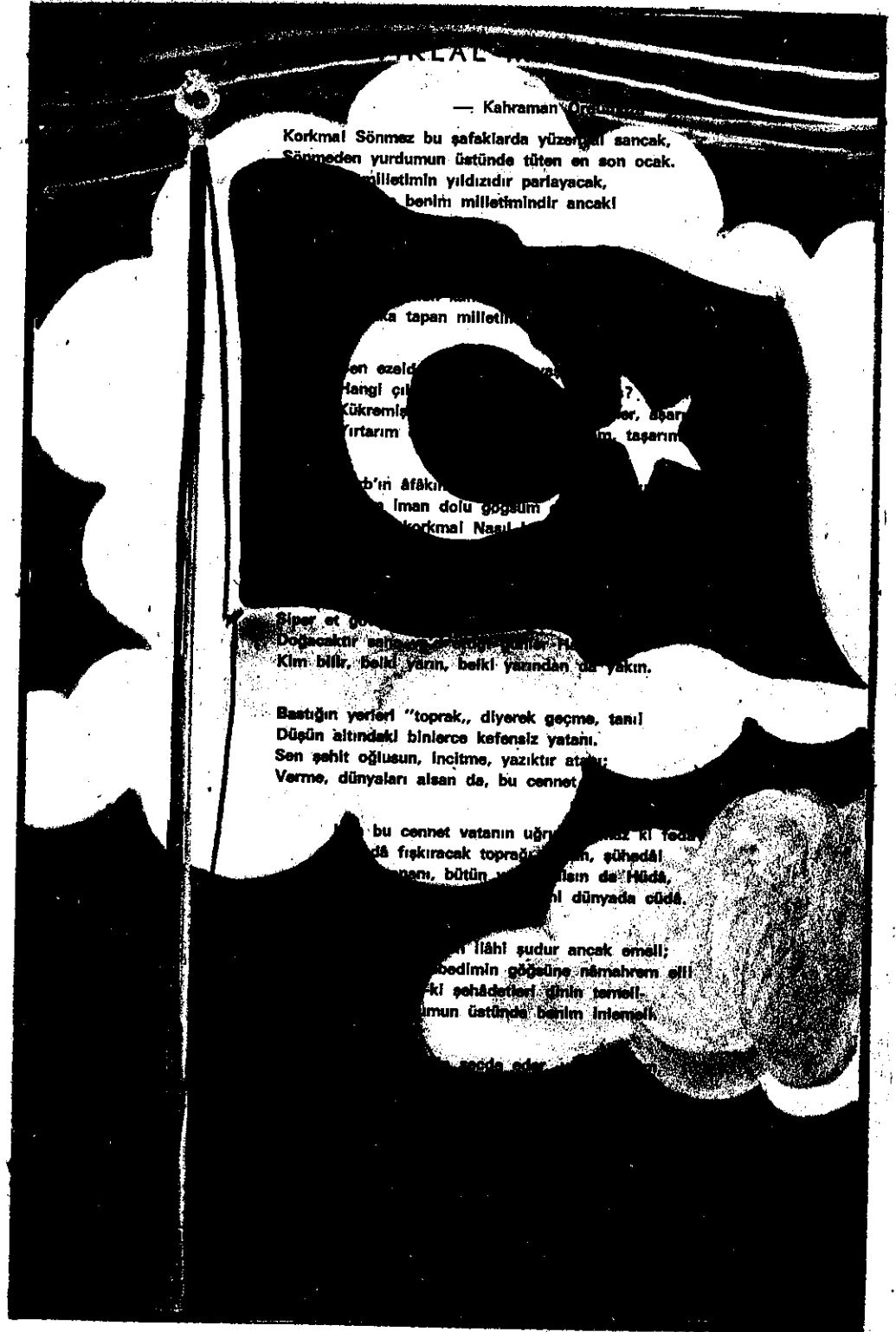
DEVLET KİTAPLARI

MİLLİ EĞİTİM BASİMEVİ — İSTANBUL 1984

MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI YAYINLARI : 164  
DERS KİTAPLARI DİZİSİ : 107  
LİSE ve DENGİ OKUL KİTAPLARI : 45

Her hakkı saklıdır ve Millî Eğitim Bakanlığına aittir. Kitabın metin,  
soru ve şekilleri kısmen de olsa hiçbir surette alınıp yayınlanamaz.

Millî Eğitim Bakanlığı Talim ve Terbiye Kurulunun 11.2.1983 tarih ve  
81 sayılı kararı ile ders kitabı olarak kabulü uygun görülmüş, Yayınlar  
Genel Müdürlüğünün 81.3.1983 tarih ve 3360 sayılı emirleri ile ilk defa  
7500 adet basılmıştır.



## ATATÜRK'ÜN SÖZLERİNE HİTABESİ

Ey Türk İstikbalini Birinci vazife, Türk Cumhuriyetini, iflahıbet muhtevanını kurtarmaktır.

İstikbalin ve istikbalinin yegâne temel, senin en kıymetli hazinelerindir. Sen, bu hazineden istifade edecek, dahilî ve haricî bed-

bahtlarıdır. Bir gün istiklâl ve cumhuriyetin mecburiyetine düşersen, vazifeye atılmak için, içinde bulunduğun vaziyetle imkân ve şartlarını düşünmeyeceksin. Sen vatanı, serafî çok nâmusalt bir mahiyetle zahir

bilir. İstiklâl ve cumhuriyetine kastedecek düşmanlar, bütün dünyada emsali görülmemiş bir galibiyetin mücahidi olabilirler. Cebren ve

hile ile aziz vatanın kalelerini zaptedilmiş bütün toprakları almış, bütün orduları dağılmış ve memleketin her köşesini işgal etmiş düşmanlar, bütün bu şeraitin dahilî şartlarını düşünmeyecektir. Sen vatanı, serafî çok nâmusalt bir mahiyetle zahir

bilir. İstiklâl ve cumhuriyetine kastedecek düşmanlar, bütün dünyada emsali görülmemiş bir galibiyetin mücahidi olabilirler. Cebren ve hile ile aziz vatanın kalelerini zaptedilmiş bütün toprakları almış, bütün orduları dağılmış ve memleketin her köşesini işgal etmiş düşmanlar, bütün bu şeraitin dahilî şartlarını düşünmeyecektir. Sen vatanı, serafî çok nâmusalt bir mahiyetle zahir

bilir. İstiklâl ve cumhuriyetine kastedecek düşmanlar, bütün dünyada emsali görülmemiş bir galibiyetin mücahidi olabilirler. Cebren ve hile ile aziz vatanın kalelerini zaptedilmiş bütün toprakları almış, bütün orduları dağılmış ve memleketin her köşesini işgal etmiş düşmanlar, bütün bu şeraitin dahilî şartlarını düşünmeyecektir. Sen vatanı, serafî çok nâmusalt bir mahiyetle zahir

bilir. İstiklâl ve cumhuriyetine kastedecek düşmanlar, bütün dünyada emsali görülmemiş bir galibiyetin mücahidi olabilirler. Cebren ve hile ile aziz vatanın kalelerini zaptedilmiş bütün toprakları almış, bütün orduları dağılmış ve memleketin her köşesini işgal etmiş düşmanlar, bütün bu şeraitin dahilî şartlarını düşünmeyecektir. Sen vatanı, serafî çok nâmusalt bir mahiyetle zahir

GAZİ MUSTAFA KEMAL ATATÜRK

## ÖNSÖZ

*Bu kitap Endüstri Meslek Liseleri Kimya Bölümü ve Kimya Teknik Liselerinde okutulmakta olan Analitik Kimya Laboratuvarı ve Sınai Kimya Laboratuvarı derslerinde kullanılmak üzere Millî Eğitim Bakanlığı Etüd ve Programlama Dairesi Başkanlığınca hazırlanmıştır.*

*Kitapta deneyler söz konusu liselerin laboratuvar imkânları da göz önüne alınarak seçilmiş, zor bulunan veya çok pahalı araç ve kimyasal maddeyi gerektiren deneylerden kaçınılmıştır. Konuların anlatımında nitel analitik kimyaya özgü bilgiler tekrarlanmış, nicel analitik kimyaya özgü bilgiler ise kısaca hatırlanmıştır.*

*Kitapta analitik kimya laboratuvarı ile ilgili deneyler bölüm 3 ve 4'te, sınai kimya laboratuvarı ile ilgili deneyler ise bölüm 5 ve 6'da verilmiştir. Günümüzde her geçen gün önemi artmakta olan ve meslek liselerinde de okutulmasında yarar görülen aletli analizle ilgili deneyler ise bölüm 7'de verilmiştir. Bu konu ile ilgili deneylerin seçiminde de söz konusu liselerin mevcut imkânları gözönüne alınmıştır.*

*Kitabın ilgili öğretmen ve öğrencilere faydalı olmasını dileriz.*

Mustafa DEMİR

Şahinde DEMİRCİ

Ali USANMAZ

Nisan - 1982 ANKARA

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

### BÖLÜM I TEMEL GEREÇLER

1.1. Analitik Teraziler ve Tartım . . . . .	1
1.2. Desikatörler ve kullanılmaları . . . . .	6
1.3. Ölçü kapları . . . . .	8
1.4. Krozeler , , , , , . . . . .	15
1.5. Süzgeçler , , , , , . . . . .	14
1.6. Pisetler , , , , , . . . . .	15

### BÖLÜM II TEMEL İŞLEMLER

2.1. Cam kapların temizlenmesi . . . . .	16
2.2. Sabit tartım , , , , , . . . . .	16
2.3. Kurutma , , , , , . . . . .	17
2.4. Buharlaştırma , , , , , . . . . .	17
2.5. Çöktürme , , , , , . . . . .	18
2.6. Kontrol denemesi , , , . . . . .	18
2.7. Süzme ve yıkama , , , . . . . .	18
2.8. Yakma ve kızdırma , , , . . . . .	20
2.9. Katıların tartılması , , , . . . . .	21
2.10. Sıvıların ölçülmesi , , , . . . . .	22
2.11. Örnek alma ve analize hazırlama . . . . .	22
2.12. Deney sonuçlarının rapor edilmesi . . . . .	23
2.13. Gravimetrik faktör ve Eşdeğer Ağırlığın Hesaplanması . . . . .	24

### BÖLÜM III GRAVİMETRİ (Ağırlıkölçümü) TAYİNLERİ

3.1. Klorür tayini , , , , , . . . . .	25
3.2. Sülfat tayini , , , , , . . . . .	28
3.3. Alüminyum tayini , , , , , . . . . .	31
3.4. Demir tayini , , , , , . . . . .	33
3.5. Nikel tayini , , , , , . . . . .	36
3.6. Magnezyum tayini , , , , , . . . . .	38
3.7. Kalsiyum tayini , , , , , . . . . .	41

## BÖLÜM IV VOLUMETRİ (Hacimölçümü) ANALİZLERİ

	Sayfa
4.1. Asit-baz titrasyonları , , , , ,	45
1. Baz miktarı tayini , , , , ,	45
— 0.1 N HCl çözeltisinin hazırlanması	45
— 0.1 N HCl çözeltisinin ayarlanması	46
— NaOH miktarı tayini	48
— Yemek sodasında toplam baz tayini	49
— Çamaşır sodasında karbonat tayini	49
— Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —NaHCO <sub>3</sub> ve NaOH—Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> karışımlarının analizi	50
2. Asit miktarı tayini	51
— 0.1 N NaOH çözeltisinin hazırlanması	51
— 0.1 N NaOH çözeltisinin ayarlanması	52
— Asit miktarının tayini	53
— Sirkede toplam asit tayini	54
2. Çöktürme titrasyonları , , , , ,	54
1. Volhard yöntemiyle klorür tayini	54
2. Mohr yöntemiyle klorür tayini	57
3. Fajans yöntemiyle klorür tayini	59
4.3. Kompleksleştirme titrasyonları , , , , ,	61
1. Siyanür titrasyonları , , , , ,	61
2. EDTA titrasyonları , , , , ,	62
— Sularda sertlik tayini	62
4.4. Redoks titrasyonları , , , , ,	65
1. KMnO <sub>4</sub> titrasyonları , , , , ,	65
— KMnO <sub>4</sub> çözeltisinin hazırlanması	65
— KMnO <sub>4</sub> çözeltisinin ayarlanması	66
— KMnO <sub>4</sub> ile demir tayini	68
— KMnO <sub>4</sub> ile kalsiyum tayini	70
2. Tiyosülfat titrasyonları , , , , ,	71
— 0.1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması	72
— Nişasta çözeltisinin hazırlanması	72
— 0.1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> çözeltisinin ayarlanması	73
— Krom tayini , , , , ,	76
— Bakır tayini , , , , ,	77

— H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tayini , , , , ,	78
— Aktif klor tayini , , , , ,	78
3. Bikromat titrasyonları , , , , ,	79
— Ayarlı K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> çözeltisinin hazırlanması	80
— Demir tayini , , , , ,	80

## BÖLÜM V SİNAİ ANALİZLER

5.1. Kristal büyütme , , , , ,	81
5.2. Kübre analizleri , , , , ,	82
1. Fosfatlı gübre analizleri	83
2. Karışık gübre analizleri	86
5.3. Kösele ve deri analizleri , , , , ,	89
1. Nem miktarı tayini , , , , ,	89
2. Yağ miktarı tayini , , , , ,	89
3. Kül miktarı tayini , , , , ,	90
4. Suda çözünen madde miktarı tayini	91
5. Deri maddesi miktarı tayini	91
6. Krom miktarı tayini , , , , ,	91
5.4. Çimento analizleri , , , , ,	92
1. Örneğin hazırlanması , , , , ,	94
2. Kızdırma kaybının hesaplanması	94
3. Çözünmeyen madde miktarı tayini	94
4. Silis miktarı tayini , , , , ,	95
5. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini , , , , ,	96
6. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini , , , , ,	97
7. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini , , , , ,	98
8. CaO tayini , , , , ,	98
9. MgO tayini , , , , ,	100
10. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini , , , , ,	100
11. SO <sub>3</sub> tayini , , , , ,	101
5.5. Su analizleri , , , , ,	102
1. Örnek hazırlama , , , , ,	102
2. Koku, renk, tad tanımı , , , , ,	102
3. Sertlik ölçülmesi , , , , ,	104
4. İyon analizleri , , , , ,	106

	<u>Sayfa</u>
5.6. Çamaşır suyu ve kireç kaymağı analizleri . . . . .	106
1. Kireç kaymağında aktif klor tayini . . . . .	107
2. Çamaşır suyunda aktif klor tayini . . . . .	107
3. Çamaşır suyunda serbest alkali ve sodyum hipoklorit tayini . . . . .	108
4. Çamaşır suyunda toplam klor ve sodyum klorür tayini . . . . .	109
5. Çamaşır suyunda sodyum karbonat tayini . . . . .	109
5.7. Kömür analizleri , , , . . . . .	110
1. Nem tayini , , , . . . . .	111
2. Kül tayini , , , . . . . .	113
3. Uçucu madde tayini , , , . . . . .	113
4. Sabit (bağlı) karbon tayini , , , . . . . .	114
5. Kükürt tayini , , , . . . . .	114
6. Kömürün kalori değerinin ölçülmesi . . . . .	116
5.8. Deterjan Analizleri , , , . . . . .	117
1. Suda çözünmeyen madde tayini . . . . .	119
2. Alkolde çözünün madde tayini . . . . .	120
3. Klorür tayini , , , . . . . .	120
4. Toplam Aktif madde tayini . . . . .	121
5.9. Cam Analizleri , , , . . . . .	122
5.10 Gaz Analizleri , , , . . . . .	128
1. Karbon dioksit tayini . . . . .	129
2. Oksijen Tayini , , , . . . . .	129
3. Karbon monoksit tayini . . . . .	130
4. Hidrojen ve metan karışımı tayini . . . . .	130
5. Azot Tayini , , , . . . . .	130

## BÖLÜM VI GIDA ANALİZLERİ

6.1. Proteinler , , , . . . . .	131
1. Protein analizleri , , , . . . . .	132
6.2. Karbonhidratlar , , , . . . . .	134
1. Şeker pancarından şeker elde edilmesi . . . . .	136
2. Şekerde toplam indirgen (invert) şeker tayini . . . . .	138
3. Şekerde nem tayini . . . . .	138
4. Şekerde kül tayini , , , . . . . .	139

	<u>Sayfa</u>
6.3. Gıda maddelerinde nişasta tayini . . . . .	140
1. Linter Yöntemiyle Nişasta tayini . . . . .	141
2. O'sullivan Yöntemiyle Nişasta Tayini . . . . .	141
6.4. Gıda maddelerinde yağ tayini . . . . .	142
1. Yağ miktarı tayini , , , . . . . .	144
2. Su ve uçucu madde miktarı tayini . . . . .	145
3. Çözünmeyen madde miktarı tayini . . . . .	145
4. Sabunlaşma sayısı tayini . . . . .	146
5. Asit değeri tayini , , , . . . . .	147
6. İyot değeri tayini , , , . . . . .	148
7. Peroksit indeksi tayini . . . . .	149
6.5. Gıda maddelerinde vitaminler . . . . .	150
1. Meyve sularında C-vitamini tayini . . . . .	151
6.6. Bal analizleri , , , . . . . .	152
1. Toplam katı madde miktarı tayini . . . . .	153
2. Kül miktarı tayini , , , . . . . .	153
3. Serbest asit miktarı tayini . . . . .	153
4. Şeker miktarı tayini , , , . . . . .	154
6.7. Şaraplarda kalite kontrol analizleri . . . . .	155
1. Toplam asit miktarı tayini , , , . . . . .	156
2. Kükürt dioksit miktarı tayini . . . . .	157
3. Prolin miktarı tayini , , , . . . . .	157
6.8. Kafein eldesi ve analizleri , , , . . . . .	158
1. Çay ve kahveden kafein elde edilmesi . . . . .	159
2. Kafein dağılım sabitinin bulunması . . . . .	160
3. İlaç tabletinde kafein miktarı tayini . . . . .	161
6.9. Peynir analizleri , , , . . . . .	161
1. Nem tayini , , , . . . . .	162
2. Yağ miktarı tayini , , , . . . . .	163
3. Kül miktarı tayini , , , . . . . .	163
4. Tuz miktarı tayini , , , . . . . .	163
5. Asit miktarı tayini , , , . . . . .	164
6. Protein miktarı tayini , , , . . . . .	164

## BÖLÜM VII ALETLİ ANALİZLER

	Sayfa
7.1. Optik yöntemler	166
1. Kolorimetrik tayinler	166
— Fosfat tayini	169
— Amonyak tayini	171
— Demir tayini	172
— Titan tayini	173
— Karışım analizleri	174
2. Alev fotometresi	176
— Su analizleri	177
— Kireç taşında kalsiyum tayini	178
3. Polarimetre	179
4. Refraktometre	182
7.2. Elektrometrik yöntemler	185
1. Potansiyometri	185
— $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaHCO}_3$ karışımının analizi	186
— $\text{Cl}^-$ , $\text{I}^-$ karışımının analizi	187
— Filizlerde çinko tayini	189
2. Kondaktometri	191
— Kuvvetli bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu	192
— Zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonu	194
— Çöktürme titrasyonu	195
3. Elektrogravimetri	197
— Bakır ve nikelin elektrolizle tayini	198
7.3. Kromatografi	200
1. Kolon kromatografisi	200
— İnorganik iyonların birbirinden ayrılması	201
— $\text{MnO}_4^-$ ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonlarının birbirlerinden ayrılması	203
2. Kağıt kromatografisi	203
— Siyah mürekkebin bileşenlerine ayrılması	204
3. İyon değiştirme kromatografisi	206
— $\text{Cu}^{+2}$ ve $\text{Fe}^{+3}$ iyonlarının birbirinden ayrılması	206
— Halojen karışımlarının birbirinden ayrılması	208

## BÖLÜM VIII FİLİZ VE ALAŞIM ANALİZLERİ

	Sayfa
8.1. Filiz analizleri	210
1. Dolomit ve kireçtaşı analizleri	210
2. Çinko Blend analizi	214
3. Bakır filizinde bakır tayini	216
4. Stibnitte Antimon analizi	218
5. Alüminyum filizlerinin analizi	219
6. Krom filizlerinin analizi	221
7. Demir filizlerinin analizi	222
8. Kurşun filizlerinin analizi	223
9. Mangan filizlerinin analizi	225
10. Bor filizlerinin analizi	226
8.2. Çelik analizleri	227
1. Çelikte mangan tayini	227
2. Çelikte fosfor tayini	233
3. Çelikte kükürt tayini	237
4. Çelikte silis tayini	239
5. Çelikte bakır tayini	240
6. Çelikte nikel tayini	241
8.3. Pirinç, Tuç ve Lehim Analizleri	243
1. Kalay tayini	242
2. Kurşun Tayini	244
3. Bakır tayini	246
4. Demir tayini	247
5. Çinko tayini	248
6. Alüminyum tayini	249

## EKLER :

Ek: 1	pH tayini için tampon çözeltiler	251
Ek: 2	Bazı birincil standartların molekül ve eşdeğer ağırlıkları	252
Ek: 3	pH 1.81—11.93 için karışımlar	253
Ek: 4	Derişik asitlerin bazı özellikleri	254
Ek: 5	Bazı asit çözeltilerinin hazırlanması	254
Ek: 6	Bazı baz çözeltilerinin hazırlanması	255
Ek: 7	Bazı tuz çözeltilerinin hazırlanması	255
Ek: 8	İndikatör çözeltilerinin hazırlanması	256
Ek: 9	Bazı pH lar için tampon çözeltilerin hazırlanması	256
Ek: 10	Bazı zayıf asitlerin iyonlaşma sabitleri	257
Ek: 11	Bazı zayıf bazların iyonlaşma sabitleri	258
Ek: 12	Bazı bileşiklerin çözünürlük çarpımları ve çözünürlükleri	259
Ek: 13	Amonyak çözeltilisinin yoğunluk - yüzde ilişkisi	261
Ek: 14	Bazı asit ve baz çözeltilerinin yoğunluk - yüzde ilişkileri	262



## KAYNAKÇA

1. Alexeyev, V  
"Quantitative Analysis"  
Mir Publishers, Moscow, 1979
2. Charlot, G; Bezier, D  
"Quantitative Inorganic Analysis"  
Methuen and Co, Ltd, London, 1957
3. Caven, R. M; Crawford, A. B; Alexander, W. A  
"Chemical Analysis and Inorganic Preparations"  
Blockie and Son Limited, London, 1962
4. Demir, M; Tarkan, Y  
"Analitik Kimya, Nicel Bölüm"  
M. E. B. Yayınları, İstanbul, 1981
5. Dowson, B. E  
"Practical Inorganic Chemistry"  
Methuen and Co, Ltd, London, 1963
6. Flaschka, H. A; Barnard, A. J; Sturrock, P. E  
"Quantitative Analytical Chemistry"  
Barnes and Noble, Inc, New York, 1969
7. Hamilton, L. F; Simpson, S. G  
"Quantitative Chemical Analysis"  
The Macmillan Company, New York, 1958
8. Kolthoff, I. M; Stenger, V. A  
"Volumetric Analysis" V. 1  
Interscience Publishers, Inc, New York, 1961
9. Kolthoff, I. M; Stenger, V. A  
"Volumetric Analysis" V. 2  
Interscience Publishers, Inc, New York, 1964
10. Kolthoff, I. M; Belcher, R  
"Volumetric Analysis" V. 3  
Interscience Publishers, Inc, New York, 1957

11. Kolthoff, I. M; Sandel, E. B  
"Textbook of Quantitative Inorganic Analysis"  
The Macmillan Company, Tokyo, 1952
12. Lange, N. A  
"Handbook of Chemistry"  
McGraw-Hill Book Company, New York, 1967
13. Kreshkov, A. P; Yaroslvtsev, A. A  
"Course of Analytical Chemistry" V. 2  
Mir Publishers, Moscow, 1977
14. Meloan, C. E; Kiser, R. W  
"Problems and Experiments in Instrumental Analysis"  
Charles E. Merrill Publishing Co, Columbus, Ohio, 1963
15. Olson, A. R; Kock, C. W; Pimental, G. C  
"Introductory Quantitative Chemistry"  
W. H. Freeman and Company, San Francisci, 1956
16. Pierce, W; Sawyer, D. T  
"Quantitative Analysis"  
John Wiley and sons, Inc, New York, 1967
17. Rieman, W; Neuss, J. D; Naiman, B  
"Quantitative Analysis"  
McGraw-Hill Book Company, New York, 1951
18. Skoog, D. A; West, D. M  
"Principles of Instrumental Analysis"  
Holt, Rinehart and Winston, Inc, New York, 1971
19. Skogg, D. A; West, D. M  
"Fundamentals of Analytical Chemistry"  
Holt, Rinehart and Wiston, Inc, New York, 1969
20. Walton, H. F  
"Elementary Quantitative Analysis"  
Prentice-Hall, Inc, Englewood, N. J, 1958
21. Willard, H. H; Furman, N. H; Bricken, C. E  
"Elements of Quantitative Analysis"  
D. Von Nostrand Company, Inc, Princeton, 1956
22. Waser, J  
"Quantitative Chemistry"  
W. A. Benjamin, Inc. California, 1964

## BÖLÜM : 1

### TEMEL GEREÇLER

Kimya laboratuvarlarında kullanılan binlerce araç ve gereci burada tek tek incelemek, tanıtmak mümkün değildir. Gerçekte bunların hepsini bir analitik kimyacının da bilmesi gerekmez. Hatta araştırma yapan bir analitik kimyacının kullandığı araç ve gereçlerin çoğu da bir öğrenci laboratuvarında bulunmaz. Bu nedenle burada analitik kimyada kullanılan bütün araç ve gereçlerden çok, bir analitik kimya öğrenci laboratuvarında bulunan ve özellikle bu dersin yürütülmesi için gerekli olan temel araç ve gereçlere yer verilecektir.

Laboratuvarda kullanılan birçok araç ve gereçler bütün işlemlerde kullanıldığı halde bir kısmı yalnız belli deneylerde kullanılırlar. Örneğin bir piset veya bir beher bütün deneylerde kullanıldığı halde, kroze yalnız gravimetrik analizlerde, büret ise yalnız volumetrik analizlerde kullanılır. Bunun yanısıra nicel analitik kimya laboratuvarının yürütülmesi sırasında öğrencinin kullanacağı ve nitel analitik kimya laboratuvarında tanıdığı birtakım malzemeler daha vardır ki bunlar nicel analitik kimya laboratuvarına özgü olmadıklarından ve önceki laboratuvar derslerinden tanındığından burada tekrarlanmayacak, yalnız nicel analitik kimya laboratuvarına özgü olanların en önemlileri kısaca tanıtılıp kullanma şekilleri ve özellikleri anlatılacaktır.

#### 1.1. ANALİTİK TERAZİLER VE TARTIM

Nicel analitik kimya laboratuvarlarındaki gereçlerin en önemlilerinden biri terazidir. Nicel analizde amaç bir maddenin bileşenlerinin o madde içindeki oranının bilinmesi olduğuna göre, ne kadar maddenin analiz edildiğinin doğru olarak bilinmesi gerekir. Bu ise ancak analitik bir terazi ile mümkün olabilir. Analitik teraziler en az onbinde bir gram (1/10.000 veya 1/10 miligram düzeyinde) tartım yapabilen terazilerdir.

Analitik teraziler çalışma prensiplerine ve özelliklerine göre elektrikli ve elektriksiz teraziler veya tek kefeli ve iki kefeli teraziler olmak üzere çeşitli gruplarda incelenebilir. Bunlardan çift kefeli terazilerde ayrı bir kutuda bulunan

gramlar kefelere birine, tartılacak madde de öteki kefeye konur. Bunlar genellikle elektriksiz terazilerdir. Tek kefli terazilerde ise tartılacak madde kefe-ye konur. Terazinin yanlarındaki kollar yardımıyla terazi içine yerleştirilmiş olan ağırlıklar (gramlar) terazi kolu üzerine indirilerek tartım yapılır. Bunlar genellikle elektrikli terazilerdir.

### 1.1.1. Çift Kefeli Terazilerle Tartım

Analitik kimya öğrenci laboratuvarlarında kullanılan genellikle bu terazilerdir. Bunlar miligramın onda biri düzeyinde tartım yapabilir. Terazi ile birlikte bir gram kutusu bulunur. Bu kutuda toplam 100 gram ağırlığında gramlar bulunur. Bunlar genellikle 50, 20, 10, 5, 2, 1-gram ve 500, 200, 100, 50, 20 ve 10 miligram şeklinde düzenlenmiştir. On miligramdan daha küçük tartımlar 10 mg ağırlığındaki ince bir tel olan, "kavalye" adı verilen aygıt ile yapılır. Kavalyenin terazi kolu üzerinde sağ tarafta "1" taksimatı üzerinde iken dengenin sağlanması, sağ taraftaki ağırlıklara 1 miligramın ekleneceği anlamına gelir.

Çift kefli bir terazi ile tartıma başlamadan önce şu noktalar kontrol edilmelidir.

- Terazi düz bir zemin üzerine yerleştirilmiş olmalıdır. Terazi üzerindeki sarkaç yardımıyla ve terazi ayaklarındaki vidaların sağa veya sola döndürülmesiyle bu sağlanabilir.
- Terazi ayarlanmış olmalıdır. Yani kefelere hiçbir ağırlık yok iken göstergesi "0" noktasını göstermelidir. Eğer ayarlı değilse terazi kollarının ucundaki vidalar sağa veya sola döndürülerek ayarlama yapılmalıdır.
- Terazi içinde bir kurutucu bulunmalıdır. Bu amaçla nem çekici olarak genellikle susuz  $\text{CaCl}_2$  kullanılır.

Terazi tartıma hazır ise tartıma işlemine başlanabilir. Bunun için tartılacak madde terazinin sol kefesine, tahmin edilen ağırlık kadar gram da sağ kefeye konur. Her gram bulunduğu terazinin kolu indirilerek denge noktasına gelip gelmediği kontrol edilir. Göstergesi sol yöne kaydığında, bir başka deyişle gramlar ağır geldiğinde son konan gram geri alınır ve bu kez desigramlardan konmaya başlanır. Aynı şekilde göstergesi sol yöne kaydığında bu kez santigramlar konarak işlem tekrarlanır. İbre tekrar sol yöne kaydığında en son konan santi-

gram geri alınıp bu kez işleme, kavalye terazi kolunun sağ yönüne konarak denge sağlanır. Belli bir noktadan sonra ibre "0" taksimatının etrafında salınmaya başlar. Bu durumda, gerçekte salınımın durmasını beklemek ve göstergenin "0" noktasını gösterip göstermediğini kontrol etmek gerekir. Ancak pratikte salınımın tamamlanması için uzun süre beklemek yerine, sağa ve sola salınımlarda ibrenin gösterdiği taksimatlar okunarak salınım sonunda ibrenin nerede duracağı hesaplanır. Bu amaçla en sık kullanılan "çok salınım" yöntemidir. Bu yöntemde sağa ve sola salınımlardan en az beş değer alınır. Sıfır noktasına göre sola salınımlar eksi, sağa salınımlar ise artı olarak tanımlandıktan sonra değerlerin ortalaması alınıp ikiye bölünerek salınımlar sonunda göstergenin duracağı nokta hesaplanır.

**Örnek 1** Bir tartım sırasında aşağıdaki salınım değerleri okunmuştur. Buna göre bu tartımın "sıfır noktası" yani göstergenin duracağı nokta nedir?

$$\text{Sola : } -6.0, -5.0$$

$$\text{Sağa : } +9.0, +8.0, +7.0$$

Burada yapılacak işlem sağa ve sola salınımların ortalamalarını bulmak, daha sonra bu iki değer aritmetik ortalamasını almaktır.

$$\text{Sola salınımların ortalaması : } \frac{-6.0 + (-5.0)}{2} = -5.5$$

$$\text{Sağa salınımların ortalaması : } \frac{+9.0 + 8.0 + 7.0}{3} = +8.0$$

$$\text{Durma noktası (sıfır noktası) : } \frac{-5.5 + 8.0}{2} = 1.25$$

Bu durum, eğer salınımların sonu beklenseydi, göstergenin sağ yönde 1.25 çizgisinde duracağını gösterir. Bu durumda terazi dengeye gelmemiş demektir. Kavalyesi sağ yönde hareket ettirerek veya gramların bulunduğu kefeye santigramlardan ekleyerek teraziye dengeye getirmek gerekir.

**Örnek 2** Bir tartım sırasında şu gramlar kullanılmıştır 10 g, 2 g, 2 g, 1 g, 500 mg, 100 mg, 50 mg, 20 mg ve kavalye terazi kolunun sağ tarafında +2.8 noktasındadır. Buna göre tartılan madde kaç gramdır?

Çözüm için yapılacak ilk işlem kullanılan gramları aynı birime çevirmek ve daha sonra alt alta yazıp matematiksel olarak toplamaktır.

10.000	mg
2.000	mg
1.000	mg
500	mg
100	mg
100	mg
50	mg
20	mg
20	mg
2.8	mg

$$13792.8 \text{ mg} = 13.7928 \text{ g}$$

ya da aynı birimdeki gramları kendi aralarında toplayıp, miligramı ise 10 ile çarpıp (kavalyeden okunan değeri) yan yana yazmaktır.

$$\text{Buna göre, gramlar: } 10+2+1=13$$

13

$$\text{Desigramlar: } 500+100+100=700$$

13.7

$$\text{Santigramlar: } 50+20+20=90$$

13.79

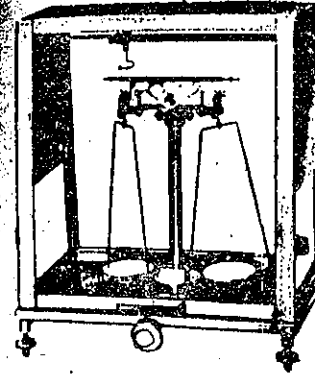
$$\text{Miligramlar: } 2.8 \times 10 = 28$$

13.7928 g

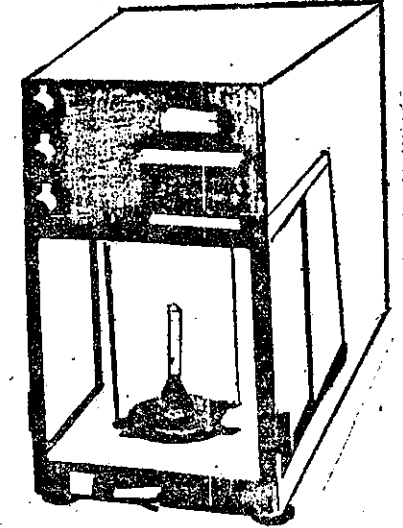
### 1.1.2. Tek Kefeli Terazilerle Tartım

Tek kefeli terazilerle tartım iki kefelilere oranla oldukça kolaydır. Çift kefelilerde olduğu gibi terazinin kullanıma hazır olup olmadığı kontrol edildikten sonra tartılacak madde kefeye konur. Aynı ayrı hazırlanmış olan gram, desigram, santigram ve miligram düğmeleri ile terazi dengeye getirilir. Sonuç ışıklı tablodan okunur. Şekil 1.1 de tek kefeli ve iki kefeli teraziler verilmiştir.

İster tek kefeli ister iki kefeli ile olsun bir tartım yapılırken şu noktalara dikkat edilmesi gerekir.



Çift kefeli terazi



Tek kefeli terazi

Şekil : 1.1 Teraziler

1. Bir analiz boyunca yapılacak bütün işlemler aynı terazi ile ve aynı gramlarla yapılmalıdır. Bu, terazinin kendisinden gelen hatayı en aza indirir. Aynı hata tartımın başında ve sonunda yapıldığı için fark değişmez.
2. Tartım sırasında terazi kefesinin kapağı kapalı tutulmalı veya iş bitirdikten sonra hemen kapatılmalıdır. Bu şekilde nem veya karbon dioksit gibi maddelerin terazi içine girmesi, dolayısıyla tartılan madde tarafından soğurulması önleneyeceği gibi kapağı açık bir terazide tartımı yapan kişinin nefesi, kefenin salınmasına neden olabilir.
3. Her tartımdan önce terazinin ayarı mutlaka kontrol edilmelidir.
4. Tartılacak madde temiz, kuru ve oda sıcaklığında olmalıdır. Çok sıcak veya çok soğuk maddeler hangi amaçla olursa olsun tartılmamalıdır.
5. Sıvılar, toz halindeki katılar veya benzerleri saat camı veya benzeri bir kapta tartılmalı, doğrudan tartılmamalıdır.

6. Tartılacak madde daima terazinin sol kefesine, gramlar ise sağ kefeye konmalıdır. Gramlara el ile dokunmamalı, maşası ile tutulmalıdır.

7. Terazi açık iken (tartım sırasında) gram veya madde alma veya ekleme işlemi kesinlikle yapılmamalıdır.

8. Gramlar, kutusundaki kendi yerlerine konmalı, tartım tamamlandıktan sonra terazi temizlenmiş olarak bırakılmalıdır.

9. Terazi içinde nem çekici bir madde (genellikle  $\text{CaCl}_2$ ) bulundurulmalıdır.

## 1.2. DESİKATÖRLER VE KULLANILMALARI

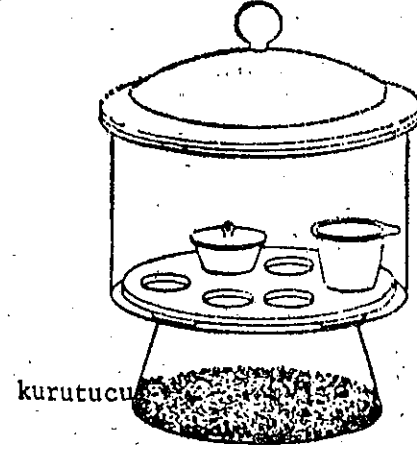
Desikatörler, kuru bir atmosfer sağlayan kapalı kaplardır. Dış atmosfer koşullarından etkilenen kimyasal madde veya gereçler buralarda saklanır. Desikatörler kimyasal madde veya gereçleri kurutmak amacıyla değil daha çok onların kuruluşunu korumak amacıyla kullanılırlar. Desikatör içindeki havanın kuruluşu, "kurutucu" adı verilen maddelerle sağlanır. Bunlar nem çekici maddelerdir. En çok kullanılan kurutucular, azalan nem çekicilik eğilimine göre çizelge 1.1 de verilmiştir.

### Çizelge 1.1 Nem Çekici Maddeler

Susuz kalsiyum klorür
Silikajel
Mağnezyum perklorat trihidrat
Susuz kalsiyum sülfat
Derişik sülfürik asit
Baryum perklorat
Mağnezyum perklorat
Fosfor pentaoksit

Desikatör içindeki havanın nemden arındırılması, en kuvvetli kurutucunun kullanılması halinde bile bir zamanı gerektirir. Çünkü kurumanın sağlanabilmesi için su moleküllerinin kurutucuya çarpması gerekir. Bu nedenle desikatördeki havanın ilk kurutulması 2 - 3 saati alabilir. Desikatörün işlevini tam olarak yerine getirebilmesi için kullanım sırasında kapağının kapalı olması, kullanım sonunda madde alındıktan sonra hemen kapatılması ve ıslak maddelerin desikatöre konmaması gerekir.

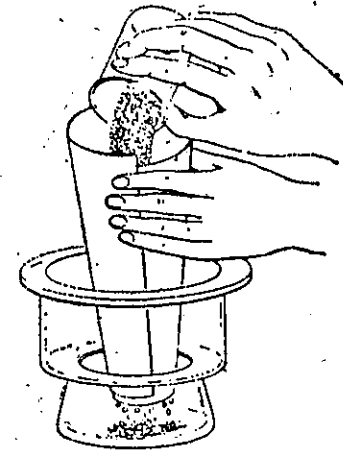
Bir desikatör (şekil 1.2) kapak ve gövde olmak üzere iki kısımdan oluşur. Gövdede kurutucunun konduğu bölme ve gözenekli porselen altlık bulunur. Nemden korunacak maddeler bu altlık üzerine konur.



Şekil : 1.2 Desikatör

Bir desikatörün kullanımı sırasında şu noktalara dikkat etmek gerekir.

Desikatörü ilk kullanıma hazırlamak için kapağı açıldıktan sonra içi tamamen boşaltılır. Önce su, daha sonra gerekiyorsa deterjan veya sabunla yıkanır. Kurulandıktan sonra tamamen kurutulur. Huni şeklinde katlanmış bir kağıt parçası yardımıyla (şekil 1.3) susuz kalsiyum klorür desikatörün alt kısmındaki kurutucu için yapılmış olan bölmeye boşaltılır. Daha sonra porselen altlık yerleştirilip desikatörün kapağı kapatılır.



Şekil : 1.3 Bir desikatöre kurutucunun doldurulması

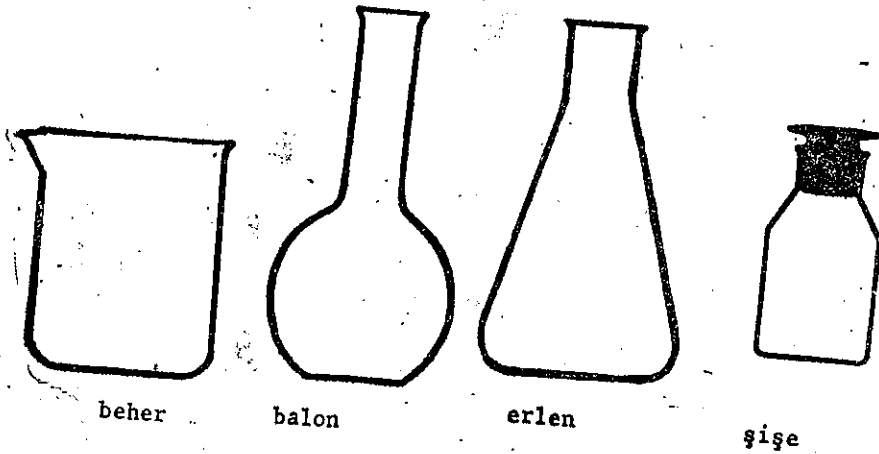
2. Kapağın rahatlıkla açılmasını sağlamak için çevresine az miktarda vazelin sürülür.

3. Çok sıcak bir kap doğrudan desikatöre konmaz. Önce dışarıda 60 - 70 °C ye kadar soğutulur ve daha sonra konur. Eğer sıcak madde doğrudan desikatöre konur ve kapağı hemen kapatılırsa içerideki hava genleşeceğinden kapağın yere düşüp kırılmasına neden olunabilir. Desikatörün kapağı yere paralel bir şekilde açılıp kapatılarak genleşen havanın dışarıya çıkması sağlanıp daha sonra kapatılması düşünülebilir. Ancak bu kez desikatör soğuduktan sonra, içeride hava boşluğu oluşacağından kapağı açmak güçleşir. Eğer çok sıcak bir kabın mutlaka desikatöre konması gerekiyorsa desikatörün kapağı hafif açık bırakılarak 60 - 70 °C ye kadar soğumasını bekleyip daha sonra kapağı kapatmak gerekir.

4. Desikatöre nemli bir madde konmamalıdır. Bu, kurutucunun kısa sürede doygunluk noktasına gelmesine, dolayısıyla işlevini yerine getirmemesine neden olur.

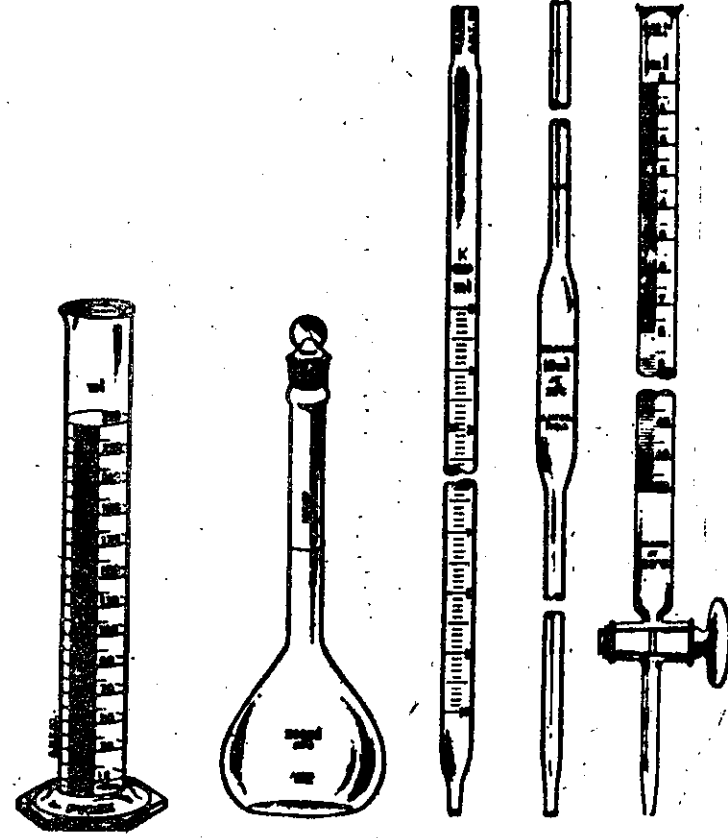
### 1.3. ÖLÇÜ KAPLARI

Analitik kimya laboratuvarlarında kullanılan gereçler genellikle camdan yapılmıştır. Bunlardan bir kısmı ölçü kabı olarak kullanılırlar. Balon, erlen, beher, şişe gibi (şekil 1.4) birçok cam kaplar hernekadar belli hacimleri gösterirlerse de bunlar yaklaşık hacmi belirttiklerinden ve üzerlerinde hacim çizgisi bulunmadığından ölçü kabı olarak kullanılmazlar.



Şekil: 1.4 Beher, erlen, balon, şişe

Ölçü kapları sıvıların hacminin ölçülmesi amacıyla kullanılırlar. En çok kullanılan ölçü kapları mezürler, balonjojeler, pipetler ve büretlerdir (şekil 1.5).



Şekil: 1.5 Mezür, balonjoje, taksimatlı pipet, pipet, büret

Bunların 1 ml den 1 litreye kadar değişik hacimli olanları vardır. Büretler ve mezürler mililitre taksimatlı olup aynı kapla çeşitli hacimlerin ölçümleri yapılabilir. Pipetlerin hem mililitre taksimatlı hem de belli hacimler için olanları vardır. Balonjojelerle yalnız belli hacimlerin ölçümleri yapılabilir.

Ölçü kaplarının üzerlerinde yazılı hacmi doğru olarak ölçebilmesi için bunun önceden ayarlanması gerekir. Ayarlama, "akıttığı hacim" veya "aldığı hacim" olmak üzere farklı iki esasa göre yapılabilir. "Akıttığı hacim", ölçü kabı üzerindeki

iki işaret çizgisi arasındaki hacim kadar çözeltinin aktığını, belirtir. Pipetler ve büretler genellikle bu esasa göre ayarlanırlar. "Aldığı hacim" ise ölçü kabı üzerindeki çizgiye kadar çözelti doldurulduğunda kabın içindeki çözeltinin hacmini verir. Bu iki tür ayarlama arasındaki fark, birinin camın ısıtılması nedeniyle camda kalan çözeltiyi dikkate alması, ötekinin ise almamasıdır. Balonjojeler ve mezürler genellikle "aldığı hacim" esasına göre ayarlanırlar.

Cam kapların ayarlanması, aksi belirtilmedikçe su ile ve oda sıcaklığında yapılır. Sıcaklık genellikle kap üzerinde belirtilir.

### 1.3.1. Mezürler

Mezürler "aldıkları" veya "aktıkları" hacmi esasına göre ayarlanabilirler. Bunların 5 ml den 1000 ml ye kadar çeşitli hacimlerde olanları vardır. Çok duyarlı hacim ölçümleri için genellikle kullanılmazlar, yaklaşık hacim ölçümleri için kullanılırlar.

### 1.3.2. Balonjojeler

Balonjojeler dibi düz, gövdesi yuvarlak, uzun dar boyunlu ve burada işaret çizgisi bulunan ölçü kaplarıdır. Bunların 10 ml den 1 litreye kadar hacimli olanları vardır. Ayarlama belli sıcaklık ve hacim için "aldıkları" esasına göre yapılır. Kullanım sırasında, özellikle işaret çizgisinin üstündeki kısımda su damlacıklarının bulunmaması gerekir.

Balonjojeler genellikle seyreltme veya belli hacimde çözelti hazırlama amacıyla kullanılırlar. Bunun için çözelti balonjojeye huni veya pipetle alınır. Daha sonra karıştırarak seyreltilir (genellikle su) eklenir. Hacim çizgisine yaklaşıldığında eklemeye damla damla devam edilir.

Özellikle katılardan çözelti hazırlamak gerektiğinde veya çözeltinin ısıtılması gerektiğinde çözme veya ısıtma işlemi bir beherde yapılır. Daha sonra çözelti balonjojeye alınır ve aynı şekilde karıştırarak hacim çizgisine kadar seyreltici eklenir.

Balonjojelerde çalkalama özel bir dikkati gerektirir. Bunun için balonjejenin kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra kapak avuç içine alınıp ters çevrilir ve öteki el ile balonun geniş kısmından tutulur. Bu şekilde iyice çalkalandıktan sonra tekrar eski duruma getirilir.

Hazırlanacak çözeltinin sıcaklığı kabın ayarlama sıcaklığından  $\pm 5^\circ\text{C}$  den farklı ise hacim çizgisine kadar tamamlamadan önce sıcaklığın ayarlama sıcaklığına kadar düşmesini beklemek gerekir.

### 1.3.3. Pipetler

Pipetler belli hacimdeki sıvının aktarılması amacıyla kullanılırlar. Bunların mililitre taksimatlı olanları bulunduğu gibi yalnız belli hacimler için olanları da vardır. Hangi hacim için olduğu ve ayarlandığı sıcaklık üzerlerinde yazılıdır. Her iki tür pipetler de aksi belirtilmedikçe "akıtılan" hacim esasına göre ayarlanmışlardır.

Bir pipeti kullanmak için, hacim çizgisinin bulunduğu taraftan tutulur. Pipetin öteki ucu aktarılacak çözeltiye daldırılır. Ağızla emilerek çözelti pipete alınır. Hacim çizgisinin biraz üst kısmına kadar doldurulduktan sonra ağız çekilir ve hızla işaret parmağı kapatılır. Daha sonra pipet göz hizasına kadar kaldırılır ve işaret parmağı hafif gevşetilerek çözelti damla damla boşaltılır. Sıvı yüzeyinde oluşan kavisin alt sınırı (renkli çözeltilerde üst sınırı) hacim çizgisine gelinceye kadar sıvının fazlası boşaltılır. Zehirli veya kolay buharlaşan maddelerin aktarılmasında ağız ile emme yapılmaz. Bu amaçla yapılmış düzenekler (puarlar v.b) kullanılır. Pipet işaret çizgisine kadar doldurulduktan sonra uç kısmında dış yüzeydeki sıvı silinir ve varsa ucundaki damla bir cama dokundurularak alınır. Sıvı istenilen yere boşaltıldıktan sonra iç yüzeylerdeki sıvının tamamen akması için 10 - 15 saniye beklenir. Ucundaki son damla sıvının boşaltıldığı kaba dokundurularak alınır.

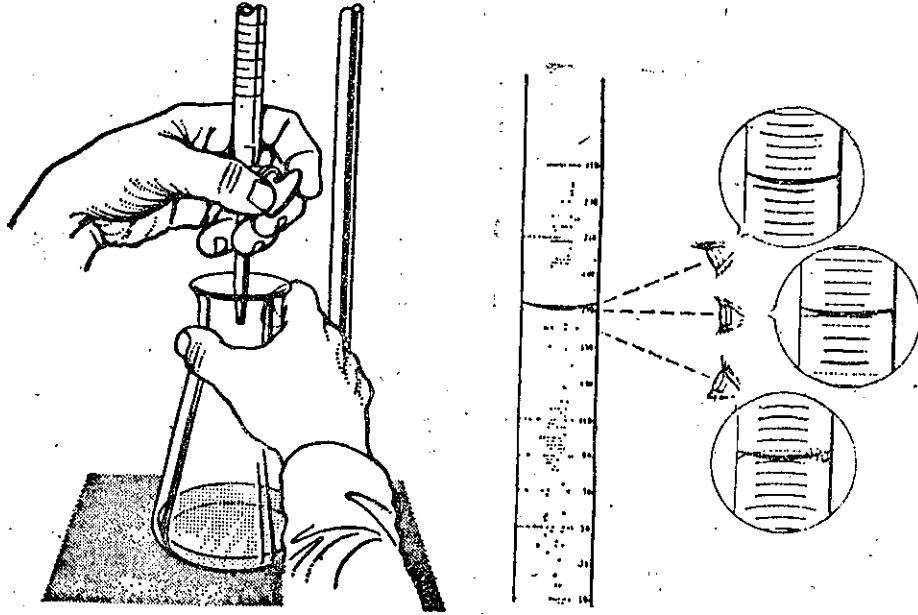
### 1.3.4. Büretler

Büretler bir ucu açık, öteki ucu açıp kapama musluğu ile kapatılmış, üzeri mililitre taksimatlı uzun bir cam boru görünümündedirler. Genellikle 25, 50 ve 100 ml hacimlidirler. Öğrenci laboratuvarlarında çoğunlukla 50 ml likleri kullanılır.

Büret bir spora tutturulduktan sonra sol el ile musluk arkadan ilk üç parmakla tutulur (şekil 1.6). Musluk baş parmak ve işaret parmağı ile açılıp kapatılır. Sağ el ile çözeltinin akıtılacağı (titrasyon kabı) tutulur.

Çözelti, bürete huni yardımıyla sıfır çizgisinin biraz üstüne kadar doldurulur. Daha sonra musluk alttan yavaşça açılarak sıvı yüzeyinde oluşan kavisin alt sınırı sıfır çizgisine gelinceye kadar damla damla boşaltılır. Bu sırada musluk ile büretin ucu arasındaki kısımda hava boşluğunun kalmamasına dikkat edilmelidir. Eğer varsa büret hızla açılıp kapatılarak veya boşaltılıp  $45^\circ$  eğimle tekrar doldurularak bu hava giderilmelidir.

Büretlerde, ve genel olarak silindirik yapılu kaplarda, sıvı seviyesinin okunması özel bir bilgiyi gerektirir. Saydam sıvılarda çözelti yüzeyinde oluşan kavisin alt sınırı esas alınırken renkli sıvılarda bu kavis görülemediğinden sıvının üst seviyesi esas alınır (Şekil 1.7).



Şekil : 1.6 Büretin kullanılması

Şekil : 1.7 Büretlerde okuma

Büret kullanılmaya başlamadan önce deterjan veya kromik asit ile iyice yıkanmalı, su akıtıldığında içinde su damlacıkları bırakmamalıdır. Bunun için kromik asit çözeltisinin 1-2 saat süre ile büret içinde bırakılması gerekebilir. Eğer büret musluk kısmından akıtıyorsa, musluk vazelinlenerek bu giderilmelidir. Vazelin veya başka yağsı maddeler büretin ucunu tıkamışsa bu, ince bir tel yardımıyla veya ısıtılarak açılmalıdır.

Büret içinde uzun süre çözelti bırakılmamalıdır. Özellikle sodyum hidroksit gibi bazlar camın aşınmasına, dolayısıyla büret hacminin değişmesine neden olabilir. Ayrıca yine zamanla içindeki madde kristallenebilir veya bozunabilir ki bu temizlenmesini ve o çözeltinin tekrar kullanılmasını güçleştirir.

Büretten çözelti hızla akıtılmışsa, musluğun kapatılmasıyla sarfiyatın okunması arasında en az 1 dakikalık zaman geçmelidir. Böylece büret çeperlerindeki sıvının aşağıya akması sağlanmış olur. Aksi halde okuma yapıldıktan sonra sıvı seviyesinin yükseldiği görülür. Büret kullanımı sırasında dikkat edilecek bir başka nokta da, analize başlamadan önce büretin ucundaki damlanın büretin ucunu bir beherin dış kısmına dokundurarak alınmasıdır. Bu damla büretin içindeki hacime dahil olmadığından hataya neden olur.

Yeni temizlenmiş bir bürete ayarlı bir çözelti eklenirse seyrelme nedeniyle çözeltinin derişimi değişir. Bu nedenle büret çözelti ile doldurulmadan önce ya tamamen kurutulmalı veya çözeltinin 3-4 ml si ile birkaç kez çalkalanmalıdır.

#### 1.4. KROZELER

Krozeler, analitik kimya laboratuvarlarında kullanılan temel gereçlerden biridir. Analiz örneğinin çözünürleştirilmesi sırasında, gravimetrik tayinlerde ve süzme işlemlerinde kullanılabilirler. Genel olarak porselen, metal ve süzgeçli krozeler olmak üzere üç grupta inceleyebilirler (şekil: 1.8).



Şekil : 1.8 Çeşitli krozeler

Porselen krozeler ateşe dayanıklı kilerden yapılmış olup sırlanmışlardır. Kullanış amaçlarına göre çeşitli hacimlerde olanları vardır. Metal krozeler içinde en çok kullanılanları nikel, demir ve platin krozelerdir. Süzgeçli krozeler ise genellikle süzme amacıyla kullanılırlar. Bunlarda krozenin altı süzme işlemine uygun olarak gözenekli olarak yapılmıştır. En çok kullanılanı Gooch krozesidir.



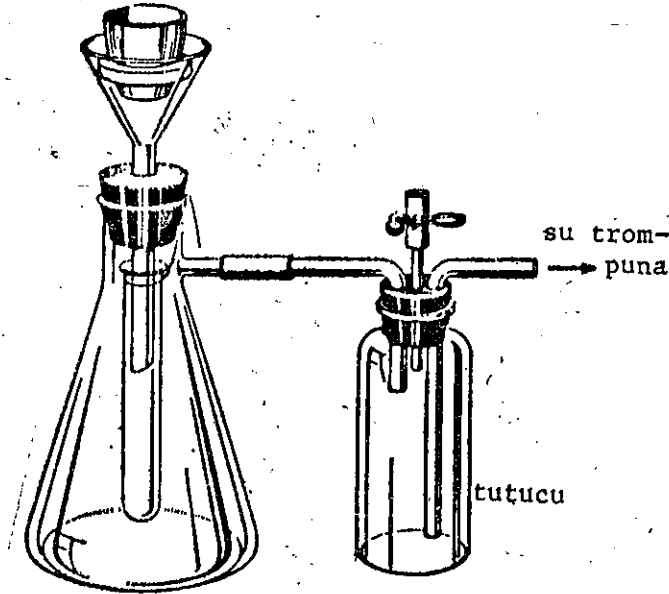
### 1.5. SÜZGEÇLER

Süzgeçler katı ile sıvının birbirinden ayrılması amacıyla kullanılırlar. En çok kullanılanlar kağıt, amyant ve cam süzgeçlerdir. Süzgeç kağıtları yandıklarında kül bırakmazlar. Çeşitli firmalar tarafından çeşitli adlar altında üretilmektedir. Çizelge 1.2 de bunlardan bir kısmı karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge : 1.2 Çeşitli süzgeç kağıtları

Şerit rengi	Whatman No	Schleicher ve Schvell No	Özelliği
Mavi veya kırmızı	40	589 <sup>1</sup>	İri gözenekli
Beyaz	41	589 <sup>2</sup>	Orta gözenekli
Siyah	42	589 <sup>3</sup>	Küçük gözenekli

Süzgeç kağıtları özel olarak yapılmış olup çeşitli gözenek büyüklüğündedirler. Çökeleğin iriliğine göre bu süzgeç kağıtlarından biri kullanılır. Süzme krozeleri, süzgeç kağıdının kullanılmasında şakınca olduğu durumlarda kullanılırlar. Bunların ortak özelliği camdan veya porselenden yapılmış bir gövde ve süzme işlemini sağlayan tabanın bulunmasıdır. Bu amaçla en çok kullanılan Gooch krozesidir. Bu tür süzgeçlerle süzme işlemi vakum altında yapılır (şekil : 1.9).

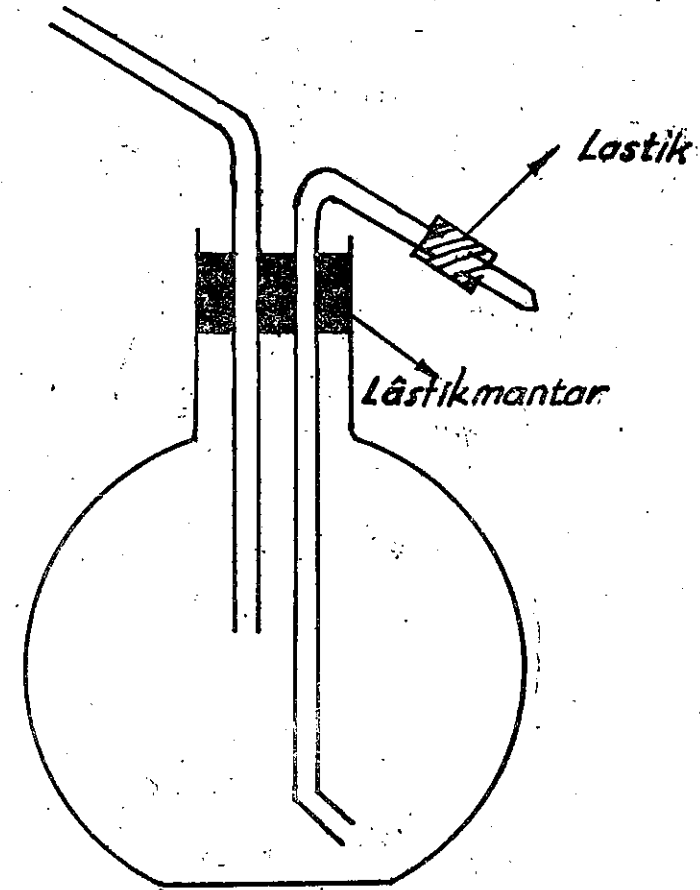


Şekil : 1.9 Süzme krozeleri ile vakumda süzme

### 1.6. PİSETLER

Pisetler; analitik kimya laboratuvarlarında, özellikle saf su (ve gerektiğinde yıkama çözeltisi) konulan temel gereçlerdendir. Hazır olarak plastikten yapılanları satıldığı gibi dibi düz balonlardan laboratuvarlarda da yapılabilir (şekil : 1.10).

Laboratuvarda piset yapmak için dibi düz uygun kapasitede bir balon alınır. Bunun ağzına uygun büyüklükte bir lastik mantar seçilir. İnce cam boru geçecek şekilde iki delik açılır. Bir cam borudan iki parça kesilip şekilde görüldüğü gibi bek alevinde kıvrılır ve lastik mantara dikkatli bir şekilde yerleştirilir. Daha sonra mantar balona takılır.



Şekil : 1.10 Piset

## BÖLÜM : 2

### TEMEL İŞLEMLER

Kimya laboratuvarlarında yapılan temel işlemlerden, nicel analizler için bilinmesinde yarar görülenler burada kısaca hatırlatılacaktır. Bunlarla ilgili geniş bilgi analitik kimya ders kitabında verilmiştir.

#### 2.1. CAM KAPLARIN TEMİZLENMESİ

Bütün kimyasal analizlerde kullanılan kapların temizliği çok önemlidir. Bunlar genellikle su, sabun, deterjan, kuvvetli asitler, kuvvetli bazlar, kral suyu ( $3 \text{ HCl} + 1 \text{ HNO}_3$ ), bromlu hidroklorik asit, permanganatın alkali çözeltileri veya kromik asit çözeltisi ile temizlenebilirler. Temizleme işlemi sırasında kabın çeperlerinin çizilmemesine ve kaptaki temizleyici maddeden artık kalmamasına dikkat etmek gerekir. Kirli kap yukarıdaki temizleyicilerden biri ile temizlendikten sonra önce çeşme suyu ile, daha sonra saf su ile ve daha sonra da gerekiyorsa deiyonize su ile yıkılarak yıkama işlemi tamamlanır.

Cam ölçü kaplarının temizlenmesi özel bir dikkati gerektirir. Çünkü bunlarda kabın iç çeperlerinde bulunan yağlı tabaka gerçek hacmi etkiler. Eğer sabun veya deterjanlar bunların temizlenmesinde yeterli olmazsa "yıkama çözeltisi" olarak bilinen kromik asit çözeltisi ile temizlenebilirler. Bu çözelti 3 gram  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nin 100 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te çözülmesiyle hazırlanabilir. Kirli kab bu çözelti ile çalkalanır. Çözeltinin rengi portakal renginden yeşil renge dönüncüye kadar aynı amaçla defalarca kullanılabilir. Yeşil renk oluştuğunda (bütün kromat krom, (III) e indirgendiginde) çözelti dökülür ve yenisi hazırlanır.

Permanganat çözeltilerinin kaptaki bıraktığı kahve renkli kirlilik en iyi şekilde derişik hidroklorik asitle çalkalamakla, gümüş nitrat çözeltilerinin camda bıraktığı siyah renkli kirlilik ise nitrik asitle çalkalamakla giderilir.

#### 2.2. SABİT TARTIM

Nicel analizde analizi yapılacak maddenin neminin tam olarak uzaklaştırılması veya gravimetrik tayinlerde kızdırma ile tartılan maddenin sabit bir bileşi-

ğinin elde edilmesi sabit tartım ile mümkündür. Sabit tartım en az üç tartım arasındaki farkların  $\pm 0.3 \text{ mg}$  olması yani  $1/10 \text{ mg}$  duyarlılığındaki bir tartımda son rakamlar arasında en fazla 6 farkın bulunması demektir. Bir maddeyi sabit tartıma getirebilmek için kızdırma (veya kurutma) işlemi sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulur ve tartılır. Madde tekrar aynı koşullarda kızdırılır (veya kurutulur) ve soğutulduktan sonra tekrar tartılır. Bu şekilde yapılan üçüncü tartımın sonundaki değerler  $\pm 0.3 \text{ mg}$  kadar birbirine yakın ise madde sabit tartıma gelmiş demektir. Her üç tartımın ortalaması alınarak o tartımın değeri bulunur. Eğer üç tartım sonundaki değerlerin farkı  $\pm 0.3 \text{ mg}$  dan büyük ise kızdırma (veya kurutma) işlemine aynı koşullarda devam edilir.

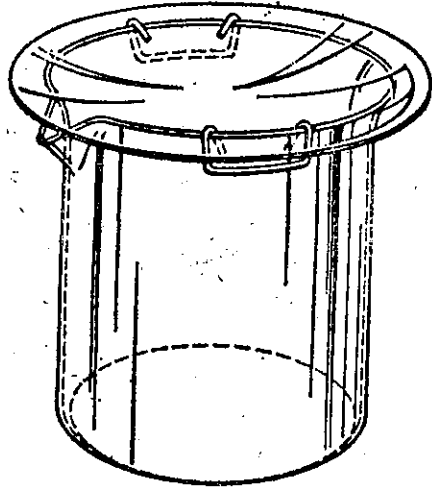
#### 2.3. KURUTMA

Birçok maddeler gerek yüzeylerinde tutunmuş olarak gerekse moleküle bağlı olarak su içerirler. Bu suyun miktarı sabit olmayıp günden güne havanın nemliliğine veya başka etkenlere bağlı olarak değişir. Örneğin aynı madde farklı günlerde tartılırsa farklı sonuçlar elde edilebilir. Bu nedenle birçok maddeyi analize başlamadan önce kurutarak suyunu uzaklaştırmak ve sabit bir ağırlığa getirmek gerekir.

Kurutma işlemi genellikle maddenin bir tartım kabına alınıp etüvde  $105 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$  de yaklaşık 1 saat ısıtılarak sabit tartıma getirilmesiyle olur. Kurutulan madde desikatörde saklanır. Bazı maddeler (örneğin bazı silikatlar)  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  dolayında bütün suyunu bırakmazlar. Bunlar ancak  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  dolayında kurutulabilir. Öte yandan bazı maddeler de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  dolayında bozunabilirler. Bunları kurutmak ise ya düşük sıcaklıklarda ısıtmakla veya desikatörde tutmakla yapılabilir.

#### 2.4. BUHARLAŞTIRMA

Analizlerin en önemli kısımlarından biri de çözeltilerin gerek kuruluğa kadar gerekse hacminin azaltılması amacıyla buharlaştırılmasıdır. Buharlaştırma su veya kum banyosunda  $80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında yapılır. Atmosferik koşullar (toz v.b) engel değilse çözeltinin ağzı açık bırakılabilir. Aksi halde bir saat camı ile buharlaşmayı engellemeyecek şekilde (şekil: 2.1) kapatılmalıdır.



Şekil: 2.1 Buharlaştırma sırasında saat camının kapatılması

## 2.5. ÇÖKTÜRME

Çöktürme, gravimetrik analizlere özgü işlemlerin ilkini meydana getirir. Burada amaç çözünürlüğü olabildiği kadar az, saf ve iri taneli çökeleğin elde edilmesidir. Başarılı bir çöktürme için, mümkün olduğunca seyreltik çözeltiler kullanılır. Çöktürücü, ortama damla damla eklenir ve bu sırada çözelti sürekli karıştırılır. Çöktürme sonunda çökelek sıcak su banyosunda (yaklaşık 90°C de) veya oda sıcaklığında bir süre dinlendirilir. Bu şekilde süzülebilir irilikte ve saf çökelek elde edilebilir.

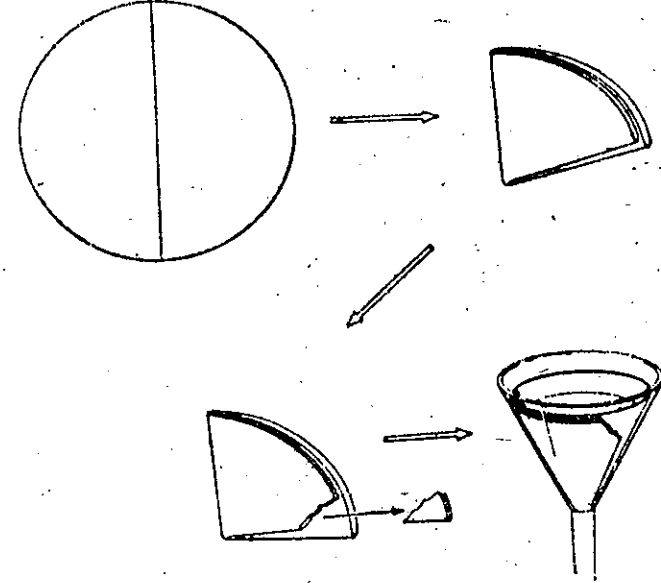
## 2.6. KONTROL DENEMESİ

Kontrol denemesi çöktürmenin tam olarak yapıp yapılmadığını anlamak için yapılan işlemdir. Bunun için çöktürme yapıldıktan sonra çökeleğin dibe çökmesi ve üstte berrak bir çözeltilin oluşması sağlanır. Berrak çözeltiliye birkaç damla çöktürücü ayıraçtan eklenip herhangi bir çökmenin oluşup oluşmadığına bakılır. Herhangi bir çökmenin veya bulanmanın oluşmaması çökmenin tam olduğunu gösterir.

## 2.7. SÜZME VE YIKAMA

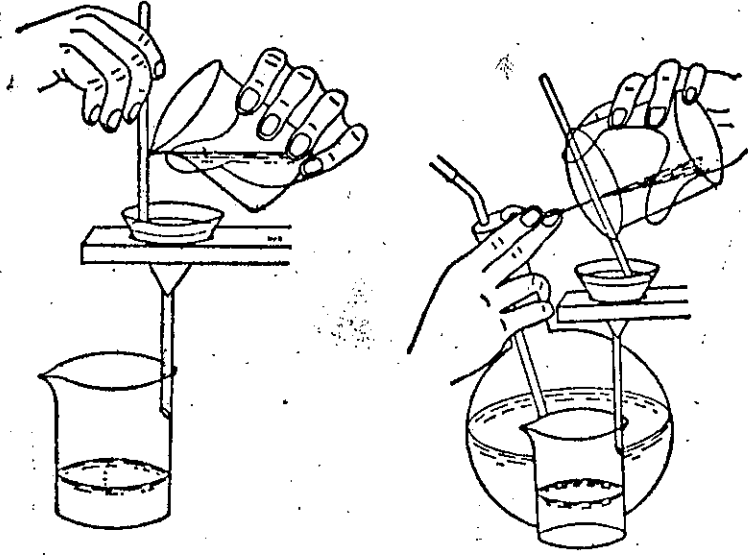
Birçok analizlerde oluşan çökeleğin ana çözeltiliden ayrılması gerekir. Bu süzme işlemi ile olur. Süzme ya süzgeç kağıtlarıyla veya süzme krozeleryle yapılır.

Süzme uzun boyunlu hunilerde yapılırsa işlem daha kısa sürede tamamlanır. Süzmenin sürekliliğini sağlamak için huni boyunun sürekli sıvı ile dolu olması gerekir. Bunu sağlamak için süzgeç kağıdı tamamen huniye yapıştırılmalı, kağıtla huni arasında hava boşluğu kalmamalıdır. Süzgeç kağıdının bir köşesinin yırtılması ve su ile ıslatıldıktan sonra huniye yerleştirilip parmak uçları ile baştırılması gerekir (şekil: 2.2).



Şekil: 2.2 Süzgeç kağıdının katlanıp huniye yerleştirilmesi

Süzme işlemine geçmeden önce çökeliğin dibe çökmüş olması gerekir. Süzzerken önce berrak kısım tamamen aktarılır. Daha sonra çökelek üzerine 10 - 15 ml yıkama çözeltili eklenip iyice karıştırılır. Çökelek dibe çökmeye başlayınca kadar beklenir ve tekrar berrak kısım süzülür. Bu işleme durultma ile yıkama denir, ve en az 3 - 4 kez tekrarlanmalıdır. Daha sonra çökelek üzerine yıkama çözeltili püskürtülerek şekil: 2.3 te görüldüğü şekilde süzgeç alınır. Süzme işlemi sırasında çözeltilinin hiçbir zaman süzgeç kağıdının üst sınırına gelmemesine, çözeltili ile kağıdın üst sınırı arasında en az 1 cm lik mesafenin kalmasına dikkat etmek gerekir. Beherin çeperlerinde kalan çökelek artıklarını almak için ucü lastikli bağetler kullanılır. Çökelek bununla önce beherdeki çözeltiliye daha sonra süzgece alınır. Çökelek süzgece alındıktan sonra yıkama çözeltili ile yıkama işlemine başlanır. Yabancı iyonlar tamamen gidinceye kadar yıkamaya devam edilir .Bu, kontrol denemesi ile anlaşılabilir.



Şekil : 2.3 Süzme ve beherin yıkanması

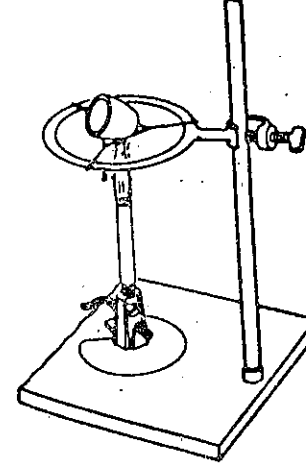
## 2.8 YAKMA VE KIZDIRMA

Gravimetrik analizlerde çökelek ana çözeltiden süzerek ayrılır. Eğer kararlı yapıda ise suyu uzaklaştırıldıktan sonra tartılabilir. Kararlı yapıda değilse kararlı yapıdaki şekline dönüştürülerek tartılır. Süzme işlemi süzgeç kağıdı ile yapılmışsa kağıdın uzaklaştırılması gerekir. Bunun için içinde çökelek bulunan süzgeç kağıdı sabit tartımdaki porselen, veya metal bir kroze de yakılır (şekil : 2.4).

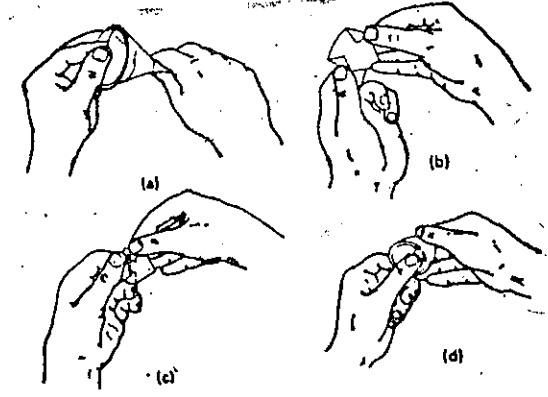
Süzgeç kağıdının huniden alınıp kroze ye yerleştirilmesi özel bir dikkati gerektirir. Huniye yapışık olarak duran süzgeç kağıdının bir kenarından spatül veya tel maşa yardımıyla kaldırılır ve içe, çökeleğin üzerine doğru kıvrılır. Daha sonra öteki kısımları da aynı şekilde katlanır ve çökelek bu şekli ile ters çevrilerek kroze ye yerleştirilir (şekil: 2.5).

Yakma işlemi için önce düşük alevde yavaş yavaş kurutulurken nem uzaklaştırılır. Daha sonra süzgeç kağıdının yavaş yavaş siyahlandığı görülür. Bu şekilde kağıdın tamamı yanmaya kadar alev yükseltilmez. Yanma tamamlandıktan sonra alev yükseltip tamamen kül olması ve çökelekte bulunan suyun uzak-

laştırılması sağlanır. Yakma sırasında kağıdın alev almamasına dikkat edilmelidir. Eğer alev alırsa saat camı (veya başka bir cam kab) kroze üzerine kapatılarak alev söndürülür, hiçbir zaman üflenerek söndürülmez.



Şekil : 2.4 Örnek kurutulması



Şekil : 2.5 Süzgeç kağıdının huniden alınması ve kroze ye yerleştirilmesi

Süzgeç kağıdının yakılmasından sonra çökeleğin kızdırılması gerekiyorsa bu işlem istenen kızdırma sıcaklığına göre bek alevinde veya alev fırınlarında yapılır.

## 2.9. KATILARIN TARTILMASI

Katıların tartılması iki şekilde gerçekleştirilebilir. Örnek bir numune kabında iken sabit tartıma getirildikten sonra madde numune kabı ile birlikte tartılır. Daha sonra numune kabından bir miktar alınıp maddenin çözüleceği kaba boşaltılır ve örnek numune kabı ile birlikte tekrar tartılır. İlk tartım ile ikinci tartım arasındaki fark alınan madde miktarını verir.

Tartımda uygulanan bir başka yöntem de istenilen miktar maddeyi doğrudan tartmaktır. Bunun için maddenin, içine konacağı kabın boş iken ağırlığı (maddenin özelliğine göre bu, boş bir kağıt parçası da olabilir) bulunur. Bu boş ağırlık (dara) üzerine tartılmak istenen kadar gram eklenir ve bu ağırlıklar terazinin sağ kefesine, boş kab da sol kefeye konur. Terazi dengeye gelinceye kadar kab içine madde eklenerek tartım yapılır.

## 2.10. SIVILARIN ÖLÇÜLMESİ

Sıvı haldeki maddelerden örnek almak genellikle sıvı hacminin ölçülmesiyle olur. Bu amaçla kullanılan en duyarlı ölçü kapları pipetler ve büretlerdir. Pipetlerle 0.05 ml (1 damla) duyarlılığında örnek almak mümkündür. Ancak örnek hacmi ölçülemeyecek kadar az ise veya örnek maddenin tamamı analiz edilmek isteniyorsa katılarda olduğu gibi tartma işlemi ile örnek alınabilir. Bu şekilde örnek alınabilmesi için maddenin yoğunluğunun bilinmesi gerekir.

## 2.11. Örnek ALMA VE ANALİZE HAZIRLAMA

Analitik kimyanın ana konusu maddenin analiz edilmesidir. Analiz edilecek madde katı, sıvı veya gaz halinde olabilir. Herne şekilde olursa olsun maddenin bileşimini tanımlayabilmek için analiz edilen madde miktarının bilinmesi ve bu maddenin bütün örneği temsil etmesi gerekir. Sıvı ve gaz halindeki maddeler homojen bir dağılım gösterdiğinden bunların belli hacimleri örneği temsil edebilir. Katılar ise homojen bir dağılım göstermediğinden alınan örneğin bu homojenliği bir ölçüde de olsa sağlayacak şekilde olması gerekir. Bu amaçla ana yığının değişik yerlerinden veya değişik zamanlarda gelişigüzel alınan örneklerden ikinci bir yığın hazırlanır. Bu yığın parça büyüklüğü belli bir düzeye gelinceye kadar parçalandıktan sonra yığını temsil edecek şekilde analiz için örnek alınır. Bu örneğin analizde kullanılabilmesi için önce toz haline getirilmesi daha sonra da uygun bir çözücüde çözümlenerek çözeltilsinin hazırlanması gerekir.

Analiz edilecek madde kurutulmuş sabit tartıma getirildikten sonra belli bir miktarda tartım alınır ve uygun bir çözücüde çözülür. Çözmek için sırasıyla saf su, seyreltik mineral asitler, derişik mineral asitler, derişik mineral asit karışımları ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  veya  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  gibi), bazik eritişler ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$  gibi) ve asidik eritişler ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gibi) denenir. Madde bu çözücülerden birinde mutlaka çözülür. (Eritişler için bak ek: 1). Örnek çözümlenirdikten sonra bununla belli hacimde stok çözeltili hazırlanır. Bu stok çözeltiliden alınan örneklerle analiz yapılır. Analiz sonucunun güvenilir olabilmesi için en az üç örnekle çalışmanın yapılması ve sonuçlarının birbirine yakın olması gerekir.

## 2.12. DENEY SONUÇLARININ RAPOR EDİLMESİ

Analitik kimyada deney sonuçları belli bir düzen içinde rapor edilmelidir. Deneyle ilgili bütün bilgiler raporda bulunmalıdır. Deney raporu başlıca üç kısımdan oluşur.

1. Genel bilgiler : Bu bölümde deneyin nasıl yapılacağı kısaca yazılır. Varsa denklemler yazılır.

2. Deney sonuçları ve hesaplamalar : Bu bölümde deneyle ilgili bütün veriler bulunur. Örneğin bir gravimetrik analizde krozenin boş, ağırlığı, dolu ağırlığı veya bir volumetrik analizde ayarlı çözeltilinin normalitesi harcanan çözeltili hacmi bulunur. Deney sonucunun hesaplanmasıyla ilgili işlemler ayrıntılı olarak verilir.

3. Deneyin tartışması : Bu bölümde deneyin yapılışı sırasında karşılaşılan sorunlar yazılır. Varsa karşılaşılan olayların nedenleri ve bunun sonucu ne şekilde etkileyebileceği belirtilir.

Deney sonucunun rapor edilmesiyle ilgili bir rapor örneği aşağıda verilmiştir.

### DENEYİN ADI : Gravimetrik yöntemle demir tayini

1. Deneyin yapılışı : Verilen çözeltilinin bütün demir iyonları nitrik asit ile demir (III) e yükseltgendikten sonra amonyak çözeltilisi ile  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  halinde çöktürülür. Süzme, yıkama ve kızdırma işlemlerinden sonra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  halinde tartılır.

### 2. Deney sonucunun hesaplanması :

Kroze boş ağırlığı : 25.7366

Kroze + madde : 26.1267

Madde : 0.3901

Demir (g) = G.F × tartım

$$= \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \text{tartım} = 0.7 \times 0.3901$$

$$= 0.2731\text{g}$$

3. Tartışma : Deney yapılırken mümkün hata kaynakları açıklanır.

### 2.13. GRAVİMETRİK FAKTÖR VE EŞDEĞER AĞIRLIĞIN HESAPLANMASI

Gravimetrik analizlerde aranan element veya iyonun ağırlığı; çökelek ağırlığının gravimetrik faktörle çarpılmasıyla bulunur. Gravimetrik faktör, aranan maddenin formül ağırlığının tartılan maddenin formül ağırlığına oranıdır.

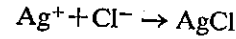
$$\text{Gravimetrik faktör (G.F.)} = \frac{\text{Aranan maddenin formül ağırlığı}}{\text{Tartılan maddenin formül ağırlığı}}$$

Gravimetrik faktör örneğin sülfat tayininde  $\text{SO}_4/\text{BaSO}_4$ ; klorür tayininde  $\text{Cl}/\text{AgCl}$ , veya demir tayininde  $2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  şeklinde hesaplanır.

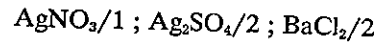
Gravimetrik analizlerdeki gravimetrik faktör kadar volumetrik analizlerde eşdeğer ağırlığın hesaplanması da önemli bir konudur.

Eşdeğer ağırlığın hesaplanması asit veya baz özelliğindeki maddeler için sorun değildir. O maddenin formül ağırlığının çözeltiye verdiği hidrojen veya hidroksil iyonu sayısına bölümü ile kolaylıkla hesaplanabilir. Örneğin HCl için  $\text{HCl}/1$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  için  $\text{H}_2\text{SO}_4/2$  veya  $\text{CH}_3\text{COOH}$  için  $\text{CH}_3\text{COOH}/1$  dir.

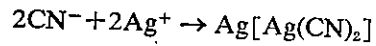
Çökelek veya kompleks oluşumu için eşdeğer ağırlığın hesaplanması biraz daha farklıdır. Bunlarda kationun eşdeğer ağırlığı kationun atom ağırlığının kationun değerliğine bölünmesiyle bulunur. Ayırıcın eşdeğer ağırlığı yani kationla tepkimeye giren maddenin eşdeğer ağırlığı ise bir eşdeğer gram kationla tepkimeye giren miktardır. Örneğin



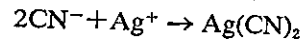
tepkimesi için  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{BaCl}_2$  ayırıcılarının eşdeğer ağırlıkları



şeklinde hesaplanabilir. Aynı şekilde

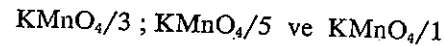


tepkimesi için siyanürün eşdeğer ağırlığı  $\text{CN}^-/1$ ,



tepkimesi için ise  $2 \times \text{CN}^-$  dir. Çünkü burada bir eşdeğer gram gümüşle ne kadar siyanürün tepkimeye girdiği önemlidir.

Yükseltgenme - indirgeme tepkimelerinde ise eşdeğer ağırlığın hesaplanması; tepkimeye giren maddenin formül ağırlığının tepkimede verdiği veya aldığı elektron sayısına bölünmesiyle bulunur. Örneğin permanganat koşullara göre  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  ye indirgenir veya  $\text{MnO}_4^-$  e yükseltgenir. Buna göre permanganatın eşdeğer ağırlığı sırasıyla



şeklinde hesaplanabilir. Bu nedenle bir redoks titrasyonunda eşdeğer ağırlığın hesaplanabilmesi için mutlaka önce kimyasal tepkimenin yazılması gerekir.

## BÖLÜM : 3

### GRAVİMETRİK (ağırlık ölçümü) TAYİNLERİ

Gravimetrik analiz, aranan maddenin ötekilerden ayrılarak saf element veya saf bileşiği halinde tartılması temeline dayanır. Maddenin ötekilerden ayrılması olayı genellikle, oluşturulan bileşiğin çöktürülmesi şeklinde olur. Bazı halde iki tartım farkı alınarak da gravimetrik analiz yapılabilir. Örneğin nem veya uçucu madde miktarı tayini bu şekilde yapılır.

Bir gravimetrik analizdeki temel işlemler; örneğin analize hazırlanması, çöktürme, dinlendirme, süzme ve yıkama, kurutma, yakma ve kızdırma ve tartım olarak sıralanabilir. Bunlar temel işlemler bölümünde kısaca incelenmiştir.

Gravimetrik yöntemle anyonların ve kationların tayinleri yapılabilir. Burada anyonlardan klorür ve sülfat kationlardan ise alüminyum, demir, nikel, kalsiyum ve magnezyum, tayinleri anlatılacaktır.

#### 3.1. KLORÜR TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle klorür tayini, klorürün asitli ortamda gümüş nitrat ile gümüş klorür halinde çöktürülüp gümüş klorür halinde tartılması temeline dayanır.

İşlem :

1. Çözünür klorür tuzu örneğinden 5 - 6 gram kadar bir numune kabına alınır. Etüvde  $105 - 110^\circ\text{C}$  de 1 saat kurutulur ve bir desikatörde saklanır.
2. Bu örnekten 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak üç ayrı tartım alınır ve 400 ml lik beherlere konur.
3. Örneklerden biri alınır ve içine yaklaşık 150 ml saf su eklenerek çözülür. Buna 6 N  $\text{HNO}_3$  çözeltilisinden 1 ml eklenir (not: 1)
4. Yaklaşık 0.1 N derişimde  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi hazırlanır. Bunun 15 ml si damla damla ve karıştırarak soğukta behere eklenir (not: 2). Tamamı eklendikten sonra karıştırmaya bir süre daha devam edilir.

5. Beher su banyosuna alınır ve kaynama noktasına kadar ısıtılır. Bu arada çökelek dibe çöker. Üstteki berrak sıvıya 1-2 damla  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden eklenerek çökmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Herhangi bir çökme olursa  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden 5 ml daha damla damla karıştırarak eklenir. Tekrar kontrol denemesi yapılır. Çökmenin tam olduğu anlaşıldıktan sonra 5 ml daha  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi eklenir (not: 3).

6. Beher su banyosunda yarım saat bırakılarak dinlendirilir, veya en iyisi karanlık bir yerde bir gece bekletilir. Bu şekilde temiz ve süzülebilir irilikte bir çökelek elde edilmiş olur. Çökelek süzülür.

7. Süzme işlemi sabit tartımdaki Gooch krozesinde su trompu kullanarak vakumda yapılır (not: 4). Süzme işlemine çökelek üzerindeki berrak sıvı aktararak başlanır. Daha sonra çökelek üzerine 50 ml yıkama çözeltisi (litrede 10 ml 6N  $\text{HNO}_3$  içeren su) eklenip iyice karıştırılır. Birkaç dakika beklendikten sonra tekrar berrak sıvı kroze aktarılır. Bu şekilde durultma ile yıkama işlemi 3-4 kez tekrarlanır (not: 5).

8. Çökelek bir pisetten püskürtülen yıkama çözeltisi yardımıyla kroze alınır. Süzüntü gümüş tepkimesi vermeyinceye kadar yıkama işlemine devam edilir. Bunun için süzüntüden 4-5 ml bir tüpe alınır. Üzerine seyreltik hidroklorik asit çözeltisinden 1-2 damla eklenir. Oluşacak, gözle görülebilir bir çökme yıkamanın tam olmadığını gösterir (not: 6, 7).

9. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra çökelek kroze ile birlikte yaklaşık  $170^\circ\text{C}$  de kurutulur (not: 8). Bu sıcaklıkta çökeleğe tutunmuş olan su ile birlikte  $\text{HCl}$  ve  $\text{HNO}_3$  de buharlaşır.

10. Kroze desikatörde soğutulur ve tartılır. Kurutma ve tartma işlemine kroze sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir.

11. Son tartımdan boş kroze ağırlığı çıkarılarak  $\text{AgCl}$  miktarı bulunur. Buradan da örnekteki yüzde klorür miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cl} = \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

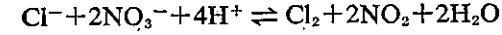
12. Bütün işlemler öteki iki örnekle tekrarlanır. Her üç analizin ortalaması alınarak örnekteki klorür yüzdesi bulunur.

#### Notlar :

1. Çöktürme işleminden önce çözelti 6N  $\text{HNO}_3$  ile asitlendirilmelidir. Bu şekilde ortamda bulunabilecek fosfat, karbonat gibi anyonların nötral ortamda gümüş

ile çökelek vermesi önlenir. Gümüş klorürün çözünmesi sözkonusu olabileceği için aşırı asit eklemekten de kaçınmak gerekir.

2. Çöktürme işlemi soğukta yapılır. Sıcakta yapılırsa, ortam esitli olduğundan klorürün bir kısmı



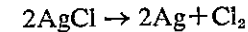
tepkimesi gereğince klor gazına yükseltgenerek uzaklaşabilir.

3. Gümüş klorürün çözünürlüğü  $25^\circ\text{C}$  de 1.9 gm/lt,  $100^\circ\text{C}$  de ise 21 gm/lt dir. Çözünürlük, ortama  $\text{Ag}^+$  iyonlarının biraz fazlasının eklenmesiyle azaltılabilir. Ancak eklenen aşırı  $\text{Ag}^+$  iyonlarının derişimi 0.1 mol/lt den daha fazla olmamalıdır. Çünkü  $\text{Ag}^+$  iyonlarının aşırısı  $\text{AgCl}$  çökeleği tarafından tutulur (adsorplanır) ve bu yıkama ile giderilemez.

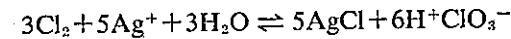
4. Süzme, cam veya porselen süzme krozelerinde yapılır. Süzgeç kağıdı ile yapılan süzmede, kağıdın yakılması sırasında, karbon, gümüş klorürü metalik gümüşe indirgeyebilir. Zorunlu durumlarda süzgeç kağıdı ile süzme yapılırsa yakma işlemi porselen kroze yapılır, kesinlikle platin kroze kullanılmaz. Kroze 1-2 damla kral suyu damlatılarak indirgenmiş gümüşün tekrar gümüş klorüre dönüşmesi sağlanır.

5. Yıkama çözeltisi  $40-50^\circ\text{C}$  ye kadar ısıtılabilir. Daha fazla ısıtmak çözünürlüğü artıracığından hataya neden olur. Yıkama çözeltisine eklenen  $\text{HNO}_3$  çözünürlüğü azalttığı gibi  $\text{AgCl}$  çökeleğine tutunmuş olan yabancı iyonların çözeltiliye geçmesini sağlar. Bu şekilde çökeleğe tutunmuş olan  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi iyonlar  $\text{H}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonları ile yer değiştirerek çözeltiliye geçer. Çökelek bu kez tutunmuş olarak  $\text{H}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarını içerirse de bunlar kurutma sırasında buharlaşarak uzaklaşırlar.

6. Gümüş klorür çökeleği ışıktaki uzun süre bekletilirse semer renge dönüşür. Bunun nedeni ışık etkisi ile gümüş klorürün



tepkimesine göre elementel gümüşe indirgenmesidir. Bu bozunmanın süzme ve yıkama işleminden önce veya sonra oluşuna göre sonuca etkisi farklı olur. Bozunma, süzme ve yıkama işleminden sonra olmuşsa klor gazının uzaklaşmış olması nedeniyle çökelek tartımında bir azalma görülür. Eğer bozunma olayı süzme ve yıkama işleminden önce olmuşsa, açığa çıkan klor gazı ortamdaki bulunan gümüş iyonları ile



tepkimesi gereğince tekrar AgCl çökeleğini oluşturur. Bozunma sırasında açığa çıkan metalik gümüş nedeniyle de çökeleğin ağırlığında bir artış görülür.

8. Gümüş klorür çökeleğinin hızla kurutulması gerektiğinde, işlem kroze-ye aseton ekleyip süzme işlemini sürdürerek yapılabilir. Bu şekilde çökeleğin içerdiği su aseton ile alınır. Daha sonra vakumda süzme işleminin 4 - 5 dakika daha sürdürülmesiyle asetonun buharlaşması sağlanır. Bu şekilde sıcağı kurutmaya gerek olmaksızın tartım yapılabilir. Ancak bu yöntemin duyarlılığı tam olarak kanıtlanmış değildir. Bu nedenle çok duyarlı sonuç gerektiğinde kullanılması önerilir.

8. Gümüş klorür 100 - 120°C de kurutulduğunda nemin % 0.03 - 0.04 ü, 200°C de kurutulduğunda ise % 0.01 i çökelekte kalır. Kurutma 455°C de yapıldığında ise nem tamamen uzaklaşır. Bu sıcaklıkta bozunma veya buharlaşma olayı da görülmez. Ancak çoğu kez bu sıcaklığa çıkılmaz. Kurutmanın 150 - 200 °C de yapılmasıyla meydana gelen hata önemsenmeyecek kadar azdır.

9. Çöktürme ortamında I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> gibi anyonların bulunmaması gerekir. Bunlar da gümüş nitrat ile çökelek verir.

10. Bu yöntem bazı değişikliklerle Ag<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> tayinlerinde de kullanılabilir.

### 3.2. SÜLFAT TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle sülfat tayini, sülfat iyonunun zayıf asitli ortamda baryum klorür çözeltisi ile BaSO<sub>4</sub> halinde çöktürülüp BaSO<sub>4</sub> halinde tartılması temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Çözünür sülfat tuzu örneği bir numune kabına alınır. Etüvde 105 - 110 °C de 1 saat süre ile kurutulur. Desikatörde soğutulur.

2. Bu örnekten 0.5 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak üç ayrı tartım alınır ve 400 ml lik beherlere konur.

3. Örneklerden biri 150 - 200 ml saf suda çözülür. İçine 6N HCl den 1 ml eklenir (not: 1) ve ağzı saat camı ile kapatılır, su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır.

4. Hazırlanan % 10 luk BaCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O çözeltisi kaynama noktasına kadar ısıtılır.

5. Sıcak baryum klorür çözeltisinden 10 ml alınır ve sıcak örnek çözeltisi-ne damla damla karıştırarak eklenir. Tamamı eklendikten sonra beherin ağzı tekrar saat camı ile kapatılıp su banyosunda bekletilir. Çökelek üzerindeki berrak sıvıya 1 - 2 damla baryum klorür çözeltisi eklenip kontrol denemesi yapılır. Çökme tam değilse 5 ml daha baryum klorür çözeltisi eklenip karıştırılır. Çökme tam ise 1 - 2 ml baryum klorür çözeltisinin aşırısı eklenir (not: 2). Su banyosunda 1 saat veya en iyisi oda sıcaklığında bir gece bekletilir (not: 3).

8. Çökelek mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. Bunun için önce üstteki berrak sıvı aktarılır. Daha sonra çökelek üzerine sıcak saf su püskürtülerek çökelek süzgeç kağıdına alınır. Sıcak saf su ile süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanır.

7. Süzgeç kağıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilmiş olan porselen kroze yerleştirilir. Kroze bir kil üçgene yerleştirilip önce düşük alevde kurutulur. Daha sonra alev yükseltılarak kağıt yakılır (not: 4). Daha sonra kroze bir alev fırınına alınır ve burada 800 °C de yarım saat kızdırılır (not: 5). Soğutulur ve tartılır.

8. Kızdırma, soğutma ve tartma işlemine kroze sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra örnekteki sülfat miktarı hesaplanır.

$$\% \text{SO}_4 = \frac{\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

9. Bütün işlemler öteki iki örnek için tekrarlanır. Üç analizin ortalaması alınarak örnekteki sülfat miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Baryum sülfat oda sıcaklığında 100 gr suda 0.3 - 0.4 mg dolayında çözünür. Çözünürlük mineral asitlerde önemli ölçüde artar. Örneğin oda sıcaklığında 2N HNO<sub>3</sub> te 100 gr suda 17 mg çözünürken 2N HCl de 100 g suda 10.1 mg çözünür. Öte yandan çöktürmenin de asitli ortamda yapılması gerekir. Çünkü Ba<sup>+2</sup> iyonları nötral veya bazik ortamda PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> veya OH<sup>-</sup> iyonları ile çökelti verir. Bu nedenle çöktürmenin zayıf asitli ortamda, yaklaşık 0.05 N deşiminde yapılması ve asitin aşırısının eklenmemesi gerekir. Zayıf asitli ortamda çöktürmenin yapılması ile iri taneli çökeleğin elde edilmesi de sağlanmış olur.

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

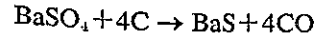
3. Dinlendirme sırasında





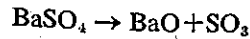
denge sürdüğünden küçük  $BaSO_4$  tanecikleri çözünerek çözeltiliye geçerken çözeltilideki iyonlar yeni tanecikler oluşturma yerine önceden oluşmuş taneler halinde toplanarak, iri taneli kolay süzülebilir çökeleğin oluşmasını sağlar. Bu da küçük  $BaSO_4$  taneciklerinin çözünmesi sırasında hapsedilmiş olan yabancı iyonlar da çözeltiliye geçeceğinden çökeleğin saflığının artmasına katkıda bulunur.

4. Baryum sülfat yüksek sıcaklıkta süzgeç kağıdının karbonu ile kolay indirgenir.



Bu indirgenme süzgeç kağıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla giderilebilir. Böyle bir indirgenme söz konusu olduğunda çökelek  $H_2SO_4$  ile nemlendirilip tekniği kızdırılarak hata giderilebilir.

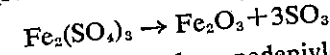
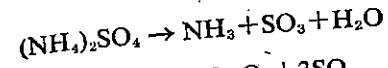
5. Kızdırmanın  $800^\circ C$  dolayında yapılması gerekir. Çünkü  $BaSO_4$  a tutunmuş (adsorplanmış) olan su molekülleri ancak bu sıcaklıkta uzaklaştırılabilir. Kızdırma  $500^\circ C$  nin altında yapılırsa % 0.6 lık bir hataya neden olunabilir. Öte yandan sıcaklığın çok yüksek olması halinde



gereğince  $BaSO_4$  bozunabilir.

6. Baryum sülfatın ortamda bulunan yabancı iyonları beraberinde sürüklenme eğilimi yüksek olduğundan saf bir çökeleğin elde edilmesi pratik olarak mümkün değildir. Bunun neden olduğu hata birlikte sürüklenen iyonların türüne göre değişir. Başka bir deyişle bu yöntemle sülfat tayini artı veya eksi yönde mutlaka hata olasılığı taşır. Yabancı iyonlardan örneğin klorür, nitrat ve klorat baryum tuzları halinde baryum sülfatla birlikte çöker. Bu, gerçek değerden daha yüksek bir sonucun bulunmasına neden olur. Baryum klorürün çözeltiliye çok yavaş ve karıştırarak eklenmesiyle klorürün  $BaSO_4$  ile birlikte çökmesi önlenemez, nitrat ve kloratın birlikte çökmesi ise önlenemez. Bu nedenle bunların ortamda bulunmaması veya varsa, HCl asit ile kaynatılarak uzaklaştırılması gerekir.

Yabancı katyonlardan ise örneğin alkali metaller, kalsiyum ve demir (III); sülfat tuzları halinde birlikte çöker. Eğer bunlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğramazlarsa sonucun gerçek değerden daha az bulunmasına neden olurlar. Çünkü baryumun eşdeğer ağırlığı öteki birçok katyonunkinden daha büyüktür. Öte yandan yabancı sülfatlar kızdırma sırasında bir değişikliğe uğrasalar bile yine gerçek değerden daha az bir sonucun bulunmasına neden olurlar. Örneğin amonyum veya demir sülfat kızdırma sırasında



gereğince bozunurlarsa da kütledeki azalma nedeniyle tartım daha az bulunur. Bu yöntemle sülfat ve baryum tayinlerinin yanı sıra sülfat ile zor çözülebilen bileşik veren kurşun ve stronsiyum tayinleri de yapılabilir. Ancak bu katyonların çözünürlükleri daha fazla olduğundan çöktürme ve yıkama sırasında önlemlerin alınması gerekir. Örneğin stronsiyum sülfatın çözünürlüğü çözeltiliye alkol eklenmesiyle azaltılabilir.

### ALÜMİNYUM TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle alüminyum tayini, çözeltilideki alüminyum iyonlarının amonyak çözeltilisi ile alüminyum hidroksit halinde çöktürülüp  $Al_2O_3$  halinde tartılması temeline dayanır.

Yöntem:

1. Çözünür alüminyum tuzu örneğinden bir numune kabına alınır. Etüvde  $105 - 110^\circ C$  de kurutulur. Buradan 0.5 - 1.0 gram dolayında (yaklaşık 50 mg alüminyum içerecek şekilde) duyarlı olarak 3 tartım alınır ve 400 ml lik beherelere konur.

2. Beherlerden birine 20 ml 6 N HCl eklenip örnek çözülür ve 200 ml su ile seyreltilir. Kaynama noktasına kadar ısıtılır. Metil kırmısız indikatöründen 3 - 4 damla eklendikten sonra 6 N amonyak çözeltilisinden damla damla ve karıştırarak eklenir (not: 1). Alüminyum hidroksit çökeleği oluşmaya başlayınca amonyak eklemeye daha dikkatle, indikatörün rengi kırmızıdan sarıya dönüşmeye kadar devam edilir (not: 2, 3).

3. Çözelti 1 - 2 dakika karıştırılır (not: 4). Karıştırma sırasında indikatörün rengi kırmızıya dönerse, birkaç damla daha amonyak ekleyerek tekrar sarıya dönmesi sağlanır.

4. Karışım 5 - 10 dakika dinlendirilerek çökeleğin dibe çökmesi sağlanır. Üstteki berrak kısım siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek üzerine 50 ml yıkama çözeltilisi (litrede 10 gram  $NH_4NO_3$  ve 1 ml 6 N  $NH_3$  içeren çözeltili) eklenir (Not: 5). İyi karıştırılır. Çökelek dibe çöktükten sonra tekrar berrak kısım süzülür. Bu şekilde yıkama işlemi 2 - 3 kez tekrarlanır.

5. Süzgeçteki çökelek yıkama çözeltilisi yardımıyla beherdeki ana çözeltiliye alınır. Buna 50 ml 3 M HCl eklenip su banyosunda ısıtılarak çözülür (not: 6).

6. Çözeltiye 150 ml su ve 4-5 damla metil kırmızısı eklenip 6 N NH<sub>3</sub> çözeltisi ile önceden olduğu şekilde çöktürülür. Çökelek 2-3 dakika dinlendirildikten sonra siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Yıkama çözeltisi ile klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkanır.

7. Yıkama tamamlandıktan sonra süzgeç kağıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilen porselen krozeye yerleştirilir. Süzgeç kağıdı dikkatle bek alevinde yakıldıktan sonra kroze alev fırınına alınır ve burada 1000 °C de 15 dakika kızdırılır (not: 7). Desikatörde soğutulur ve tartılır. Kızdırma ve tartma işlemine çökelek sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir.

8. Tartılan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı yardımıyla örnekteki alüminyum miktarı hesaplanır.

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

9. Bütün işlemler öteki iki örnek için tekrarlanır. Her üç analizini ortalaması alınarak örnekteki alüminyum miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Alüminyum hidroksit bazın aşırısında alüminat Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, halinde çözüdür. Bu nedenle ortamın pH sinin 6.3 ile 9.0 arasında olması gerekir. Çözelti deki pH değişimini kontrol edebilmek için en uygun baz amonyak çözeltisidir. Çünkü bunun eşlenik (konjuge) asiti olan amonyum iyonunun ortama eklenmesiyle çözelti tamponlanabilir. Bunun için 0.5 M NH<sub>4</sub><sup>+</sup> uygun bir derişimdir. Baz olarak amonyak çözeltisinin kullanılmasının başka bir yararı da aşırısı eklendiğinde kaynatılarak uzaklaştırılabilmesi ve çökelek kirliliği yapmamasıdır. Herne kadar bir miktar amonyum iyonu alüminyum hidroksit ile birlikte çökerse de bu, kızdırma sırasında uçucu bir bileşik verdiğinden sorun yaratmaz.

2. Ortamda bulunan birçok metal katyonu da bazik ortamda çökelti verebilir. Ancak bunlardan bir kısmı çözeltinin tamponlanması veya pH sinin ayarlanmasıyla veya bu katyonun komplekse alınmasıyla analize zarar vermez hale getirilebilir. Örneğin demir (II), mangan (II) ve magnezyum katyonları; hidroksitleri halinde çökebilir. Ancak ortamın amonyum klorür ile tamponlanmasıyla bu önlenemez. Nikel, çinko ve bakır gibi katyonların çökelti vermeleri ise amonyakın aşırısı eklenerek tetramin kompleksleri halinde tutularak önlenemez. Öte yandan krom, kalay, demir (III), titanyum gibi katyonların analize zarar vermeleri ise bunlar ortamdan uzaklaştırılmadan kolaylıkla önlenemez.

3. Katyonların yanısıra ortamda bulunan bazı anyonlar da analize zarar verebilir. Örneğin fosfat, alüminyum fosfat halinde çöker. Silikatlar, silisyum dioksit halinde çökeleği kirletir. Sitrat ve tartarat gibi bazı anyonlar ise alüminyumu kompleks vererek tuttuklarından çökelek vermesini önlerler. Analize zarar veren krom (III), titan, kalay, demir (III), fosfat, silikat veya sitrat iyonlarını içeren ortamlarda alüminyum tayini yapabilmek için bunların uygun bir yöntemle ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Örneğin oksin C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON, fosfatı ortamdan uzaklaştırmak için iyi bir ayıraçtır. Kupferron C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; demir ve titani alüminyuma zarar vermeden çöktüren iyi bir ayıraçtır. Kalay, H<sub>2</sub>S ile çöktürülerek uzaklaştırılabilir. Silisyum dioksit, çözeltinin kuruluğa kadar buharlaştırılmasıyla uzaklaştırılabilir. Sitrat ise çözeltinin nitrik asit ile kaynatılmasıyla parçalanabilir.

4. Alüminyum hidroksit çöktürüldükten sonra 1-2 dakika kaynatılır. Daha fazla kaynatılması çökeleğin çözünmesine neden olurken daha az kaynatılırsa çökelek içinde hava kabarcığı kalır ve dolayısıyla çökeleğin dipte değil üstte toplanmasına neden olur.

5. Yıkama saf su ile yapılmaz. Çünkü saf su peptileşmeye ve böylece çökeleğin çözeltiye geçmesine neden olur. Çözünmeyi azaltmak için bir elektrolit ile yıkanması gerekir. Amonyum nitrat veya amonyum klorürlü su ile yıkama en iyisidir. Bunlar, kızdırma sırasında uçucu bileşik vererek bozunurlar.

6. Alüminyum, alkali ve toprak alkali metal katyonlarının bulunduğu ortamlarda çöktürülürse çökelek, yıkama işleminden sonra bile önemli ölçüde bu katyonları içerir. Bu, sonucun daha fazla bulunmasına neden olur. Alüminyum hidroksitin aktarma yöntemiyle yıkanmasından sonra hidroklorik asitte çözülüp tekrar çöktürülmesiyle bu tür hata en aza indirilebilir.

7. Alüminyum oksit suyu kuvvetle tutan (adsorplayan) bir maddedir. Bu nedenle suyun tamamen uzaklaştırılabilmesi için 1000 °C nin üstünde kızdırılması ve tartımın kısa sürede yapılması gerekir.

8. Alüminyum, Al(OH)<sub>3</sub> şeklinin yanı sıra Oksin ile çöktürülerek de tayin edilebilir. Alüminyum, oksin ile kararlı kristal yapılı ve kolay süzülebilir çökelek verir. Bunda, birlikte çökme oldukça azdır. Bu tayinde çökeleğin kızdırılması gerekmez.

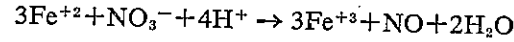
#### 3.4. DEMİR TAYİNİ

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

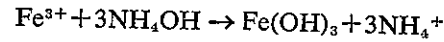
**İşlem :**

1. Çözünür demir tuzundan 0.5 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 400 ml lik beherlere konur. Daha sonra 100 ml saf suda çözülür.

2. Örneklerden biri alınır ve içine 1 ml derişik HNO<sub>3</sub> eklenip ısıtılır. Böylece demir (II) nin demir (III) e yükseltgenmesi sağlanır.

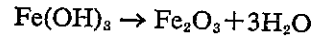


3. Çözelti kaynama noktasına kadar su banyosunda ısıtılır. Daha sonra 6N NH<sub>3</sub> çözeltisinden karıştırarak damla damla eklenir (not: 1). Kahverenkli çökelek oluşmaya başladığında amonyak çözeltisi daha dikkatle eklenmeye başlanır. Amonyak eklemeye bütün demir çöktürülünceye kadar devam edilir. Çözeltinin amonyak kokması çökmenin tam olduğunu gösterir (not: 2).



4. Çökelek yarım saat kadar su banyosunda dinlendirilir. Sıcakken siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Bunun için çökelek üzerindeki berrak sıvı bir baget yardımıyla aktarılır. Daha sonra çökelek üzerine 25 ml yıkama çözeltisi (% 1 lik NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> çözeltisi) eklenir (not: 3). Birkaç dakika bekledikten sonra tekrar berrak sıvı aktarılır. Bu işlem 3 - 4 kez tekrarlanır. Daha sonra çökelek süzgeç kağıdına alınır. Süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkama işlemi sürdürülür.

5. Süzgeç kağıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilen por-selen krozeyle alınır. Önce düşük alevde yakılır. Daha sonra 800 °C de 1 saat kadar kızdırılır. Böylece Fe(OH)<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dönüşmesi sağlanır.



6. Kızdırma tamamlandıktan sonra desikatörde soğutulur. Tartılır. Çökelek sabit tartıma gelinceye kadar kızdırma ve tartma işlemine devam edilir. Tartım miktarı yarımıyla demir miktarı hesaplanır.

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

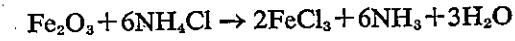
7. Bütün işlemler öteki iki örnek için tekrarlanır. Her üç analizin ortalaması alınarak örnekteki demir miktarı bulunur.

**Notlar :**

1. Demirin çöktürülmesi için başka bir baz kullanılabilirse de en uygunu amonyak çözeltisidir. Alkali bazlarda, kationlar çökelek tarafından kuvvetle tutulduğundan (adsorplandığından) birlikte çökerler. Bunlar yıkama veya kızdırma sırasında kolaylıkla uzaklaştırılamazlar. Amonyum tuzları ise kızdırma sırasında bozduğundan kolaylıkla uzaklaştırılırlar.

2. Çökelek peltsemi görünümündedir. Bu, ortamdaki suyu da birlikte sürüklemiş olmasındandır. Bu nedenle çökeleği Fe(OH)<sub>3</sub> şeklinde değil Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . xH<sub>2</sub>O şeklinde göstermek daha uygun olur.

3. Saf su ile yıkama kolloidleşmeye neden olduğundan çökelek bir elektrolit çözeltisi ile yıkanır. Burada asit çözeltisi uygun değildir, çökeleği çözer. Çökeleğin çözünürlüğü yeterince az olduğundan baz çözeltisine de gerek yoktur. Bu nedenle kızdırıldığında buharlaşabilen nötral bir tuz çözeltisi, çoğunlukla amonyum nitrat çözeltisi kullanılır. Amonyum klorür çözeltisi ise tercih edilmez. Çünkü kızdırma sırasında FeCl<sub>3</sub> oluşabilir ki bu uçucudur.

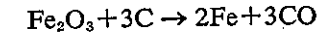


Amonyum nitrat yüksek sıcaklıkta



gereğince bozunup uzaklaşır.

4. Kızdırma sırasında süzgeç kağıdının karbonu demiri indirgeyebilir.



Bu indirgenme süzgeç kağıdının düşük sıcaklıkta yakılmasıyla önlenabilir. Kızdırma çok yüksek sıcaklıkta (1200°C dolayında) yapılırsa manyetik demir oksite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dönüşme olabilir. Kızdırmanın bek alevinde yapılması yeterlidir.

5. Silis SiO<sub>2</sub>, ve silikat SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup> iyonu demir (III) hidroksit tarafından soğurulabilir veya tutulabilir. Bu nedenle çöktürme işleminden önce bunların uzaklaştırılması ve kullanılacak bazda çözülmüş olarak bulunmamaları gerekir.

6. Çöktürme ortamında Al<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Ti<sup>+3</sup>, Co<sup>+3</sup> gibi üç değerlikli kationların bulunmaması gerekir. Bunlar da amonyum hidroksit ile hidroksitleri halinde çökelek verir. Öte yandan Zn<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> gibi bazı kationlar yalnız buldukları aşırı amonyakta çökelek vermezken demir ile birlikte çökerler. Dolayısıyla bunların da ortamda bulunmaması gerekir.

7. Katyonlar gibi  $PO_4^{-3}$ , arsenat  $AsO_4^{-3}$ , vanadat  $VO_4^{-3}$  gibi anyonlar demir ile birlikte çöktüklerinden, tartarat  $C_4H_4O_6^{-2}$  ve sitrat  $C_6H_5O_7^{-3}$  gibi anyonlar ise demir ile sağlam kompleksler vererek amonyak ile demirin çökmesini önleyebileceklerinden ortamda bulunmamaları gerekir.

8. Bu yöntemle Al den başka Cr ve Ti gibi birçok metaller hidroksitleri halinde çöktürülür. Mangan ise brom, peroksit veya persülfat ile amonyaklı ortamda hidrate mangandioksit çökeğini verir. Çökelekler kızdırılıp  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  ve  $Mn_2O_4$  şekline dönüştürülerek tartılırlar.

### 3.5. NİKEL TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle nikel tayini, çözeltideki nikel iyonlarının dimetilglioksim ile nikel dimetilglioksim halinde çöktürülüp nikel dimetilglioksim halinde tartılması temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Çözünür nikel tuzu örneğinden bir numune kabına alınır. Etüvde  $100 - 105 ^\circ C$  de kurutulur. Buradan duyarlı olarak 0.5 gram dolayında 3 ayrı tartım alınır, 400 ml lik beherlere konur.
2. Örneklerden biri 100 ml suda çözülür. Çözeltiye 6N HCl den damla damla eklenerek ortam asidik yapılır (turnusol kağıdı ile kontrol edilir) (Not: 1, 2).
3. Çözelti  $70 - 80 ^\circ C$  ye kadar ısıtılır. Dimetilglioksimin alkolde (not: 5) veya dimetilglioksim sodyum tuzunun suda çözünmesiyle hazırlanan 0.1 M lık çözeltisinden 15 ml karıştırarak eklenir (not: 3, 4). Daha sonra 6 N  $NH_3$  çözeltisinden ortam bazik oluncaya kadar (amonyak kokuncaya kadar) eklenir. Bu sırada pembe renkte çökelek oluşur.
4. Çökelek 1 saat kadar su banyosunda dinlendirilir. Dimetilglioksim çözeltisinden 1 - 2 damla eklenerek kontrol denemesi yapılır.
5. Çökelek sabit tartımdaki Gooch krozesinden su trompu yardımıyla süzülür. Süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar sıcak su ile yıkanır. Etüvde  $120 - 130 ^\circ C$  de kurutulur, soğutulur ve tartılır. İşlem çökelek sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır.
6. Tartılan nikel dimetilglioksim  $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$  yardımıyla örnekteki nikel miktarı hesaplanır.

$$\% Ni = \frac{Ni}{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

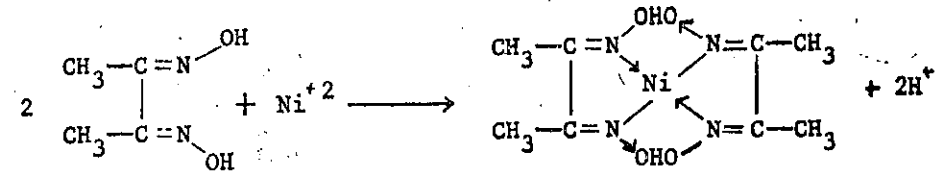
7. Bütün işlemler öteki iki örnekle tekrarlanır. Her üç analizin ortalaması alınarak örnekteki nikel miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Nikel dimetilglioksim kuvvetli asitli ortamda çözünür. Bu nedenle tam çökme büyük ölçüde ortamın pH sine bağlıdır. Çökme zayıf asitli veya zayıf bazik ortamda oldukça başarılıdır. Örneğin asetatla tamponlanmış ortamlarda ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ) pH yaklaşık 5 dolayında ve amonyumla tamponlanmış ortamlarda ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ) pH yaklaşık 9 dolayında başarılı bir çöktürme yapılabilir. Çöktürme kuvvetli asitli ortamda yapıldığında çözünme olurken kuvvetli bazik ortamlarda stokiometrik olmayan bir çökelek olduğundan başarılı çöktürme yapılamaz.

2. Nikel dimetilglioksimin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür ( $K_{\text{çöz}} = 2.3 \times 10^{-25}$ ), Nikel (II) iyonunun derişimi  $10^{-9}$  mol/lit dolayındadır. Oldukça düşük olan bu çözünürlük çöktürücünün biraz aşırısının eklenmesiyle daha da azaltılabilir.

3. Dimetilglioksim zayıf bir asit olup, hidrojen iyonu vererek nikel ile halka yapısında bir molekül oluşturur.



Dimetilglioksimin çökelek verebilmesi için katyonun iki değerlikli olması ve oluşan molekülün kare yapısında olması gerekir. Bu koşulları sağlayan yalnız nikel, platin ve palladyumdur. Ancak palladyum ve platin asitli ortamda çöktürüldüğü halde nikel bazik ortamda çöktürülür. Bu nedenle tepkime spesifikdir.

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

5. Dimetil glioksimin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Bu nedenle alkoldeki veya amonyaktaki çözeltisi kullanılır. Nikel dimetilglioksim alkolde çözüldüğünde, çöktürme ortamındaki alkol derişimi % 50 yi geçmemelidir.

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

### 3.6. MAĞNEZYUM TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle magnezyum tayini, çözeltideki magnezyum iyonlarının bazik ortamda amonyum fosfat ile magnezyum amonyum fosfat halinde çöktürülüp magnezyum pirofosfat halinde tartılması temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Çözünür magnezyum tuzu örneğinden numune kabına bir miktar alınır. Etüvde 105 - 110 °C de kurutulur. Buradan duyarlı olarak 0.5 - 1.0 gram dolayında üç ayrı tartım alınır, ve 400 ml lik beherlere konur.

2. Örneklerden biri alınır, üzerine 150 - 200 ml saf su eklenerek çözülür. İçine 6 N HCl den 2 - 3 ml eklenerek ortam asitli yapılır. Buna 15 ml % 20 lik  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  çözeltisi ve 1 damla metil kırmızısı indikatörü eklenir.

3. Derişik amonyak çözeltisinden indikatörün rengi sarı oluncaya kadar damla damla eklenir (not: 1, 2). Daha sonra amonyak çözeltisinin 5 ml aşırısı eklenir. Beyaz renkte  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  oluşmaya başlar. Oluşum oldukça yavaştır. Buzlu su içinde dört saat bekleyerek veya en iyisi bir gece kendi halinde bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır.

4. Çökelek üzerindeki berrak sıvıya 1 - 2 damla  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  çözeltisi ekleyerek kontrol denemesi yapılır. Daha sonra beyaz band süzgeç kağıdından (veya sabit tartımdaki Gooch krozesinden) süzülür. Bunun için önce berrak sıvı bir baget yardımıyla aktarılır. Daha sonra çökelek üzerine 25 ml 1 N  $\text{NH}_3$  çözeltisinden eklenir (not: 3). Tekrar berrak sıvı süzgeç kağıdına alınır. Bu işlem 3 - 4 kez tekrarlanır. Çökelek süzgeç kağıdına alınır. Yıkama işlemine burada, süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar devam edilir.

5. Süzgeç kağıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilen porselen krozeye yerleştirilir. Kroze düşük bek alevinde önce ağız açık olarak kurutulur. Bu sırada amonyak uzaklaşır. Daha sonra alev yükseltilip kağıt yakılır (not: 4, 5). Kroze alev fırınına alınarak 1000 - 1100 °C de kızdırılır. Soğutulur ve tartılır. Kızdırma ve tartma işlemine kroze sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir (not: 6, 7).

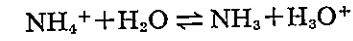
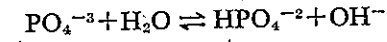
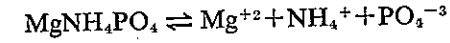
6. Tartılan magnezyum pirofosfat miktarından  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , yüzde magnezyum miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Mg} = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

7. Bütün işlemler öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç analizin sonucunun ortalaması alınarak örnekteki magnezyum miktarı bulunur.

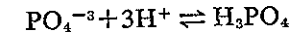
#### Notlar :

1. Magnezyum amonyum fosfat, zayıf asidik ve kısmen kuvvetli bazik gruplar içerdiğinden asit - baz tepkimesi verir.



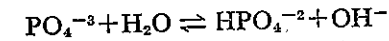
Bu, çökeleğin önemli ölçüde çözünür olduğunu gösterir. Bu çözünme önlem alınmadığı takdirde iyi bir gravimetrik analiz için oldukça fazladır. Çöktürme sırasında eklenen amonyakın aşırısı ve asitin nötrleştirilmesinden gelen amonyum iyonları, etkin bir tampon oluşturur. Bu, yukarıdaki  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ün bozunması tepkimesini önler. Ortamdaki fazla fosfat da ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğün azalmasına katkıda bulunur.

2. Çöktürme zayıf bazik ortamda yapılır. Kuvvetli bazik ortamda  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  çökebilir. Asitli ortamda ise



dengesi gereğince  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oluşur ki fosfat bu şekilde iken çökelek vermez.

3. Yıkama sırasında magnezyum ve fosfat iyonlarını içeren çözeltiler yıkama çözeltisi olarak kullanılmazlar. Çünkü bunların tuzları uçucu olmadıklarından kızdırma sırasında uzaklaştırılmazlar. Herne kadar amonyum tuzları uçucu iseler de çözeltileri asidik özellik gösterdiğinden çözünürlüğü artırır. Dolayısıyla bunlar da kullanılmazlar. Bu nedenle en iyi yıkama çözeltisi amonyak çözeltisidir. Amonyak asit - baz dengesini zorladığından çözünürlüğü azaltır. Ortamda yeterince  $\text{OH}^-$  bulunduğundan bu,



tepkimesini sola kaydırır.

4. Kurutma ve yakma sırasında gerekli özen gösterilmezse süzgeç kağıdının karbonu çökeleği indirgeyebilir. Gooch krozesi ile süzme yapıldığında bu hata giderilebilirse de süzgeç kağıdı ile süzme daha iyi sonuç verir.

5. Süzme işlemi süzgeç kağıdı yerine Gooch krozesi ile yapılmışsa kroze önce kurutulur. Daha sonra bir nikel krozede kızıl dereceye kadar kızdırılır.

6. Süzgeç kağıdı kullanıldığında çökeleğin rengi gri renk alabilir. Bu durumda kroze soğutulduktan sonra içine derişik nitrik asit veya katı amonyum nitrat eklenip dikkatle kızdırılarak hata giderilebilir.

7. Eğer kızdırma 1100 °C nin üstünde yapılırsa fosfor, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> şeklinde buharlaşacağından çökeleğin azalmasına neden olur.

8. Analiz çözeltisinde potasyum iyonları varsa mağnezyum amonyum fosfat yerine mağnezyum potasyum fosfat çöker. Sodyum iyonları varsa mağnezyum amonyum fosfat ile birlikte çökebilir. Böyle bir çökelek kızdırma ile tamamen pirofosfata dönüştürülemeyeceğinden tartımın daha fazla bulunmasına neden olur. Tekrar çöktürme ile sodyumun neden olduğu hata giderilebilir ancak potasyumunki giderilemez.

9. Ortamda bulunan fazla miktardaki amonyum iyonu veya amonyum tuzları sonucun fazla bulunmasına yol açar. Bunun nedeninin birlikte çöken amonyum iyonlarının kızdırma sırasında metafosforik asiti HPO<sub>3</sub> oluşturması olduğu sanılmaktadır. Bir başka görüş ise aşırı amonyumlu ortamda (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> türü bir çift fosfat tuzunun oluştuğu, bunun ise kızdırma sırasında metafosfata dönüştüğüdür. Bu tür bir hata da tekrar çöktürme ile giderilebilir. Az miktarda bulunan sitrat C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>-3</sup>, iyonunun sonuca önemli bir etkisi yoktur. Okzalat C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup>, iyonu ise kompleks oluşturduğundan tam çökmeyi önler.

10. Bu yöntemle mağnezyum ve fosfatın yanı sıra fosfat ile çözünmeyen çift tuz veren öteki metaller de analiz edilebilir. Bunlardan berilyum ve manganın amonyum fosfat tuzları mağnezyum gibi amonyakta çözünmediklerinden amonyaklı çözeltide çöktürülürler. Kadmiyum, kobalt ve çinkonun tuzları ise amonyakta çözünürler. Bu nedenle aynı yöntemle bunların tayini istendiğinde çöktürmenin nötral ortamda yapılması, amonyak yerine saf suyun yıkama çözeltisi olarak kullanılması gerekir.

### 3.7. KALSİYUM TAYİNİ

Gravimetrik yöntemle kalsiyum tayini, çözeltideki kalsiyum iyonlarının asitli ortamda okzalat iyonu ile kalsiyum okzalat halinde çöktürülüp kalsiyum karbonat halinde tartılması temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Çözünür kalsiyum tuzu örneğinden bir numune kabına alınır. Etüvde 105 - 110 °C de kurutulur. Buradan 0.5 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 400 ml lik beherlere konur.

2. Örneklerden birine 4N HCl çözeltisinden 25 ml eklenip, çözünmesi sağlanır. Çözelti 250 ml ye seyreltilir. Su banyosunda ısıtılır. Önceden hazırlanmış olan yaklaşık 0.25 M derişimdeki okzalat çözeltisinden (250 ml de 10 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözelti) karıştırarak damla damla 25 ml eklenir. Asitli ortamda bir çökeltme gözlenmez (not: 1).

3. Çözeltiye 1 - 2 damla metil kırmızısı indikatöründen eklenip 1M NH<sub>3</sub> çözeltisinden damla damla eklenmeye başlanır. Ortam nötral veya zayıf bazik olduğunda (metil kırmızısının rengi kırmızıdan sarıya döndüğünde) amonyak eklemeye son verilir. Su banyosunda bir saat veya en iyisi oda sıcaklığında bir gece bekletilir. Üstteki berrak kısma okzalat çözeltisi eklenerek kontrol denemesi yapılır (not: 2, 3).

4. Mavi band süzgeç kağıdından süzülür. Bunun için önce üstteki berrak kısım süzgeç kağıdına aktarılır. Daha sonra yıkama çözeltisi ile (litrede 2.5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> içeren çözelti) çökelek süzgeç kağıdına alınır ve süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar yıkama işlemine devam edilir.

5. Süzgeç kağıdı dikkatle katlanır ve önceden sabit tartıma getirilen porselen krozeye yerleştirilir. Önce kurutulur ve yakılır. Daha sonra 500 °C de alev fırınında 2 saat kızdırılır (not: 4). Desikatörde soğutulur ve tartılır. Kızdırma ve tartma işlemine kroze sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir.

6. Tartılan CaCO<sub>3</sub> miktarı yardımıyla örnekteki kalsiyum miktarı hesaplanır.

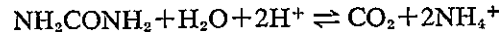
$$\% \text{Ca} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaCO}_3} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

7. Bütün işlemler öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç analizin ortalaması alınarak örnekteki kalsiyum miktarı bulunur.

**Notlar :**

1. Nötral veya bazik kalsiyum sözeltisine amonyum okzalate eklenirse, ince taneli zor süzülen çökelek oluşur. Asidik çözeltiliye amonyum ekleyip yavaş yavaş baz ekleyerek kolay süzülebilir çökelek elde edilebilir.

2. Kalsiyum okzalate alkali metalleri birlikte sürükler. Ortamda  $Mg^{+2}$  iyonları varsa  $CaC_2O_4$  çöktükten sonra  $MgC_2O_4$  de önemli ölçüde çökebilir. Bunun biktarı çökelek ile çözeltilinin temas süresine göre değişir. Tekrar çöktürme yoluyla birlikte çökme veya sonradan çökmenin neden olduğu hatalar azaltılabilir. Ürenin hidrolizi ile yapılan nütürleştirme yöntemiyle oldukça temiz ve iri taneli süzülebilir çökelek elde edilebilir.

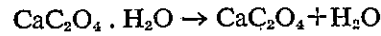


3. Çökeleğin çözünürlüğü soğukta az, sıcakta ise oldukça fazladır (100 g suda 19 °C de  $6.7 \times 10^{-4}$  g, 95 °C de  $1.4 \times 10^{-3}$  g) Yıkama çözeltilisine eklenen amonyum okzalate ortak iyon etkisi nedeniyle oldukça fazla olan bu çözünürlüğü önemli ölçüde azaltır. Gereğinden fazla amonyak eklenirse sıcakta camın çözünerek ortama silisyum kirliliğinin geçmesine neden olacağından metil oranj veya metil kırmızısının renk değiştirmesine yetecek kadar amonyak eklenmelidir.

4. Kalsiyum okzalate kızdırma sıcaklığına göre farklı şekillerde tartılabilir.

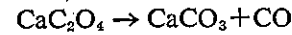
a) 102 °C ye kadar  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  oldukça kararlıdır. 81 - 102 °C arasında çökelekte görülen az miktardaki azalma çökeleğe tutunmuş olan (adsorplanmış olan) suyun uzaklaşmış olması nedeniyle.

b) 102 - 226 °C arasında moleküle bağlı olan 1 mol su uzaklaşır.



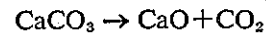
c) 226 - 398 °C arasında molekülde değişiklik olmaz,  $CaC_2O_4$  halinde kalır.

d) 398 - 420 °C arasında ise kalsiyum okzalate karbon monoksit kaybederek kalsiyum karbonata dönüşür.



e) 420 - 660 °C arasında molekülde hiçbir değişiklik olmaz,  $CaCO_3$  halinde kalır.

f) 660 °C den sonra  $CaCO_3$  bozunmaya başlar ve  $CaO$  oluşur.



g) 838 - 1025 °C arasında  $CaO$  değişmeden kalır.

Kalsiyum okzalate monohidratı halinde tartmak mümkün gibi görünmekte ise de moleküle tutunmuş olan (adsorplanmış olan) suyun bu sıcaklıkta uzaklaştırılması tam olarak mümkün olmadığından bu şekilde tartım önerilmez. Susuz kalsiyum okzalate 250 °C dolayında kolaylıkla elde edilebilmekte ise de çok nem çekici olduğundan doğru bir tartım almak oldukça güçtür. Kızdırma 900 °C dolayında yapıldığında kalsiyum oksit tam olarak elde edilebilmektedir. Ancak kalsiyum oksit hem nem hem de karbon dioksit soğurucu özelliğe sahiptir. Bu nedenle burada da doğru bir tartım almak oldukça güçtür. Dolayısıyla en iyi tartım şekli  $CaCO_3$ , en iyi kızdırma sıcaklığı da 500 °C dolayındır. Ağzı kapaklı bir kroze kızdırma işleminin yapılması, kroze soğutulduktan sonra yine kapakla birlikte zaman geçirmeden tartılması halinde 900 °C dolayında kızdırarak  $CaO$  halinde tartmak da oldukça iyi sonuç verir.

5. Kalsiyum, okzalate halinde çöktürüldükten sonra kızdırıp tartmak yerine bunun ayarlı  $KMnO_4$  ile titrasyonu şeklinde volumetrik olarak da tayin edilebilir.

6. Bu yöntemle kalsiyumun yanı sıra kurşun, bakır, çinko, nikel, stronsiyum, baryum gibi öteki birçok metaller de okzalatlari halinde çöktürülerek gravimetrik olarak tayin edilebilir. Ancak bu metaller başka yöntemlerle çok daha iyi bir şekilde tayin edilebildiklerinden bu yöntem pek kullanılmaz.

## BÖLÜM : 4

### VOLUMETRİK (HACİM ÖLÇÜMÜ) ANALİZLER

Bundan önceki bölümde incelenen gravimetrik analizlerde bir çözeltideki aranan madde ayırıcın fazlası eklenerek çöktürülüp ortamdan ayrıldıktan sonra doğrudan ya da dolaylı olarak tartılırken volumetrik analizlerde ayırıcın fazlası değil, aranan maddeye eşdeğer kadarı eklenir. Bu nokta, çözeltideki aranan madde ile derişimi bilinen ayıraç arasındaki tepkimenin tam bitim noktasıdır. Tepkimenin bitim noktası indikatör adı verilen belirteçlerle anlaşılır.

Volumetrik analizlerde ayarlı çözelti adı verilen derişimi duyarlı olarak bilinen çözeltiler ile analiz çözeltisi içindeki bilinmeyen derişimi bulunur. Ayarlı çözelti her zaman bürete konur, analiz çözeltisi ise erlendedir. Ayarlı çözelti analiz çözeltisine damla damla eklenir ve analiz çözeltisi sürekli çalkalanır. Tepkimenin bitim noktasını belirlemek için analiz çözeltisine indikatör eklenir. Yapılan bu işlemin tamamına titrasyon denir.

Titrasyonlar, oluşturulan tepkimenin türüne göre asit - baz, çöktürme, kompleksleştirme ve redoks titrasyonları olmak üzere genel olarak 4 grupta incelenir.

Bütün volumetrik analizler başlıca şu dört aşamada gerçekleştirilir.

1. Örneğin analize hazırlanması: Adından da anlaşıldığı gibi volumetrik analizde analiz edilecek maddenin mutlaka çözelti halinde bulunması gerekir. Bu nedenle eğer örnek katı halde ise uygun bir çözücüde çözülür. Örnekte titrasyona zarar veren madde veya maddeler varsa uygun yöntemlerle uzaklaştırılır veya zararsız hale getirilir. Ortamda katı artıklar varsa süzülerek uzaklaştırılır. Daha sonra çözelti belli bir hacime seyreltilir ve doğrudan veya buradan alınan belli hacimlerdeki örneklerle titrasyon yapılır.

2. İndikatör seçimi: Volumetrik analizlerin en önemli kısımlarından biri de indikatör seçimidir. Bir titrasyonda tepkimenin bitim noktasını belirleyici bir indikatörün seçilmesi gerekir. Asit - baz titrasyonlarında uygun indikatör, belirli pH aralıklarında renk değiştiren organik boyar maddelerdir. Öteki titrasyonlarda ise ortama eklenen ve ayırıcın aşırısı ile gözlenebilir bileşik oluşturan maddeler, organik boyar maddeler veya ayırıcın bizzat kendisi indikatör olarak kullanılabilir.

3. Ayarlı çözeltinin hazırlanması: Titrasyonda analiz edilen madde ile çözeltiye eklenen madde arasında stokiometrik bir ilişkinin kurulabilmesi için eklenen maddenin gerçek derişiminin çok duyarlı olarak bilinmesi gerekir. Ayırıcın derişiminin duyarlı olarak bilinmesi için yapılan işleme ayarlama denir. Bu işlemin titrasyona başlamadan önce yapılması gerekir.

4. Titrasyonun yapılması: Titrasyon belli hacimdeki analiz çözeltisine bir büretten ayarlı çözeltinin eklenmesiyle yapılır. Titrasyonun belli bir aşamasında ortama indikatör maddesi eklenir. İndikatörde beklenen değişiklik gözlemlendikten sonra titrasyona son verilir. Harcanan ayarlı çözelti hacmi ve alınan örnek miktarı hesaplanır.

Yukarıda genel hatlarıyla özetlenmeye çalışılan titrasyonun uygulamaya yönelik bütün aşamaları her bir analiz için ayrı ayrı ve ayrıntılı olarak ilgili bölümlerde anlatılacaktır. Bu konularla ilgili daha ayrıntılı bilgi için Analitik Kimya ders kitabından yararlanılabilir.

#### 4.1. ASİT - BAZ TİTRASYONLARI

Asit - baz titrasyonlarında analiz çözeltisi veya ayarlı çözeltinin biri asit öteki ise bazdır. Ancak aranan madde titrasyon ortamında önceden asit veya baz halinde bulunmayabilir, belli tepkimelerden sonra oluşturulabilir.

Asit - baz titrasyonları; ayarlı bir asit çözeltisi ile baz tayini ve ayarlı bir baz çözeltisi ile asit tayini olmak üzere iki grupta incelenebilir.

##### 4.1.1. Baz Miktarının Tayini

Bir çözeltideki baz miktarının tayin edilebilmesi için ayarlı bir asit çözeltisinin hazırlanması gerekir. Ayarlama işlemi sırasında kullanılan saf katı maddeye birincil (primer) standart, ayarlı çözeltiye ise ikincil (sekonder) standart denir. Tayini yapılacak bazın özelliğine göre uygun bir indikatör seçilir.

##### 4.1.1.1. 0.1 N HCl Çözeltisinin Hazırlanması

Asit - baz titrasyonlarında ayarlı çözelti olarak genellikle HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır, zayıf asitler pek kullanılmaz. Nitrik asit kuvvetli bir asit ise de azot oksitlerini safsızlık olarak bulundurur ve asitin ayarı zamanla bozulur, bu nedenle pek kullanılmaz.



**İşlem :**

1. Litrelik ölçü balonu önce kromik asit çözeltisi ile temizlenir. Daha sonra sırasıyla çeşme suyu ve saf su ile yıkanır.

2. Derişik HCl den (yoğunluğu 1.18 g/ml, % 36 lık), 10 ml lik bir mezür yardımıyla 8.6 ml ölçülür ve yukarıda hazırlanan balonjojeye aktarılır. Mezür 2 - 3 kez saf su ile çalkalanır ve balonjodetine eklenir. Daha sonra balonunun yarısına kadar saf su eklenip iyice çalkalanır. Ölçü çizgisine kadar saf su eklenir. Ağız kapatılıp ayarlanmak üzere saklanır.

**Not :**

Bir litre 0.1 N HCl çözeltisini hazırlamak için  $36.5 \times 0.1 = 3.65$  g HCl;  $(100/36) \times 3.65 = 10.14$  g % 36 lık asit; veya  $(10.14/1.18) = 8.59$  ml % 36 lık asit gereklidir.

**4.1.1.2. 0.1 N HCl Çözeltisinin Ayarlanması**

Yaklaşık derişimde hazırlanan HCl çözeltisi ya ayarlı bir baz çözeltisi ile veya birincil standart bir maddeye karşı ayarlanır. Genellikle ayarlı baz çözeltisi olarak, NaOH, birincil standart madde olarak ta  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılır.

**4.1.1.2.1. 0.1 N HCl çözeltisinin ayarlı NaOH ile ayarlanması**

1. Ayarlı NaOH çözeltisinden bir büret yardımıyla duyarlı olarak belli hacimde (10 - 20 ml arasında) alınır ve 250 ml lik bir erlene aktarılır. İçine fenolftaleyn indikatöründen 2 damla eklenir.

2. Başka bir büretteki ayarlanacak asit çözeltisinden damla damla ekleyip karıştırarak titrasyon yapılır. İndikatörün rengi kırmızıdan renksiz döndüğünde titrasyona son verilir.

3. Harcanan asit miktarı büretten okunur. Asit çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

4. İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak asit çözeltisinin normalitesi bulunur.

**4.1.1.2.2. 0.1 N HCl çözeltisinin saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile ayarlanması**

Asit çözeltisinin  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile ayarlanması ya ayarlı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile veya belli miktardaki katı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile yapılır.

1. Ayarlı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisini hazırlamak için; saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etüvde  $110^\circ\text{C}$  de kurutulmuş sabit tartıma getirilir. Buradan yaklaşık 5 gram dolayında duyarlı olarak, litrelik bir ölçü balonuna aktarılır. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra litreye tamamlanır. Tartılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yardımıyla hazırlanan çözeltinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\text{Tartılan Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g)}}{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ eşdeğer ağırlığı}} \\ = \frac{\text{Tartılan Na}_2\text{CO}_3 \text{ (g)}}{(105.9889/2)}$$

2. Hazırlanan bu ayarlı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinden bir büret yardımıyla 10 - 20 ml arasında alınır. İçine metil oranj indikatöründen 2 damla eklenir. İndikatörün rengi kırmızı oluncaya kadar titrasyon sürdürülür. Çözelti 10 dakika süre ile kaynatılır. Soğutulur ve tekrar kırmızı renk oluşuncaya kadar büretten HCl eklenir. Toplam harcanan HCl miktarı büretten okunur, HCl çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

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

3. Asit çözeltisinin ayarlanması katı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ten belli bir tartım alıp bununla doğrudan da yapılabilir. Bunun için kurutulmuş saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  içeren numune kabının dolu tartımı alınır. Bunun içinden 0.2 - 0.3 gram dolayında bir cam parçası yardımıyla alınır ve 250 ml lik erlene cam parçası ile birlikte konur. Numune kabı tekrar tartılıp iki tartım arasındaki fark alınarak erlene boşaltılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarı bulunur. Erlene 50 ml saf su eklenip  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ün çözünmesi sağlanır. İçine 1 - 2 damla metiloranj indikatör çözeltisinden eklenir. Bir büretteki ayarı bilinmeyen asit çözeltisinden indikatörün rengi kırmızı oluncaya kadar damla damla ve karıştırarak eklenir. Çözelti 10 dakika süre ile kaynatılır. Bu sırada kırmızı renk kaybolursa tekrar asit çözeltisi eklenerek kırmızı rengin oluşması sağlanır. Toplam harcanan asit miktarı büretten okunur. Asit çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

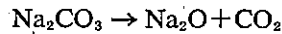
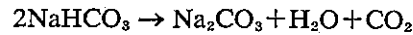
$$N_{\text{HCl}} = \frac{\text{tartılan Na}_2\text{CO}_3(\text{g}) \times 2 \times 1000}{V_{\text{HCl}} (\text{ml}) \times 105.9889}$$

İşlem en az iki örnek çözeltisi ile tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak asit çözeltisinin normalitesi bulunur.

#### Notlar :

1. Sodyum karbonat çok saf olarak elde edilebilir. Normal koşullarda gaz veya nem soğurucu özelliği bulunmadığından birincil standart madde olarak kullanılabilir. Susuz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün molekül ağırlığı 105.9889 gramdır.

2. Saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bulunmadığı veya saflığından endişe edildiği durumlarda  $\text{NaHCO}_3$  ün 270 - 300 °C de kızdırılmasıyla saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  elde edilebilir. Bu amaçla yaklaşık 10 gram kadar  $\text{NaHCO}_3$  porselen bir kapsüle alınır. Düşük bek altında ısıtılır. Örnek içine daldırılan termometre ile sıcaklık kontrol edilir. Yaklaşık 270 - 300 °C de bir saat kızdırılır. Kızdırma sırasında sıcaklığın 300 °C'yi geçmemesine dikkat etmek gerekir. Aksi halde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bozunabilir.



Bir saatlik kızdırmadan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Tekrar yarım saat süre ile kızdırılır, soğutulur ve tartılır. Yarımşar saatlik kızdırma ve tartma işlemlerine sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Bu şekilde elde edilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ağız kapalı bir numune kabında, desikatörde saklanır.

3. Asit çözeltisi, ayarlı baz veya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün yanı sıra  $\text{CaCO}_3$ , veya  $\text{HgO}$  gibi başka maddeler ile de ayarlanabilir.

#### 4.1.1.3. Ayarlı Asit Çözeltisi ile Baz miktarı Tayini

##### 4.1.1.3.1. NaOH miktarının tayini

Tayini yapılacak baz çözeltisi 250 ml lik bir erlene alınır ve 50 ml ye seyreltilir. İçine fenolftaleyn indikatöründen 2 damla eklenir. Bir büretteki ayarlı asit çözeltisi ile indikatör kırmızıdan renksiz dönüşüncüye kadar titre edilir. Harcanan asit miktarı büretten okunur. Baz miktarı hesaplanır.

$$\text{NaOH (g)} = N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times 40.00$$

Eğer katı örnekteki NaOH yüzdesi bilinmek isteniyorsa,

$$\% \text{NaOH} = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times 40.00}{\text{Alınan örnek (g)}} \times 100$$

Genel olarak herhangi bir bazın miktarı bilinmek isteniyorsa,

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

Başka bazların tayini de aynı şekilde yapılabilir. Ancak bu durumda kullanılacak indikatörü iyi seçmek gerekir. Örneğin amonyak tayininde metil kırmızısı, kalsiyum hidroksit tayininde ise fenolftaleyn uygun indikatörlerdir.

#### 4.1.1.3.2. Yemek sodasında toplam baz tayini

Yemek sodası,  $\text{NaHCO}_3$  etüvde 110 °C de kurutulduktan sonra 0.3 - 0.4 g dolayında duyarlı olarak tartılır. Bir erlene 50 ml suda çözülür, 100 ml ye seyreltilir. İçine 1 - 2 damla metiloranj indikatöründen damlatılır. Renk portakaldan kırmızıya dönüşüncüye kadar ayarlı HCl çözeltisi ile titre edilir. Çözelti 2 dakika kaynatılır ve tekrar titre edilir. Harcanan asit miktarı büretten okunur. Baz miktarı hesaplanır.

$$\text{Toplam \% baz (OH}^-) = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times 17}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

veya  $\text{NaHCO}_3$  miktarı,

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times 84}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

#### 4.1.1.3.3. Çamaşır sodasında karbonat miktarı tayini

Kurutulmuş çamaşır sodası örneğinden 0.1 - 0.2 gram dolayında duyarlı olarak tartılır, 250 ml lik bir erlene alınır ve 100 ml suda çözülür. İçine 1 - 2 damla metiloranj indikatörü eklenerek ayarlı asit çözeltisi ile renk portakaldan kırmızıya dönüşüncüye kadar titre edilir. Çözelti 2 dakika süre ile kaynatılır. Tekrar kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan asit miktarı büretten okunur. Karbonat miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times \left( \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} \right)}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

#### 4.1.1.3.4. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ve $\text{NaHCO}_3$ veya $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ve $\text{NaOH}$ karışımlarının analizi

Kurutulmuş karışımdan 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak tartılır. 100 ml lik bir erleninde 100 ml saf suda çözülür. Fenolftaleyn indikatöründen 2 damla eklenir ve ayarlı asit çözeltisi ile indikatörün rengi kırmızıdan renksizeye dönene kadar titre edilir. Harcanan HCl miktarı kaydedilir. Çözeltiye bu kez metiloranj indikatörü eklenir. Titrasyona ayarlı asit çözeltisi ile indikatörün rengi portakaldan kırmızıya dönünceye kadar devam edilir. Çözelti 2 dakika kaynatılır ve soğutulur ve titrasyona devam edilir. Toplam asit sarfiyatı kaydedilir. Toplam asit miktarından fenolftaleyn için harcanan kısım çıkarılarak metiloranj için harcanan kısım bulunur. Harcanan asit miktarları yardımıyla karışımdaki herbir bileşenin yüzdesi hesaplanır.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{NaHCO}_3$  karışımı için :

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times (V_{t.1})_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times \text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times (V_{m.o} - V_{t.1})_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times \text{NaHCO}_3}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

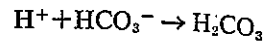
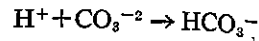
$\text{NaOH}$  —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  karışımı için :

$$\% \text{NaOH} = \frac{N_{\text{HCl}} \times (V_{t.1} - V_{m.o})_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times \text{NaOH}}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times (V_{m.o})_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times \text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

#### Notlar :

1. Karbonat iyonu, çözeltiden iki asit protonu alabilir.



Ancak bu olaylardan ilki pH 8.4 dolayında, ikincisi ise 4.0 dolayında olur. Bu özellikten yararlanarak bir çözeltideki karbonat ve bikarbonat miktarının tayini aynı titrasyonda farklı indikatörler kullanılarak yapılabilir. Bunun için fenolftaleyn indikatörü ile indikatörün kırmızı rengi kayboluncaya kadar ayarlı asit çözeltisi ile titre edilir. Bu sırada 1 eşdeğer gram asit 1 eşdeğer gram karbonat ile tepkimeye girerek 1 eşdeğer gram bikarbonat verir. Daha sonra metil oranj (veya metil kırmızısı) indikatöründen eklenir ve indikatörün rengi portakaldan kırmızıya dönünceye kadar titrasyona devam edilir. Bu sırada 1 eşdeğer gram

1 eşdeğer gram bikarbonat ile tepkimeye girerek 1 eşdeğer gram karbonik asit oluşturur. Bir başka deyişle fenolftaleyn indikatörü kullanıldığında harcanan asit ile metiloranj indikatörü ile harcanan asit ise çözeltide yalnız karbonat miktarı vardır. Eğer eşit değilse fark,

$$V_{m.o} - V_{t.1} = V_{\text{HCO}_3^-}$$

Çözeltideki bikarbonat iyonları için tüketilen asit miktarını verir. Eğer fenolftaleyn indikatörü ile harcanan asit daha fazla ise fark,

$$V_{t.1} - V_{m.o} = V_{\text{NaOH}}$$

Çözeltideki sodyum hidroksit için harcanan asit miktarını verir. Çünkü fenolftaleyn indikatörü ile hem NaOH tamamen, hem de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{NaHCO}_3$  a kadar titre edilir. Metiloranjla ise yalnız birinci kısımda meydana getirilen  $\text{NaHCO}_3$  titre edilmiştir. Ayrıca NaOH yanında  $\text{NaHCO}_3$  bulunamayacağından metiloranjla titre edilen yalnız  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in fenolftaleyn indikatörü ile titrasyonunda meydana getirilen  $\text{NaHCO}_3$  tir.

#### 4.1.2. Asit Miktarının Tayini

Bir çözeltideki asit miktarının tayin edilebilmesi için ayarlı bir baz çözeltisinin hazırlanması gerekir. Baz çözeltisinin ayarlanması, ayarlı bir asit çözeltisi ile veya potasyum asitftalat gibi bir birincil standart madde ile yapılır.

##### 4.1.2.1. 0.1 N NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

Sodyum hidroksit oldukça nem çekici ve karbon dioksit soğurucu özelliğe sahip olduğundan birincil standart olarak kullanılamaz. Kapağı yeni açılmış ana-litik amaçlı katı NaOH, yaklaşık % 97 saflıktadır. Ayarlı baz çözeltisinin safsızlık olarak karbonat içermemesi gerekir. Çünkü karbonat, titrasyon sırasında metiloranj ve fenolftaleyn ile NaOH den farklı dönüşüm noktaları verir. Yaklaşık 0.1 N derişimde karbonatsız NaOH çözeltisi başlıca üç şekilde hazırlanabilir;

1. Katı NaOH ten yaklaşık 10 gram tartılır, 250 ml lik temiz bir balon-jojeye alınır. Önceden kaynatılıp soğutulmuş saf suyun 50 ml si eklenip çözünmesi sağlanır. Daha sonra 250 ml ye seyreltilir. Hazırlanan bu çözelti içine yaklaşık 1 gram  $\text{BaCl}_2$  eklenerek içindeki karbonatın çökmesi sağlanır. Daha sonra baryum iyonlarının aşırısı 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinin 5 ml si eklenerek çöktürülür. Yaklaşık 1 saat kendi halinde dinlendirilir. Üstteki berrak sıvıdan bir pipet yardımıyla 100 ml alınır ve litrelik bir balona aktarılır. Kaynatılmış saf su ile litre ye seyreltilir. Ağız kapalı olarak saklanır.

2. Sodyum hidroksitin içerdiği karbonat safsızlığının yalnız katı tabletlerin yüzeyinde olduğu, dolayısıyla bunun yıkanarak giderilebileceği kabul edilir. Bunun için yaklaşık 8 gram NaOH tartılır. Herbir tanecik, ağırlığının yarısı ginceye kadar yıkanıp litrelik balonjojeye atılır. Daha sonra litreye tamamlanıp hemen ağzı kapatılır.

3. Sodyum karbonatın doygun sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmemesi özelliğinden yararlanır. Doygun NaOH çözeltisi yaklaşık 19 M derişimdedir. Bunun için 25 gram NaOH 15 ml saf suda çözülür. Çözelti ağzı kapalı olarak pyrex bir şişede birkaç gün bekletilir. Bu sırada Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dibe çöker. Üstteki berhemden 5.5 ml alınır, litrelik bir balonjojeye aktarılır. Kaynatılmış saf su ile litreye tamamlanır.

#### 4.1.2.2. 0.1 N NaOH çözeltisinin ayarlanması

Sodyum hidroksit çözeltisinin ayarlanmasında birincil standart madde olarak çoğunlukla potasyum asitftalat. İkincil standart madde olarak da ayarlı HCl çözeltisi kullanılır.

##### 4.1.2.2.1. 0.1 N NaOH çözeltisinin ayarlı HCl ile ayarlanması

Bir büretteki ayarlı asit çözeltisinden 10 - 20 ml arasında belli hacimde duyarlı olarak alınır ve 250 ml lik erlene aktarılır, 50 ml ye seyreltilir. İçine 1 - 2 damla metiloranj indikatörü eklenir. Başka bir büretteki ayarlanacak NaOH ile indikatörün rengi kırmızıdan portakala dönünceye kadar titre edilir. Harcanan NaOH miktarı büretten okunur. Bazın normalitesi hesaplanır.

$$N_{NaOH} = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak çözeltinin normalitesi hesaplanır.

##### 4.1.2.2.2. 0.1 N NaOH çözeltisinin potasyum asitftalat ile ayarlanması

Etüvde 100 - 110 °C de kurutulmuş potasyum asitftalat KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, ten yaklaşık 0.8 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak tartılır, 250 ml lik bir erlene konur ve 10 ml saf suda çözülür. İçine 1 - 2 damla fenolftaleyn damlatılır. İndikatörün rengi renksizden kırmızı rene dönünceye kadar ayarlanacak NaOH ile titre edilir. Harcanan baz miktarı büretten okunur. Bazın normalitesi hesaplanır.

$$N_{NaOH} = \frac{\text{tartılan P.A.F (g)} \times 10^3}{V_{NaOH} \times 204.2374}$$

İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak bazın normalitesi bulunur.

#### Notlar :

1. Potasyum asitftalat C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOK . COOK, kolaylıkla temin edilebilen bir birincil standarttır. Bu madde ile NaOH ayarlanmasında çözeltinin karbonat iyonu içermemesi gerekir. Potasyum asitftalat 1 değerlikli bir asittir ve eşdeğer ağırlığı 204.2374 g dir. Bir başka deyişle kurutulmuş potasyum asitftalattan 10.2118 g tartılarak hazırlanan 500 ml lik çözelti tam 0.100 N dir.
2. Potasyum asitftalatın 100 - 110 °C de 1 gece bekletildiğinde bozunduğu görülmüştür.
3. Titrasyon sırasında 30 saniye süreli kırmızı rengin oluşması yeterlidir.

Çözelti karbon dioksit soğuracağından bir süre sonra rengi açılabilir.

4. Sodyum hidroksitin ayarlanmasında birincil standart olarak potasyum asitftalatın yanı sıra sülfamik asit, benzoik asit veya potasyum asitiyodat da kullanılabilir.

#### 4.1.2.3. Ayarlı NaOH ile Asit miktarı tayini

Tayini yapılacak asit çözeltisinden 10 - 25 ml arasında belli hacimde duyarlı olarak alınır, 250 ml lik erlene konur ve 100 ml ye seyreltilir. İçine 1 - 2 damla metiloranj damlatılır. İndikatörün rengi kırmızıdan portakala dönünceye kadar ayarlı baz çözeltisi ile titre edilir. Harcanan baz miktarı büretten okunur. Çözeltideki asit yüzdesi veya asit derişimi hesaplanır.

$$\% \text{ asit (g/100 ml)} = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 10^{-3} \times \text{Asitin eşdeğer ağırlığı}}{\text{örnek hacmi (ml)}} \times 100$$

$$[H^+] = \frac{N_{NaOH} \times V_{NaOH} \times 10^{-3}}{\text{örnek hacmi (ml)}} \times 100$$

$$pH = -\log [H^+]$$

İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak asit miktarı bulunur.

#### 4.1.2.4. Sirkede Toplam Asit Tayini

Sirke çözeltisinden 1-5 ml arasında belli hacimde duyarlı olarak alınır, 250 ml lik erlene boşaltılır, 100 ml ye seyreltilir. İçine 2-3 damla fenolftaleyn damlatılır. Ayarlı biz çözeltisi ile kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan baz miktarı büretten okunur. Sirkedeki asit miktarı hesaplanır.

$$\% \text{ HAc (g HAc/100 ml)} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 10^{-3} \times \text{CH}_3\text{COOH}}{\text{Örnek hacmi (ml)}} \times 100$$

$$[\text{H}^+] = \frac{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 10^{-3}}{\text{Örnek hacmi (ml)}} \times 100$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

## 4.2. ÇÖKTÜRME TİTRASYONLARI

Bu tür titrasyonlarda analiz edilecek madde çözeltisi, ayarlı bir çöktürücü ile tepkimeye sokulur. Çözünürlüğü oldukça az olan ürün oluşur. Çökmenin tamamlandığı nokta uygun bir indikatörle belirlenir. Birçok maddenin tayininin bu yöntemle, yani oldukça zor çözünen bileşiğinin çöktürülmesiyle yapılması düşünülebilir. Ancak çökmenin tamamlandığı noktanın belirlenmesinde uygun bir indikatörün bulunamaması nedeniyle yöntemin kullanım alanı sınırlıdır. Bu yöntemle yapılan iki titrasyondan Volhard yöntemiyle klorür tayini ve Mohr yöntemiyle klorür tayini anlatılacaktır.

### 4.2.1. Volhard Yöntemiyle Klorür Tayini

Klorür içeren çözeltiye belli miktarda ayarlı  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden eklenerek  $\text{AgCl}$  çöktürülür. Çökelek süzülerek alındıktan sonra süzüntüdeki gümüş iyonlarının aşırısı ayarlı tiosiyanatla, demir (III) iyonunun indikatörlüğü altında geri titre edilir.

#### 4.2.1.1. Çözeltilerin Hazırlanması

1. Ayarlı  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi hazırlamak için yaklaşık 8.5 gram  $\text{AgNO}_3$  tartılır ve renkli bir şişede 500 ml saf suda çözülür. Analitik saflıktaki  $\text{NaCl}$  etüvde 2 saat  $110^\circ\text{C}$  de kurutulur. Buradan 5.8443 gram duyarlı olarak tartılır, litrelik bir balonjojeye alınır. (not: 1). Önce az miktarda suda çözülür. Daha

sonra litre çizgisine kadar saf su tamamlanır. Bu çözelti tam 0.1000 N  $\text{NaCl}$  çözeltisidir. Buradan bir pipet yardımıyla 25 ml duyarlı olarak bir erlene alınır. İçine 0.1  $\text{MK}_2\text{CrO}_4$  çözeltisinden 1 ml eklenir ve bir büretteki  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden damla damla eklenerek kırmızı - portakal renkte çökelek oluşuncaya kadar ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  oluşuncaya kadar) titre edilir. Harcanan  $\text{AgNO}_3$  miktarı büretten okunur. Gümüş nitratın normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{NaCl}} \times V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0.1 \times 25}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

2. Yaklaşık 0.1 N  $\text{KSCN}$  çözeltisi hazırlamak için 4.9 gram  $\text{KSCN}$  tartılır ve 500 ml bir balonjojede çözülür (not: 2)

3. Yaklaşık 53 gram  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  tartılır ve 100 ml saf suda çözülerek yaklaşık 2 M lik çözeltisi hazırlanır.

4. Gümüş nitrat çözeltisinden 250 ml lik bir erlene bir büret yardımıyla 40 ml alınır. Buna 1 ml 6 N  $\text{HNO}_3$  ve 1 ml 2 M  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  çözeltisinden eklenir. Başka bir büretteki  $\text{KSCN}$  çözeltisi ile kan kırmızısı renk oluşuncaya kadar titre edilir. Alınan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin hacmi ve harcanan  $\text{KSCN}$  çözeltisinin hacmi yardımıyla 1 ml  $\text{AgNO}_3$  e eşdeğer olan  $\text{KSCN}$  miktarı hesaplanır.

$$1 \text{ ml } \text{AgNO}_3 = \left( \frac{V_{\text{KSCN}}}{V_{\text{AgNO}_3}} \right) \text{ ml } \text{KSCN}$$

### 4.2.1.2. Klor Analizi

1. Çözünür klorür tuzundan ( $\text{NaCl}$ ) yaklaşık 5 gram bir numune kabına alınır. Etüvde  $110^\circ\text{C}$  de 1 saat kurutulur. Buradan 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak 3 tartım alınır ve 250 ml lik erlenlere konur.

2. Örneklerden biri alınır ve 40 ml saf suda çözülür. Buna 1 ml 6 N  $\text{HNO}_3$  ve 3 ml nitrobenzen eklenir. Bir büretten akıtılan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinden bütün  $\text{Cl}^-$ 'ü  $\text{AgCl}$  olarak çöktürecek miktarda yaklaşık 3 - 4 ml fazlası ile belli hacimde eklenir.

3. Erlene 1 ml indikatör çözeltisi (2 M  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ) eklenir. Bir büretteki  $\text{KSCN}$  ile kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edilir.

4. Harcanan  $\text{KSCN}$  yardımıyla eklenen  $\text{AgNO}_3$  in aşırısı, bu miktarın çıkarılmasıyla da klorür için harcanmış olan  $\text{AgNO}_3$  hacmi bulunur. Daha sonra örnekteki klorür miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cl} = \frac{(V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{KSCN}} \times N_{\text{KSCN}}) \times 10^{-3} \times 35.453}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

veya kısaca,

$$\% \text{Cl} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times 10^{-3} \times 35.453}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

#### Notlar :

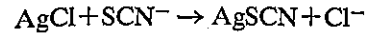
1. Sodyum klorürden 6 gram dolayında tartılıp litrelik bir balonjojede çözümlenmesi ve bunun normalitesinin hesaplanmasıyla da ayarlı NaCl çözeltisi hesaplanabilir.

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{\text{Tartılan NaCl (g)}}{58.443}$$

2. Yaklaşık derişimde KSCN çözeltisi hazırlamak yerine bu maddenin analitik saflıkta olanı 105 - 110 °C de 2 saat kurutulur, buradan duyarlı olarak 9.7173 gram tartılıp 1 litrelik çözelti hazırlanırsa bu, tam 0.1000 N lik KSCN çözeltisidir. Eğer belirli miktarı alınamıyorsa, yaklaşık 10 gram dolayında duyarlı tartım alınır ve litrelik çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{KSCN}} = \frac{\text{tartılan KSCN (g)}}{97.173}$$

3. Ortama belli hacimde ayarlı AgNO<sub>3</sub> eklenmesiyle AgCl çöker. Aşırı AgNO<sub>3</sub> geri titre etmeden önce bu çökeleğin ya süzülerek alınması veya nitrobenzen ekleyerek etkisiz hale getirilmesi gerekir. Çünkü AgSCN nin çözünürlüğü (K<sub>sp</sub> = 1 × 10<sup>-12</sup>) AgCl nin çözünürlüğünden (K<sub>sp</sub> = 1.8 × 10<sup>-10</sup>) daha az olduğundan



gereğince bir miktar gümüş klorür çözünür. Bu, daha fazla tiyosiyanatın kullanılmasına neden olduğundan önemli bir hata kaynağıdır. Bu hatayı önlemek için,

a) Oluşan AgCl çökeleği süzülür, ve % 1 lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanır. Süzüntüde, tiyosiyanatın aşırısı geri titre edilir.

b) Organik bir sıvı, örneğin nitrobenzen eklenerek taneciklerin etrafı bir tabaka ile kaplanarak tiyosiyanat ile tepkime vermesi önlenir.

c) Çözelti kaynatılarak çökeleğin topaklanması sağlanır ve soğutulmuş karışım ile titrasyon yapılır. Kaynatma ile iri çökelekler oluşacağından çökelek yüzeyi azalır, dolayısıyla çözünme azalır.

Bromür ve iyodür tayinlerinde aynı işleme gerek yoktur. Çünkü AgBr ve AgI nin çözünürlükleri AgSCN den daha azdır.

4. Bu yöntemde, gümüş ile klorürden daha zor çözünen çökelek veren anyonlar ve tiyosiyanat ile gümüş tiyosiyanürden daha zor çözünen çökelek veren kationların ortamda bulunmaması gerekir. Ortamda bulunan aşırı miktardaki HNO<sub>3</sub> analize zararlıdır. Ancak, örnek nitrik asitte çözümlenmiş ise kaynatılarak nitroz oksit uzaklaştırılması gerekir. Çünkü nitroz oksit HSCN ile kırmızı renkli bir kompleks verir.

#### 4.2.2. Mohr Yöntemi ile Klorür Tayini

Klorür içeren çözelti ayarlı AgNO<sub>3</sub>CrO<sub>4</sub> ile indikatörlüğü altında titre edilir.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 8.5 gram AgNO<sub>3</sub> tartılır ve renkli bir şişede 500 ml saf suda çözülür, iyice çalkalanır.

2. Analitik saflıktaki NaCl den bir numune kabına yaklaşık 5 gram alınır. Etüvde 110 °C de bir saat süre ile kurutulur. Buradan duyarlı olarak 5.25 gram dolayında üç tartım alınır ve 250 ml lik erlene aktarılır.

3. Örneklerden biri alınır ve 50 ml saf suda çözülür. İçine 0.1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 2 ml eklenir. Bir büretteki ayarlanacak AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile kırmızı portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Büretten harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı okunur. Gümüş nitratın normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{Tartılan NaCl(g)} \times 1000}{58.443 \times V_{\text{AgNO}_3}}$$

İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Her üç titrasyonun sonuçlarının ortalaması alınarak AgNO<sub>3</sub> çözeltisinin normalitesi bulunur.

4. Çözünür klorür tuzu örneği etüvde 110 °C de bir saat süre ile kurutulur. Bundan 0.2 - 0.3 gram dolayında dikkatle üç tartım alınır, 250 ml lik erlene aktarılır ve 50 ml saf suda çözülür. Buna 0.1 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 2 ml (veya % 5 lik K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisinden 1 ml) eklenir. Bir büretteki ayarlı AgNO<sub>3</sub> ile kırmızı - portakal renk oluşuncaya kadar titre edilir. Harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı büretten okunur. Örnekteki klorür miktarı hesaplanır.

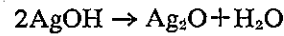
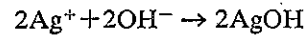
$$\% \text{Cl} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 35.453 \times 10^{-3}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

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

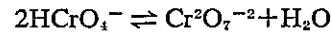
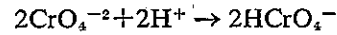
#### Notlar :

1. Bu tayinde kullanılan saf suyun klorür içerip içermediği kontrol edilmelidir.

2. Analiz çözeltisi nötr olmalıdır. Çünkü bazik ortamda



gereğince gümüş oksit çöker. Asidik ortamda ise



gereğince indikatör olarak eklenen kromatin bir kısmı bikromata dönüşerek derişimi azalır. Bu da dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Ortamı nötral yapmak için çözeltiliye 1-2 damla fenoltaleyn damlatılır. Kırmızı renk oluşmazsa (ortam bazik değilse) 1 M NaOH ten damla damla eklenerek kırmızı renk oluşturulur. Daha sonra 0.2 M HNO<sub>3</sub> ten damla damla indikatörün kırmızı rengi kayboluncaya kadar eklenir.

3. Bu yöntemle klorür tayini şu ortamlarda yapılamaz.

a) Nötral ortamda gümüşle çökelti veren anyonlar bulunduğu (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sup>-2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> gibi)

b) Gümüşü indirgeyecek indirgenler bulunduğu (Fe<sup>+2</sup> gibi)

c) Kromatla çökelek veren katyonlar bulunduğu (Pb<sup>+2</sup>, Ba<sup>+2</sup> gibi)

d) Klorürle kararlı kompleks veren katyonlar bulunduğu (Cd<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup> gibi)

e) Dönüm noktasının görülmesini engelleyici renkli katyonlar bulunduğu (Cu<sup>+2</sup> — Ni<sup>+2</sup> gibi)

f) Nötral ortamda bazik klorürleri halinde çökelek veren katyonlar bulunduğu (Bi<sup>+3</sup>, Sn<sup>+2</sup> gibi)

4. Yöntem klorun, klorür dışında öteki şekilleri için (klorat, perklorat gibi) kullanılmaz. Bunlar bazı işlemlerden sonra klorüre dönüştürüldükten sonra tayin edilebilir.

5. Yöntem gümüş tayini için de kullanılabilir. Bunun için gümüş örneğine belli miktarda, gerekenden biraz fazla ayarlı NaCl çözeltisi eklenir. Klorürün aşırısı ayarlı AgNO<sub>3</sub> ile geri titre edilir.

#### 4.2.3. Fajans Yöntemi ile Klorür Tayini

Yöntem, çözeltildeki klorür iyonlarının ayarlı gümüş nitrat çözeltisi ile floressin veya diklorofloressin gibi bir organik indikatör eşliğinde titre edilmesi temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 8.5 gram AgNO<sub>3</sub> tartılır. Renkli bir şişede 500 ml saf suda çözülür. Ayarlanmak üzere saklanır.

2. Analitik saflıktaki NaCl bir numune kabı içinde etüvde 110 °C de 1 saat süre ile kurutulur. Bundan 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 250 ml lik erlenlere aktarılır.

3. Örneklerden biri 50 ml saf suda çözülür. Buna 5 damla diklorofloressin indikatör çözeltisi (% 70 lik alkoldeki % 1 lik çözeltisi) ve 0.1 gram dextrin eklenir. Ayarlanacak AgNO<sub>3</sub> bir büretten damla damla eklenir. Dönüm noktasına yaklaşıldığında (pembe renk oluşumu başladığında) AgNO<sub>3</sub> daha dikkatle eklenir. Titrasyona çözeltili tamamen pembe renge boyandığında son verilir.

4. Harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarı büretten okunur ve çözeltilinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{Tartılan NaCl (g)}}{58.442} \times 100$$

5. İşlem öteki iki NaCl örneği ile tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması AgNO<sub>3</sub> in normalitesi bulunur.

6. Klorür tayini yapılacak örnek etüvde 110 °C de kurutulur. Bundan 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 250 ml lik erlenlere aktarılır.

7. Bu örneklerden biri 50 ml saf suda çözülür. nötral değilse fenolftaleyn indikatörlüğünde önce baz, daha sonra asit ekleyerek ortam nötral yapılır. Buna 5 damla diklorofloressin ve 0.1 gram dextrin eklenip kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar  $\text{AgNO}_3$  ile titre edilir.

8. Harcanan  $\text{AgNO}_3$  miktarı büretten okunur. Örnekteki klorür miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cl} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 10^{-3} \times 35.453}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

9. İşlem öteki iki örnekle tekrarlanır. Titrasyonların ortalaması alınarak örnekteki klorür miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Floressin ve ilgili bileşikler zayıf organik asitlerdir ve bu asitler veya sodyum tuzları suda çözünürler. Oluşan organik anyonlar eksi yüklü  $\text{AgCl}$  çökeleği tarafından tutulmazken (adsorplanmazken) artı yüklü  $\text{AgCl}$  çökeleği tarafından kuvvetle tutulurlar. Titrasyonda, eşdeğerlik noktasından önce çözelti fazla miktarda eksi yüklü klorür iyonu içerir ve bu iyonlar  $\text{AgCl}$  çökeleğini çevreleyerek eksi yüklü parçacıklar haline getirir. Eşdeğerlik noktasına gelindiğinde gümüş iyonlarının bir damla aşırısı eklendiğinde çözeltide artı yüklü iyonlar çoğunlukta olur ve  $\text{AgCl}$  çökeleği bu iyonlarla çevrelenerek artı yüklü çökelek haline gelir. Organik anyon bu artı yüklü çökelek tarafından kuvvetle tutulduğundan çökelek beyazdan pembeye kadar değişen bir renk alır. Bu, titrasyonun dönüm noktasını belirtir.

2. Çözeltiye dextrin gibi bir kolloidin eklenmesiyle çökeleğin kolloidal süspansiyon halinde kalması sağlanır. Böylece kesin dönüm noktası görülür ve dönüm noktasında karışım tamamen renklenir.

3. İndikatörün çökelek tarafından tutulması iki yönlüdür. Bu nedenle titrasyon, ayarlı klorür çözeltisi ile gümüş tayini amacıyla da yapılabilir.

4. Boyar madde tutmuş (adsorplamış)  $\text{AgCl}$  çökeleği ışıktan daha fazla etkilendiğinden titrasyon kuvvetli ışık altında yapılmamalıdır.

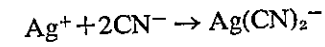
5. Bromür veya iyodür titrasyonlarında da floressin veya diklorofloressin indikatörleri kullanılabilir. Eosin (tetrabromofloressin) ise klorür titrasyonu için uygun bir indikatör değilken bromür, iyodür ve tiyosiyanat titrasyonları için kesin bir dönüm noktası vermesi ve pH 1 e kadar asitli ortamlarda kullanılabilmesi nedeniyle oldukça uygun bir indikatördür.

### 4.3. KOMPLEKSLEŞTİRME TİTRASYONLARI (KOMPLEKSOMETRİ)

Bir çözeltide kompleks bir iyonun veya nötral bir kompleksin oluşturulması temeline dayanan titrasyonlardır. En çok kullanılan kompleksleştiriciler siyanür ve EDTA dır.

#### 4.3.1. SİYANÜR TİTRASYONLARI (Siyanür Tayini)

Yöntem, bir çözeltideki siyanür iyonlarının ayarlı gümüş iyonları ile titrasyonu sırasında oluşan



kompleksinin oldukça kararlı olması temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 0.1 N derişimde  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi hazırlanır ve analitik saflıktaki  $\text{NaCl}$  ile çöktürme titrasyonlarında anlatıldığı şekilde ayarlanır.

2. Çözünür siyanür tuzundan yaklaşık 5 gram dolayında bir numune kabına alınır. Bir etüvde  $110^\circ\text{C}$  de bir saat süre ile kurutulur. Buradan yaklaşık 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 250 ml lik erlenlere konur.

3. Örneklerden biri 50 ml saf suda çözülür. İçine 0.1 gram KI ve 10 ml 4N  $\text{NH}_3$  çözeltisinden eklenir. Ayarlı  $\text{AgNO}_3$  ile çözeltisi ile bulanıklık oluşuncaya kadar titre edilir.

4. Harcanan  $\text{AgNO}_3$  miktarı büretten okunur. Örnekteki siyanür miktarı hesaplanır.

$$\% \text{CN} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} \times 10^{-3} \times 2\text{CN}^-}{\text{Tartılan örnek (g)}} \times 100$$

5. İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak örnekteki siyanür miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Titrasyon sırasında eşdeğerlik noktasına kadar ortamdaki  $\text{Ag}^+$  iyonları oldukça azdır. Eşdeğerlik noktasından hemen sonra ortamdaki  $\text{Ag}^+$  iyonları birden artacağından zor çözünen  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  çökeleği oluşur ki bu dönüm noktası olarak alınır. Eşdeğerlik noktasına yaklaşıldığında  $\text{AgCN}$  çökmeye başlar. Bu çökmeyi önlemek için ortama KI ve amonyak eklenir.

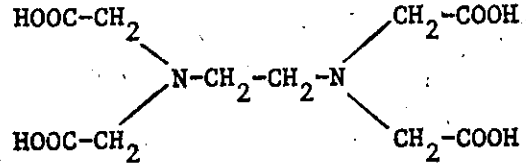


2. Siyanür ve bromür birlikte bulduklarında bu yöntemle tayin edilebilirler. Bunun için örnekte ilk bulanıklık oluşuncaya kadar yukarıda anlatıldığı şekilde ayarlı AgNO<sub>3</sub> ile titre edilir .Daha sonra belli miktarda AgNO<sub>3</sub> çözeltisi eklenir. Bu sırada AgBr çöker. Gümüşün aşırı ayarlı tiyosiyanat ile Fe<sup>3+</sup> iyonları indikatörlüğünde geri titre edilir. İlk bulanıklığa kadar harcanan siyanür titrasyonu için, geri titrasyondan geri kalan kısım ise bromür için harcanan AgNO<sub>3</sub> miktarını verir.

#### 4.3.2. EDTA TİTRASYONLARI

EDTA kompleksleştirme titrasyonlarında kullanılan en önemli kompleksleştiricilerden biridir. Bununla çoğu metal katyonunun tayini yapılabilir.

EDTA, etilendiamintetraasetik asit



yapısında dört değerlikli bir ayıraç olup bu uzun formülü yerine H<sub>4</sub>Y şeklinde gösterilir. Titrasyonlarda bunun suda çözünür sodyum tuzu olan Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y . 2H<sub>2</sub>O kullanılır. EDTA iki değerlikli katyonlarla kompleks verir ve 1 mol EDTA 1 mol metal katyonu ile tepkimeye girer. Bir başka deyişle EDTA nın eşdeğer ağırlığı, molekül ağırlığı olan 372.242 nin yarısıdır. Ticari olarak Tripleks III, Trilon B, Komplekson gibi değişik adlar altında % 99.5 ten daha saf olarak bulunur. Birincil standart olarak kullanılabilir.

##### 4.3.2.1. EDTA ile sularda sertlik tayini

İçinde kalsiyum ve magnezyum iyonları bulunan sert su, ayarlı EDTA çözeltisi ile Eriokromblack T indikatörlüğü altında titre edilir. Eğer ortamda magnezyum iyonu yoksa bir miktar eklenmesi gerekir. Eşdeğerlik noktasında çözelti mavi renk alır.

##### İşlem :

1. 0.010 M EDTA çözeltisi hazırlamak için Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y . 2H<sub>2</sub>O tuzu etüvde 80 °C de 2 saat süre ile kurutulur. Soğutulur ve bundan duyarlı olarak 3.7224

gram tartılır, litrelik bir balonjojeye konur. Önce az miktarda saf suda çözülür, daha sonra litreye tamamlanır. Eğer tam olarak 3.7224 gram tartılmamış olamazsa bu değere yakın ağırlıkta tartım alınır. Bunun 372.242 ye bölünmesiyle çözeltinin molaritesi veya 186.121 e bölünmesiyle normalitesi bulunur.

2. Eriokromblack T indikatörü katı halde veya çözelti halinde kullanılabilir. Birincisi için 20 gram NaCl tartılır. Bir havanda iyice öğütülür. Buna 0.1 gram Eriokromblack T ekleyerek öğütmeye toz haline gelinceye kadar devam edilir. Ağız kapalı bir şişede saklanır. Bir titrasyon için 30 - 40 miligram yeterlidir.

İndikatör çözeltisi 0.5 gram Eriokromblack T nin 100 ml etil alkolde çözülmesiyle hazırlanabilir. Çözelti yaklaşık 1 ay kullanılabilir. İçine eklenecek az miktardaki sodyum borat veya benzeri bir koruyucu (% 2 lik NH<sub>4</sub>Cl ve % 2 lik NH<sub>4</sub>OH çözeltisi, trietanolamin v.b) daha uzun süre saklanabilmesini sağlar.

3. Titrasyon ortamında pH nin yaklaşık 10 dolayında olmasını sağlamak için 58 ml derişik amonyak çözeltisine 6.75 gram NH<sub>4</sub>Cl katılır ve 100 ml ye tamamlayarak tampon çözelti hazırlanır.

4. Sertlik tayini yapılacak suda 50 ml alınır ve 250 ml lik bir erlene konur. Buna 25 mg toz indikatörden ve 1 ml tampon çözeltisi eklenir. EDTA ile gök mavisi oluşuncaya kadar titre edilir. Sudaki toplam sertlik ppm CaCO<sub>3</sub> olarak hesaplanır.

$$\text{Toplam sertlik (ppm CaCO}_3) = \frac{V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \times \frac{\text{CaCO}_3}{2} \times 1000}{\text{Alınan su (ml)}}$$

5. İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyonların ortalaması alınarak sudaki toplam sertlik ppm CaCO<sub>3</sub> olarak bulunur.

##### Notlar :

1. Hazırlanan EDTA çözeltisinin ayarından kuşku duyulduğunda bunun birincil standart bir maddeye karşı ayarlanması gerekir. Birincil standart olarak 110 °C de kurutulmuş analitik saflıktaki CaCO<sub>3</sub> veya metalik çinko kullanılır.

Kalsiyum karbonat, çoğunlukla kalsiyum klorür çözeltisine dönüştürülerek kullanılır. Bunun için 1 gram dolayında duyarlı olarak CaCO<sub>3</sub> tartılır, 250 ml lik bir behere alınır. Buna 10 ml saf su ve 5 ml 6 N HCl eklenip beherin ağız hemen kapatılır. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra çözelti litrelik bir balonjojeye aktarılır. Beher saf su ile yıkandıktan sonra litreye tamamlanır. Bu çözelti,

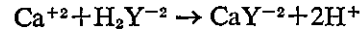
$$N_{CaCO_3} = \frac{\text{tartılan (g)} \times 1000}{(\text{CaCO}_3/2) \times V(\text{ml})} = \frac{\text{tartılan (g)} \times 10^3}{50.04 \times V(\text{ml})}$$

olan  $CaCl_2$  çözeltisidir. Bu çözeltiden 25 ml lik örnekler alınır. Bunlara 0.5 ml 6N  $NH_3$ , 1 ml tampon çözeltisi ve 25 mg dolayında toz indikatör eklenir. EDTA ile gök mavisi oluncaya kadar titre edilir. EDTA'nın normalitesi hesaplanır.

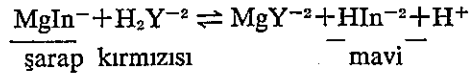
$$N_{EDTA} = \frac{N_{CaCl_2} \times V_{CaCl_2}}{V_{EDTA}}$$

2. Sert suyun titrasyonu sırasında EDT Asarfıyatı 25 ml nin üstünde ise su örneği 10 ml, eğer 10 ml nin altında ise 100 ml olarak alınıp titrasyon tekrarlanır.

3. EDTA kalsiyum iyonları ile  $CaY^{-2}$ ,

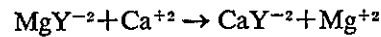


veya magnezyum iyonları ile  $MgY^{-2}$  komplekslerini oluşturur. Bunlardan ilki ikincisinden daha kararlı olduğundan önce  $Ca^{+2}$  tamamen çöker. EDTA'nın fazlasıyla  $Mg^{+2}$  çöker. Titrasyonda dönüm noktası  $Mg^{+2}$  iyonlarının tamamen çöktüğü noktadır. Magnezyumun Eriokromblack T ile renkli bir kompleks verdiği ve bunun  $MgY^{-2}$  den daha az kararlı olduğu görülmüştür. İçinde magnezyum iyonu ve indikatör bulunan çözeltiye EDTA eklendiğinde

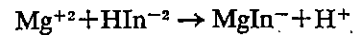


renk değişimi yukarıdaki dönüşüm tam olarak sağlandığında görülür. Bir başka deyişle EDTA ile kalsiyum tayininde ortamda mutlaka magnezyum iyonları da bulunmalıdır. Eğer kalsiyum örneği önceden magnezyum iyonlarını içermiyorsa hazırlanan EDTA çözeltisine veya tampon çözeltisine  $MgCl_2$  (litrede 1 - 2 gram) eklenmelidir.

İçinde kalsiyum, indikatör ve magnezyum iyonları bulunan çözeltiye EDTA eklendiğinde önce



gereğince  $Mg^{+2}$  iyonları açığa çıkar. Bu iyonlar indikatörle



gereğince tepkimeye girer. Renk değişimi bütün kalsiyum iyonları komplekse alındıktan sonra görülür.

4. Çözeltide bulunan  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  iyonları bu yöntemle sertlik tayininde zararlıdır. Bakır ve çinko, çözeltiye % 1.5 - 2.0 lik  $Na_2S$  çözeltisinden eklenip çöken sülfürlerin süzülmesiyle, mangan ise çözeltiye % 1 lik hidraksilamin hidroklorün az miktarda eklenmesiyle önlenabilir.

#### 4.4. REDOKS TİTRASYONLARI

Bir çözelti örneğine eklenen ayarlı yükseltgen veya indirgen yardımıyla yükseltgenme - indirgenme tepkimesine dayanarak yapılan titrasyonlara redoks titrasyonları denir. Bunların en önemlileri şunlardır.

- Ayarlı  $KMnO_4$  çözeltisinin kullanıldığı permanganat titrasyonları (manganometri)
- Ayarlı  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinin kullanıldığı kromat titrasyonları
- Ayarlı  $Na_2S_2O_3$  çözeltisinin kullanıldığı tiyosülfat titrasyonları (iyodometri)
- Ayarlı iyot çözeltisinin kullanıldığı iyot titrasyonları (iyodimetri)
- Ayarlı  $Ce^{+4}$  çözeltisinin kullanıldığı seryum titrasyonları

Bunlardan yalnız ayarlı çözelti olarak  $KMnO_4$ ,  $Na_2S_2O_3$  ve  $K_2Cr_2O_7$  nin kullanıldığı titrasyonlara burada örnekler verilecek, ötekiler incelenmeyecektir.

##### 4.4.1. Permanganat Titrasyonları

Bu titrasyonlarda ayarlı çözelti olarak  $KMnO_4$  çözeltisi kullanılır. Permanganat ortamın asitliğine göre 5, 3 veya 1 elektron alarak indirgenir ve mor rengi kaybolur. Eşdeğerlik noktasında indirgenmemiş permanganatın kalması çözeltiyi mor renge boyar ve bu dönüm noktası olarak alınır.

Hernekadar permanganat, ortamın asitliğine bağlı olarak çeşitli yükseltgenme basamaklarına indirgenirse de permanganat titrasyonlarında 5 elektron alarak +2 değerliğe indirgendiği tepkimeden yararlanır.

##### 4.4.1.1. 0.1 N $KMnO_4$ çözeltisinin hazırlanması

Titrasyon asitli ortamda yapılacağından  $KMnO_4$  ün eşdeğer ağırlığı  $KMnO_4/5 = 31.61$  gramdır. Dolayısıyla yaklaşık 0.1 N derişimde  $KMnO_4$  çözeltisi, 3.161 gram  $KMnO_4$  ün 1 litrede çözülmesiyle hazırlanabilir. Ancak  $KMnO_4$  safsızlık olarak  $MnO_2$  içerdiğinden ve bu da çözeltinin ayarının zamanla bozulmasına neden olduğundan önceden süzülerek uzaklaştırılması gerekir.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 3.2 gram  $KMnO_4$  tartılır ve litrelik bir balonjojeye alınır. Üzerine yaklaşık 200 ml saf su eklenip çözünmesi sağlanır. Daha sonra litreye yaklaşık 50 ml kalıncaya kadar saf su ile tamamlanır. Bir behere alınıp düşük bek alevinde 1 saat kadar ile kaynatılır.

2. Amyant bir ipin lifleri açılarak pamuk haline getirilir. Bu, bir behere alınıp derişik HCl de kaynatılır ve klorür tepkimesi vermeyinceye kadar lifler iyice yıkanır.

3. Uzun boyunlu bir huniye az miktarda cam pamuğu yerleştirilir. Bu cam pamuğunun ortasına kaynatılıp yıkanan amyant lifler huninin şekline uyacak şekilde yerleştirilir.

4. Kaynatılıp soğutulan  $KMnO_4$ , yukarıda hazırlanan süzgeçten süzülür. Süzüntü başka bir litrelik balonjojede toplanır. Balonjoje kaynatılıp soğutulmuş su ile litreye tamamlanır.

5. Bu şekilde hazırlanan  $KMnO_4$  yaklaşık 0.1 N derişimdedir. Birincil standart bir maddeye karşı ayarlanmak üzere renkli şişede ve karanlıkta saklanır.

**Not :**

Permanganatın süzülmesi için amyant liflerin yanı sıra, permanganatın yükseltgen olarak etki edemeyeceği cam pamuğu veya başka bir süzgeç de kullanılabilir. Ancak kesinlikle kâğıt süzgeç kullanılmaz.

**4.4.1.2.  $KMnO_4$  çözeltisinin ayarlanması**

Yaklaşık derişimde hazırlanan çözelti birincil standart bir maddeye karşı ayarlanır. Bu amaçla en çok kullanılan  $As_2O_3$ ,  $Na_2C_2O_4$  ve demir teldir. Önceden asit olarak ayarlanmış olan  $H_2C_2O_4$  te bu amaçla ikincil standart olarak kullanılabilir.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 7 - 8 gram dolayında  $Na_2C_2O_4$  bir numune kabına alınır. Etüvde 105 - 110 ° de iki saat kurutulur. Buradan 0.2 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 250 ml lik erlenlere konur.

2. Örneklerden biri alınır ve içine yaklaşık 50 - 60 ml saf su konarak madde çözülür. İçine 25 ml 6N  $H_2SO_4$  eklenir. Daha sonra 70 - 80 °C ye kadar ısıtılır ve sıcakta  $KMnO_4$  ile titre edilir. Titrasyona 30 saniyelik kalıcı mor renk oluşuncaya kadar devam edilir. Harcana  $KMnO_4$  miktarı büretten okunur, ve çözeltinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{KMnO_4} = \frac{\text{Tartılan } Na_2C_2O_4(g) \times 1000}{66.9878 \times V_{KMnO_4}}$$

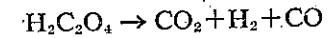
3. İşlem öteki iki örnekle tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak  $KMnO_4$  çözeltisinin normalitesi bulunur.

**Notlar :**

1. Permanganat, volumetrik analizlerde kullanılan en önemli yükseltgen ayraçlardan biridir. Titrasyonda başka bir indikatöre gerek duyulmaması, tepkimelerin genellikle oldukça hızlı olması, ucuza ve kolaylıkla sağlanabilmesi en önemli üstünlüklerindedir. Permanganat çözeltisinin içerdiği  $MnO_2$  safsızlığı, katalitik etki yaparak bozunmayı hızlandırır ve bu da uzun süre saklanmasını önler. Suyu bile ayrıştırabilecek kadar kuvvetli bir yükseltgen olması, kuvvetli ışıktan etkilenmesi ve  $MnO_2$  in katalitik etki yapması nedeniyle 15 - 20 günde bir  $KMnO_4$  ayarının kontrol edilmesi gerekir.

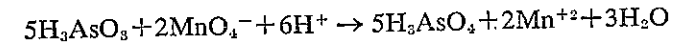
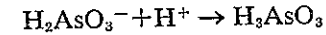
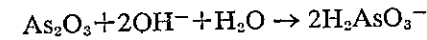
2. Permanganatın okzalit ile titrasyonu sırasında ilk 1 - 2 damlada tepkimenin oldukça yavaş olduğu görülür. Oluşan  $Mn^{+2}$  katalitik etki yaptığından sonraki tepkimeler oldukça hızlıdır. Dönüm noktasında ise yaklaşık 30 saniyelik kalıcı mor renk yeterlidir. Daha fazla bekletildiğinde bu renk kaybolabilir.

3. Ortamda safsızlık olarak bulunan klorür, titrasyonu olumsuz yönde etkiler. Ancak titrasyonun 70 °C nin üstünde yapılması halinde ise klorürün olumsuz etkisi önemli ölçüde azalır. Sıcaklığın 90 °C yi bulması halinde ise okzalit asitin



şeklinde bozunması sözkonusudur.

4. Permanganatın ayarlanması  $As_2O_3$  ile de yapılabilir. Arsenik (III) oksit suda kolaylıkla çözünmediğinden önce bazda çözülür. Daha sonra bu çözelti asitlendirilir ve asitli arsenöz asit çözeltisi permanganatla titre edilir.

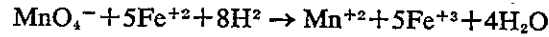


Yukarıdaki son tepkime kendiliğinden çok yavaş olur. Ortama eklenen potasyum iyodür veya potasyum iyodat katalitik etki yaparak tepkimeyi hızlandırır. Buradaki katalitik etkinin permanganatın iyodürü yükseltmesi sonucu açığa çıkan iyodürün arseniti yükseltmesi, bu sırada açığa çıkan iyodürün ise tekrar

permanganat tarafından yükseltgenmesi şeklinde olduğu sanılmaktadır. Bir başka deyişle iyodürün işlevi arsenit ile permanganat arasındaki elektron alışverişini sağlamak şeklindedir. Bu yöntemle okzalatin aksine klorürlü ortamda bile titrasyon yapılabilir. Bu titrasyonda  $As_2O_3$  in eşdeğer ağırlığı  $As_2O_3/4$  tür.

#### 4.4.1.3. Ayarlı $KMnO_4$ ile demir tayini

Demir örneği uygun bir yöntemle çözeltiliye alındıktan sonra uygun bir indirgenle çözeltideki bütün demir, demir (III) iyonu haline dönüştürülür. İndirgenin aşırısı uzaklaştırıldıktan sonra ayarlı  $KMnO_4$  ile

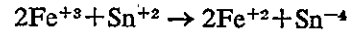


tepkimesine göre titre edilir.

#### İşlem :

1. Çözünür demir tuzu örneğinden 5 - 6 gram dolayında bir numune kabına alınır. Etüvde  $110^\circ C$  de 1 saat süre ile kurutulur. Buradan 0.5 gram dolayında duyarlı 3 tartım alınır.

2. Örneklerden birine 6N HCl den 10 ml eklenip sıcakta çözülür. Çözelti sıcak iken % 10 luk  $SnCl_2$  damla damla eklenip sürekli karıştırılır. Bu işleme çözeltilinin rengi sarıdan renksiz veya açık yeşile dönünce iki damla daha aşırısı eklenip son verilir.



3. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra içine 10 ml doymuş civa (II) klorür çözeltisi bir seferde eklenir. Bu sırada ipek görünümünde bir çökelek oluşur. Eğer çökelek oluşmamışsa civa (II) klorürün yetersiz olduğu anlaşılır. Çökelek beyaz renkte değil gri renkte ise civa (II) nin civa (I) yerine metalik civaya indirgendiği anlaşılır. Bu, permanganatla çok yavaş da olsa tepkime vererek sonucu etkileyeceği gibi gri renk titrasyonun dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Bu durumda çözelti dökülüp işlem tekrarlanır.

4. Çözelti 200 ml ye seyreltilir. İçine 25 ml Zimmerman - Reinhard çözeltisi eklenir ve permanganatla titre edilir. Titrasyona 30 saniyelik kalıcı renk oluşuncâ son verilir. Harcanan  $KMnO_4$  ve alınan örnek yardımıyla örnekteki demir miktarı hesaplanır.

$$\% Fe = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times 10^{-3} \times 55.847}{\text{tartılan örnek (g)}} \times 100$$

5. İşlem öteki iki örnek ile tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak örnekteki demir miktarı bulunur.

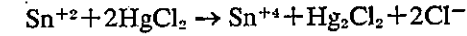
#### Notlar :

1. Kalay (II) klorür çözeltisi 3 gram  $SnCl_2$  nin 10 ml derişik HCl de çözümlü 20 ml ye seyreltilmesiyle hazırlanır. Uzun süre bekletilirse hava oksijeni kalayı yükseltgeyebilir.

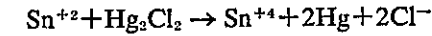
2. Zimmerman - Reinhard çözeltisi için 70 gram  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ , 500 ml saf suda çözülür. Buna, karıştırarak 125 ml derişik  $H_2SO_4$  ve 125 ml % 8.5 lik derişik  $H_3PO_4$  eklenir. Saf su ile litreye tamamlanır.

3. Demir (III) iyonlarının kalay (II) ile indirgenmesi tepkimesi oldukça yavaş bir tepkimedir. Ancak ortamda bulunan klorür iyonları kataliz etkisi yaparak tepkimeyi hızlandırır.

4. Ortama eklenen civa (II) klorür



tepkimesine göre ortamdaki  $Sn^{+2}$  nin aşırısını yükseltger. Bu işlem yapılmazsa  $Sn^{+2}$  de,  $KMnO_4$  ü indirgeyeceğinden demirin daha fazla bulunmasına neden olur. İpeksi görünümdeki  $Hg_2Cl_2$ , permanganatla tepkimeye girmediğinden, zararsızdır. Ortama eklenen aşırı  $Sn^{+2}$



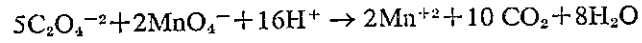
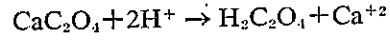
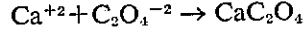
tepkimesine göre metalik civanın açığa çıkmasına neden olur.

5. Permanganatla titrasyona başlamadan önce ortamdaki klorürün permanganatı indirgememesinin önlenmesi gerekir. Bilindiği gibi derişik asitli ortamda permanganat klorürü yükseltger ve  $Cl_2$  gazı açığa çıkar. Bu yükseltgeme,  $Fe^{+2}$  katalitik etki yaptığından seyreltik asitli ortamda bile olur. Bu indirgenmeyi önlemek için ortama Zimmerman - Reinhard çözeltisi eklenir. Bu çözeltideki herbir maddenin işlevi şu şekilde özetlenebilir.

Fosforik asit; demirle  $Fe(PO_4)_2^{-3}$  kompleks iyonunu oluşturarak  $Fe^{+3}$  iyonlarını tutar. Yaklaşık 1N HCl derişiminde permanganatın klorürü yükseltgemesi oldukça güçtür. Ancak  $Fe^{+3}$  iyonlu ortamlarda yükseltgenme oldukça hızlıdır. Fosfat ile  $Fe^{+3}$  iyonlarının tutulmuş olması bu tehlikeyi ortadan kaldırır. Ayrıca demir<sup>(III)</sup> iyonu klorür ile sarı renkli  $FeCl_4^-$  kompleks iyonunu verir ki bu da dönüm noktasının görülmesini güçleştirir. Manga sülfit,  $KMnO_4$  ile demir (II) arasındaki tepkimeyi katalizler. Aynı zamanda permanganatın yükseltgeme gücünü azaltarak klorüre etki etmesini önler. Sülfirik asit ise titrasyon için gerekli olan asitliği sağlar.

#### 4.4.1.4. Ayarlı $KMnO_4$ ile kalsiyum tayini

Yöntem; çözünürlüştürülen analiz örneğindeki kalsiyum iyonlarının sodyum okzalata ile  $CaC_2O_4$  halinde çöktürülmesi, süzme ve yıkama işlemlerinden sonra çökeleğin sülfürik asitte çözülüp, açığa çıkan okzalata iyonlarının ayarlı permanganatla titre edilmesi temeline dayanır.



#### İşlem :

1. Çözünür kalsiyum tuzu örneğinden 3 - 4 gram dolayında bir numune kabına alınır. Etüvde  $110^\circ C$  de 1 saat süreyle kurutulur. Buradan 0.5 gram dolayında duyarlı olarak üç ayrı tartım alınır, 400 ml lik erlenlere konur.

2. Örneklerden birine 10 ml 5 N HCl konup çözünmesi sağlanır. Bu sırada gaz çıkışı nedeniyle sıçramanın olmamasına dikkat etmek gerekir. Çözelti dikkatle kaynatılarak  $CO_2$  uzaklaştırılır, 200 ml ye seyreltilir.

3. Çözelti  $60 - 70^\circ C$  ye kadar su banyosunda ısıtılır. İçine 4 - 5 damla metil kırmızısı indikatörü eklenir. Yaklaşık 2 gram amonyum okzalata 25 ml suda çözüldükten sonra çözeltiye eklenir. Daha sonra 6N  $NH_3$  çözeltisi indikatörün rengi değişinceye kadar damla damla eklenir. Bu sırada  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  çökeleği oluşmaya başlar. Asitin nötürleşmesi sağlandıktan sonra daha fazla amonyak eklemekten kaçınılır. Yaklaşık yarım saat kadar su banyosunda dinlendirilir (süre 1 saati geçmemelidir).

4. Çökelek cam veya porselen bir krozeden veya beyaz band süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar buz ile soğutulmuş saf su ile yıkanır.

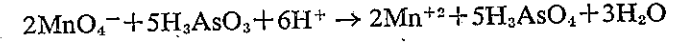
5. Süzgeç, çökelek ile birlikte bir behere alınır. Üzerine 100 ml saf su ve 100 ml 3N  $H_2SO_4$  eklenir,  $70 - 80^\circ C$  ye kadar ısıtılıp, çözünmesi sağlanır. Süzgeç kağıdı (veya kroze) beherden alındıktan sonra ayarlı  $KMnO_4$  ile bir bagetle karıştırarak titre edilir. Harcanan permanganat miktarı büretten okunur. Örnekteki kalsiyum miktarı hesaplanır.

$$\% CaO = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times 10^{-3} \times (CaO/2)}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

#### Not :

Ayarlı  $KMnO_4$  ile demir ve kalsiyumun yanı sıra birçok anyon ve katyon da analiz edilebilir.

a. Bir örnekteki arsenik veya antimuanın miktarı

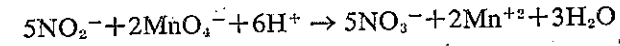


tepkimesine göre tayin edilebilir.

b. Bir çözeltideki okzalata iyonları kalsiyum tayininde olduğu şekilde tayin edilebilir.

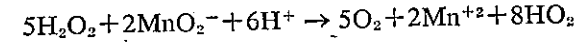
c. Bir örnekteki krom tayini için; krom kromata yükseltgenir. Daha sonra Mohr tuzu ile (demir (II) amonyum sülfat) kromata krom (III) e indirgenir. Demir (II) nin aşırısı permanganatla geri titre edilir.

d. Bir çözeltideki nitrit



tepkimesine göre tayin edilebilir.

e. Bir çözeltideki hidrojen peroksit



tepkimesine göre tayin edilebilir.

f. Farklı yükseltgenme basamağı olan iyonlar düşük yükseltgenme basamaklarına indirgendikten sonra doğrudan titre edilebilirler. Bunlar arasında Cr(II), Ti(III), V(II), V(III), V(IV), Fe(II), U(III), Sn(II), As(III), Sb(III), Mo(III), W(V), Pt(III) sayılabilir.

#### 4.4.2. Tiyosülfat Titrasyonları (İyodometri)

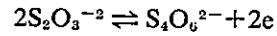
Kuvvetli bir yükseltgen, nötral veya asidik ortamda iyodürle tepkimeye girerse yükseltgenerek eşdeğer miktarda iyot açığa çıkarır. Açığa çıkan bu iyot ayarlı bir indirgenle titre edilerek tayin yapılabilir. Kuvvetli yükseltgene eşdeğer kadar iyodun ayarlı indirgenle (genellikle tiyosülfatla) titrasyonu işlemine iyodometri, denir. İyottan daha kuvvetli herhangi bir yükseltgen bu tür tepkime verir. Dolayısıyla bu yöntemle klorür, bromür, iyodat, periyodat, hipobromit, bromat, hipoklorit, klorit, klorat, persülfat, hidrojen peroksit, nitrit, arsenat, ferrisiyanür, kromat, permanganat, mangan dioksit başta olmak üzere birçok madde tayini yapılabilir.

#### 4.4.2.1. 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 25 gram Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O tartılır, litrelik bir kaba boşaltılır. Yaklaşık 250 ml kaynatılmış suda çözülür ve litreye kaynatılmış su ile tamamlanır. İçine 1 gram kadar boraks tuzu atılır ve çalkalanır. Soğutulup ağzı kapatılmış olarak ayarlanmak için saklanır.

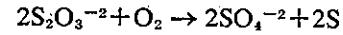
##### Notlar :

1. Tiyosülfatın iyot ile olan tepkimesinde

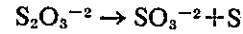


iki mol tiyosülfat iki elektron verir. Dolayısıyla eşdeğer ağırlığı tiyosülfatın mol ağırlığına eşit olur. Sodyum tiyosülfat Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O halinde bulunur. Dolayısıyla 0.1 N lik çözelti hazırlamak için 24.819 gram madde almak gerekir.

2. Tiyosülfat çözeltisi kararlı bir çözelti değildir. Zamanla derişiminde değişiklik olabilir. Örneğin hava oksijeni ile



tepkimesine göre yükseltgenmesi veya asitli ortamda



gereğince yükseltgenmesi derişim değişimine neden olur.

3. Tiyosülfat çözeltisi mikroorganizmalardan kolaylıkla etkilenecek ayarı bozulur. Ancak içine bir koruyucu katılarak bu etki ortadan kaldırılırsa yıllarca ayarı bozulmadan saklanabilir. Koruyucu olarak çeşitli maddeler kullanılabilir. Bunlar arasında en çok kullanılanlar; litrelik çözeltiye 1 - 2 gram kadar boraks, 1 ml 0.1 N NaOH, 0,1 - 0.2 gram kadar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 - 4 damla kloroformdur. Bunlardan kloroform tiyosülfatın gücüne hiçbir etki yapmadan 3 - 4 yıl ayarının bozulmadan kalmasını sağlar. Bakterilerin etkisinin pH 9 - 10 dolayında en yüksek olduğu saptanmıştır.

#### 4.4.2.2. Nişasta çözeltisinin Hazırlanması

Gerek iyodometrik titrasyonlarda gerekse iyodimetrik titrasyonlarda kullanılan hemen hemen tek indikatör nişasta çözeltisidir. İyot nişasta ile mavi renkte bir kompleks verir. Bu kompleksin oluşumu iki yönlü bir tepkimedir ve ortamdaki iyot tamamen tüketildiğinde renk kaybolur, veya tersine eser miktardaki iyot ile mavi renkli kompleks verir. İyodimetride dönüm noktası mavi rengin kaybolmasıyla, iyodimetri ise mavi rengin oluşmasıyla anlaşılır.

##### İşlem :

Yaklaşık 1 gram çözünür nişasta tartılır, 20 ml suda hamur haline getirilir. Bu, kaynatılmakta olan 80 ml saf suya eklenir ve kaynatmaya 2 - 3 dakika daha devam edilir. Soğutulur. Buna 0.01 gram dolayında HgI<sub>2</sub> eklenir ve ağzı kapalı olarak saklanır.

##### Notlar :

1. İndikatör olarak kullanılacak nişasta çözeltisinin taze hazırlanmış veya iyi korunmuş olması gerekir.

2. Nişasta çözeltisinin titrasyon sırasında iyodun büyük bir kısmı titre edildikten sonra eklenmesi gerekir. Aksi halde iyodun bir kısmı dönüm noktasından sonra bile nişastaya tutunmuş olarak kalabileceğinden hataya neden olur. Ayrıca aşırı iyot nişasta ile kırmızı renkte bir bileşik verir ki bu dönüm noktasında kaybolmadığından dönüm noktasının görülmesini güçleştirir.

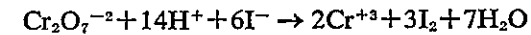
3. Nişasta kuvvetli asitli ortamlarda ve alkolde kullanılmaz. Mavi renk asitlendiğinde kaybolur.

#### 4.4.2.3. 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin ayarlanması

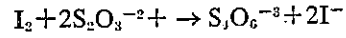
Yaklaşık derişimde hazırlanan tiyosülfat çözeltisi birincil standart bir maddeye karşı ayarlanır. Bu amaçla en çok kullanılan birincil standartlar, potasyum bikromat, potasyum iyodat, potasyum bromat, metalik bakır ve elementel iyotdur. Sodyum okzalate ile ayarlanmış olan KMnO<sub>4</sub> çözeltisi de bu amaçla ikincil standart olarak kullanılabilir. Tiyosülfat hangi maddenin tayini için kullanılacaksa genellikle, varsa bu maddenin birincil standardı ile ayarlanması tercih edilir. Örneğin krom tayininde kullanılacak tiyosülfatın K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile veya bakır tayininde kullanılacak tiyosülfatın metalik bakır ile ayarlanmasıyla yöntemden gelen hatalar hem ayarlama hemde tayin sırasında tekrarlanacağından en az indirilmiş olur.

##### 4.4.2.3.1. Tiyosülfatın K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile ayarlanması

Tiyosülfatın K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile ayarlanması, asitli ortamda bikromatın potasyum iyodürden



tepkimesine göre açığa çıkardığı elementel iyodun



tepkimesine göre tiyosülfatla indirgenmesi temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Etüvde 110 °C de kurutulmuş  $K_2Cr_2O_7$  den 0.2 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 500 ml lik erlenlere aktarılır.

2. Örneklerden biri alınır ve içine 50 ml 2N  $H_2SO_4$  eklenerek çözülür. Buna 2 gram  $NaHCO_3$  ve 5 gram KI eklenir. İyiye karıştırılır. Saat camı ile kapatılır ve tepkimenin tamamlanması için karanlık bir yerde 10 dakika beklenir.

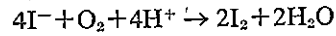
3. Çözelti 300 ml ye seyreltilir ve bir büretten akıtılan tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin rengi açık kahve rengi olunca 2 ml nişasta çözeltisi eklenir ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.

4. Tartılan bikromat ve harcanan tiyosülfat yardımıyla tiyosülfatın normalitesi hesaplanır.

$$N_{S_2O_3^{2-}} = \frac{\frac{\text{Tartılan } K_2Cr_2O_7 \text{ (g)}}{49.03} \times 1000}{V_{S_2O_3^{2-}}}$$

#### Notlar :

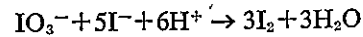
1. Titrasyon kabındaki oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Aksi halde



gegereğince oksijen iyot açığa çıkarır ki bu hataya neden olur. Bunun için ortama  $NaHCO_3$  veya  $Na_2CO_3$  eklenir. Açığa çıkan  $CO_2$  çözeltinin üstünde kalacağından içerideki oksijenin kovulmasını sağladığı gibi çözeltinin hava ile temasını da önler. Ancak kullanılacak karbonat çok fazla olmamalıdır. Bir miktar asitin tüketilmesine neden olacağından ortamın asitliğini azaltabilir.

2. Tepkimenin tamamlanması için 5 - 10 dakikalık süre yeterlidir. Daha uzun süre bekletilirse iyodun buharlaşarak kaybı söz konusu olduğu gibi hava oksijeninin yükseltgemesi de olabilir.

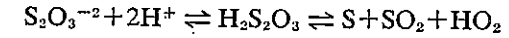
3. Potasyum iyodürün iyodat içermemesi gerekir. Aksi halde asitli ortamda



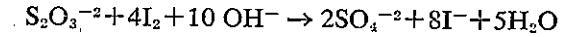
tepkimesine göre iyot açığa çıkarken bu da sonucun fazla bulunmasına neden olur. Potasyum iyodürün iyodat içerip içermediğini anlamak için KI den yaklaşık 0.5

gram alınır. Suda çözüldükten sonra 6N  $H_2SO_4$  ten 1 - 2 ml ve 1 - 2 damla nişasta çözeltisi eklenir. Oluşacak mavi renk ortamda iyodatın bulunduğunu gösterir. Hemen oluşmayıp bir süre sonra oluşan mavilik ise hava oksijeninin neden olduğu yükseltgenme nedeniyledir.

4. Titrasyonda ortamın asit derişimi önemlidir. Aşırı asitli ortamda tiyosülfat,



şeklinde bozunabilir. Bazik ortamda ise,



tepkimesi gereğince tiyosülfat, sülfata yükseltgenebilir. Bu nedenle en uygun çalışma ortamı 0.4 - 0.5 N asit derişimidir.

5. Nişasta çözeltisi, titrasyonun sonuna doğru dönüm noktasına yakın eklenir. Eğer önceden eklenirse nişasta ile iyot kırmızısı renk oluşturur ki bu dönüm noktasında kaybolmaz, yanlışlığı neden olur. Titrasyonun ayarlı iyot ile yapılması halinde ortamda fazla miktarda iyot bulunmayacağından nişastanın titrasyonun başında eklenmesinin sakıncası yoktur.

6. Titrasyonda sülfürik asitin yanı sıra HCl de kullanılabilir.

7. Ayarlama işlemi için tartılan  $K_2Cr_2O_7$  ile doğrudan titrasyon yapılabilir gibi  $K_2Cr_2O_7$  ile belli derişimde çözelti hazırlayıp buradan alınan 25 - 50 ml lik örneklerle de yapılabilir. Bu durumda hazırlanacak çözeltinin normalitesi

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{\text{tartılan } K_2Cr_2O_7 \text{ (g)}}{49.033} \times \frac{1000}{V(\text{ml})}$$

olur. Tiyosülfatın normalitesi ise

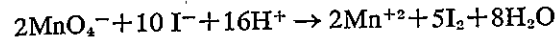
$$N_{S_2O_3^{2-}} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \times V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{S_2O_3^{2-}}}$$

şeklinde hesaplanır .

8. Tiyosülfatın ayarlanmasında  $K_2Cr_2O_7$  den başka  $KIO_3$ , metaik bakır,  $As_2O_3$ , ayarlı  $KMnO_4$  veya ayarlı iyot çözeltisi gibi maddeler de kullanılabilir.

#### 4.4.2.3.2. Tiyosülfat çözeltisinin ayarlı $\text{KMnO}_4$ ile ayarlanması

Yöntem belli hacimdeki ayarlı permanganatın



tepkimesine göre potasyum iyodürden açığa çıkardığı iyodun tiyosülfatla nişasta indikatörlüğünde titrasyonu temeline dayanır.

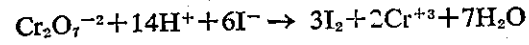
#### İşlem :

Önceden ayarlanmış olan  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinden bir büret yardımıyla belli hacimde (20 - 30 ml dolayında) bir erlene alınır. İçine 2 gram kadar KI (veya % 10 luk KI çözeltisinden 20 ml) ve 5 ml 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi eklenir. Açığa çıkan iyot, bir büretten akıtılan tiyosülfat ile nişasta indikatörü ile titre edilir. Harcanan tiyosülfat miktarı büretten okunur ve çözeltinin normalitesi hesaplanır.

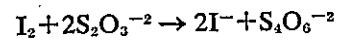
$$N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}$$

#### 4.4.2.4. Tiyosülfat ile krom tayini

Ayarlı tiyosülfat ile krom tayini,



tepkimesine göre iyodür çözeltisinden açığa çıkan iyodun ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile



tepkimesine göre titre edilmesi temeline dayanır. Titrasyonda indikatör olarak nişasta çözeltisi kullanılır.

#### İşlem :

1. Etüvde 110 °C de kurutulmuş kromat tuzu örneğinden 0.5 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 50 ml lik erlenlere konur.
2. Örneklerden biri 100 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te çözülür. Erlene 2 gram  $\text{NaHCO}_3$  ve 5 gram KI eklenir. Çalkalanıp bir yerde 10 dakika bekletilir.
3. Çözelti 300 ml ye seyreltilir ve ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözelti açık kahverengini aldığı anda nişasta çözeltisinden 2 ml eklenir ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.

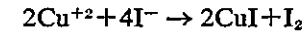
4. Harcanan tiyosülfat miktarı büretten okunur. Örnekteki krom yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{Cr} = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times (\text{Cr}/3 \times 10^{-3})}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

5. İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyonların ortalaması alınıp yüzde krom miktarı bulunur.

#### 4.4.2.5. Ayarlı Tiyosülfat çözeltisi ile bakır tayini

Yöntem, çözeltideki bakır iyonlarının potasyum iyodürle tepkimesi sonucu



açığa çıkan iyodun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu temeline dayanır.

#### İşlem :

1. Çözünür bakır tuzu 110 °C de kurutulur ve bundan 0.3 - 0.4 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır, 250 ml lik erlenlere konur.
2. Örneklerden biri alınır. İçine 100 ml saf su eklenip çözünmesi sağlanır. Buna 10 ml 4 N asetik asit 2 gram KI eklenir. Karanlık bir yerde 10 dakika bekletilir. Ayarlı tiyosülfatla iyodun rengi açılıncaya kadar titre edilir. İçine 1 ml nişasta çözeltisi eklenip mavi renk açılıncaya kadar titre edilir. Daha sonra 2 gram KSCN veya  $\text{NH}_4\text{SCN}$  eklenir ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.
3. Harcanan tiyosülfat miktarı büretten okunur. Örnekteki bakır miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cu} = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times 10^{-3} \times (\text{Cu}/1)}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

4. İşlem öteki iki örnekle tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınıp yüzde bakır miktarı bulunur.

#### Notlar :

1. Tiyosülfatın bakırla olan tepkimesi asitli ortamda gerçekleşir. Ancak kuvvetli asitli ortamda çalışılmaz. Çünkü bu ortamda hava oksijeninin yükseltgeme etkisi bakır (II) katalizörlüğünde hızlanır. Bu nedenle en uygun çalışma ortamı pH 3 - 4 dolayındadır.

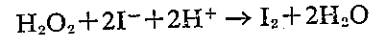


2. Ortamda bulunan azot oksitleri ve +3 ve +5 değerlikli arsenik ve anti-muan ile demir (III) iyodür ve iyotla tepkime verdiklerinden analize zarar verirler.

3. Titrasyon ortamındaki CuI çökeleği titrasyonun dönüm noktasının görüldüğünde sorun yaratabilir. Çökeleğin iyodu tutma (adsorblüne) eğilimi yüksektir. Bu nedenle titrasyonun sonuna doğru ortama 1 - 2 gram KSCN veya NH<sub>4</sub>SCN eklenmesiyle, CuI çökeleğinin tuttuğu iyot çözeltiye salındığından daha doğru bir dönüm noktasının görülmesini sağlar.

#### 4.4.2.6. Ayarlı tiyosülfat ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini

Bu yöntemle hidrojen peroksit tayini



tepkimesine göre açığa çıkan iyodun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu temeline dayanır. Tepkime normalde oldukça yavaştır ancak molibdat katalizörlüğünde hızlıdır.

İşlem :

1. Ticari hidrojen peroksitten (yaklaşık % 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içerir) yaklaşık 3 - 5 gram (veya 5 ml) duyarlı olarak alınır ve 250 ml lik balonjojeye konur. Saf su ile 250 ml ye seyreltilir.

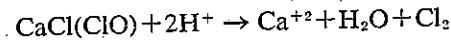
2. Buradan alınan 25 ml lik örnek 250 ml lik erlene boşaltılır. Buna 10 ml 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1g KI ve 3 damla % 3 lük amonyum molibdat çözeltisi eklenir. Ayarlı tiyosülfat ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Harcanan tiyosülfat miktarı büretten okunur. Örnekteki hidrojen peroksit yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{-2}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{-2}} \times 10^{-3} \times (\text{H}_2\text{O}_2)}{\text{Örnek (g)}} \times \frac{250}{25} \times 100$$

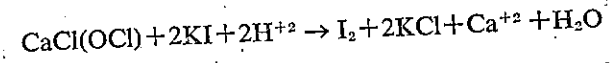
#### 4.4.2.7. Ayarlı tiyosülfat ile ağartma tozunda aktif klor tayini

Ağartma tozu genellikle kireç suyu, Ca(OH)<sub>2</sub> içerisinden klor gazı geçirilmesiyle elde edilir ve CaCl(OCl) formülüyle gösterilir. Ancak ağartma tozu bu maddenin (kalsiyum hipokloritin) yanı sıra kalsiyum klorat Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve CaO da içerir.

Ağartma tozu asit etkisiyle klor gazı açığa çıkarır.



Açığa çıkan bu klorun miktarı ağartma tozunun kalitesinin (gücünün) bir ölçüsüdür. Aktif klorun tayini



tepkimesine dayanır. Açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat ile titre edilir.

İşlem :

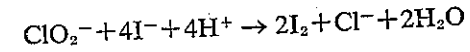
Ağartma tozundan duyarlı olarak 5 gram dolayında tartılır, 250 ml lik bir balonjojeye alınır. Yaklaşık 100 ml su eklenip homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar iyice çalkalanır. Daha sonra 250 ml ye seyreltilir. Buradan 50 ml lik örnek bir pipet yardımıyla alınır ve 250 ml lik erlene boşaltılır. İçine 2 gram KI, 15 ml 4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir. Yaklaşık 10 dakika karanlık bir yerde bekletilir ve ayarlı tiyosülfat ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Örnekteki klor miktarı hesaplanır.

$$\% \text{Cl}_2 = \frac{N_{\text{S}_2\text{O}_3^{-2}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{-2}} \times 10^{-3} \times (\text{Cl}_2) \frac{250}{50}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

İşlem en az iki örnekle daha tekrarlanır. Titrasyon sonuçlarının ortalaması alınarak yüzde klor miktarı bulunur.

Notlar :

1. Ağartma tozu nemli ortamda bozunarak klorit ve klorata ayrışabilir. Bunlardan klorit asitli ortamda



gereğince iyot açığa çıkarır. Ancak bu tepkime asetik asitli ortamda çok yavaştır, titrasyonda keskin bir dönüm noktası görülmez. Bu nedenle hernekadar çoğunlukla asit olarak asetik asit kullanılması önerilirse de sülfürik asitin kullanılması daha uygun olur.

2. Yüksek kaliteli hipokloritler % 70 - 74, ticari olanlar ise % 5 - 20 aktif klor içerir.

#### 4.4.3. BİKROMAT TİTRASYONLARI

Potasyum bikromat birincil standart özelliğe sahip bir maddedir. Saflığından şüphe edildiğinde tekrar kristallendirme ile analitik saflıkta elde edilebilir. Bikromat çözeltisi oldukça kararlı olup yıllarca ayarı bozulmadan saklanabilir.

Bikromat titrasyonunun hidroklorik asitli ortamda yapılabilmesi demir tayini için önem arzeder. Bikromat titrasyonlarında indikatör olarak difenilamin sülfonat, difenilamin veya difenilbenzidin kullanılır. Dönüm noktasında menekşe renk oluşur. Renk oluşumu iki yönlüdür.

#### 4.4.3.1. Ayarlı 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin Hazırlanması

Analitik saflıktaki  $K_2Cr_2O_7$  etüvde  $110^\circ C$  de 1 saat süre ile kurutulur. Buradan duyarlı olarak 4.9033 gram tartılır. Litrelük bir balonjojeye alınır. Az suda çözülüp litreye tamamlanır.

#### Not :

Tam olarak 4.9033 gram tartmak yerine yaklaşık 5 gram dolayındaki tartımla litrelük (veya belli hacimde) çözelti hazırlayıp bunun normalitesi hesaplanabilir.

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{\text{tartılan } K_2Cr_2O_7(g)}{(294.196/6)} \times \frac{1000}{V_{K_2Cr_2O_7}}$$

#### 4.4.3.2. Ayarlı $K_2Cr_2O_7$ ile demir tayini

1. Kurutulmuş demir örneğinden 0.2 - 0.3 gram dolayında duyarlı olarak tartılır. Uygun bir yöntemle çözüldükten sonra 250 ml lik bir erlene alınır.

2. Permanganat titrasyonunda olduğu gibi önce  $Sn^{+2}$  daha sonra  $Hg^{+2}$  ekleyerek indirgenir. Daha sonra 200 ml su, 5 ml % 20 lik  $H_2SO_4$ , 5 ml % 85 lik  $H_3PO_4$  ve 6 - 8 damla % 0.2 lik indikatör çözeltisi eklenir.

3. Ayarlı  $K_2Cr_2O_7$  ile titre edilir. Yeşil renk oluşmaya başlayınca çözelti daha dikkatli eklenir. Menekşe veya mor - mavi renk oluştuğunda titrasyona son verilir. Harcanan bikromat miktarı büretten okunur. Demir miktarı hesaplanır.

$$\% Fe = \frac{N_{Cr_2O_7} \times V_{Cr_2O_7} \cdot 10^{-3} \times (Fe/l)}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

## BÖLÜM : 5

### SINAI ANALİZLER

#### 5.1. KRİSTAL BÜYÜTME

Katı maddelerin içindeki atom veya moleküller düzenli bir şekilde düzenlenmemiş iseler katı madde amorf diye isimlendirilir. Bu tür maddelerin keskin bir ergime sıcaklıkları yoktur. Maddenin sıcaklığı artırıldığında önce yumuşamaya başlar ve maddenin niteliğine göre birkaç santigrat derece aralığında tamamen ergir. Amorf maddeler izotropik özellik gösterirler. Bu durumda maddenin optik, elektrik ve mekanik özellikleri maddenin değişik yönlerinde aynıdır.

Katı madde içindeki atom ve moleküller belli bir düzenlilik gösteriyorsa kristal diye isimlendirilir. Bu durumda katı maddenin kesin bir ergime sıcaklığı vardır, ve genellikle anizotropik özellik gösterir. Bu durumda kristal küp yapısında ise izotropik özellik gösterir. Anizotropik kristallerde katı maddenin kırılma indisi, elektrik iletkenliği ve mekanik özellikleri kristalin inceleme yönüne göre değişik olur. Kullanış amacına bağlı olarak çoğunlukla katı maddenin düzenli bir kristal oluşturması istenir. Kristal büyütülmesi eritilmiş küttele veya çözeltide yapılır. Birinci durumda madde eritilir ve sonra değişik yöntemlerle yavaş yavaş soğutulur. Soğutmanın şekline ve hızına göre değişik büyüklükte ve düzenlilikte kristaller elde edilir. Çözeltideki kristallendirmede, katı maddenin az çözüldüğü bir çözücüsü seçilir. Madde bunun içinde çözüldürülerek doymuş çözeltisi hazırlanır. Daha sonra çözelti yavaş buharlaştırmaya bırakılarak katı maddenin kristallendirilmesi sağlanır. Eğer katı maddenin küçük bir kristali çözelti içinde asılı olarak bulundurulursa kristal büyümesi bu küçük kristal üzerinde olur. Aşağıdaki deneyde böyle bir kristal büyümesi incelenecektir.

#### İşlem :

1. En az 10 gram kadar alüminyum şapından tartılarak 250 ml lik bir behere konur. Üzerine her 1 gram katı için 7 ml su eklenir.

2. Karışım  $50 - 60^\circ C$  de ısıtılırken bir taraftan karıştırılır. Eğer çözelti bulanık görülürse çökeltinin olması için bir süre beklenir, saydam çözelti başka bir behere alınır.

3. Bir parça dikiş ipliği cam çubuğa bağlanır ve cam çubuk beherin üzerine konularak ipliğin yaklaşık 2 cm sinin çözeltiye daldırılması sağlanır. İpliğin çözeltinin hemen üstünde kalan kısmına az miktarda vazelin sürülerek çözeltinin ipliğin yukarisına doğru emilmesi önlenir.

4. Beher bir kağıt mendil veya süzgeç kağıdıyla sıkıca kapatılarak, kağıdın üzerinde kalem ucu ile birkaç delik açılır ve beher karanlık bir yerde birkaç gün bekletilir. Bu sırada beherde alüminyum şapı kristalleri oluşur.

5. Eğer kristaller ipliğin üzerinde oluşmuşlarsa en iyi yüzey alınır, ötekiler çözeltilmeye bırakılır. Eğer ipliğin üzerinde belirgin yüzeyli kristal oluşmamışsa beherin dibindeki en iyi yüzeyli kristal seçilir ve ipliğe bağlanır.

6. Seçilip ipliğe bağlanan kristal, 70 ml su içinde çözülmüş 10 gram alüminyum şapı çözeltilmesine daldırılır. Bu durumda çözeltilenin soğuk (oda sıcaklığında) ve doymuş olmasına dikkat edilir. Aksi durumda çözeltili içinde asılmış kristal çözülmeye başlar.

7. Beher kağıtla kapatılarak kristalin büyümesi için beklenir. Her hafta kristal tartularak büyüklüğü saptanır. Bu bekleme birkaç ay devam edebilir.

8. Eğer renkli bir kristal elde edilmek isteniyorsa  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  yerine  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  şapı kullanılır. Bu durumda 8 gram şap 56 ml saf su içinde çözülür. Büyüyen kristal koyu mavi - yeşil olur. Eğer 15 gram krom şapı 25 ml saf su içinde hazırlanıp alüminyum şapı çözeltilmesine tam saydamlık yok oluncaya kadar eklenirse, alüminyum şapı kristali içine daldırıldığında elde edilecek kristal mor renkte olur.

## 5.2. GÜBRE VE GÜBRE ANALİZLERİ

İnsan yaşamını sağlayan yiyeceklerin büyük bir kısmı toprakta yetiştirilen sebze, meyve gibi bitkilerle, dolaylı olarak et üretilmesinde katkıda bulunan bitkilerden oluşur. Bitkiler de öteki canlılar gibi yaşamlarını sağlamak için bazı gıda maddelerine gereksinim duyarlar. Bu maddelerin oluşturdukları elementler önem sırasına göre I., II. ve III. dereceden elementler olmak üzere başlıca üç grupta toplanır. Bu elementler çizelge 5.1 de verilmiştir. Buradaki elementler ve oluşturdukları bileşikler, insan bünyesinde olduğu gibi bitki bünyesinde de ya doğrudan veya değişikliğe uğratarak kullanılır. Bir anlamda bitkiler ve öteki canlı organizmalar birbirini tamamlar. Örneğin insanlar azot, oksijen, hidrojen gibi elementleri gübre olarak bitkilere verir. Bitkiler de bunları amino asit, karbonhidrat, yağ, vitamin ve mineral gibi insan vücuduna yararlı bileşiklere dönüştürürler.

Çizelge 5.1 Bitkiler için gerekli başlıca elementler

I. derece elementler	II. derece elementler	III. derece elementler
Karbon (C)	Kalsiyum (Ca)	Bor (B)
Hidrojen (H)	Mağnezyum (Mg)	Bakır (Cu)
Oksijen (O)	Kükürt (S)	Demir (Fe)
Azot (N)		Mangan (Mn)
Fosfor (P)		Çinko (Zn)
Potasyum (K)		Molibden (Mo)
		Klor (Cl)

Bitkilerin gereksinme duydukları elementler doğal olarak hava veya toprakta bulunmaktadır. Örneğin karbon, hidrojen, oksijen bol miktarda su ve karbon dioksit gibi bileşikler halinde havadan veya topraktan alınabilir. Öteki element veya bileşiklerin çoğu toprakta bol miktarda bulunmakla beraber daha iyi verim alınması için gübre olarak toprağa verilir. Çizelge 5.2 de gösterildiği gibi değişik bitkilerin yetişmesi için toprağın bir hektarında bulunması gereken bileşik miktarı değişik olur. Toprağa gübre olarak verilen azot bileşikler amonyak, amonyum nitrat, üre, amonyum sülfat ve amonyum fosfat gibi bileşiklerdir.

Çizelge 5.2. Hektar başına gereken bileşik miktarları

Ürün	Azot (kg)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg)	K <sub>2</sub> O (kg)	MgO (kg)
Tahıllar	50	21	41	6—10
Fasülye - mercimek	71	19	33	—
Patates	105	39	250	12—15
Pancar	108	47	213	60
Çimen	146	391	34	15—60

Bitkilerin yetişmeleri için toprağa verilen bileşikler (gübreler) belirli sıcaklık ve toprağın asitlik derecesine göre işlevlerini yapabilirler. Bu nedenle toprağa verilen bileşiklerin türünün yanı sıra asitlik derecesinin yarılanması da önemlidir.

### 5.2.1. Fosfatlı Gübrelerin Analizleri

Fosfat gübrelerinde yapılan analizlerde tane büyüklüğü (elek analizleri), nem, serbest asit ve suda çözünen fosfor pentaoksit yüzdeleri bulunur.

### 5.2.1.1. Elek Analizleri

Gübre örneği elek delik çapı bilinen eleklerden elenerek büyüklükleri saptanır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 150 - 200 gram gübre örneği tartılarak elektrikli elek düzeneginin üst eleğine konur. Düzenek, üsttekinin delik çapı 4.76 ve alttakinin 1.00 mm olan iki elekten oluşur. Eleklerin titreşim frekansları ayarlanabilir olmalıdır.

2. Eleklerin titreşim frekansları 5 dakikada eleyecek şekilde ayarlanır. Eleme işlemi bitince elek üstünde kalan örnek miktarı tartılır. Gübre örneğinin elek üstü yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ Elek üstü} = \frac{\text{elek üstü tartımı (g)}}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

### 5.2.1.2. Nem Tayini

Gübre içindeki nem miktarının bulunması için yaklaşık 6 - 8 gram gübre tartım kabına duyarlı olarak tartılır. Tartım kabı örnekle birlikte 3 - 5 saat 100 - 105 °C de etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Sabit tartım elde edilinceye kadar işlem tekrarlanır. Ağırlık kaybı nem miktarını verir.

Daha duyarlı analizler için infrared (kırmızı ötesi) rutubet alma cihazları kullanılır. Bu cihazda 10 gram kadar örneğin nemi 8 dakikada alınır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{nem ağırlığı (g)}}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

### 5.2.1.3. Serbest Asit Miktarının Tayini

Fosfat gübrelerinin içindeki serbest asit  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$  ve  $HPO_4^{2-}$  nin bileşiklerinden oluşur. Buna göre örnek fenolftaleyn indikatörlüğünde ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilerek serbest asit miktarı bulunur.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 2.5 gram gübre örneği duyarlı olarak tartılıp 250 ml lik bir balonjojeye konur ve 100 ml suda çözülür.

2. Çözünmenin tamamlanması için 10 - 15 dakika beklenir. Bu sırada çözelti iyice çalkalanır. Daha sonra hacim saf su ile 250 ml ye tamamlanır.

3. Çözeltiden 100 ml alınarak bir erlene aktarılır. Buna 2 - 3 damla fenolftaleyn eklenir ve 55 °C ye kadar ısıtılır. Böylece havadan soğurabileceği karbon dioksit uzaklaştırılmış olur. Eğer çözelti pembe renkli olursa fosfor, fosfat halindedir.

4. Çözelti pembe renkli değilse sıcak iken 0.1 N ayarlı NaOH ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir. Bu durumda ortamdaki  $H_3PO_4$  ve  $H_2PO_4^-$  titre edilmiş olur.

5. Bu çözeltiye 3 - 4 damla metil oranj eklenerek ayarlı 0.1 N HCl ile pembe renk yeniden görülünceye kadar titre edilir.

6. Eğer harcanan NaOH hacmi, HCl den büyük ise

$$\text{mili eşdeğer } H_3PO_4 = V_{NaOH} \times N_{NaOH} - V_{HCl} \times N_{HCl}$$

$$\text{mili eşdeğer } H_2PO_4^- = V_{HCl} \times N_{HCl}$$

olur. Harcanan HCl hacmi NaOH den büyük ise

$$\text{mili eşdeğer } HPO_4^{2-} = V_{HCl} \times N_{HCl} - V_{NaOH} \times N_{NaOH}$$

$$\text{mili eşdeğer } H_2PO_4^- = V_{NaOH} \times N_{NaOH}$$

olur. Eğer  $V_{HCl} \times N_{HCl} = V_{NaOH} \times N_{NaOH}$  ise bu durumda yalnız  $H_2PO_4^-$  vardır ve değeri kullanılan asit veya baz mili eşdeğerine eşittir. Eğer

$$V_{NaOH} \times N_{NaOH} = 2 V_{HCl} \times N_{HCl}$$

ise yalnız  $H_3PO_4$  vardır ve

$$\text{mili eşdeğer } H_3PO_4 = V_{NaOH} \times N_{NaOH}$$

dir. Toplam serbest asit bulunan asit değerlerinin toplamına eşit olur.

### 5.2.1.4. Suda Çözünen $P_2O_5$ miktarının tayini

Bunun için bütün fosfatlar asidik ortamda  $H_3PO_4$  haline dönüştürülerek ayarlı NaOH ile titre edilir.

#### İşlem :

1. Hazırlanan çözeltiden 100 ml alınarak bir erlene aktarılır. Buna 2 - 3 damla metil oranj ve renk kırmızı oluncaya kadar yavaş yavaş 0.1 N HCl eklenir.

2. Çözeltiye 2 - 3 damla fenolftaleyn eklenir ve pembe renk oluşuncaya kadar ayarlı NaOH ile titre edilir.

3. Örnekteki suda çözünebilir  $P_2O_5$  yüzdesi hesaplanır.

$$\% P_2O_5 = V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times (P_2O_5/6) \times \frac{100}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times \frac{250}{100}$$

### 5.2.2. Karışık gübre analizleri

Bu tür gübrelerde nem ve elek analizlerine ek olarak potasyum, azot ve fosfat analizleri de yapılır.

#### 5.2.2.1. Potasyum miktarının tayini

Potasyum miktarı Lindo - Gladding yöntemiyle analiz edilerek bulunur. Bu yöntemle potasyum,  $K_2PtCl_6$  halinde çöktürülür ve kurutulduktan sonra tartılır.

#### İşlem :

1. Bir huni içine süzgeç kağıdı yerleştirilir. İçine analiz edilecek gübre örneğinden 2.5 gram kadar duyarlı olarak tartılır. Bunun için örnek, tartım kabında tartıldıktan sonra istenilen miktar süzgeç kağıdına aktarılır ve tartım kabı tekrar tartılır. Tartımlar arasındaki fark alınan örnek miktarını verir.

2. Huni, içindeki süzgeç kağıdıyla birlikte 250 ml lik balonjojenin ağzına yerleştirilir ve yavaş yavaş, kaynama noktasına kadar ısıtılmış 200 ml saf su eklenerek örneğin çözülmesi ve süzülerek balona akması sağlanır.

3. Çözeltideki kalsiyum iyonlarını tamamen çöktürmek için sıcak çözeltiye aşırı miktarda derişik amonyak çözeltisi ve çöktürme tamamlanmaya kadar amonyum okzalat çözeltisi eklenir.

4. Soğutulduktan sonra 250 ml ye seyreltilir ve daha sonra bir süzgeç kağıdından süzülür.

5. Süzüntüden 50 ml alınarak bir platin kaba konur. Önce beherde az miktarda kalıncaya kadar buharlaştırılıp daha sonra platin kroze de alınabilir. Buharlaştırma önceden yapılmamışsa platin kroze de buharlaştırılır. Buna 1/1 oranında seyreltilmiş sülfürik asit eklenir ve beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılarak kurutulur.

6. Geride kalan artığa bir miktar katı amonyum karbonat eklenir ve tekrar beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılır. Örnek desikatörde soğutulup tartılır. Amonyum karbonat ekleyip ısıtma ve sonra da soğutup tartma işlemleri sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır.

7. Artık, az miktarda sıcak su ile çözülerek 100 ml lik bir behere alınır ve toplam hacim 25 ml ye tamamlanır.

8. Soğutulduktan sonra asidik oluncaya kadar 0.1 N HCl damla damla eklenir. Çözeltiye, çökme tamamlanmaya kadar kloroplatinik asit çözeltisinden eklenir. Bu çözelti her 10 ml sinde 1 gram platin bulunacak şekilde hazırlanır. Çökme tamamlanınca çöktürücüden 2 - 3 ml daha eklenir.

9. Su banyosunda hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırılır. Çözelti % 80 lik alkolle yıkanır ve önceden sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür. Çökelek Gooch krozesinde iken tekrar aynı alkolle yıkanır ve süzüntünün renksiz olması gözlenir. Daha sonra, hazırlanan amonyum klorür çözeltisinin 10 ml si ile yıkanır. Bu çözeltinin hazırlanması için 100 gram saf amonyum klorür 500 ml saf suda çözülür ve 5 - 10 gram potasyum kloroplatinat  $K_2PtCl_6$  eklenir. Karışım zaman zaman 6 - 8 saat süre ile çalkalanır, bir gece bekletildikten sonra süzülür.

10. Çökelek amonyum klorür çözeltisi ile 6 - 7 kez yıkandıktan sonra bir defa da % 80 lik alkol ile yıkanır.

Çökelek 110 °C deki etüvde 50 dakika kadar kurutulur. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak  $K_2PtCl_6$  ağırlığı bulunur. Buradan potasyum miktarı hesaplanır.

$$\% K_2O = \frac{K_2O}{K_2PtCl_6} \times \frac{K_2PtCl_6 \text{ ağırlığı (g)}}{\text{örnek (g)}} \times \frac{250}{50} \times 100$$

#### 5.2.2.2. Azot miktarının tayini

Gübre içindeki azot Kjeldahl yöntemiyle analiz edilir. Bunun için gıda analizleri bölümünde anlatılan yöntem uygulanır. Gübre örneğinden 0.7 - 3.5 gram kadar alınır. Katalizör olarak 0.7 gram civa oksit veya eşdeğerindeki metalik civa ile 10 gram toz haline getirilmiş potasyum sülfat kullanılır. Derişik sülfürik asitten 20 - 30 ml eklenir.

#### 5.2.2.3. Fosfor miktarının tayini

Gübre içindeki fosfor,  $P_2O_5$  olarak hesaplanır. Bunun için gravimetrik olarak fosfat aşağıdaki eşitliğe göre amonyum fosfomolibdat olarak çöktürülerek yapılır.



**İşlem :**

1. Analiz örneği öğütüldükten sonra yaklaşık 2.5 gram tartılır ve 250 ml lik bir balonjoje üzerine yerleştirilmiş huni içindeki süzgeç kağıdına konur.
2. Analiz örneği üzerine kaynama noktasına kadar ısıtılmış saf sudan 200 ml kadar yavaş yavaş eklenip çözülerek balonjojeye süzülmesi sağlanır.
3. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti hacmi 250 ml ye tamamlanır ve bundan 50 ml alınarak 250 ml lik bir behere aktarılır.
4. Çözeltiye, çökelek elde edilinceye kadar derişik amonyak çözeltisi eklenir. Daha sonra çökelek çözülünceye kadar 1/1 oranında seyreltilmiş HNO<sub>3</sub> ten damla damla eklenir.
5. Bir beherde 100 gram % 85 lik molibdik asit, 240 ml su ile iyice karıştırılır ve karışıma 140 ml NH<sub>4</sub>OH (d=0.90) ile 60 ml HNO<sub>3</sub> (d=1.42) eklenir. Başka bir beherde 400 ml HNO<sub>3</sub> (d=1.42) ve 960 ml saf su karıştırılır. Bundan sonra birinci beherdeki karışım ikinci behere aktarılırken devamlı karıştırılır. Karışıma 10 ml saf suda çözülmüş 0.01 gram amonyum fosfat eklenir ve 24 saat dinlendirildikten sonra amonyum molibdat çözeltisi olarak kullanılır.
6. Çözelti 45 °C yi aşmayacak şekilde hafifçe ısıtılır ve beklenen her 0.1 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> için 60 ml olacak şekilde amonyum molibdat çözeltisi eklenir.
7. Çözelti iyice karıştırıldıktan sonra amonyum fosfomolibdatın çökmesi için soğutulur ve bir saat kadar dinlendirilir. Çökmenin tamamlandığını anlamak için birkaç damla amonyum molibdat çözeltisi eklenir. Bulanıklık olursa daha fazla eklemek gerekir.
8. Karışım sabit tartıma getirilmiş bir Gooch krozesinden süzülür. Çökelek % 1 lik HNO<sub>3</sub> ve daha sonra % 1 lik KNO<sub>3</sub> veya NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (veya (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile yıkanır.
9. Örnek 110 °C de iki saat kadar etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Toplam ağırlıktan kroze boş ağırlığı çıkarılarak (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> . 12 MoO<sub>3</sub> ağırlığı bulunur.

$$\% P_2O_5 = \frac{P_2O_5}{(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3} \times \frac{\text{bulunan ağırlık (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100 \times \frac{250}{50}$$

**5.3. KÖSELE VE DERİ ANALİZLERİ**

Hayvan derileri alındıkları şekliyle ayakkabı ve diğer birçok amaçlar için kullanıma uygun değildirler. Bu nedenle bazı işlemlerden geçirildikten sonra kullanılırlar. Bu işlemlerden kimyasal önemi olan, tabaklama (taneleme) dir. Bunun için bazı sebzelerin kök, yaprak veya meyvelerinde bulunan tabaklayıcılar kullanılabilir. Ancak bu tür tabaklama 3 - 6 ay gibi uzun bir süre alır. Tabaklama mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte krom ile yapılan tabaklama daha kısa zamanda ve ucuza mal olmaktadır. Genellikle ayakkabıların ince tarafları kromi, kalın tarafları ise sebze tabaklamasıyla yapılır.

Bu deneyde başta ayakkabı derileri olmak üzere bazı derilerin kalite kontrol analizleri yapılacaktır.

**5.3.1. Nem Miktarının tayini****İşlem :**

1. Analiz edilecek deri iyice temizlendikten sonra makasla ince ince kesilerek örnek hazırlanır. Bir tartı kabı etüvde kurutulur sabit tartıma getirilir.
2. Sabit tartıma getirilmiş tartı kabına deri örneğinden 5 - 10 gram kadar konur ve duyarlı olarak tartılır. Tartılan örnek etüvde 100 - 105 °C de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Desikatörde soğutulup tartılır. Toplam ağırlıktan boş ağırlık çıkarılarak ağırlıktaki azalma (nem) miktarı bulunur. Buradan yüzde nem hesaplanır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{Nem (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

**5.3.2. Yağ miktarının tayini****İşlem :**

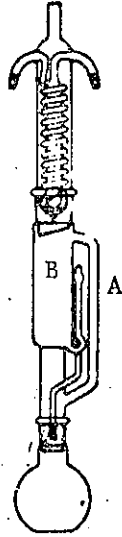
1. Analiz edilecek deri örneğinden 10 gram kadar duyarlı olarak tartılır.
2. Soxhlet cihazının (Şekil 5.1) balonu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Desikatörde soğutulup duyarlı olarak tartılır.
3. Örnek Soxhlet cihazında petrol eteri ile 4 - 5 saat kadar seçici ayırmaya (ekstrakte) tabi tutulur. Seçici ayırma işlemi tamamlandıktan sonra petrol eteri damıtılarak geri alınır.

4. Soxhlet balonunda kalan yağ 100 - 105 °C de etüvde sabit tartıma kadar kurutulur ve desikatörde soğutulur tartılır.

5. Bulunan yağ ağırlığı ve örnek ağırlığı yardımıyla yüzde yağ miktarı hesaplanır.

$$\% \text{ Yağ} = \frac{\text{Yağ (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

6. Seçici ayırmadan artan kalıntı suda çözünen madde miktarının tayini için saklanır.



Şekil 5.1. Soxhlet Cihazı

### 5.3.3. Kül miktarının tayini

İşlem :

1. Analiz edilecek örnekten 1 - 3 gram kadar duyarlı olarak tartılır ve sabit tartımdaki platin veya nikel kroze içine konur.

2. Kroze önce düşük bek alevinde ısıtılarak örnek kömürleştirilir. Daha sonra alev fırınında 800 °C de tutularak kül edilir. Eğer kül içinde karbon kalıntısı görülürse oksijenli su ile ıslatılıp yakılır.

3. Kroze desikatörde soğutulup tartılır. Elde edilen tartımdan kül miktarı hesaplanır.

$$\% \text{ Kül} = \frac{\text{Kül (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

### 5.3.4. Suda Çözünen Madde Miktarının Tayini

İşlem :

1. Yağ ve nemi alınan örnekten 3 - 5 gram duyarlı olarak tartılır ve 500 ml lik behere konur.

2. Örnek üzerine 300 ml saf su eklenir ve oda sıcaklığında 18 saat süre ile bekletilir.

3. Çözelti siyah band süzgeç kağıdı ile 500 ml lik bir balonjojeye süzülür.

4. Beherde kalan deri örneği birkaç defa az miktarda saf su ile yıkanır ve süzülür. Balon jodedeki hacim saf su ile 500 ml ye tamamlanır.

5. Balon jodeden alınan 50 ml lik örnek sabit tartıma getirilmiş buharlaştırma kabına (porselen veya cam) alınır ve önce su banyosunda daha sonra 100- 105 °C de etüvde buharlaştırılarak kurutulur. Kurutma işlemine sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Desikatörde soğutulur ve tartılır.

6. Bulunan tartım yardımıyla suda çözünen maddelerin yüzde miktarı hesaplanır.

### 5.3.5. Deri Maddesi Miktarının Tayini

Deri maddesi miktarının saptanması için örnekteki toplam azot miktarı Kjeldahl yöntemiyle (bak gıda analizleri) bulunur. Derideki proteinlerin azota göre gravimetrik faktörü 5.62 olduğundan bulunan toplam azot miktarı 5.62 ile çarpılarak örnekteki toplam deri maddesi miktarı bulunur. Bu değerden yüzde deri maddesi miktarı hesaplanır.

### 5.3.6. Krom Miktarının Tayini

İşlem :

1. Krom ile tabaklanmış deriden yaklaşık 3 gram sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze içine konularak duyarlı olarak tartılır.

2. Örnek bek alevinde iyice kül haline getirilir. Oluşan kül 1/1 oranında karıştırılmış 4 gram Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı ile iyice karıştırılarak kroze içinde bir saat kadar bek alevinde ısıtılır.

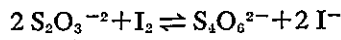
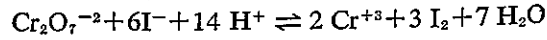
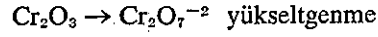
3. Kroze soğutulduktan sonra sıcak suda çözülür, HCl ile hafifçe asitlendirilir. Çözelti 500 ml lik balon jeye süzülür.

4. Eğer örnekte su içinde çözünmeyen madde kalırsa 1 gram Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı ile yeniden ısıtılır ve suda çözülür.

5. Balon jodedeki çözelti 500 ml ye tamamlanır. Buradan 100 ml alınarak bir erlene boşaltılır. Erleneki çözelti 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nötürleştirildikten sonra 5 ml daha asit eklenir.

6. Karışıma 10 ml % 10 luk KI çözeltisi eklenir ve 5 dakika karanlık bir yerde bekletilir. Daha sonra 0.1 N ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. İyodun rengi açılmaya başlayınca 2 - 3 ml nişasta çözeltisi eklenir ve mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir. Harcanan tiyosülfat miktarı yardımıyla örnekteki krom miktarı hesaplanır.

Deney esnasında şu tepkimeler oluşur;



$$\% \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{V}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times \text{N}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \times \frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{6} + \frac{100}{\text{örnek (g)}}$$

#### 5.4. ÇİMENTO ANALİZLERİ

Çimento, hidrolik birleştirici yapı malzemesi olarak tanımlanır. Bu tür birleştiriciler su ile etkilendiklerinde sertleşir ve temas ettikleri yüzeyleri birbirine yapıştırırlar.

Çimento elde etmek için önce, kalker (kireç taşı) ile kil (kimyasal bileşimleri göz önüne alınarak) belirli oranlarda karıştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta pişirilir. Klinker içindeki bileşikler çimentonun türüne göre şunlardır:  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$ .

Öğütülmemiş durumda fındık büyüklüğünde olan ve klinker adı verilen bu maddeye % 3 - 5 kadar alçı taşı veya daha az oranlarda curuf, kil ve benzeri maddeler eklenerek ince toz halinde öğütülürse çimento elde edilir. Kalker ve kil birlikte öğütülüp doğrudan fırına verilirse kuru pişirme sistemi, eğer su katılıp çamur halinde fırına verilirse yaş pişirme sistemi diye isimlendirilir. Yakıt kullanımı yönünden kuru sistem daha ucuza mal olmakla birlikte ham maddeler % 15 - 18 veya daha fazla nem içeriyorsa, bunların kurutulması çok daha pahalıya mal olur, dolayısıyla yaş sistem uygulanır.

Kalkerin doğada saf olarak bulunan türüne kalsit adı verilir. Bileşimi kalsiyum karbonattır. Kireç taşı diye isimlendirilir. Kalkerler, kabuklu hayvanların ölümünden sonra ince taneli ve sıkı yapıda olarak tortulaşan kayalar halinde bulunurlar. Bıçak ile kolayca çizilir ve ısıtıldığında  $\text{CaO}$  (sönmüş kireç) haline dönüşürler. Az miktarda  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  içerirler. İçerisindeki  $\text{CaCO}_3$  miktarı % 90 dan fazla olan ve kolayca toz haline gelebilen beyaz renkli kalkerlere tebeşir kalkerleri denir. Bunların öteki türleri numulitli, mercan ve antrot gibi kalkerlerdir. Daha yoğun kütleli kalkerler ise mermerlerdir. Fosil kalıntılarından oluşan ve içinde % 75 - 90  $\text{CaCO}_3$  bulunan amorf yapıdaki kalkerlere kalkerli marn denir.

Çimentonun öteki önemli ham maddesi olan killer tortul kütleler halinde bulunan alüminyum silikatlarıdır. Suyu kolayca emer, dile dokunulunca yapışır ve tırnakla kolayca çizilir. Saf olanlarına kaolin denir. Genellikle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve organik maddeler içerirler.

Yalnızca kalker, kil ve alçı taşından oluşturulmuş çimentoya portland çimentosu denir. Türkiyede üretilen çimentonun büyük bir kısmı bu çimentodur. Portland çimentosu dışında eklenen katkı maddelerine göre Türkiye'de aşağıdaki çimento türleri üretilmektedir.

**Katkılı çimentolar :** Portland çimentosu hammaddelemine ek olarak klinkere % 10 kadar puzalonik maddeler de eklenir. Puzalonik maddeler öğütülme sonunda  $\text{Ca(OH)}_2$  ile birleşerek bağlayıcı özellik kazanan maddelerdir.

**Tras çimentosu :** Klinkere % 30 - 40 dolayında tras eklenerek yapılan çimentolardır. Sertleşme süresi daha uzundur. Ancak daha ucuza mal olur ve sülfatlı sularda dayanıklıdır.

**Uçucu küllü çimentolar :** Klinkere % 30 kadar termik santraller ve benzeri yerlerden elde edilen uçucu küller eklenerek yapılan çimentolardır. Tras çimentosuna benzer.

**Beyaz çimento :** Bu tür çimentolarda kalker olarak mermer ve kil olarak kaolin kullanılarak klinker yapılır. Öğütüldükten sonra bazı boya maddeleri eklenir.

Çimento için kullanılan ham maddeler Türkiye'de fazla miktarda bulunmaktadır. Bunlardan kalker, kil ve tras doğal kaynaklarda, uçucu küllü termik santrallerde, curuf ise demir - çelik işletmelerinde bol miktarda vardır.

Portland çimentosunun içindeki bileşikler çimentonun türüne göre çizelge 5.3 te verilmiştir. Bu bileşiklerin oluşturdukları faz dengeleri çok karmaşıktır ve tam olarak bilinmemektedir. Bu bileşikler dışında portland çimentosunun içinde %  $4.00 \pm 0.25$  kızdırma kaybı, %  $0.85 \pm 0.15$  çözünmeyen artıklar bulunabilir.

Çizelge : 5.3 Portland çimentosunun içindeki bileşiklerin yüzde aralıkları

Bileşik	%	Bileşik	%
CaO	59 - 68	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3 - 7
$\text{SiO}_2$	18 - 26	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2 - 6
MgO	1 - 3	alkali oksit	1 - 3
$\text{SO}_3$	1 - 3		



#### 5.4.1. Portland Çimentosu ve Klinker Analiz Örneğinin Hazırlanması

Çimento analizleri için 200 g dolayında çimento kullanılır. Alınan örnek parlak bir kağıt üzerine yayılır ve üzerinde kağıda değdirilmeyecek şekilde mıknatıs gezdirilir. Böylece çimento içinde bulunan metalik demir mıknatısla toplanarak alınır. Toplama işlemi tamamlandıktan sonra mıknatısla toplanan demir ve benzeri safsızlıklar tartılarak miktarı tespit edilir. Geriye kalan çimento örneği etüvde 100 - 110 °C de 12 saat kadar kurutulmaya bırakılır. Daha sonra desikatörde soğutulur ve analiz için kullanılır.

Klinker örneğinin hazırlanmasında benzer işlemler yapılır. Ancak ilk işlemler olarak örnek havanda öğütülerek santimetre karesinde 4900 dolayında delik bulunan elekten geçirilir.

#### 5.4.2. Çimento Kızdırma Kaybının Hesaplanması

Çimentoda kızdırma kaybı, 900 - 1000 °C de ısıtılan örneğin ağırlık kaybına denir. Bunun için aşağıdaki işlemler yapılır.

1. Çimento örneğinden sabit tartıma getirilmiş 20 - 25 ml lik bir platin kroze yaklaşık 1 gram alınır ve duyarlı olarak tartılır. Bulunan ağırlıktan kroze boş ağırlığı çıkarılarak örnek ağırlığı bulunur.

2. Kroze alev fırınına alınır ve 900 - 1000 °C de 15 dakika tutulur. Alev fırınından alınan örnek önce desikatörde soğutulur. Daha sonra tartılır.

3. Kroze ikinci kez fırına konularak aynı sıcaklıkta 5 dakika daha tutulur ve benzer şekilde soğutulur ve tartılır. Bu şekilde işlem sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır. Bulunan ağırlık kızdırma öncesi ağırlıktan çıkarılarak kızdırma kaybı bulunur. Buradan kızdırma kaybının yüzdesi hesaplanır.

#### 5.4.3. Çözünmeyen Madde Miktarının Tayini

Çimento önce HCl, sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile tepkimeye sokulursa asidik ve bazik ortamlarda çözünebilir bileşenler ayrılır. Geriye kalan artık, çözünmeyen madde miktarını verir.

##### İşlem :

1. Yaklaşık 1 gram çimento örneği duyarlı olarak tartılır ve 100 ml lik behere konur.

2. Behere 25 ml saf su ve 5 ml derişik HCl eklendikten sonra su banyosunda çözünme duruncaya kadar ısıtılır. Bu sırada bir bagetle sürekli karıştırılır.

3. Karışım saf su ile 50 ml ye tamamlanır ve su banyosunda 15 dakika süre ile bekletilerek özütlenmesi sağlanır.

4. Karışım beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. Artık 6 kez 2 - 3 ml saf su ile yıkanır.

5. Süzgeç kağıdı ve artık, içinde 30 ml kadar % 5 lik sodyum karbonat çözeltisi bulunan bir behere konur ve 15 dakika kadar su banyosunda bekletilerek özütlenir.

6. Karışım başka bir beyaz bant süzgeç kağıdı ile süzülür. Artık 2 kez 2 - 3 ml sıcak su, sonra 3 - 4 damla 1/9 oranında seyreltilmiş HCl çözeltisi ve daha sonra da altı kez 2 - 3 ml sıcak su ile yıkanır.

7. Süzgeç kağıdı katlanarak sabit tartıma getirilmiş platin veya porselen bir kroze konur. Kroze önce hafif daha sonra kuvvetli bek alevinde ısıtılarak süzgeç kağıdı yakılır. Daha sonra 1000 - 1100 °C deki alev fırınında 1 saat kızdırılır.

8. Kroze önce havada daha sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak çözünmeyen madde miktarı bulunur. Buradan da yüzde çözünmeyen madde miktarı hesaplanır.

#### 5.4.4. Çimentoda silis (SiO<sub>2</sub>) Miktarının Tayini

Çimento HCl ile karıştırılırsa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözünür. Kalan artık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HF ile tepkimeye sokulursa silis çözülür ve ağırlık farklarından silis miktarı bulunur.

##### İşlem :

1. Hazırlanmış çimento örneğinden yaklaşık 2 gram duyarlı olarak tartılır ve 50 ml lik bir behere alınır.

2. Yaklaşık 2 gram amonyum klorür örneğe eklenerek iyice karıştırılır.

3. Beherin üstü bir saat camı ile kapatılarak kenarından dikkatle 20 ml derişik hidroklorik asit eklenir ve beherin ağzı kapatılır.

4. Beherdeki tepkime tamamlanınca saat camı kaldırılarak karışıma 1 - 2 damla derişik nitrik asit eklenir ve beher tekrar kapatılarak 30 dakika süre ile su banyosunda ısıtılır.

5. Karışım beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. Artık 1/20 oranında seyreltilmiş HCl çözeltisi ile 2-3 kez ve sıcak su ile 10-12 kez yıkanır. Her seferinde 3-4 ml yıkama çözeltisi kullanılır.

6. Süzüntü  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  analizi için saklanır. Süzgeç kağıdı katlanarak çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş platin veya porselen bir krozeyeye konur.

7. Kroze önce hafif daha sonra kuvvetli bek alevinde ısıtılarak süzgeç kağıdı yakılır. Daha sonra 1000-1100 °C deki alev fırınında bir saat süre ile kızdırılır.

8. Kroze önce havada daha sonra desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak  $SiO_2$  ve çözünmeyen madde miktarının toplamı bulunur. Bu miktar aynı zamanda HCl de çözünmeyen madde miktarını verir.

9. Krozeyeye 1 ml saf su, 2 damla 1/1 oranında seyreltilmiş sülfürik asit ve 10 ml derişik hidroflorik asit eklenir. Karışım bir çeker ocakta hafif bek alevinde kuruluğa kadar buharlaştırılır.

10. Bu işlemler 3 kez daha tekrarlanıp artıktaki silis tamamen buharlaştırılarak uzaklaştırılır.

11. Artık 1000-1100 °C deki alev fırınında 5 dakika kadar kızdırılır. Kroze önce havada daha sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu tartım, yukarıda bulunan HCl de çözünmeyen madde miktarından çıkarılırsa silis miktarı bulunur. Bulunan bu silis miktarı yardımıyla çimentodaki  $SiO_2$  yüzdesi hesaplanır.

#### 5.4.5. Çimentoda demir (III) oksit ve alüminyum oksit toplamının ( $R_2O_3$ ) Tayini

Çimento içindeki  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  analizi için örnek çözeltiliye alındıktan sonra bu iyonlar amonyum hidroksitle hidroksitleri halinde çöktürülür. Kızdırıldıktan sonra oksitleri halinde tartılır. Burada bütün demirin  $Fe^{+3}$  halinde olmasını sağlamak için çöktürmeden önce örnek çözeltilisine bromlu su eklenir.

#### İşlem :

1. Yukarıda silis tayini bölümünde elde edilen ve bu tayin için saklanan çözeltiliye 20-25 ml bromlu su (% 1 lik) ve 40-50 ml derişik HCl eklenir.

2. Bromun fazlasının tamamı uçuncaya kadar çözeltili kaynatılır. Sıcak çözeltiliye 2-3 damla metil kırmızısı indikatörü (0.2 g metil kırmızısının 100 ml

% 60 lık etil alkolde çözülmesiyle hazırlanan çözeltili) eklenir. Renk sarıya dönüşene kadar yavaş yavaş 1/1 oranında seyreltilmiş ve karbon dioksit içermeyen amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek demir ve alüminyumun hidroksitleri halinde çökmesi sağlanır.

3. Karışım 1 dakika kadar kaynatıldıktan sonra çökmenin tamamlanması için 5 dakika kadar bekletilir.

4. Çözeltili beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür ve % 2 lik sıcak amonyum nitrat çözeltisi ile iki kez yıkanır.

5. Çökelti süzgeç kağıdı ile birlikte alınarak bir behere konur ve yaklaşık 100 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl de çözülür.

6. Çözeltilideki demir (III) ve alüminyum iyonları yeniden amonyum hidroksit çözeltisi ile hidroksitleri halinde çöktürülür, süzülür ve yıkanır.

7. İki süzüntü birleştirilerek kalsiyum oksit analizi için saklanır.

8. Süzgeç kağıdı, içindeki çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş platin veya porselen bir krozeyeye yerleştirilir. Bek alevinde süzgeç kağıdı yakılır. Daha sonra kroze alev fırınında 1000 °C de sabit tartıma gelinceye kadar kızdırılır. Bulunan tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  toplam ağırlığı bulunur. Bu ağırlık ve alınan örnek miktarı yardımıyla da yüzde  $R_2O_3$  miktarı hesaplanır.

#### 5.4.6. Çimentoda demir (III) oksit tayini

Demir (III) oksit tayini; çözeltiliye alınmış ve tamamen demir (II) haline dönüştürülmüş demir iyonlarının potasyum bikromat ile titre edilmesiyle yapılır.

#### İşlem :

1. Analiz için hazırlanan çimento örneğinden yaklaşık 1 gram duyarlı olarak tartılır ve 400 ml bir behere konur.

2. Behere 40 ml saf su ve 10 ml derişik HCl eklenir. Çözeltili ısıtılırken çimento tamamen çözününceye kadar bir baget ile karıştırılır.

3. Sıcak çözeltiliye sarı renk kayboluncaya kadar damla damla kalay (II) klorür çözeltisinden (5 g  $SnCl_2$ , 10 ml derişik HCl de çözülüp 100 ml ye tamamlanır) eklenir. Daha sonra  $SnCl_2$  çözeltisinin 1 ml aşırısı eklenir. Bu şekilde demir (III) iyonlarının demir (II) iyonlarına indirgenmesi sağlanır.

4. Çözelti soğutulduktan sonra 10 ml doymuş civa (II) klorür (6 g HgCl<sub>2</sub> saf su içinde çözülerek 100 ml ye tamamlanır) çözeltisi eklenir. Bu anda beyaz bir bulanıklık meydana gelir. Civa (II) klorür kalay (II) klorürün aşırısını kalay (IV) e yükseltir.

5. Çözelti kuvvetle 1 dakika süre ile karıştırılır ve 15 ml fosforik asit-sülfürik asit karışımı (15 ml derişik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 15 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karıştırıldıktan sonra saf su ile 100 ml ye tamamlanır) eklenir. Çözelti saf su ile 150 ml ye seyreltilir.

6. Difenilamin veya baryum difenilamin sülfonat indikatör çözeltisi hazırlanarak bunun 2 damlası çözeltiye eklenir. İndikatörün hazırlanması için birinciden 1 g alınıp 100 ml derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te çözülür veya ikinciden 0.3 gram alınarak 100 ml saf suda çözülür.

7. Çok duyarlı olarak tartılmış 2.4570 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> az miktarda saf suda çözülerek 1 litreye tamamlanır. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin 1 ml si 0.004 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e karşılık gelir.

8. Örnek çözeltisi bikromat çözeltisi ile titre edilir. İndikatör olarak difenilamin kullanılmışsa koyu mavi bir rengin oluşmasıyla, baryum difeniamin sülfonat kullanılmışsa koyu pembe bir rengin oluşmasıyla titrasyona son verilir.

9. Kullanılan bikromat hacmi 0.004 ile çarpılarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ağırlığı bulunur. Bu ağırlığın örnek ağırlığına bölünüp 100 ile çarpılmasıyla da yüzde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı elde edilir.

#### 5.4.7. Çimentoda alüminyum oksit tayini

Yukarıda bulunan toplam R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdesinden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdesi çıkarılırsa örnekteki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdesi bulunmuş olur.

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \% \text{R}_2\text{O}_3 - \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

#### 5.4.8. Çimentoda Kalsiyum Oksit Tayini

Kalsiyum oksit tayini için R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayininde elde edilen ve bu tayin için saklanan süzüntü kullanılır. Çözeltideki kalsiyum iyonları kalsiyum okzalate halinde çöktürülür ve 900 - 1000 °C de kızdırılarak kalsiyum oksit halinde tartılır.

#### İşlem :

1. Demir (III) ve alüminyum oksit toplamının tayini sırasında kalsiyum oksit analizi için saklanmış olan çözeltiye birkaç damla amonyak çözeltisi eklenir ve kaynayınca kadar ısıtılır.

2. Kaynama noktasına kadar ısıtılmış olan bu çözeltiye, yine kaynama noktasına kadar ısıtılmış % 5 lik 100 ml amonyum okzalate çözeltisi eklenir ve iyi bir çökelek oluşuncaya kadar su banyosunda ısıtmaya devam edilir. Bu durumda çöken kalsiyum okzalate çökeleğindeki kristal büyüklükleri süzmeye uygun olur.

3. Çözelti 20 dakika kadar bekletilerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çökeltiye tamamlanınca süzülür ve bir kez % 0.1 lik amonyum okzalate çözeltisi ile yıkanır. Süzüntü saklanır.

4. Süzgeç kağıdı katlanarak içindeki çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş platin veya porselen bir kroze konur. Önce bek alevinde süzgeç kağıdı yakılır. Daha sonra 900 - 1000 °C de sabit tartıma kadar ısıtılır. Böylece kalsiyum okzalatin tamamen kalsiyum oksite dönüşmesi sağlanır.

5. Kroze içindeki kalsiyum oksit az miktarda derişik hidroklorik asit ile çözülerek bir behere aktarılır. Çözeltiye 100 ml saf su eklenir.

6. Çözelti amonyak çözeltisi ile bazik hale getirildikten sonra amonyanın 2 - 3 ml fazlası eklenir. Bu sırada alüminyum hidroksit çökerse süzülüp alınır ve kızdırıldıktan sonra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak ağırlığı bulunur. Bulunan değer yüzde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haline dönüştürüldükten sonra daha önce bulunan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerine eklenir.

7. Çözeltideki kalsiyum yeniden kalsiyum okzalate olarak çöktürülür. Süzülüp yıkanır ve kızdırılarak kalsiyum oksite dönüştürülür. Kalsiyum oksit sabit tartıma getirildikten sonra bulunan tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak kalsiyum oksit ağırlığı bulunur. Süzüntü yukarıda 3. maddede saklanan süzüntü ile birleştirilir ve magnezyum tayini için saklanır.

8. Eğer kalsiyum oksit koyu renkli ise fazla miktarda mangan içerdiği anlaşılır. Bu durumda mangani uzaklaştırmak için çökeleğe dikkatle 5 ml su ve 10 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl eklenerek karışım ısıtılır. Çözelti renkli ise 10 dakika kadar dikkatle ısıtılıp özümledirilir. Mangan ayrıldıktan sonra işlemler tekrarlanarak kalsiyum oksit miktarı bulunur. Alınan örnek miktarı yardımcıla yüzde kalsiyum oksit hesaplanır.

#### 5.4.9. Magnezyum oksit tayini

Kalsiyum oksit tayini sırasında bu tayin için saklanmış olan çözeltideki magnezyum iyonları magnezyum amonyum fosfat halinde çöktürülüp kızdırıldıktan sonra magnezyum pirofosfat halinde tartılır.

**İşlem :**

1. Kalsiyum oksit tayini sırasında magnezyum tayini için saklanan çözeltiliye derişik hidroklorik asit eklenerek asitlendirilir ve daha sonra toplam hacim 150 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır.
2. Çözeltiye 40 ml kadar % 25 lik diamonyum fosfat,  $(NH_4)_2HPO_4$  çözeltisi eklenir ve birkaç dakika kaynatılır. Çözelti buzlu su içine daldırılarak soğutulur.
3. Çözeltiye derişik amonyak çözeltisi damla damla, çökeltme tamamlanmaya kadar eklenir. Bu sırada çözelti sürekli karıştırılır. Daha sonra eklenen hacmin % 5 - 10 u kadar amonyak çözeltisinin aşırısı eklenir.
4. Çökme tamamlandıktan sonra karışım en az 8 saat kadar soğuk bir yerde bekletilip süzülür. Çökelek 10 ml kadar yıkama çözeltisiyle (20 ml derişik amonyak, 10 gram amonyum nitrat ve 80 cl su karışımı) yıkanır.
5. Süzgeç kağıdı katlanarak içindeki çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş platin veya porselen bir kroze konur. Süzgeç kağıdı önce bek alevinde yakılır. Daha sonra alev fırınında 1100 - 1200 °C de sabit tartıma kadar kızdırılır. Bu sırada magnezyum pirofosfatın erimemesine dikkat edilir. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak  $Mg_2P_2O_7$  ağırlığı bulunur. Daha sonra magnezyum oksit yüzdesi hesaplanır.

$$\% MgO = \frac{2 \times MgO}{Mg_2P_2O_7} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

#### 5.4.10. Mangan (III) oksit tayini

Çimento örneğindeki mangan çözeltiye alınarak mangan (II) iyonlarına dönüştürüldükten sonra ayarlı potasyum permanganat çözeltisiyle titre edilerek mangan miktarı bulunur. Bu titrasyonda mangan (II) mangan (IV) e yükseltgenir.

**İşlem :**

1. İçindeki mangan miktarına göre 2.0 - 5.0 gram arasında çimento örneği duyarlı olarak tartılır ve bir erlene konur.

2. Örneğe 10 ml saf su, 5 ml derişik HCl ve 15 ml derişik  $HNO_3$  eklenir.
3. Karışım kuruluğa kadar bir kum banyosunda buharlaştırılır. Daha sonra 100 ml saf su ve 15 gram katı çinko oksit eklenir.
4. Çözelti iyice karıştırılarak çinko oksitin çözünmesi sağlanır. Az miktarda çinko oksit çözünmeden kalmış olmalıdır.
5. Çözelti 0.05 N ayarlı permanganat çözeltisiyle pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir. Kullanılan permanganat hacmi ve normalitesi yardımıyla  $Mn_2O_3$  yüzdesi hesaplanır.

$$\% Mn_2O_3 = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times (Mn_2O_3/4)}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times 100$$

#### 5.4.11. Çimentoda Kükürt trioksit tayini

Örnekteki kükürt çözeltiye alındıktan sonra baryum klorürle baryum sülfat halinde çöktürülüp tartılarak tayin yapılır.

**İşlem :**

1. Analiz için hazırlanan çimento örneğinden yaklaşık 1 g duyarlı olarak tartılır ve 100 ml lik bir behere konur. Buna 25 ml saf su ve 5 ml derişik HCl eklenir.
2. Karışım ısıtılırken bir bagetle sürekli karıştırılır. Bu işleme çimento tamamen çözününceye kadar devam edilir.
3. Çözelti 50 ml ye seyreltilir ve 15 dakika kadar su banyosunda dinlendirilir.
4. Çözelti 400 ml lik bir behere süzülür ve artık sıcak su ile 7 - 8 kez yıkanır.
5. Karışım su banyosunda 3 saat kadar dinlendirilir. Daha sonra süzülür ve çökelek yıkanır.
6. Süzgeç kağıdı katlanarak içindeki  $BaSO_4$  çökeleği ile birlikte sabit tartıma getirilmiş porselen bir kroze konur. Önce bek alevinde süzgeç kağıdı yakılır. Daha sonra kroze alev fırınında 900 °C dolayında kızdırılarak sabit tartıma getirilir. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak  $BaSO_4$  ağırlığı bulunur. Alınan örnek miktarı yardımıyla da %  $SO_3$  hesaplanır.

$$\% SO_3 = \frac{SO_3 \times \text{tartım (g)}}{BaSO_4 \times \text{örnek (g)}} \times 100$$

### 5.5. SU ANALİZLERİ

Su, yeryüzünde en yaygın olarak bulunan kimyasal bileşiktir. Sıvı halde bulunan bileşiklerden formül ağırlığı (18.015) en düşük olanıdır. Genleşir, dolayısıyla buzun yoğunluğu daha düşük olur. Eğer buz daha hafif olmasaydı göl ve nehirlerin donması dipten yüze doğru olur ve içindeki canlılar ölürdü. Buz daha hafif olduğundan yüze bir tabaka oluşturur ve böylece alttaki suyun sıcaklığını donma noktasının üstünde bir değer tutar.

Suyun özgül ısısı (4.184 j/g C), ergime ısısı (334.72 j/g) ve buharlaşma ısısı (2259.36 j/g) öteki sıvılara göre oldukça yüksektir. Su, çoğu anorganik ve organik bileşikler için iyi bir çözücüdür. Bu durum suyun kullandığı alan ve önemini daha çok artırmaktadır. Örneğin çocuk ağırlığının % 80 i ve yetişkinlerin % 55 - 65 kadarı sudur. Vücut için gerekli maddelerin çoğunluğu su içinde çözülmüş (iyonlar) halinde bulunurlar. Bu nedenle vücut suyunun çocuklar için % 5 - 10 ve yetişkinler için % 20 dolayında azalması ölümcül sonuçlar doğurur.

Suyun kullanış amacına göre içinde çözülmüş kimyasal bileşiklerinin niteliklerinin ve niceliklerinin bilinmesi çok önemlidir. Bu nedenle en önemli kullanım alanlarından olan içme suları ve sulama sularındaki analizler incelenecektir.

#### 5.5.1. Analiz için su örneğinin alınması

Analiz için su örneği alınırken aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir.

a. Örneğin alınacağı kap temiz olmalı, örnek alınmadan önce kap aynı su ile iyice çalkalanmalıdır.

b. Su tad ve koku için analiz edilecekse en geç 48 saat içinde analiz yapılmalıdır. Bekletilme durumunda su 8 - 15 °C de tutulmalıdır.

c. Sulama suyu için analiz yapılacaksa; değişik kollardan gelen suların birleştikleri noktalardan sonraki yerlerden örnek alınmalı, taban ve yeraltı sularından alınan örneğin hangi derinlikten alındığı belirtilmelidir.

#### 5.5.2. Koku, Renk ve Tad Tanımı

Bu türdeki analizler daha çok içme suları için önemlidir. İçme sularında koku bulunması ve tadının değişik olması, içinde istenmeyen bazı maddelerin olabileceğini gösterir. Bu testler doğrudan koklamak ve tadmakla yapılabilir. Renk tanımı testi ise kloroplatinat çözeltisinden elde edilen bir seri renkle karşılaştırarak yapılır.

1. Potasyum hegzakloro platinat,  $K_2PtCl_6$  in 1.245 gramı, 1.00 gram kristal kobalt klorür,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ile birlikte 100 ml derişik HCl içinde çözülmüş saf su litreye tamamlanır.

2. Oluşan çözelti ana çözeltidir ve rengi 500 birimdir. Bu çözeltiden 0.5 ml aralıklarla 0.5 - 7.0 ml arasında örnekler alınarak saf su ile 50 ml ye tamamlanır. Böylece renkleri 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 ve 70 olan karşılaştırma çözeltileri hazırlanır.

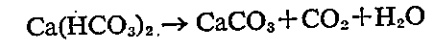
3. Örnek rengi referans serisindeki renklerle karşılaştırılarak renk birimi saptanır.

#### 5.5.3. Su Sertliği ve Sertlik Derecesinin Ölçülmesi

Suyun sabunu tüketebilme (köpük yapmadan) özelliği sertliği diye tanımlanır. Doğal kaynaklardaki su havadan karbon dioksit alarak asidik özellik kazanır. Böyle bir su örneği magnezyum ve kalsiyum tuzlarından oluşan kayalarla temas geçince onların içindeki tuzları çözerler. Böyle magnezyum ve kalsiyum iyonlarını içeren sulara sert sular denir. Eğer sodyum ve potasyum bileşikli sular bu tür bir suya eklenirse sodyum ve potasyum iyonları magnezyum ve kalsiyum iyonları ile yer değiştirerek çökelek oluşumuna neden olurlar. Bu durum sertliğe neden olan iyonlarının hepsinin çökmesine kadar devam eder. Ortamda bulunan magnezyum ve kalsiyum iyonlarının hepsi çöktükten sonra sabun köpürmeye başlar.

Suyun asitlik derecesi fazla olursa sodyum ve potasyum sabunları parçalanarak serbest yağ asitlerine dönüşürler. Bu nedenle su sertliği giderilirken su içindeki varsa bu tür asitlerin de giderilmesi gerekir. Su sertliği sertliğe neden olan tuzların niteliklerine göre ikiye ayrılır.

**Geçici sertlik :** Kalsiyum ve magnezyum bikarbonatların neden olduğu sertliklere denir. Bu tür sertlikler suyun belirli bir süre kaynatılmasıyla giderilebilir. Kaynatma sonunda çözünür bikarbonat tuzu, suda az çözünen karbonat tuzuna dönüşür ve dolayısıyla çökme olur.



**Kalıcı sertlik :** Kalsiyum ve magnezyumun klorür, sülfat, fosfat veya silikat tuzlarından meydana gelen sertliktir. Bu tür sertlikler kaynatılmayla giderilemez. Bunun için değişik yöntemler kullanılır.

Kalıcı ve geçici sertliğin toplamına sertlik bütünü denir. Sertlik birimi olarak değişik tanımlar kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları şunlardır.

**Alman sertliği:** Bu sertlik, 100 ml su içinde 1 mg CaO ya eşdeğer kalsiyum iyonlarının miktarına denir.

**Fransız sertliği:** Bu sertlik, 100 ml su içinde 1 mg CaCO<sub>3</sub> e eşdeğer kalsiyum iyonlarının miktarına denir.

**İngiliz sertliği:** Bu sertlik 70 ml su içinde 1 mg CaCO<sub>3</sub> e eşdeğer kalsiyum iyonlarının miktarına denir.

Bu tanımlara göre değişik sertlik birimlerinin arasındaki bağıntı şu şekildedir.

$$1 \text{ Alman sertliği} = 1.25 \text{ İngiliz sertliği} = 1.79 \text{ Fransız sertliği}$$

Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılmaları çizelge 5.4 de verilmiştir.

**Çizelge: 5.4 Suların sertlik derecelerine göre sınıflandırılmaları**

Özellik	Alman sertliği	Fransız sertliği
Çok yumuşak	0 - 4	0 - 7.2
Yumuşak	4 - 8	7.2 - 14.5
Orta yumuşak	8 - 12	14.5 - 21.5
Sert	12 - 18	21.5 - 32.5
Çok sert	18 - 30	31.5 - 54.0

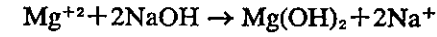
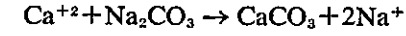
### 5.5.3.1. Sertlik Ölçümleri

Doğada bulunan su, saf değildir. Yağmur yağdığı anda havada bulunan gazlar (kükürt dioksit, azot oksitleri gibi) ve hava kirliliğine neden olan diğer parçacıklar yağmur sularında eriyerek birlikte yere düşerler. Böylece suyun pH si nötral suyun pH sından daha farklı olur.

Suyun sertlik derecesini ölçmek için alkol içinde hazırlanmış çok seyreltik sabun çözeltisi, sertliği ölçülecek suya eklenir. Köpük oluşuncaya kadar eklenen sabun çözeltisi sertliği verir. Kalıcı ve geçici sertliği ayırmak için su kaynatılarak süzülükten sonra soğutulur ve sabun eklenir. Bu şekilde kalıcı sertlik bulunur. Doğrudan doğruya alındığı haliyle sabun eklendiğinde ise sertlik bütünü bulunur. Sertlik bütünü ve kalıcı sertlik arasındaki fark geçici sertliği verir.

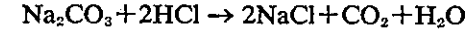
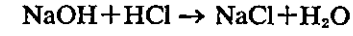
Sertlik derecesi; Lange ve Wartha - Pfeifer yöntemi denilen bir yöntemle de ölçülebilir. Bu yöntemde önce Pfeifer çözeltisi denilen 0.1 N NaOH ve 0.1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ayarlı çözeltisi hazırlanır. Analiz aşağıdaki şekilde yapılır.

1. Analiz edilecek örnek çözeltisinden 100 ml ye 25 - 50 ml Pfeifer çözeltisi eklenerek kalsiyum ve magnezyum iyonları çöktürülür.



2. Birkaç dakika kaynatılıp soğutulduktan sonra saf su ile 250 ml ye tamamlanır.

3. Çözelti karışımı süzülür ve süzütünün ilk 20 ml si alındıktan sonra geriye kalandan 100 ml alınarak 0.1 N ayarlı HCl çözeltisi ile titre edilir.



4. Titrasyon için kullanılan HCl hacmine V<sub>2</sub> ve çözeltiliye eklenen Pfeifer çözeltisinin hacmine V<sub>1</sub> denirse toplam sertlik Alman sertliği cinsinden

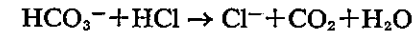
$$\text{Alman sertliği (toplam)} = 2.8 \left( V_1 - \frac{250}{100} V_2 \right)$$

olur.

Geçici sertliğin ölçümü için çözeltideki bikarbonat miktarı ölçülür. Bunun için :

1. Sertliği tayin edilecek su örneği süzülükten sonra 100 ml si erlene konur.

2. Erlendeki çözeltiye birkaç damla metil oranj eklenerek renk dönüşümüne kadar 0.1 N ayarlı HCl ile titre edilir.



3. Birkaç dakika kaynatılarak oluşan karbon dioksit uzaklaştırılır. Sertlik mg CaO miktarı cinsinden gösterildiğinden kullanılan asitin milieşdeğer gram sayısı kalsiyum oksitin eşdeğer gram sayısı olan 28 ile çarpılarak sertlik bulunur.

$$\text{mg CaO} = \text{eşdeğer gram CaO} \times \text{milieşdeğer gram asit}$$

$$= 28 \times 0.1 \times V$$

$$= 2.8 V$$

Burada V, kullanılan asit hacmidir.

Toplam sertlik için yapılan hesaplamalarda kullanılan 2.8 faktörü aynı yaklaşımla bulunur.

#### 5.5.4. Diğer İyon Analizleri

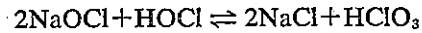
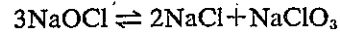
Su içinde bulunabilen birçok anyon ve kationların nitel ve nicel analizleri yapılabilir. Bu, gerek içme suyu gerekse sulama suyu için çok önemlidir. Bu analizler, temel analitik kimya bölümünde anlatılan bilinen yöntemlerle yapılır.

#### 5.6. ÇAMAŞIR SUYU VE KİREÇ KAYMAĞI ANALİZLERİ

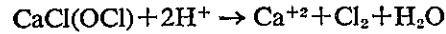
Çamaşır suyu ve kireç kaymağı ağartıcı olarak kullanılır. Bu bileşikler 1930 yıllarından beri kullanılmaktadır. Bunlarda aktif madde hipoklorit,  $\text{ClO}^-$  tir. Kireç kaymağında kalsiyum klorhipokloritin  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  yanı sıra kalsiyum klorür  $\text{CaCl}_2$ , kalsiyum klorat  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  ve kalsiyum oksit  $\text{CaO}$  da bulunur. Kireç kaymağındaki  $\text{Cl}$  yüzdesi % 70 - 74 değerlerine kadar çıkabilir. Klor su ile aşağıdaki dengeyi oluşturur.



Çamaşır suyunun aktif maddesi sodyum hipoklorit, evde kullanılan çamaşır suyundaki klor oranı % 5 - 5.5 arasında değişir. Bir çok çamaşır suları % 12 - 15 arasında klor içermektedir. Çözeltinin asitliğine (pH) bağlı olarak çamaşır suyunda değişik oranlarda  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ve  $\text{NaClO}_3$  gibi bileşikler de bulunur. Bu bileşiklerdeki karbonatlar havadan soğurulan karbondioksitten ( $\text{CO}_2$ ) meydana gelir. Asitlik durumuna göre aşağıdaki dengeler oluşur.



Asitlik etkisi kireç kaymağında da benzer değişimler yapar. Örneğin asitli ortamda aşağıdaki tepkime meydana gelir.



Öteki bozunma ürünleri klorit  $\text{ClO}_2^-$  ve klorat  $\text{ClO}_3^-$  gibi bileşiklerdir. Bu bileşikler uygun asidik ortamlarda volumetrik veya gravimetrik yöntemlerle analiz edilebilirler.

##### 5.6.1. Kireç kaymağında aktif klor tayini

Bunun için örnek, sulu çözeltiye alındıktan sonra arsenik asit çözeltisi eklenerek aktif klor  $\text{OCl}^-$  şekline indirgenir ve fazla arsenik asit ayarlı iyot çözeltisi ile geri titre edilir. Klorun indirgenmesi için kullanılan arsenik oksitin eşdeğerlik sayısı ve buradan da klor miktarı hesaplanır.

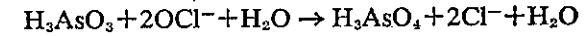
#### İşlem :

1. Ağız kapalı bir tartım kabındaki örnekten 10 gram kadar duyarlı olarak tartılarak küçük bir porselen kapsüle alınır. Buna biraz su eklenir ve iyice ezilir. Bir süre beklenir ve üstteki berrak çözelti bir huni yardımıyla bir litrelik bir balon jojeye aktarılır.

2. Su katıp ezme ve aktarma işlemine kapsüldeki örnek tamamen balon jojeye aktarılmaya kadar devam edilir. Balon jodedeki çözelti iyice karıştırılır ve saf su ile litreye tamamlanır.

3. Balon joje iyice karıştırılarak içindeki katılar çökmeden 50 ml lik bir erlene alınır.

4. Erleneki çözeltiye 50 ml 0.1.N ayarlı  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  çözeltisi eklenir. Bu şekilde aktif klor indirgenir.



5. Arsenik asitin aşırısı 0.1 N ayarlı iyot çözeltisi ile geri titre edilir. Bu durumda indikatör olarak 2 ml % 1 lik nişasta çözeltisi eklenir. Titrasyona koyu mavi renk görülünceye kadar devam edilir.

6. Örnekteki klor miktarı ve yüzde klor miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\text{gram Cl}_2 = (\text{NH}_3\text{AsO}_3 \times \text{V}_{\text{H}_3\text{AsO}_3} - \text{NI}_2 \times \text{VI}_2) \times 10^{-3} \times \frac{\text{Cl}_2}{2} \times \frac{1000}{50}$$

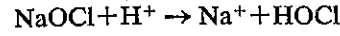
$$\% \text{Cl}_2 = \frac{\text{gram Cl}_2}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

##### 5.6.2. Çamaşır Suyunda Aktif Klor Tayini

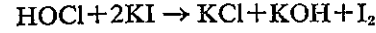
Bu analiz, kireç kaymağı için uygulanan yöntemle yapılır. Ancak örnek çözeltisi hazırlanırken, 10 ml çamaşır suyu 100 ml lik balonjojeye konur ve hacim saf su ile 100 ml ye tamamlanır. Balon jodedeki çözelti iyice karıştırılır ve buradan 20 ml alınarak bir erlene konur. Bundan sonraki işlem ve hesaplamalar kireç kaymağı için yapılanların aynıdır. Hesaplamalardaki (1000/50) faktörü yerine (100/20) kullanılır. Sonuç ağırlıkça yüzde yerine hacim - ağırlıkça yüzde olarak bir başka deyişle 100 ml örnekteki gram klor miktarı olarak rapor edilir.

### 5.6.3. Çamaşır suyunda Serbest Alkali ve Sodyum Hipoklorit Tayini

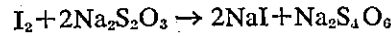
Bu analiz için örnek asitlendirilerek bütün sodyum hipoklorit hipoklorik asit haline dönüştürülür.



Oluşan HOCl, potasyum iyodürle tepkimeye sokulduğunda iyot açığa çıkar.



Açığa çıkan iyot ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek miktarı bulunur.



Aynı işlemler çamaşır suyu yerine kireç kaymağı için de yapılabilir. Ancak bu durumda 10 gram kireç kaymağı alınıp çözeltisi hazırlandıktan sonra litreye tamamlanır ve bu çözeltinin 50 ml si alınarak işlemler yapılır.

#### İşlem :

1. Çamaşır suyundan 25 ml alınır ve bir litrelik bir balonjojeye konur. Kaynatılarak içindeki karbon dioksiti uzaklaştırılmış saf su ile litreye tamamlanır.
2. Çözeltiden 50 ml alınarak bir erlene aktarılır ve 2 gram potasyum iyodür ve 10 ml 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenir. Çözelti birkaç dakika çalkalanır. Daha zayıf bir asit (örneğin asetik asit) kullanılırsa çözeltideki ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> çok yavaş Cl<sup>-</sup> haline indirgenir ve nicel sonuç alınmaz.
3. Çözeltiye 100 ml saf su eklendikten sonra 0.1 N ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir.
4. Karışıma 2-3 damla metiloranj eklenir ve 0.5 N ayarlı NaOH ile titre edilir. Titrasyon sonunda çözelti sarı renge döner.
5. Örneğin 100 ml sindeki NaOH miktarları aşağıdaki şekilde hesaplanır.

mili eşdeğer NaOCl = mili eşdeğer I<sub>2</sub> = mili eşdeğer

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$\text{gram NaOCl}/100 \text{ ml örnek} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} \times \frac{1000}{50} \times \frac{100}{25} \times \frac{\text{NaOCl}}{2}$$

$$\text{gram NaOH}/100 \text{ ml örn.} = (\text{NH}_2\text{SO}_4 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 10^{-3} \times (1000/50) \times (100/25) \times \text{NaOH}$$

### 5.6.4. Çamaşır Suyunda Toplam Klor ve Sodyum Klorür Tayini

Bunun için örnek çözeltisi içindeki değişik bileşikler halinde bulunan klor, hidrojen peroksit ile klor iyonu haline indirgenir. Daha sonra bu klorür gümüş nitrat ile titre edilerek toplam klor miktarı bulunur.

#### İşlem :

1. Çamaşır suyundan 25 ml alınıp kaynatılmış suyla litrelik bir balon jode litreye tamamlanır. Bu çözeltiden 50 ml alınarak bir erlene aktarılır.
2. Bu çözeltiye damla damla hidrojen peroksit çözeltisi eklenir ve çözelti karıştırılır. Bu sırada zaman zaman karışımdan bir damla alınıp potasyum iyodür ve nişasta emdirilmiş süzgeç kağıdı üzerine kanur, renk verip vermediği gözlenir. Renk görülmediği zaman hidrojen peroksit eklemeye son verilir.
3. Çözelti 4-5 dakika kaynatılır ve bu şekilde içindeki hidrojen peroksiti nin aşırısı uzaklaştırılır.
4. Çözelti soğutulduktan sonra 1 ml % 5 lik K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> çözeltisi indikatör olarak eklenir ve ayarlı 0.1 N AgNO<sub>3</sub> ile titre edilir.
5. Örnekteki toplam klor ve sodyum klorür miktarları aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\text{Cl (g)}/100 \text{ ml örnek} = V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times 10^{-3} \times \frac{1000}{50} \times \frac{100}{25} \times \text{Cl}$$

$$\text{NaCl (g)}/100 \text{ ml örnek} = (\text{toplam Cl(g)} - 0.5 \times \text{aktif klor}) \times \frac{\text{NaCl}}{\text{Cl}}$$

### 5.6.5. Çamaşır Suyunda Sodyum Karbonat miktarının Tayini

Örnek içindeki karbonat, baryum klorür çözeltisiyle baryum karbonat halinde çöktürülür. Çökelek bek alevinde kızdırılarak tartılır.

#### İşlem :

1. Çamaşır suyundan 25 ml alınır ve önceden kaynatılmış olan saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözeltiden 100 ml alınarak bir behere aktarılır.
2. Üzerine % 5 lik sıcak BaCl<sub>2</sub> çözeltisi yavaş yavaş eklenerek baryum karbonat çöktürülür.



3. Karışım yarım saat kadar su banyosunda ısıtılır. Soğutulduktan sonra beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek az su ile yıkanır.

4. Süzgeç kağıdı, içindeki çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze konur. Kağıt bek alevinde yakılır.

5. Kroze desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Isıtma ve tartma işlemlerine tartıma gelinceye kadar devam edilir. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak baryum karbonat ağırlığı bulunur. Daha sonra çözeltideki sodyum karbonatın yüzdesi hacim - ağırlık cinsinden hesaplanır.

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{BaCO}_3} \times \text{tartım (g)} \times \frac{1000}{100} \times \frac{100}{25}$$

### 5.7. KÖMÜR ANALİZLERİ

Kömür, öteki fosil yakıtlardan petrol, ve doğal gaz gibi birinci dereceden enerji kaynağıdır. Bunlardan ikinci derece enerji kaynağı olan elektrik enerjisi üretilir. Kömür en çok 1890 - 1950 yılları arasında kullanılmış ve daha sonra yerini petrole bırakmıştır. Ancak petrol rezervlerinin azalması ve pahalıya mal olması enerji kaynağı olarak kömürü yeniden önemli bir konuma getirmiştir. Bugün dünyada 600 yıl yetecek kadar kömürün olduğu sanılmaktadır.

Ağaç, yaprak ve bitkilerin diğer birçok kısımları cansız duruma geçtiklerinde bakteriyolojik parçalanmaya uğrarlar. Eğer bu tür kalıntılar derinlere gömülüp oksijensiz kalırlarsa parçalanma hızları yavaşlar, kömürleşme başlar. Kömürün kalitesi oluştuğu derinlikteki basınç ve sıcaklık değerlerine göre değişir. Düşük basınç ve sıcaklıkta (birkaç yüz metre derinlikte) linyit ve düşük kaliteli bitümlü kömürler, daha yüksek basınçlarda ise bitümlü ve antresit türü kömürler oluşur. Linyitten antresite geçişte hidrojen ve oksijen yüzdeleri azalır, buna karşın karbon yüzdesi artar.

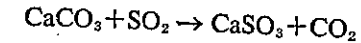
Bitümlü kömürlerde yüzde kırk değerine kadar, antresit kömürlerinde ise yüzde 0 - 14 arasında uçucu madde bulunur. Isı değeri ise antresit için  $3.2 \times 10^7 - 3.5 \times 10^7$  kJ/ton, bitümlü kömürler için ise  $2.3 \times 10^7 - 3.3 \times 10^7$  kJ/ton arasındadır.

Kömür içinde tutulmuş değişik miktarlarda nem ve mineraller bulunur. Yanma sırasında çoğu mineraller kül içinde kaldıkları halde bir kısmı çıkan karbon dioksit gazı ile birlikte parçacık olarak havaya karışır ve çevre kirlenmesine neden olurlar. Kömür, genel olarak karbon, hidrojen, kükürt, oksijen, mineral ve nemden oluşur. Bunlardan karbon, hidrojen ve kükürt bilinen yöntem-

lerle analiz edilir. Oksijen ise toplam ağırlık farkından hesaplanır. Isıtma, elektrik üretimi ve kok kömürü eldesi gibi kullanım alanlarında kömür içindeki nem, uçucu madde, karbon, kül ve kükürt miktarı ile ısı değerinin bilinmesi yeterlidir.

Kömür az oksijenle alevsiz yakılırsa su, hafif petrol ürünleri, (benzen, toluen, ksilen gibi), amonyak, kömür zifti ve kömür gazı gibi uçucu maddeler ayrılır, geriye mangal kömürü kalır. Bu işleme kömürün karbonlaştırılması denir. Eğer uçucu madde miktarı % 23 - 32 dolayında bulunursa karbonlaştırma sonucunda gözenekli yapıda bir kütle kalır ki bu kok kömürü olarak isimlendirilir. Bu nedenle kok kömürünün eldesinde bitümlü türündeki kömürler uygundur. Kok kömürü genel olarak demir - çelik sanayi gibi metalurjide indirgen olarak kullanılır. Dünyadaki kömürlerin yaklaşık % 77 si yakıt (elektrik üretimi ve ısıtma), % 11 i indirgen ve kalanı da değişik amaçlarla kullanılmaktadır.

Kömür içindeki kükürt çoğunlukla pirit  $\text{FeS}_2$  halinde bulunur. Organik kükürt bileşikleri için basit bir formül yoktur. Bazı kömürlerin kükürt yüzdesi 4 dolayına çıkıyorsa da çoğunlukla % 3 ün altındadır. Kömürün kükürtten arındırılması için değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bunların en basitlerinden biri kömür yandıktan sonra çıkan kükürt dioksitin kalsiyum karbonat tarafından tutulmasıdır.



Bunun için çoğunlukla kireç taşı su ile karıştırılmış olarak kullanılır.

Ticari amaçlı bazı kömürlerde yakıt amaçlı kullanımlar için kalite kontrol analizleri yapılır. Bunlardan nem ve uçucu madde tayinlerinde kullanılacak kömür öğütülüp 0.2 mm lik elekten geçirildikten sonra havada kurutulur.

#### 5.7.1. Maden ve Taş Kömüründe Nem Tayini

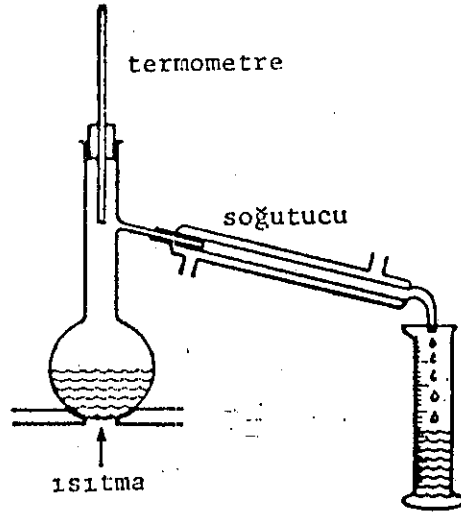
Çoğu örneklerde yapıldığı gibi kömürde sabit tartıma getirilinceye kadar ısıtılarak nem tayini yapılamaz. Çünkü ısıtma sonunda öteki uçucu maddeler de ayrılır ve ağırlık farkı yalnız nem için bulunmuş olmaz. Bu nedenle kömürdeki nem tayini hacim ölçme yöntemiyle yapılır. Bunun için kömür örneğindeki nem özütlenmeyle çözeltiye alınarak su damıtılır.

İşlem :

1. Maden kömürü örneği öğütülür, 0.2 mm lik elekten geçirilir ve havada 1 - 2 saat kurutulur. Bu örnekten 100 gram duyarlı olarak tartılır, 500 ml lik bir balona konur.

2. Balona 200 ml toluen  $C_6H_5CH_3$  eklenir. Kaynamayı kolaylaştırmak için balona 2-3 tane kaynama taşı veya cam parçası konur.

3. Balondaki karışım bir süre kaynatıldıktan sonra oluşan su 0.1 ml duyarlı dereceli bir kaba damıtılarak alınır. Damıtma düzeneğindeki soğutucu en az 20 cm olmalı ve bir cam boru ile toplama kabının altına kadar uzatılmalıdır (şekil: 5.2).



Şekil 5.2 Basit bir damıtma düzeneği

4. Damıtma işleminden gelebilecek hataları en aza indirmek için bir referans doğrusu elde edilir. Bunun için;

a. Damıtma düzeneğindeki aynı balona 200 ml kullanılan çözücüden (toluen veya ksilen) konur ve hacmi tam olarak bilinen (toplanan su miktarına yakın) su eklenerek damıtılır, damıtılan su miktarı ölçülür.

b. Aynı deney değişik su hacimleri için 4-5 kez tekrarlanır. Balona eklenen su ve damıtılan su hacimleri birbirine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafik kömürdeki gerçek nem miktarının hesaplanmasında kullanılır.

6. Maden kömürü örneğinden elde edilen su hacmi grafikte yerine konur ve buna karşı gelen gerçek su hacmi bulunur. Kullanılan maden kömürünün ağırlığı ve bulunan su hacmi yardımıyla kömürdeki nem miktarı yüzde olarak hesaplanır. Çoğu kömürlerdeki nem miktarı % 2.2 - 40 arasında değişir.

### 5.7.2. Maden Kömüründe Kül Tayini

Kömürde kül tayini yapmak için kömür alev fırınında  $815 \pm 15$  °C de kızdırılarak küllendirilir. Bunun için alev fırınında önce 30 dakika 500 °C de, daha sonra 30 - 60 dakika 815 °C dolayında ısıtılarak homojen küllendirme sağlanır.

#### İşlem :

1. Porselen veya platin bir kroze kapağı ile birlikte fırında 815 °C dolayında 15 dakika kadar ısıtılır. Çıkarıldıktan sonra 10 dakika kadar soğuk, kalın bir metal üzerinde ve daha sonra desikatörde soğutulur tartılır. İşlemler sabit tartım elde edilinceye kadar tekrarlanır.

2. Elekten geçirilerek kurutulmuş kömürden sabit tartıma getirilmiş kroze 1 - 2 gram kadar konur ve duyarlı olarak tartılır. Bulunan ağırlıktan krozenin boş ağırlığı çıkarılarak alınan kömürün ağırlığı bulunur.

3. Kroze alev fırınına kapaksız olarak konur. Örnek fırında 500 °C de 30 dakika tutulur. Daha sonra fırın 815 °C dolayına kadar ısıtılarak 60 dakika daha kızdırılır.

4. Daha sonra örnek fırından alınarak soğutulur ve tartılır. Kızdırma ve tartma işlemleri sabit tartım elde edilinceye kadar sürdürülür. Bu ağırlıktan kroze ve kapağının ağırlığı çıkarılarak kül miktarı bulunur. Daha sonra kül yüzdesi hesaplanır.

### 5.7.3. Kömürde Uçucu Madde Tayini

Kömür platin bir kroze içinde alevsiz olarak yakılırsa uçucu maddeleri çıkar ve ağırlık farkından uçucu madde miktarı hesaplanır. Kullanılacak platin kroze maden kömürü için 10 - 20 ml hacminde, 25 - 35 mm çapında ve 30 - 35 mm yükseldiğinde olmalıdır. Kok kömürlü için ise 10 ml hacimli kroze yeterlidir. Her iki durumda da kroze iyice kapanır olmalıdır. Isıtmada kullanılan fırın  $950 \pm 20$  °C ye ayarlanabilir olmalıdır.

#### İşlem :

1. Platin kroze kapağı kapatılmış olarak sabit tartıma getirilir. Yaklaşık 1 gram maden veya taş kömürü kroze içine konularak duyarlı olarak tartılır.

2. Kullanılacak fırın 950 °C dolayına ayarlanır ve örnek içeren kroze fırına alınır. İlk iki üç dakikada çok uçucu maddeler çıkar ve parlak alevin oluşmasına neden olurlar. Kapak hafifçe vurularak kroze hava girmesi önlenir.

3. Bir dakika daha ısıtıldıktan sonra kroze fırından çıkarılır ve kapağı açılmadan soğumaya bırakılır. Sıcaklık yeterince düştükten sonra soğutmaya desikatörde devam edilir.

4. Soğuyan kroze tartılarak uçucu madde çıktıktan sonraki ağırlık bulunur. Bu ağırlık ilk ağırlıktan çıkarılarak uçucu madde ve nem miktarı bulunur. Önceden bulunan nem miktarı toplam uçucu madde miktarından çıkarılarak uçucu madde miktarı bulunur. Buradan da uçucu madde yüzdesi hesaplanır.

5. Linyit veya bitümlü kömürlerin örnekleri fırına konmadan önce bek alevinde bir süre ısıtılır ve bir miktar uçucu madde uzaklaştırılır. Bu tür kömürlerde uçucu madde yüzdesi fazla olduğundan ani ısıtmalarda sıçramalar, dolayısıyla madde kaybı olabilir.

#### 5.7.4. Kömürde Sabit (bağlı) Karbon Tayini

Eğer kömürdeki nem, kül ve uçucu madde yüzdeleri tayin edilmişse sabit karbon yüzdesi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$\% \text{ sabit karbon} = 100 - (\% \text{ nem} + \% \text{ uçucu madde})$$

#### 5.7.5. Kömürde Kükürt Miktarının Tayini

Çevre kirliliğine olan katkısı nedeniyle kömür içindeki kükürt yüzdesinin bilinmesi gerekir. Çoğu gelişmiş ülkelerde değişik yöre ve amaçlar için kullanılan kömürlerin içindeki kükürt miktarına sınırlamalar getirilmiştir.

Kükürt tayini gravimetrik veya volumetrik yöntemlerle yapılabilir. Her iki yöntemde de ilk işlem aynıdır. Burada yalnız gravimetrik yöntem verilecektir.

#### İşlem :

1. Havada kurutularak 0.2 mm lik elekten geçirilmiş kömür örneğinden 1 gram kadar duyarlı olarak tartılır ve 2.5 gram Eschka karışımı ile iyice karıştırılır.

Eschka karışımı; ağırlıkça iki kısım kurutulmuş MgO ve bir kısmı Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> veya K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile karıştırılır, öğütülerek 0.2 mm lik elekten geçirilir.

2. Yaklaşık 25 ml lik porselen kroze 0.5 gram Eschka karışımı konularak düzgünce yayılır. Kroze tartım kabında hazırlanmış kömür - Eschka karışımı eklenir ve kroze yavaşça masaya vurularak karışımın düzgün yayılması sağlanır.

3. Krozedeki karışıma 1 gram Eschka karışımı eklenerek iyice örtülmesi sağlanır. Alta ve üste yerleştirilen Eschka karışımları porselen yüzeyin etkilenecek bozulmasını önler.

4. Kroze alev fırınına alınarak 800 °C dolayında 2 - 3 saat kızdırılır. Daha sonra çıkarılıp soğutulur .

5. Krozedeki karışım tamamen yanmışsa, içinde 25 - 30 ml su bulunan 400 ml lik bir erlene aktarılır. Eğer yanmayan parçacıklar kalmışsa işlem tekrarlanır. Beher saat camı ile kapatılarak kaynatılır.

6. Katı maddenin çözünmesi için dikkatle ve yavaş yavaş yeterli miktarda derişik HCl çözeltisi eklenir. Karışım 5 dakika kaynatılarak oluşan karbon dioksitin uzaklaşması sağlanır.

7. Çözelti süzgeç kağıdından 400 ml lik bir behere süzülür ve süzgeç kağıdı 5' kez 20 şer ml lik sıcak su ile yıkanır.

8. Süzüntüye 2 - 3 damla metil kırmızısı indikatörü ve daha sonra renk değişinceye kadar seyreltik amonyak çözeltisi damla damla eklenir. Bu sırada eser miktarda çökelek oluşur. Bu çökelek tamamen çözününceye kadar amonyak eklemeye devam edilir. Daha sonra 1 ml fazlası eklenir.

9. Beher saat camı ile kapatılarak kaynatılmaya kadar ısıtılır ve daha sonra soğutulularak 10 ml % 8.5 lik BaCl<sub>2</sub> çözeltisi eklenir. Beher su banyosunda yarım saat kadar bırakılarak özümlemesi sağlanır.

10. Karışım süzgeç kağıdından süzülükten sonra süzgeç kağıdı katlanarak sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konur. Kroze önce yavaş, daha sonra kuvvetli bek alevinde kızdırılır. Daha sonra 800 °C deki alev fırınında 15 dakika süre ile kızdırılır. Soğutulur ve tartılır. Bu işleme sabit tartım elde edilinceye kadar devam edilir.

11. Son tartımdan boş kroze ağırlığının çıkarılmasıyla bulunan BaSO<sub>4</sub> ağırlığı yardımıyla kömürdeki yüze kükürt miktarı hesaplanır.

$$\% S = \frac{S}{\text{BaSO}_4} \times \frac{\text{tartım (g)}}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

### 5.7.6. Kömürün kalori değerinin ölçülmesi

Kömürün kalori değeri kalorimetrik yöntemle deneysel olarak bulunabilir. Bu amaç için Atwater, Davis, Emerson, Mahler, Parr, Peters, Williams gibi çeşitli marka cihazlar kullanılabilir. Bu cihazların çalışma şekli ve ölçümün yapılması aletin el kitabında yazılıdır. Ancak tüm cihazlar belli prensiplere göre çalışır ve belli parçaları içerir. Bu parçalar kısaca şöyledir.

1. **Kalorimetre kabı:** Kalorimetre bombasını çevreleyen ve su ile doldurulan bir kısım vardır. Bu kısım (ceket) içindeki su oda sıcaklığının  $\pm 3$  °C dolayında olur veya bir termostat düzeneği ile istenen sıcaklığa ayarlanır. Su ceket kömürün yanmasıyla oluşan ısıyı soğurur ve üzeri hava akımlarına karşı koruyucu bir kapakla kaplı olduğu için dışarıya ısı değişimi yapmaz. Ceketteki su bir mekanik düzeneğe devamlı karıştırılarak sıcaklığın düzenli soğurulması sağlanır. Kullanılan bir termometre ile de sıcaklık düzenli olarak ölçülür. Karıştırma hızı düzeneğin ve yakılan kömürün niteliğine göre ayarlanır. Sıcaklık ölçümünde kullanılan termometre 0.01 - 0.02 °Clık sıcaklık değişimlerini ölçebilecek duyarlılıkta olmalıdır. Karıştırıcı ve termometrenin su dışında kalan kısımları iletken olmamalı ve ısı kaybına neden olmamalıdır.

2. **Kalorimetre bombası:** Kalorimetrenin, yakıtın içinde yandığı kısma kalorimetre bombası denir. İçinde tutuşmayı sağlayacak düzenek ve yanmayı devam ettirecek yeterlilikte oksijen bulunur. Bulundurulmuş oksijen miktarı bir gram örnek için 0.5 gram oksijenden az olmayacak şekilde ayarlanır. Tutuşmayı sağlayan bakır veya platin teller için, ölçülen toplam ısıdan belli bir düzeltme yapılır. Bu nedenle bazı standartlar kullanarak kalorimetredeki su sıcaklığının bir birim artması için gerekli ısı miktarı saptanır ve bu değerler kullanılarak yanma sonucu açığa çıkan ısı hesaplanır.

#### İşlem:

1. Toz haline getirilmiş örnekten, bir şişe içinde iyice karıştırıldıktan sonra yaklaşık 1 g kadar alınır ve sabit tartımdaki kalorimetre bombası krozesine aktarılır, duyarlı olarak tartılır. Tartma işleminden sonra kroze bombadaki yerine konur ve kapak kapatılır.

2. Tutuşmayı sağlayacak demir veya platin teller temizlenip yerlerine yerleştirilir.

3. Örnek maddesinin herbir gramına karşı 5 g kadar oksijen olacak şekilde kalorimetre bombası oksijenle doldurulur. Bu durumda bombadaki basınç kalorimetrenin büyüklüğüne göre 20 - 30 atmosfer olur.

4. Kalorimetre ceketini, ağırlığı duyarlı olarak tartılan saf su ile doldurulur. Su miktarı cihazın standartlaştırılması için kullanılan aynı olmalıdır.

5. Kalorimetredeki su sıcaklığı sabit bir değere getirilecek şekilde ayarlanır. Bu değer yanmadan sonraki değerden çok farklı (2 - 3 °C) olmamalıdır.

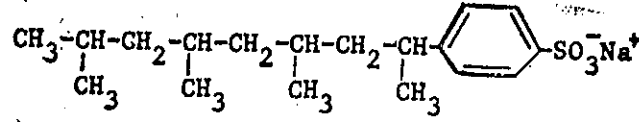
6. Yakma işlemi akü veya kuru pil bataryasından sağlanan yaklaşık 12 volt değerindeki gerilimle yapılır. Elektrik devresi yaklaşık 2 saniye kapalı kalacak şekilde bir anahtarla kapatılır. Daha yüksek bir gerilim kullanılırsa istenmeyen bir ark oluşabilir. Devreye, yakma telinin yandığını gösterir bir ammetrenin eklenmesi daha iyi sonuç verir.

7. Yakma işlemine başlamadan yaklaşık 5 dakika önce karıştırıcı çalıştırılmaya başlanır ve 1 dakikalık aralıklarla sıcaklık okunur. Sıcaklık okunmasına yanma tamamlandıktan beş dakika sonrasına kadar devam edilir. Sıcaklığın en yüksek olduğu değer saptanır.

8. İşlemler tamamlandıktan sonra bomba içindeki gazlar çıkarılır ve bomba açılır. Eğer yanma tam olmamışsa (parçacıklar varsa) okunan değerler dikkate alınmaz, tekrarlanır. Eğer yanma tam olmuşsa bombanın içi su ile çalkalanır ve toplanan çözeltili ayarlı NaOH ile (1 ml = 0.02173 g HNO<sub>3</sub> = 5 kalori) metil oranj veya metil kırmızısı indikatörü kullanılarak titre edilir, oluşan toplam asit miktarı bulunur. Bulunan toplam ısı miktarından herbir gram HNO<sub>3</sub> için 230 kalori çıkarılır. Sulu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve SO<sub>2</sub> oluşum entalpileri ile sulu HNO<sub>3</sub> oluşum entalpisi arasındaki fark nedeniyle herbir gram kükürt için 1300 kalorilik ısı toplam ısıya eklenmelidir.

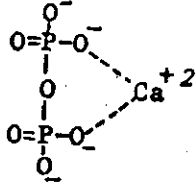
### 5.8. DETERJAN ANALİZLERİ

Deterjan kimyası sürekli değişikliğe uğrayan bir alandır. Deterjanların ilk kullanımı, sabunların sert sularda işlevini yerine getirememeleri nedeniyle. Sabunlardaki yağ asitlerinin anyonu sert sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla birleşerek suda çözünmeyen bileşikler yaparlar ve böylece temizleme işini yapamazlar. Bu sırada oluşan çökelek elbise üzerinde birikerek daha çok kirlenmeye neden olur. Bunu önlemek için suların sertliğinin devamlı giderilmesi veya sabun yerine daha uygun temizleyicilerin kullanılması gerekir. Bu alanda deterjanlar önemli bir kullanım alanı bulmuştur. Bunlarda aktif madde olarak alkil benzen sülfonat (ABS) denilen kimyasal bileşikler kullanılmıştır.

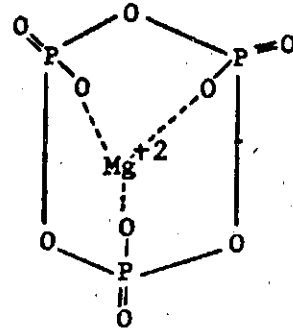


ABS nin sodyum tuzu

Ancak kalsiyum ve magnezyum iyonları bu bileşiklerle de birleşirler ve oluşan tuz çökmediği halde temizleme işlevini de yapmaz. Bu nedenle 1947 yılında deterjan içine fosfat bağlayıcı katkı maddeleri eklenmiştir. Bu bileşiklerden en önemlileri pirofosfat ve sodyum tripolifosfattır.



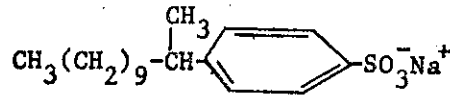
Kalsiyum pirofosfat



Magnezyum tripolifosfat

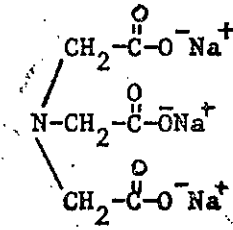
Bu bileşikler ortamdaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarını uzaklaştırdıkları ve zehirli olmadıkları için oldukça kullanışlı olmuşlardır. Böylece deterjan kullanımı gittikçe artmış, 1953 yılında sabuna eşdeğer miktarda deterjan üretilmiştir. Zamanımızda temizleyici olarak % 90 oranında kullanılmaktadır.

Deterjan kimyasında 1965 yıllarına gelindiğinde önemli bir değişim olmuştur. Bu yıllarda ABS bileşiğinin biyolojik parçalanmaya uğramadığı ve yıkama artığı olarak atıldıktan sonra sularda önemli bir kirlilik yaptığı anlaşılmıştır. Bu yıllardan sonra ABS yerine lineer alkil sülfonat LAS denilen ve biyolojik parçalanmaya uğrayabilen bir bileşik kullanılmıştır. Bu bileşikte alkil grubu dallanmış olmayıp doğrusal bir yapıdadır.



Lineer sodyum alkil benzensülfonat (LAS)

Deterjan kimyasında ikinci bir değişiklik 1967 yıllarında görülmektedir. Bu yıllarda deterjan artığı olarak atılan fosfatların göl ve nehirlerde yosunlaşmaya neden oldukları gözlenmiştir. Bu yosunlar su yüzeyini kapladıklarından su içindeki oksijen azalmakta ve canlı yaşamı tehlikeye girmektedir. Bu nedenle birçok yörelerde fosfatlı deterjanların kullanımı yasaklanmıştır. Büyük kentlerin yakınlardaki göl ve nehirler deterjan artıkları nedeniyle kısa bir sürede ölü göl veya ölü nehir haline gelebilirler. Çoğu deterjan yapımcıları 1970 li yıllarda fosfat miktarını azaltarak bunun yerine başka bileşikler kullanmaya başlamışlardır. Bu bileşiklerden en önemlileri sodyum nitriloasetat (NTA) dır.



Bu bileşik 1970 yıllarının sonuna doğru önemini kaybetmiştir. Çünkü NTA kolayca kadmiyum (II), civa (II) gibi zehirleyici etkisi olan iyonları da bağlayabilmekte ve bunları suya aktarmış olmaktadır ki bu da ciddi sorunlara neden olmaktadır.

Bu alanda kullanılan başka bir bileşik sodyum karbonattır. Ancak oluşan kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonat, kalıcı çökelek oluşturdukları gibi hidrolize uğrayarak bir miktar sodyum hidroksit ve sodyum bikarbonat oluşumuna neden olur. Bu bileşikler özellikle çocuklar için tehlikeli olabilir. Silikatlar ve sabunlar, kullanılan öteki katkı maddeleridir. Bunlar da çökelek oluşturdukları gibi alev almaz özellikteki giyeceklerin bu özelliklerinin yok olmasına neden olur. Fosfata ek olarak veya onun yerine kullanılan öteki bileşikler; metasilikatlar, sitratlar, perboratlar ve polikarbonatlar gibi bileşiklerdir. Bu bileşiklerin hepsinin önemli eksiklik veya sakıncaları vardır. Bu nedenle daha iyi deterjan yapımı için çalışmalar devam etmektedir.

### 5.8.1. Suda Çözünmeyen Maddelerin Tayini

Örnek su ile karıştırılarak suda çözünen maddeler uzaklaştırılır. Artık, sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılarak kurutulur.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 2 gram duyarlı olarak tartılır ve bir erlene konur. Üzerine 200 ml kadar saf su konarak çözülür.
2. Karışım sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür. Artık 5 - 6 kez 2 - 3 ml saf su ile yıkanır.
3. Kroze 105 °C deki etüvde bir saat kadar kurutulur. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu işlem sabit tartım elde edilinceye kadar sürdürülür. Son tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak artık miktarı, bunun yardımıyla da suda çözünmeyen madde yüzdesi hesaplanır.

**5.8.2. Alkolde Çözünen Maddelerin Tayini**

Örnek alkolde çözülür ve çözünmeyen madde miktarı saptanır.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 5 gram örnek duyarlı olarak tartılır ve bir behere konur. Buna 50 ml % 95 lik etil alkol eklenir ve su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır.
2. Alkol ekleme ve kurutma işlemi bir kez daha tekrarlandıktan sonra yeniden alkol eklenir ve 3 dakika kadar su banyosunda bekletilir.
3. Karışım süzgeç kağıdından süzülür. Artık, 2 - 3 kez birkaç mililitre sıcak alkol ile yıkanır.
4. Süzüntü sabit tartıma getirilmiş 50 ml lik bir beherde, su banyosunda kurutulur. Kurutma işlemi bittikten sonra beher 105 °C deki etüvde kurutulur ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan beher boş ağırlığı çıkarılarak alkolde çözünen madde ağırlığı, buradan da yüzde ağırlık bulunur.

**5.8.3. Klorür Miktarının Tayini**

Örnek çözeltiye alındıktan sonra içindeki öteki anyonlar magnezyum çökelekleri halinde çöktürülür ve çözeltideki klorür, ayarlı gümüş nitrat ile titre edilerek bulunur.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 5 gram örnek duyarlı olarak tartılır ve bir behere konur. Üzerine 100 ml saf su eklenir. Çözelti ısıtılarak örneğin çözünmesi sağlanır .

2. Çözeltiye 20 ml % 2 lik  $Mg(NO_3)_2$  çözeltisi eklenir. Eklenen  $Mg(NO_3)_2$  klorür içermemelidir.
3. Karışım su banyosunda yarım saat kadar ısıtıldıktan sonra soğutulur ve mavi bant süzgeç kağıdından bir erlene süzülür.
4. Süzüntüye 1 ml % 5 lik potasyum kromat çözeltisi eklenir ve çözelti 0.1 N ayarlı  $AgNO_3$  çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona  $Ag_2CrO_4$  çökeleğinin portakal rengi görülünce son verilir.
5. Örnekteki klorür, yüzde NaCl olarak hesaplanır.

$$\% NaCl = N_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3} \times 10^{-3} \times \frac{NaCl}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

**5.8.4. Toplam Aktif Madde Tayini**

Aktif madde örnek alkolle özütlenerek bulunur. Ancak işlemler aktif madde türlerine göre değişken üç safhada yapılır.

**İşlem A :**

1. Yaklaşık 10 gram örnek duyarlı olarak tartılır ve bir behere konur. Üzerine 35 ml saf su eklenerek çözülür.
2. Çözeltiye 15 ml % 95 lik alkol eklenir ve çözelti bir ayırma hunisine aktarılır.
3. Çözelti 50 ml petrol eteri (40 - 60 °C) ile özütlenir. Eter fazı ikinci bir ayırma hunisine aktarılır.
4. Ayırma hunisindeki çözelti 25 er ml lik eterle iki kez daha özütlenir. Eter fazları ikinci ayırma hunisindeki eter fazlarıyla birleştirilir.
5. Eter çözeltisi 3 kez 20 şer ml % 30 luk alkol ile çalkalanarak yıkanır.
6. Petrol eteri çözeltisi sabit ağırlıktaki bir cam kap içine alınır ve su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır.
7. Kurutma işlemi bittikten sonra cam kap 105 °C deki etüvde sabit tartıma kadar ısıtılır. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan cam kabın boş ağırlığı çıkarılarak katı madde ağırlığı bulunur. Bu katı madde deterjan içindeki sülfatlanmamış veya sülfonatlanmamış organik maddelerin miktarını verir.

**İşlem B :**

1. Yaklaşık 5 gram örnek duyarlı olarak tartılır ve bir porselen kapsüle konur .

2. Buna 50 ml % 95 lik alkol eklenir ve kurutuluncaya kadar su banyosunda buharlaştırılır. Bu işlem bir kez daha tekrarlandıktan sonra 50 ml % 95 lik alkol eklenir ve 3 dakika daha kaynatılır.

3. Çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzülür ve artık % 95 lik sıcak alkol ile yıkanır.

Alkol çözeltisi sabit tartıma getirilmiş uygun bir cam kapta buharlaştırılarak örnek kurutulur. Daha sonra cam kap 105 °C deki etüvde sabit tartıma kadar kurutulur. Desikatör içinde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan cam kabın ağırlığı çıkarılarak artık ağırlığı bulunur. Buradan alkolde çözünen madde yüzdesi hesaplanır.

$\% \text{ toplam aktif madde} + \% \text{ NaCl} = \% \text{ alkolde çözünen madde} - \% \text{ sülfatlanmamış veya sülfonatlanmamış madde}$

**İşlem C :**

İşlem B den elde edilen kuru madde klor tayini yöntemi ile analiz edilerek içindeki sodyum klorür yüzdesi bulunur. Buna göre işlem B den bulunan % (toplam aktif madde+NaCl) den % NaCl çıkarılarak % toplam aktif madde bulunur.

**5.9. CAM ANALİZİ**

Cam amorf yapıda bir maddedir. Sıvı haldeki cam karışımının kristallenmeden soğuyup katılaşması ile oluşur. Bunun için cama aşırı soğumuş sıvı da denir.

Türlerine göre değişiklik göstermekle beraber bütün camlarda bulunan ana maddeler  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  dur. Ayrıca camın türüne ve istenen rengine göre baryum, boraks, mangan, kükürt, çinko, kalay, bakır, krom, altın, uranyum, florürler, fosfatlar, lityum ve stronsiyum da bulunabilir.

Bilinmeyen bir cam örneğinin analizinde silis, kurşun, demir alüminyum oksit, kalsiyum oksit, magnezyum oksit, sodyum karbonat, potasyum oksit, baryum, boraks, mangan ve kükürt analizi temeli oluşturur. Bu analizler üzerinde kısaca durulacaktır.

Nicel analizlerden önce camın nitel analizinin yapılar içindeki elemanların neler olduğunun belirlenmesi gerekir.

**Örneğin analize hazırlanması ve  $\text{SiO}_2$  tayini :**

1. Cam örneği havanda toz edilir. Buradan 1 gram tartılıp platin krozeye konur. 4 g sodyum ve potasyum karbonattan oluşan eritiş karışımı ve 0.5 g  $\text{KClO}_3$  aynı krozeye eklenir. Kroze içindekiler iyice karıştırılır ve eritiş yapılır. Eriyen kütle soğutulur ve 50 - 100 ml sıcak su ve 10 ml HCl eklenerek kütle bir behere alınır.

2. Camda boratlar varsa önce bunlar uzaklaştırılır (bor analizinde bu konuya yer verilmiştir.)

3. Elde edilen eritiş çözeltisi porselen kapsüle alınıp su banyosunda kuruluğa kadar ısıtılır. Isıtıcı üzerinde 110 °C de en az yarım saat tutulur.

4. Artık (kalıntı) HCl ve su ile karıştırılarak süzülür. Süzgeç kağıdı üzerindeki sıcak su ile yıkanır. Yıkama işlemi süzüntü klorür tepkimesi verinceye kadar sürdürülür. Çökelek saklanır.

5. Süzüntü tekrar porselen kapsüle alınıp aynı şekilde kuruluğa kadar buharlaştırılır, ısıtıcı üzerinde 110 °C de en az yarım saat tutulur. Tekrar sıcak su ve HCl eklenip süzülür, yıkanır. Süzüntü saklanır. Çökelek işlem 4 teki çökelek ile birleştirilir. Platin bir krozeye yerleştirilip yakılır. Sabit tartıma gelinceye kadar kızdırılır.

6. Platin kroze içindekiler ile birlikte tartılır. Artık seyreltik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile ısıtılır. Kroze 3/4 üne kadar HF asit ile doldurulur. Kuruluğa kadar buharlaştırılır. Yakılır ve tartılır.

7. Tartımın sonucu, ilk tartım değerinden çıkarılarak  $\text{SiO}_2$  miktarı bulunur. Buradan %  $\text{SiO}_2$  hesaplanır.

8. Kroze içinde kalan madde 2 gram kadar  $\text{KHSO}_4$  ile karıştırılıp eritiş yapılır. Eriyen kütle seyreltik HCl asit ile alınır ve işlem 5 ten elde edilen süzüntü ile birleştirilir.

**Kurşun Oksit tayini :**

9. İşlem 8 deki çözelti nötürleştirilir ve 1 damla HCl asit ile zayıf asidik yapılır. Çözelti içinden birkaç dakika  $\text{H}_2\text{S}$  gazı geçirilerek  $\text{PbS}$  nin çökmesi beklenir. Gooch krozesinden süzülür. Çökelek doymuş  $\text{H}_2\text{S}$  li su ile yıkanır. Süzüntüden tekrar  $\text{H}_2\text{S}$  gazı geçirilerek bütün kurşunun çöküp çökmediği kontrol edilir.

10. Süzüntü saklanır. Kurşun sülfür çökeleği 1/4 oranında seyreltilmiş  $\text{HNO}_3$  te çözülür. Çözelti süzülerek Gooch krozesinde kullanılan asbestten uzaklaştırılması sağlanır.

11. Çözeltiye devamlı karıştırılarak seyreltik sülfürik asit eklenip  $\text{PbSO}_4$  ün çökmesi sağlanır.

12. Soğuyan çözeltiye hacmi kadar % 98 lik etil alkol eklenir. Bir saat kadar çökeleğin tabana çökmesi beklenir ve kızıl dereceye kadar ısıtılır. Sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür, % 50 lik alkolle yıkanır.

13. Kroze ve içindekiler yavaş yavaş ısıtılır ve yakılarak beyaz bir çökelek elde edilir. Soğutulup tartılır. Tartımdan  $\text{PbSO}_4$  miktarı bulunur. Buradan da örnekteki  $\text{PbO}$  yüzdesi hesaplanır.

14. İşlem 10 da elde edilen çözeltiye 2 - 3 damla  $\text{HNO}_3$  eklenerek kaynatılır. Böylece kükürt uzaklaştırılır ve demir yükseltgenir.

15. Çözelti soğutulur, 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eklenir ve çözelti zayıf amonyaklı oluncaya kadar amonyak eklenir. 5 dakika kadar kaynatılıp çökeleğin dibe çökmesi sağlanır. Bu çökelek  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ve  $\text{MnO}_2$  içerir.

16. Çökelek süzülür ve sıcak suyla veya % 2 lik  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  çözeltisi ile yıkanır. Süzüntü kalsiyum ve baryum tayini için saklanır.

17. Çökelek sabit tartıma getirilmiş platin kroze de yakılır. Soğutulur, tartılır. Sonuç  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toplam miktarını verir. Bu kalıntıda  $\text{KHSO}_4$  ile eritis yapılır. Seyreltik sülfürik asit ile çözülür ve 250 ml lik erlene alınır. İçinden  $\text{H}_2\text{S}$  gazı geçirilerek demir indirgenir. Aşırı  $\text{H}_2\text{S}$  i uzaklaştırmak için çözelti az miktarda kalıncaya kadar kaynatılır. Soğutulur ve spatülün ucunda az miktarda  $\text{NaHCO}_3$  eklenerek ayarlı  $\text{KMnO}_4$  ile titre edilir. Kullanılan ayarlı  $\text{KMnO}_4$  hacminden %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarı hesaplanır. Önceden bulunan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  toplam miktarından çıkarılarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yüzdesi bulunur.

#### Kalsiyum oksit tayini :

18. İşlem 16 da elde edilen çözelti kaynatılır. Sürekli karıştırarak sıcakta 10 - 20 ml sıcak doymuş  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  çözeltisi eklenir. Daha sonra 5 ml amonyak çözeltisi eklenir. Birkaç saat veya en iyisi bir gece bekletilir. Böylece dibe çöken kalsiyum okzalit süzülür ve % 2 lik amonyaklı su ile yıkanır. Süzüntü magnezyum oksit tayini için saklanır. Çökelek tartılır. Bir platin kroze de yakılır. Sabit tartıma getirilir. Kalsiyum oksit olarak tartılır.

#### Magnezyum oksit tayini :

19. İşlem 18 de elde edilen çözelti kaynatılarak deriştirilir. Sıcakken devamlı karıştırarak 10 - 20 ml doymuş  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  veya  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  tuzu çözeltisi eklenir. Sonra amonyak eklenir ve şiddetle karıştırılır. Ancak bu arada beherin çeperlerine değmemeye özen gösterilir. Çökeleğin tabana çökmesi için birkaç saat veya en iyisi bir gece bekletilir. Süzülür ve % 2 lik amonyak çözeltisi ile yıkanır. Çökelek ve süzgeç kağıdı kurutulur. Bir porselen veya platin kroze de önce yavaş, daha sonra bek alevinde yüksek sıcaklıkta ısıtılır. Sabit tartıma getirilir. Soğutulup magnezyum pirofosfat halinde tartılır. Yüzde  $\text{MgO}$  olarak hesaplanır.

#### Alkalilerin tayini :

20. İnce toz halindeki cam örneğinden 1 gram tartılır. Bir platin kroze de su ile ıslatılır ve 2 gram okzalik asit konur. Kroze yarı yarıya doluncaya kadar % 48 lik  $\text{HF}$  ten ilave edilir. Kuruluğa kadar buharlaştırılır. Okzalit asitin aşırısını uzaklaştırmak için daha yüksek sıcaklıkta ısıtılır.

21. Bütün asit uçurulduktan sonra kroze soğutulur, buharlaştırma okzalik asit ve su ile iki kez daha tekrarlanır. Kullanılan okzalik asit miktarı 5 gram kadardır. Üçüncü buharlaştırmadan sonra bütün aşırı okzalik asit uçunca geride kalan okzalitler sıcak su ile alınır. Soğutulup süzülür. Çökelek kurşun okzalit ve kalsiyum okzalattır.

22. Süzüntü platin kapsülde kuruluğa kadar buharlaştırılır, ve sonra okzalitleri karbonatlara çevirmek için daha yüksek sıcaklığa ısıtılır. Çözünmeyen karbonatlar süzülür, alkali karbonatlar süzüntüde kalır.

23. Süzüntü  $\text{HCl}$  asitle asitlendirilir, silis kalıntılarını uzaklaştırmak için platin kroze de kuruluğa kadar buharlaştırılır. Bu arada  $\text{NaCl}$  ve  $\text{KCl}$  erimeye başlayınca ısıtma durdurulur. Kroze soğutulup tartılır. Bu tartım alkali klorürlerin ağırlığını verir.

42. Bu klorürler suda çözülüp alev fotometresinde incelenerek sodyum ve potasyum içeriği ayrı ayrı bulunabilir.

25. Klorürler 25 ml suda çözülüp 4 - 5 ml kloroplatinik asit eklenir (Kloro platinik asitin 10 ml sinde 1 gram platin olmalıdır). Çözelti şurup kıvamını alıncaya kadar buharlaştırılır. Çözünmeyen  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  Gooch krozesinden süzülür. Akan su renksiz oluncaya kadar % 85 lik etil alkolle yıkanır. Gooch krozesi  $130^\circ\text{C}$  de kurutulur ve sabit tartıma getirilir. Tartılır.



26. Elde edilen  $K_2PtCl_6$  tartımından KCl miktarı bulunur. Toplam klorür miktarından bu miktar çıkarılarak NaCl miktarı bulunur.

#### **B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini :**

27. Herhangi bir tayine başlamadan önce borik asit uzaklaştırılır. Bunun için eritişten sonra işlem 3 ten elde edilen çözelti 10 - 25 ml metil alkol ilavesiyle su banyosu üzerinde buharlaştırılır. Isıtma ve metil alkol ilavesine çıkan buharların üst tarafına tutulan alev yeşil oluncaya kadar devam edilir. Bu şekilde örnekteki bütün bor uzaklaştırılır.

28. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini ayrı bir örnekle yapılır. Bunun için 0.5 gram örnek ve 4 gram Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile eritiş yapılır. Eritiş ürünü 20 - 30 ml seyreltik HCl asit ile alınır. Birkaç damla nitrik asit eklenerek demir yükseltgenir. Bütün çözelti dibi yuvarlak 250 ml lik bir balona alınır.

29. Kaynayınca kadar ısıtılır ve içine hiçbir köpürme olmayınca kadar kısım kısım kalsiyum karbonat tozu atılır. Ortamda CaCO<sub>3</sub>'ün az fazlası bulunmalıdır.

30. Balonun ağzı 60 cm uzunluğunda ve bir parmak kalınlığında geri soğutucu geçirilmiş bir tıpa ile kapatılır. Balonun içindeki çözelti bu şekilde 10 dakika kaynatılır.

31. Henüz kaynar olan çözelti bir süzgeçten süzülür ve süzgeç kaynar su ile yıkanır. Bu arada toplam hacmin 100 ml nin altında olmasına dikkat edilir.

32. Süzgeçten alınan çözelti 700 ml lik bir balona konur. İçine bir miktar daha CaCO<sub>3</sub> atılır, ve 80 °C ye ısıtılır. Balona bir sıçrama tutucusu eklenerek su trompuna bağlanır. Bu arada çözelti kaynamaya başlayarak içerdiği karbon dioksiti verir. 5 - 10 dakika sonra çözelti o kadar soğurki kaynama durur. Çözelti böylece oda sıcaklığına kadar soğutulur, gerekirse süzülür.

33. Çözeltiye 4 - 5 damla fenolftaleyn indikatörü eklenir ve pembe renk oluşuncaya kadar ayarlı NaOH ile titre edilir. Üzerine 1 gram mannit tuzu veya 10 ml gliserol konup çalkalanır. Pembe renk kaybolur. Yeniden pembe renk oluşuncaya kadar NaOH ile titre edilir. 1 gram daha mannit tuzu atılır. Mannit ilavesiyle pembe renk kaybolmayınca kadar bu işlem sürdürülür. Sonuçta kullanılan ayarlı NaOH miktarından B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı hesaplanır, buradan da % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunur.

34. Kullanılan ayarlı NaOH boraks ile ayarlanır. Bunun için saf boraks kristallerinden Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O, 19.072 g tartılıp suda çözülür. Hacim litreye tamamlanır. Böylece n/10 luk boraks çözeltisi hazırlanır. Buradan belli bir mik-

tar çözelti alınıp metil kırmızısı indikatörü kullanılarak ayarlı HCl ile titre edilip asidik hale getirilir. Sonra 4 - 5 damla fenolftaleyn eklenerek n/10 luk NaOH ile pembe renge kadar titre edilir. 1 gram mannit tuzu atılarak çalkalanır ve renk kaybolur. Yeniden pembe renk oluşuncaya kadar NaOH ile titre edilir. 1 gram daha mannit eklenip pembe rengin oluşup oluşmadığı kontrol edilir. İşleme pembe renk kayboluncaya kadar devam edilir. Kullanılan NaOH miktarı ve boraks miktarı yardımıyla NaOH'nın gerçek normalitesi hesaplanır.

#### **MnO<sub>2</sub> Tayini :**

35. Yeni bir örnekle yapılan çalışma sonucu işlem 15 ten elde edilen çökelek seyreltik HNO<sub>3</sub> te çözülür. Çözeltinin demir (II) iyonları içermemesi gerekir.

36. Bu çözeltiye çökelek oluşturmayacak şekilde mümkün olduğunca çok Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenir. Bu ekleme dikkatle ve damla damla yapılmalıdır. Çözelti biraz seyreltilir ve 0.5 gram sodyum asetat eklenir, kaynatılır. Biraz bekletilip süzülür.

37. Çökelek % 0.5 lik amonyum asetat çözeltisiyle yıkanır. Aşağıya geçen çözelti metil oranj indikatörüne karşı nötr olmalıdır. Çökelek demir ve alüminyum hidroksitleri içerir. Aşağıya geçen çözeltide mangan iyonları bulunur. İstenirse bu çökelekte demir ve alüminyum tayinleri yapılabilir.

38. Bu çözelti biraz buharlaştırılarak deriştirilir. 10 gram sodyum asetat eklenir. Çözeltinin hacmi 200 ml kadardır. Çözeltiye renk kayboluncaya kadar bromlu su eklenir.

39. Çözeltiye bir miktar daha bromlu su ilave edilip 15 dakika daha kaynatılır. Çökeleğin dibe çökmesi için beklenir ve süzülür.

40. Elde edilen çökelek az miktarda bisülfid içeren sıcak seyreltik HCl ile çözülür. Amonyum fosfat ve yavaş yavaş amonyak eklenir. Bu arada çözelti sürekli ısıtılır ve karıştırılır. Birkaç saat bekletilip süzülür. Seyreltik amonyak çözeltisi ile yıkanır.

41. Tartımı belli porselen krozede yakılıp manganiz pirofosfat halinde tartılır. Buradan MnO<sub>2</sub> yüzdesi hesaplanır.

#### **Kükürt Tayini :**

42. Kükürt tayini de ayrı bir örnekle yapılır. Bunun için cam örneğinden 2 gram kadar tartılır. 5 gram sodyum potasyum karbonat ve 0.5 gram potasyum nitrat ile karıştırılır, eritiş yapılır. Eritiş sırasında alevin karışıma etkisini önlemek için bir asbest levha kullanılabilir. Levhanın ortasında krozenin oturacağı kadar yer açılarak ısıtma yapılır.

43. Eritiş ürünü su ile alınır. Porselen kapsülde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Artık, seyreltik HCl asit ile alınır. Süzülür ve yıkanır. Aşağıya geçen çözelti tekrar kurutulur. Seyreltik HCl ile alınır. Karbon dioksitin uçması için kaynatılır, süzülür ve yıkanır.

44. Aşağıya geçen sıcak çözeltiye  $BaCl_2$  çözeltisi eklenerek sülfat çöktürülür. Baryum klorür çözeltisinin eklenmesi yavaş yavaş ve sürekli karıştırarak yapılmalıdır. Baryum sülfatın dibine çökmesi için birkaç saat bekletilir ve sabit tartıma getirilmiş bir Gooch krozesinden süzülür. Çökelek seyreltik alkol çözeltisi ile yıkanır.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de yakılır. Soğutulup tartılır. Elde edilen  $BaSO_4$  tartımından % kükürt miktarı hesaplanır.

#### Baryum oksit tayini :

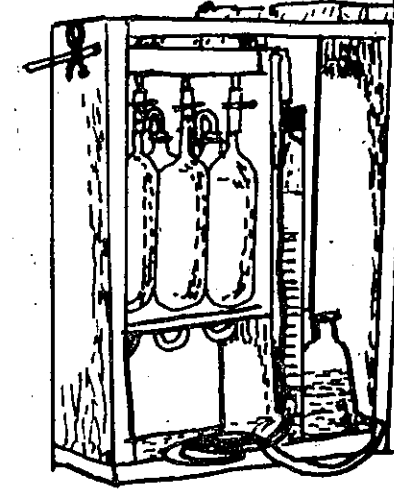
45. İşlem 16 dan elde edilen çözelti amonyakı uçurmak üzere kaynatılır. Kuruluğa kadar buharlaştırmaya devam edilir.

46. Geriye kalan madde 300 ml su ile alınır. Buna 5 - 6 damla asetik asit konur. Yeter miktarda amonyum asetat ile çözelti nötrleştirilir. Isıtılır ve aşırı miktarda amonyum kromat ilave edilerek baryum kromat çöktürülür. Bir iki saat sonra sabit tartıma getirilmiş bir Gooch krozesinden süzülür. Amonyum kromat içeren su ile yıkanıp kalsiyumdan arındırılır. Sonra yıkamaya su ile devam edilir. Böylece çökelekteki amonyum kromatın aşırısı temizlenir.

47. Çökelek  $110\text{ }^\circ\text{C}$  de kurutulur ve yakılarak  $BaCrO_4$  halinde tartılır. Sonuç % BaO olarak hesaplanır.

### 5.10. GAZ ANALİZLERİ

Gazların uygun bir çözelti veya katı tutucular içine soğurulmasıyla analizleri yapılır. Gaz karışımlarının (baca gazları, şehir gazları, yüksek fırın gazları gibi) sistematik bir şekilde tutucularca soğurularak, ayrı ayrı analizleri yapılır. Analiz edilen gazların başlıcaları, oksijen, azot, karbon dioksit, doymamış hidrokarbonlar, karbon monoksit, hidrojen ve metandır. Bu tür gaz karışımlarının analizini yapabilmek için ticari olarak kullanılan birçok basit cihaz bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı ORSAT cihazıdır (Şekil 5.3). Bu cihazda tutucular derecelenmiş değişik cam silindirlere içindedir ve birbirleriyle paralel olarak bağlanır. Gaz birisinden veya birkaçından aynı anda geçirilir. Tutulan gaz hacmi bilinen sıcaklık ve basınçta ölçülür. Analiz için kullanılan öteki cihazlardan en önemlileri ELLIOTT ve HEMPEL cihazlarıdır.



Şekil 5.3 ORSAT cihazı

#### 5.10.1. Orsat cihazıyla Karbon dioksit tayini :

Karbon dioksit potasyum hidroksit içine soğurularak analiz edilir. Bunun için analiz edilecek gaz potasyum hidroksit içeren kolondan geçirilir, gaz hacmindeki azalmadan karbon dioksit miktarı bulunur. Karbon dioksitin hepsinin soğurulduğunu tespit etmek için gaz, potasyum hidroksitli kolondan birkaç defa geçirilir ve herbir geçirmeden sonra gaz hacmi ölçülür. Hacim sabit olunca karbon dioksitin hepsinin soğurulduğu anlaşılır.

#### 5.10.2. Orsat Cihazıyla Oksijen Tayini

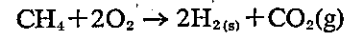
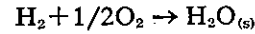
Oksijen içeren gaz, içinde alkali pirogallol çözeltisi, nemli beyaz fosfor çubukları, sodyum disülfat ( $Na_2S_2O_4$ ) bazik çözeltisi, az miktarda sodyum disülfat içeren antrahidrokinon sülfonat maddelerinden birisi olan kolondan geçirilirse oksijen tutulur. Orsat cihazında oksijen tutucusu olarak çoğunlukla alkali pirogallol çözeltisi içeren kolon kullanılır. Gaz içindeki karbon dioksit tamamen soğurulduktan sonra oksijen tutucusu kolonundan birkaç defa geçirilir. Gaz hacmindeki azalma miktarından oksijen miktarı bulunur.

### 5.10.3. Orsat Cihazıyla Karbon Monoksit Tayini

Karbon monoksit, hidroklorik asitle asitlendirilmiş bakır (I) klorür tarafından soğurularak  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$  kompleksini oluşturur. Gaz hacmindeki azaldan karbon monoksit miktarı bulunur. Karbon dioksit ve oksijeni alınmış gaz, karbon monoksit tutucu kolonundan geçirilerek tayini yapılır. Ancak gaz içinde benzen, etilen, asetilen gibi doymamış hidrokarbonlar bulunursa bunlar da bakır (I) klorür tarafından soğurulur. Bu durumda karbon monoksit analizinden önce gaz karışımı, % 20 - 25 kükürt trioksit içeren sülfürik asit çözeltisinden geçirilerek doymamış hidrokarbonlar tutulur.

### 5.10.4. Orsat Cihazıyla Hidrojen ve Metan Karışımının Analizi

Bu durumdaki bir gaz karışımı orsat cihazından geçirilmeden önce bilinen miktardaki oksijenle yakılır. Yakma sonunda şu tepkimeler oluşur.



yakma; gaz karışımı ve oksijenin birlikte kızgın bir platina tel üzerinden geçirilmesiyle sağlanır. Oluşan su, oda sıcaklığında sıvı olduğu için ayrılır. Gazın tepkime öncesi ve tepkime sonrası hacmi ölçülür. Bu durumda sıcaklık ve basınç sabit tutulur. Daha sonra gaz karışımı orsat cihazından geçirilerek karbon dioksit miktarı tespit edilir. Bu miktardan metanın miktarı bulunur. Daha sonra hidrojenin miktarı hesaplanır.

### 5.10.5. Azot Tayini

Azot herhangi bir tutucu ile soğurularak tayin edilemez. Bu nedenle öteki gazların analizi yapıldıktan sonra, bunlar toplamdan çıkarılarak azot miktarı bulunur.

## BÖLÜM : 6

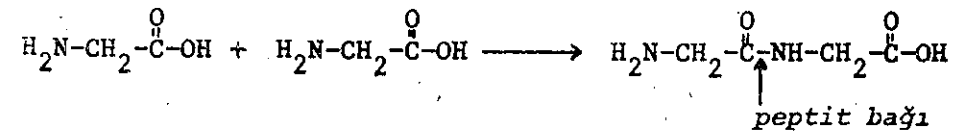
### GIDA ANALİZLERİ

İnsanların düşünebilme ve iletişim sağlama özellikleri onları öteki canlı türlerinden üstün yapmakla birlikte insanlar da yaşamlarını sürdürebilmek için bazı besin maddelerini almak zorundadırlar. Yiyeceklerin en lezzetli bir şekilde hazırlanması insan evriminde büyük bir uğraşı konusu olmuştur. Bir taraftan eldeki ham maddeleri en iyi şekilde işleyerek yemek yapmak, öte yandan bunların bozulmadan saklanması için sürekli bir çaba gösterilmektedir. Üretilebilecek yiyecek miktarı ile dünya nüfus artışı karşılaştırıldığında bunun önemi daha da çok artmaktadır.

Besin ham maddelerinin en iyi şekilde işlenebilmesi ve korunabilmesi için besin kimyasının çok iyi bilinmesi gerekir. Besinler su ve mineral tuzlardan başka en önemli dört bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler proteinler, karbonhidratlar, yağlar ve vitaminlerdir. Bu bileşenlerden hepsi organik yapıdaki oldukça karmaşık bileşiklerden oluşur. Gıda maddelerinin başka bir önemli katkı maddesi kendilerine renk veren boyar maddelerdir. Bu nedenle besin maddelerini incelerken bunları da dikkate almak gerekir.

### 6.1. PROTEİNLER

Proteinler kimyacılarca bilinen en karmaşık bileşiklerdendir. Bunlar değişik amino asitlerden oluşan polimerik maddelerdir. Aynı veya değişik türdeki amino asitler (proteinlerde 26 değişik amino asit bulunur) birbirleriyle peptit bağları denilen bağlarla birleşerek polimerik yapıdaki proteinleri oluştururlar. Örneğin iki amino asit aşağıdaki şekilde birleşebilir.



Bilinen 80 amino asitten 20 tanesi tam olarak bilinmektedir. Bunlardan 7 tanesi (valin, teronin, lüsin, izoluşin, metionin, triptofen, lüsin) vücut tarafından sentez edilemezler, dolayısıyla besinlerle alınmaları gerekir.

İlk olarak 1954 yılında basit bir protein olan insülinin yapısı tesbit edilmiştir. Bu proteinde 15 değişik amino asit vardır. Ve bir molekülünde toplam 51 molekül amino asit bulunur. Bazı proteinlerin molekül ağırlığı milyonlar değerindedir. Vücut aldığı proteinleri parçalayarak amino asitlerine ayırır ve kendisine yararlı proteinleri yapar. Proteinin parçalanması sırasında enerji açığa çıkar ve fazla azotlar üre olarak dışarı atılır.

Proteinler ısıya çok duyarlıdır. Sabit bir sıcaklığın üstünde değişime uğrayarak ağ örgüsü durumuna geçerler. Bu durumda protein molekülleri yeni bağlarla birbirine bağlanarak üç boyutlu bağlantılar oluştururlar. Yumurta, et gibi besinlerin ısıtılmayla katılaşmaları bu nedenledir.

Besin proteinlerinin en önemlileri jelatin ve gluten (gliadin ve glutein) proteinleridir. Jelatin fazla su soğurur ve 35 °C nin üstündeki sıcaklıklarda erir. Soğutulduğunda su, molekül lifleri arasında tutuklanır ve jel oluşturur. Gluten en çok un içinde bulunur ve suyla karıştırıldığında elastik (hamur) bir yapı gösterir. Eğer hamur 75 °C dolayında ısıtılırsa protein ağ yapısına geçer ve hamur katılaşır.

Proteinler en önemli besin maddeleri olduğundan dengeli bir beslenme sağlamak için doğal kaynaklara ek olarak değişik yöntemlerle sentetik proteinler yapılmaya çalışılmaktadır.

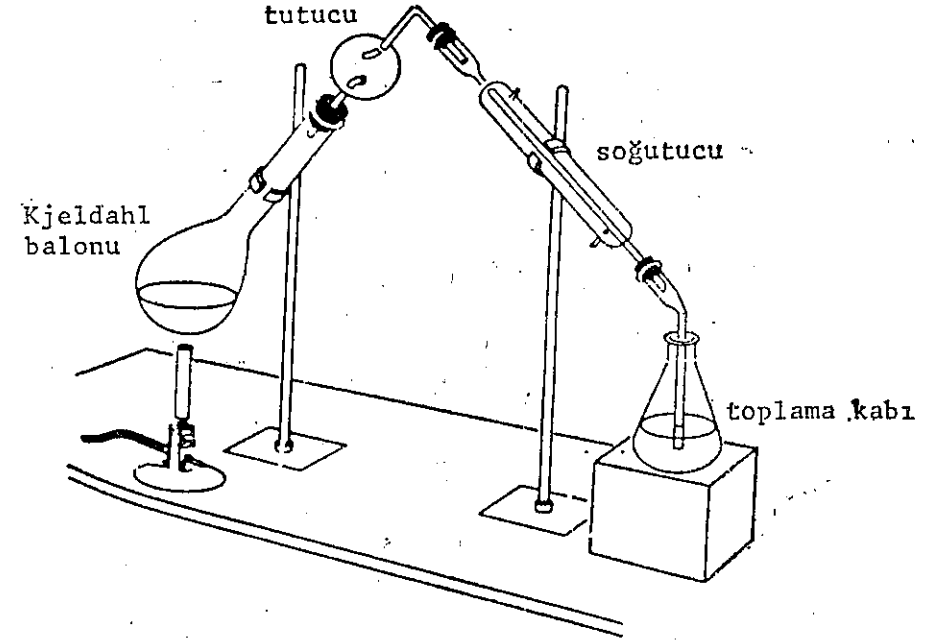
### 6.1.1. Protein Analizleri

Değişik gıda maddelerindeki proteinlerin doğrudan analizleri güç olduğundan, azot analizi yapılır ve besindeki protein türüne göre sabit bir gravimetrik faktörde azot miktarı çarpılarak protein miktarı bulunur.

Azot analizi için en uygun yöntem Kjeldahl yöntemidir. Bunun için örnek maddesi önce sülfürik asit ile özütlenilerek proteindeki azot amonyak haline çevrilir. Sonra da amonyak bir asit içinde damıtılarak miktarı bulunur. Kjeldahl düzeneği şekil 6.1 de verilmiştir.

#### İşlem :

1. Yağı ve nemi alınmış örnekten yaklaşık 1 gram duyarlı olarak tartılır ve dikkatlice 500 ml lik bir Kjeldahl balonuna konur. Balona 25 ml derişik sülfürik asit eklenerek tüm örneğin dipte toplanması sağlanır.



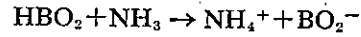
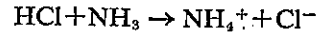
Şekil 6.1 Kjeldahl düzeneği

2. Karışıma katalizör olarak 1 gram kadar bakır sülfat ve potasyum sülfat karışımı konur. Bunun için daha başka katalizörler de kullanılabilir. Örneğin 0.5 g HgO, 0.1 g Se ve 0.2 g CuSeO<sub>3</sub> bu amaçla kullanılabilir.
3. Sıçrama kaybını önlemek için balonun ağzına bir huni yerleştirilir ve balon eğik olarak bir spora bağlandıktan sonra dikkatle düşük bek alevinde kaynatılır.
4. Çözelti renksiz veya açık sarı oluncaya kadar ısıtılır. Bu işlem 2-3 saat kadar bir zaman alabilir. Bu durumda protein parçalanarak amonyuma dönüşür.
5. Isıtma işlemi tamamlandıktan sonra balon tamamen soğuyuncaya kadar beklenir. Karışım katılaşırsa çözelti iyice çalkalanır.
6. Çözelti saf su ile 150 ml ye seyreltilir. Üzerine 1-2 damla fenolftaleyn ve balonun iç kenarlarından 100 ml % 40 lık NaOH dikkatle eklenir.

7. Balon çalkalanmadan Kjeldahl damıtma düzeneğine bağlanır. Bu durumda çözelti bazik özellik (kırmızı renk) gösterir ve amonyum iyonları NaOH ile amonyak haline dönüşür.

8. Damıtma düzeneğinin toplama kabına (erlene) 100 ml 0.1 N HCl veya 50 ml % 4 lük borik asit çözeltisi konur. Soğutucunun ucu asit üzerine değiştirilir.

9. Damıtma balonu alttan kaynatılarak amonyanın hepsi toplama kabındaki asitin içinden geçirilir. Asitin HCl veya HBO<sub>2</sub> oluşuna göre aşağıdaki nörtürleştirme tepkimeleri olur.



Soğutucu az su ile yıkanarak toplama kabına aktarılır.

10. Asit olarak HCl kullanılmışsa asitin aşırısı 0.1 N ayarlı NaOH ile geri titre edilir. Eğer borik asit kullanılmışsa 0.1 N ayarlı HCl ile titre edilir. Bu durumda oluşan BO<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonları asitle HBO<sub>2</sub> haline dönüşür. İndikatör olarak her iki halde 2-3 damla bromkrosel yeşili (% 0.1 lik alkoldeki çözeltisi) kullanılır.

11. Asit olarak HCl kullanılması durumunda azot miktarı

$$\text{gram azot} = (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) \times 10^{-3} \times 14$$

Asit olarak HBO<sub>2</sub> kullanılması durumunda;

$$\text{gram azot} = V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times 10^{-3} \times 14$$

Burada birinci durumda toplama kabına konulan HCl ve titrasyon için kullanılan NaOH; ikinci durumda ise titrasyon için kullanılan HCl değerleri gösterilmektedir. Hacimler ml cinsinden alındığı için 10<sup>-3</sup> ile çarpılmıştır.

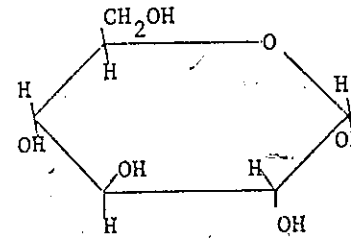
12. Analiz edilen örnekte proteinin azota göre gravimetrik faktörü biliniyorsa, bu faktör azot ağırlığı ile çarpılarak protein ağırlığı bulunur. Protein ağırlığı örnek ağırlığına bölünüp yüz ile çarpıldığında protein yüzdesi bulunur.

13. Bazı gıda maddelerinde proteinin azota göre gravimetrik faktör değerleri şunlardır: Un için 5.70; peynir için 6.38; fındık için 6.25.

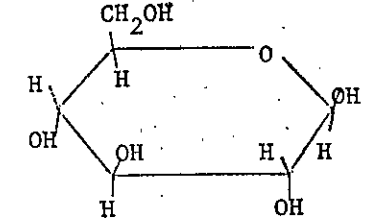
## 6.2. Karbonhidratlar

Karbonhidratlar bitkiler içinde oldukça yaygın şekilde nişasta, şeker, sakız, selüloz, dekstrin ve pektin olarak bulunurlar. Bitkiler içinde, fotosentez yoluyla doğrudan veya dolaylı olarak su ve karbon dioksitten ürerler. Genel formülleri C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> şeklindedir. Ancak bu bileşikler bilinen hidratlardan (örneğin

CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O farklıdır. Hidrojen ve oksijen oranları su içindekinin aynı olduğu halde bağlı olarak su molekülleri içermezler. Karbonhidratların en az kompleks olanı tatlı, kristal yapıda ve suda çözünen şekerlerdir. Bunlar monosakkarit denilen heterosiklik bileşiklerdir. En önemlisi aşağıda formüllerle gösterilen glikozdur.

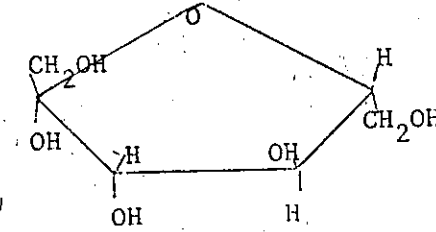


α-glikoz

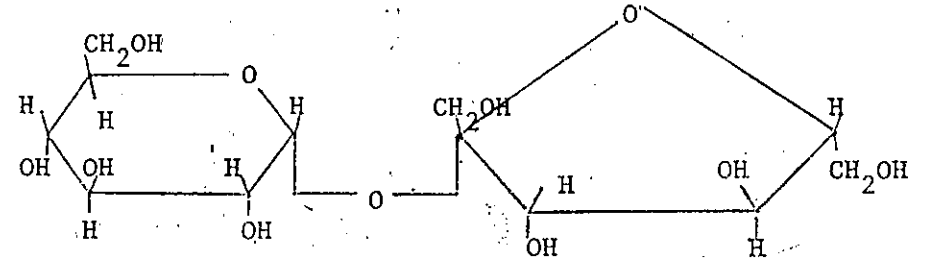


β-glikoz

α-glikoz doğal olarak bulunur, β-glikoz ise zamanla α-glikozun değişime uğramasıyla oluşur. Diğer bir önemli monosakkarit fruktozdur.



İki monosakkarit birleşerek daha kompleks şekerler olan maltoz (glikoz-glikoz), şakkaroz (glikoz-fruktoz), laktoz (glikoz-glikoz) gibi disakkaritleri oluştururlar.



sakkaroz

Çok sayıda monosakkaritler birleşerek polisakkaritleri yaparlar. Bunlardan selüloz  $\alpha$  - glikozlardan, nişasta  $\beta$  - glikozlardan oluşan amiloz (doğrusal zincir) ve amilopektin (dallanmış üç boyutlu zincirler) karışımlarıdır. İyot ile mavi rengi veren küçük amiloz molekülleridir.

Birçok meyvede ve bazı bitki köklerinde bulunan pektin denilen polisakkaritler jel yapan karbonhidratlardır. Nişasta ısıtıldığında hidroliz olur ve ara ürün olarak kahverenkli dekstrini verir.

Vücut için gereken enerjinin başlıca kaynağı karbonhidrotlardır. Bunlar vücuda alındıklarında önce enzimlerle monosakkaritlere ayrılırlar. Sonra da monosakkaritler kolayca çözünebilen glikojen denilen polimerik maddeler oluştururlar. Bunlar gerektiğinde tekrar monosakkaritlere dönüştürülürler. Birkısım karbonhidratlar da vücutta yağ haline dönüşürler. Enerji üretimi karmaşık bir mekanizmayla oluşmaktadır.

Doğada bolca bulunan su yosunları diğer bir önemli karbonhidrat kaynağıdır. Bunlar halen geniş ölçüde gıda teknolojisi hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Şekerdeki tatlılık basit karbon hidratlardan kaynaklanmaktadır. Tatlılık derecesi monosakkarit derecesine göre değişir. Örneğin çay şekeri olan sakkaroz esas birim olarak kabul edilirse, mısır ve patates nişastasından hidroliz edilerek elde edilen ve pudra şekeri olarak bilinen glikoz % 75 kadar tatlıdır. Bal ve bazı tatlı meyvelerde glikoz ve sakkarozun yanısıra bulunan fruktoz en tatlı monosakkarittir. Gıda olarak enerji değeri olmayan sakarin ve siklamat gibi bileşikler daha tatlıdır (birincisi sakkarozun 9 katı ikincisi 50 katı daha tatlıdır) ve bazan rejim şekeri olarak kullanılır.

Başta bal olmak üzere birçok tatlı yiyecekler insan tarafından çok eski çağlardan beri kullanılmakla beraber şeker kamışı veya pancarından şeker özütlenmesi ilk olarak 1747 yılında Alman kimyacı Andreas Marggraf tarafından yapılmıştır. Gerçek anlamda şeker endüstrisi 1812 yılında Napolyon tarafından başlatılmıştır.

### 6.2.1. Şeker Pancarından Şeker Elde edilmesi

Şeker pancarından çözücü yardımıyla şeker özütlendikten sonra kristallenendirilerek şeker elde edilir.

### İşlem :

1. Yaklaşık 20 - 25 gram şeker pancarı duyarlı olarak tartılır ve bir havan içinde önce küçük parçalara kesilir, sonra ezilir.
2. Ezilen pancar 150 ml lik bir behere konur. Havan ve öteki kullanılan gereçler su ile yıkanır ve bu behere aktarılır. Beherdeki su hacmi yaklaşık 100 ml ye tamamlanır.
3. Çözelti bek alevinde dikkatle 20 dakika kadar kaynatılır. Sıcak çözelti su trompu yardımıyla süzülür. Beher sıcak saf su ile çalkalanır ve artığa eklenerek yıkanması sağlanır.
4. Süzüntü 250 ml lik bir behere aktarılır. Su trompunun balonu sıcak su ile çalkalanarak süzüntüye eklenir. Çözeltiye yaklaşık 0.2 gram kalsiyum oksit eklenir ve bek alevinde 5 dakika kaynatılır.
5. Çözelti sıcak iken su trompu yardımıyla süzülür. Beherin içi sıcak saf su ile çalkalanır ve bununla süzgeç kağıdı üzerindeki artık yıkanır.
6. Çözelti 250 ml lik bir behere aktarılır ve su trampunun balonu az miktarda sıcak su ile yıkanarak çözelti ile birleştirilir. Yaklaşık bilya büyüklüğünde iki parça katı karbon dioksit (kuru buz) eklenir ve 10 dakika ısıtılır. Eğer çözelti hacmi 50 ml den fazla ise yaklaşık 50 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır.
7. Çözelti yeniden su trompu yardımıyla süzülür. Süzüntü 100 ml lik bir behere alınır ve yaklaşık 1 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır.
8. Etanol ve metanol çözeltilerinden 42 ml ve 18 ml karıştırılarak 60 ml lik bir çözelti hazırlanır.
9. Hazırlanan alkol çözeltisinden 10 ml alınarak beherdeki 1 ml lik şeker çözeltisine eklenir ve çalkalanır. Şekerin bir kısmı kristalleşir. Çözeltideki sıvı başka behere aktarılır ve kalan şekere yeni bir 10 ml lik alkol karışımı eklenir. Aynı işlemler bütün şeker kristalleninceye kadar tekrarlanır.
10. Şeker çözeltisi su trompu yardımıyla süzülür. Süzgeç kağıdı üzerindeki şeker havada kurutularak tartılır ve şeker yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ şeker} = \frac{\text{şeker ağırlığı (g)}}{\text{pancar ağırlığı (g)}} \times 100$$

### Not :

Şeker zehir özelliği gösteren metanol ile kirlenmiş olabileceğinden tadına bakılmaması önerilir.

### 6.2.2. Toplam indirgen (invert) şeker miktarının tayini

İndirgen şeker miktarı, şekerin Fehling çözeltisi ile indirgenmesiyle kolayca bulunabilir. Bunun için şeker örneği Fehling çözeltisiyle indirgendikten sonra açığa çıkan bakır (I) oksit miktarı bulunur ve bu değerlere karşı olan şeker miktarı çizelge 6.1 den okunur.

Toplam indirgen şeker miktarı bal analizinde de anlatıldığı şekilde yapılır. Bunun için yaklaşık 1 gram şeker duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir balon jodede az miktarda su ile çözülür. Toplam hacim 250 ml ye tamamlanır. Bu çözeltiden 50 ml alınarak bal analizi bölümünde anlatıldığı şekilde tayin yapılır.

Türkiyede rafine şekerlerde % 99.80 dolayında toplam indirgen şeker bulunur. Dünya standartları % 99.70 dolayındadır.

### 6.2.3. Şekerde Nem Miktarının Tayini

Bunun için şeker örneği 105 °C de bir süre kurutulularak ağırlık kaybı hesaplanır.

Çizelge : 6.1. Bakır (I) oksit miktarına karşı indirgen şeker miktarı

Cu <sub>2</sub> O, mg	şeker, mg	Cu <sub>2</sub> O, mg	şeker, mg
100	43.3	280	115.7
110	45.3	290	120.1
120	49.2	300	124.6
130	53.1	310	129.7
140	57.0	320	133.7
150	61.0	330	138.2
160	65.1	340	142.8
170	69.2	350	147.7
180	73.4	360	152.7
190	77.5	370	157.5
200	81.5	380	161.9
210	85.7	390	166.5
220	90.0	400	171.4
230	94.4	410	176.2
240	98.4	420	181.2
250	102.9	430	186.2
260	107.1	440	191.2
270	111.4	450	196.3
		460	201.6

### İşlem :

1. Yaklaşık 10 gram kadar şeker örneği dikkatle tartıldıktan sonra sabit tartıma getirilmiş alüminyum kaba konur ve 3 saat kadar 105 °C de etüvde bekletilir.

2. Örnek etüvden alındıktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu tartımdan boş kab ağırlığı çıkarılarak nem ağırlığı bulunur. Buradan da nem yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{\text{nem ağırlığı (g)}}{\text{şeker ağırlığı (g)}} \times 100$$

Kristal şeker içindeki nem miktarı en fazla % 0.4 olmalıdır.

### 6.2.4. Şekerde Kül Tayini

Şeker içindeki kül, sülfat külü ve karbonat külü olarak bilinir. Şeker doğrudan küllendirilirse toplam kül miktarı bulunur. Bu değer rafine şekerlerde % 0.04 ü geçmemelidir. İki tür kül için farklı işlemler yapılır.

#### Sülfat külü için işlemler :

1. Yaklaşık 50 gram rafine şeker sabit tartıma getirilmiş bir platin kapsül içine konularak duyarlı olarak tartılır.

2. Örneğe 8 - 10 ml kadar derişik sülfürik asit damla damla eklenir ve karışım düşük bek alevinde ısıtılır. Bu sırada karışım platin bir tel ile sürekli olarak karıştırılır.

3. Kütle tamamen kömürleşince 550 °C ye ayarlanmış bir fırına alınır ve kül pembe - beyaz bir renk alıncaya kadar beklenir.

4. Platin kapsül desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak sülfat kül ağırlığı bulunur. Buradan da yüzde kül miktarı hesaplanır.

#### Karbonat külü için işlemler :

1. Yaklaşık 30 - 40 gram rafine şeker sabit tartıma getirilmiş bir platin kroze konur. Örnek bek alevinde tamamen kül haline gelinceye kadar dikkatle ısıtılır. Bu durumda örnek alev almamalı ve köpürüp taşmamalıdır.

2. Kapsül soğutulur. Kütle az miktarda sıcak su ile nemlendirilir ve bir havana alınarak öğütülür.

3. Kütle 3 kez 3 - 5 ml su ile özütlenir ve özüt bir süzgeç kağıdından süzülür. Artık, süzgeç kağıdı ile birlikte sabit tartıma getirilmiş platin kroze alınır ve bek alevinde yakılarak küllendirilir. Daha sonra 450 °C deki fırında bir süre tutularak içindeki külün beyazımsı - pembe renk alması sağlanır.

4. Kroze soğutulduktan sonra % 5 lik amonyum nitrat çözeltisi ile nemlendirilir. Önce su banyosunda kurutulur. Daha sonra 450 °C deki fırında 30 dakika tutularak kızdırılır.

5. Kroze desikatör içinde soğutulularak tartılır. Isıtma ve tartma işlemleri sabit tartıma kadar sürdürülür. Bu tartımdan kroze boş ağırlığı çıkarılarak kül miktarı bulunur. Buradan da karbonat külünün yüzdesi hesaplanır.

### 6.3. Gıda Maddelerinde Nişasta Tayini

Gıda maddelerinin birçoğunda (patates, pirinç, un gibi) bol miktarda nişasta bulunur. Bunlar glikozların  $\alpha$  - bağlanmalarıyla bağlanmış polisakaritlerdir. Kolayca özümlemlenir. Doğrusal yapıdaki amilozda 1000 - 4000 kadar glikoz molekülü bulunur. Doğal nişasta (mısır, patates) % 20 - 30 amiloz ve % 70 - 80 amilopektin içerir. Bazı mısır türleri % 100 amilopektinden oluşur. Nişastanın kullanış amacı ve alanları bu iki bileşiğin oranlarına göre değişir. Amiloz önce ısıtılıp sonra soğutulduğunda jel görünümünü alır. Amilopektin ise ısıtılıp soğutulduğunda mumsu bir görünüm alır.

Buğday ve patatesten nişastanın elde edilmesi eski çağlardan beri bilinmektedir. Elde edilen nişasta besin olarak kullanılmasının yanısıra yapıştırıcı ve kozmetik sanayinde de kullanılmıştır. Günümüzde en önemli nişasta kaynağı bazı mısır türleridir. Bu tür nişastaların ayrılması kolay olduğu gibi depolanması ve taşınması da kolaydır. Bunun için ilk işlem olarak mısır % 0.1 lik kükürt dioksit içeren su ile 52 °C de ve 48 saat süre ile pişirilir. Lifler, gluten ve su ayrıldıktan sonra nişasta kurutulularak kullanılır. Özel bazı kullanımlar için elde edilen nişasta kimyasal ve fiziksel değişikliklere uğratılır. Bu değişiklikler kullanış amacına göre farklıdır.

Nişasta analizleri değişik yöntemlerle yapılır. Bu yöntemlerden bazıları şunlardır;

### 6.3.1. Lintner Yöntemi ile Nişasta Tayini

Bu yöntemde örnek maddesi içindeki nişasta HCl ile hidroliz edildikten sonra açığa çıkan glikoz polarimetre ile ölçülür.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 5 gram örnek duyarlı olarak tartılır. ve 200 ml lik bir balon jodedeği 20 ml su içine konur.
2. Çözeltiye yavaş yavaş 40 ml derişik HCl eklenerek iyice çalkalanır.
3. Yaklaşık 50 ml % 12 lik HCl eklenir ve 10 - 15 dakika çözülmenin tamamlanması için beklenir.
4. Örnekteki proteinleri çöktürmek için 5 ml % 5 lik fosfotunstik asit  $P_2O_5 \cdot 12 WO_3 \cdot 42 H_2O$  yavaş yavaş eklenir. Toplam hacim % 12 lik HCl ile 200 ml ye tamamlanır.
5. Karışım iyice çalkalanır ve süzülür. Süzüntüden 2 ml polarimetre tüpüne alınarak ölçüm yapılır.

6. Bulunan polimetrik ölçüm değeri (özümlü dönü, spesifik rotasyon) saf nişasta örneği için rapor edilen değere bölünür ve 100 ile çarpılırsa örnekteki yüzde bulunur. Örneğin un analizleri için rapor edilen un nişastasının özgül dönüşü +200 dür. Buna göre

$$\% Un = \frac{\text{okunan özgül dönü}}{200} \times 100$$

### 6.3.2. O'sullivan Yöntemi ile Nişasta Tayini

Kimyasal yöntemlerde en çok O'sullivan Diastas yöntemi ve Mayhover alkali - etanol yöntemi kullanılır. Her iki yöntemde de örnek içindeki yağlar önce Soxhlet cihazında (Şekil 5.1) eter ile özümlemlenilip uzaklaştırılır. Nişasta analizi kalan artık üzerinde yapılır. Birinci yöntemde nişasta hidroliz edilerek çözeltiye alındıktan sonra indirgen şeker miktarının tayini için kullanılan gravimetrik yöntem uygulanır.

Mayhover alkali - etanol yönteminde örnek birkaç kez alkol - sodyum hidroksit ve asitlerle etkilendirilerek nişasta çöktürülür ve yüzde nişasta bulunur. Ancak bu yöntem O'sullivan yöntemi kadar duyarlı sonuç vermez. Bu nedenle aşağıdaki işlemler O'sullivan için verilmiştir.



**İşlem :**

Yaklaşık 3 gram örnek Soxhlet cihazında eter ile özümledirilir. Artık önce alkol daha sonra mutlak alkol ile çalkalanarak bir süzgeç kağıdı üzerine alınır.

2. Süzgeç kağıdı üzerindeki örnek 50 ml su ile behere aktarılır ve 15 dakika karıştırarak kaynatılır. Bu sırada nişasta jelatinleşir ve homojen bir karışım elde edilir.

3. Çözelti 55 °C ye kadar soğutulur ve 0.03 gram diastasin az miktarda suda çözünmüş çözeltisi eklenir. Karışım 55 - 60 °C bir saat veya daha fazla bekletilir. Bu durumda çözeltiden 1 damla alınıp buna iyot çözeltisi eklendiğinde mavi rengin görünmemesi gerekir.

4. Çözeltinin sıcaklığı 100 °C ye çıkarılır ve 250 ml lik bir balon jöjeye süzülür. Artık birkaç kez 2 - 3 ml sıcak su ile yıkanır.

5. Balon jöjedeki toplam hacim saf su ile 250 ml ve tamamlanır ve soğutulur.

6. Çözeltiden 200 ml alınır ve buna 20 ml derişik HCl eklenir. Su banyosunda 2.5 saat süre ile ısıtılır.

7. Çözelti soğutulur ve % 10 luk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi yavaş yavaş eklenerek nötürleştirme sağlanır.

Çözeltideki toplam indirgen şeker miktarı gravimetrik yöntemle önceden yapıldığı şekilde bulunur. Bulunan şeker miktarı 0.90 faktörü ile çarpılarak nişasta miktarı bulunur.

$$\% \text{ Nişasta} = \frac{\text{toplam indirgen şeker (g)} \times 0.90}{\text{örnek ağırlığı (g)}} \times \frac{250}{200} \times 100$$

**6.4. GIDA MADDELERİNDE YAĞLAR**

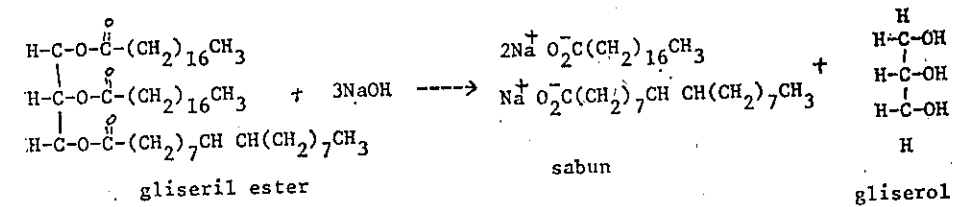
Yağ, serbest yağ asitleri denilen uzun zincirli organik asitlerin gliserol denilen üç hidroksilli bir alkolle yaptıkları esterlerdir. Genellikle sterol denilen daha karmaşık alkollerden de az miktar da içerir. Protein ve karbonhidratlarda olduğu gibi polimerik bir yapı göstermezler, molekül yapısı daha basittir. Yağlar yoğunlaşmış enerji kaynakları gibidir. Vücuttaki yağ tabakası soğuğa karşı koruyucu bir işlev gördüğü gibi hassas organların (böbrek gibi) da koruyuculuğunu yapar. Yağ aynı zamanda A, D ve E gibi yağda çözünen vitaminlere kaynaklık işlevini görür.

Yağlar; hayvanların vücudunda veya bitkilerin meyve, tohum, çekirdek gibi kısımlarında doğal olarak bulunurlar. Hayvan vücudundan elde edilen yağlar hayvansal yağlar (tereyağ, iç yağları, balık yağları gibi), bitkilerden elde edilen yağlar da bitkisel yağlar (zeytin, ayçiçeği, pamuk yağları gibi) olarak isimlendirilir.

Bitki tohumlarının bir kısmı yağ eldesi için yetiştirilir. Bunlardan en önemlisi ayçiçeği ve keten tohumlarıdır. Pamuk, mısır, zeytin gibi bitkilerden yağ yan ürün olarak elde edilir. Bitkisel yağların çoğu sıvı olmakla birlikte kakao yağı ve koko yağı gibi bazı katı bitkisel yağlar da vardır. Katı yağlardaki yağ asitlerinin hidrokarbon zinciri doymuş, sıvı yağlarda doymamış (olefin) halindedir. Bu nedenle sıvı yağ hidrojenlendirilirse katılaştır.

En çok bulunan yağ asitleri ve içinde buldukları yağ türleri şunlardır; laurik asit CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CO<sub>2</sub>H (tereyağı ve koko yağı), palmitik asit CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CO<sub>2</sub>H (çoğu yağlar), oleik asit CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H (çoğu yağlar), linoleik asit CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H (soya yağı), araçidonik asit CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH=CHCH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (balık yağı). Bu yağ asitleri moleküllerinin hepsinde toplam karbon sayısı çift sayılıdır. Yalnızca Yunus balığından elde edilmiş olan izo - valerik asitte (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H tek sayılı karbon atomu vardır.

Yağların sodyum hidroksitle verdikleri tepkimeye sabunlaşma denir. Elde edilen organik asitin sodyum tuzu suda çözünür ve sabun adını alır. Örneğin herhangi bir gliseril esterinin sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile tepkimesi şu şekilde olur.



Sabun yapılırken yan ürün olarak elde edilen gliserol parfüm sanayinde birinci derecede kullanılan bir madde olduğu gibi eğer nitrik asitle esterleştirilirse çok kuvvetli bir patlayıcı olan "nitrogliserin" elde edilir.

#### 6.4.1. Yağ Miktarı Tayini

Yağı çıkarılacak tohum önce mekanik olarak temizlenir ve daha sonra sıkma makinalarında preslenerek yağının % 65 - 70 kadarı alınır. Bu yağ süzülüp alındıktan sonra geriye kalan küspe özütlenerek geriye kalan yağın % 4 - 12 kadarı alınır. Özütleyici olarak hegzan gibi hidrokarbon çözücüler kullanılır.

Laboratuvarda, verilen bir besin maddesinin içindeki yağ miktarının tayini için örnek önce HCl ile kaynatılarak yağsal olmayan maddeler çözeltiye alınır ve ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra örnek Soxhelet cihazında petrol eteri ile özütlenerek yağ eter fazına alınır. Damıtılarak alınan eter buharlaştırılır ve yağ tartılarak miktarı bulunur.

##### İşlem :

1. Yaklaşık 10 gram örnek maddesi duyarlı olarak tartılır ve bir erlene konur. Üzerine 30 ml 6 N HCl eklenir.

2. Karışıma birkaç tane kaynama taşı konduktan sonra erlen bir elektrik ocağı üzerinde yavaş yavaş ısıtılarak kaynatılır. Kaynatma işlemine yağsal olmayan maddelerin tamamen çözünmesine kadar devam edilir. Daha sonra erlen 30 °C kadar soğutulur.

3. Soxhelet cihazının balonu 105 °C deki etüvde 1 saat kadar tutulur ve desikatörde soğutulur tartılır. Isıtma ve soğutma işlemine sabit tartıma kadar devam edilir. Balon Soxhelet cihazına bağlanır.

4. Erlen içindeki karışım Soxhelet cihazının (şekil 5.1) B kısmına boşaltılarak A haznesine geçmesi sağlanır. Erlen sırasıyla ılık su ve 60 °C damıtılmış petrol eteri ile birkaç kez yıkanır ve yıkama çözeltisi de Soxhelet aygıtına aktarılır. Cihazdaki toplam çözelti miktarı A haznesinin yarı seviyesi dolayına gelmiş olmalıdır.

5. Petrol eteri A haznesinden alınarak cihazın balonunda toplanır. Balon 4 saat süre ile ısıtılarak yağın petrol eterine özütlenmesi sağlanır.

6. Balon cihazdan alınarak su banyosunda eter tamamen buharlaşmaya kadar ısıtılır. Daha sonra balon, içindeki yağ ile birlikte etüvde 105 °C de bir saat kadar tutulur. Bunun sonunda balon desikatörde soğutulur ve tartılır. Etüvde ısıtma ve soğutma işlemi sabit tartıma kadar tekrarlanır. Bu tartımdan balonun boş ağırlığı çıkarılarak yağın ağırlığı bulunur.

7. Örnekteki yağın tamamen özütlendiğini anlamak için Soxhelet cihazına, sabit tartıma getirilmiş ikinci bir balon bağlanır ve özütleme işlemine iki saat da-

ha devam edilir. Öteki balonda yapılan işlemler burada tekrarlanır. Eğer yağ miktarı bulunursa ilk bulunan değere eklenir. Yağ ağırlığı ve örnek ağırlığı yardımıyla yağ yüzdesi hesaplanır.

#### 6.4.2. Yağlarda su ve uçucu madde Tayini

Örnek, 100 - 105 °C deki etüvde sabit tartıma getirilinceye kadar bekletilerek su ve uçucu madde miktarı tayin edilir.

##### İşlem :

1. Eritilmiş veya yumuşatılmış örneklerde su dibe çökme eğilimi gösterdiğinden, suyu homojen olarak dağıtmak için örnek bir beher içine alınarak kum banyosunda veya elektrik ocağında hafifçe eritilmeden yumuşatılır ve bir karıştırıcı ile iyice karıştırılır.

2. Yaklaşık 10 gram kadar hazırlanmış örnek daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir porselen veya cam kapsüle alınarak duyarlı olarak tartılır. Bu tartımdan kapsülün boş ağırlığı çıkarılarak örnek ağırlığı bulunur.

3. Örnek 103 - 105 °C deki etüvde 2 - 3 saat tutulur. Bu süre sonunda desikatörde soğutulur tartılır. Isıtma işlemi 20 dakika daha sürdürülür ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılır. Tartımlar arasındaki fark 0.02 gramdan fazla değilse bu tartım son tartım olarak alınır. Fark bu değerden büyük ise ısıtma ve soğutma işlemi tekrarlanır. Eğer ağırlıkta bir artış gözlenirse yükseltgenme olduğu anlaşılır. Bu durumda sonuç, ağırlığın artmaya başlamasından hemen önce yapılan tartımdan hesaplanır. Son tartımdan ısıtma öncesi tartım çıkarılarak ağırlık kaybı bulunur. Tartılan örnek miktarı ve ağırlık kaybı yardımıyla yağ içindeki su ve uçucu madde yüzdesi hesaplanır.

4. Eğer yağın asi değeri 4 ten yüksek ise ısıtma işlemi etüv yerine kum banyosunda 105 °C yi geçmeyecek bir şekilde yapılır. Bu durumda bir termometre örnek içinde bulundurulur ve örnek bu termometreyle sürekli karıştırılır. Tartımlar termometre kapsül içinde iken yapılır.

#### 6.4.3. Yağda, çözünmeyen yabancı maddelerin tayini

Yağ, petrol eteri veya n - hegzan ile özütlendiğinde çözünmeyen maddeler yabancı maddeler olarak isimlendirilir. Bunlar toprak, kum ve benzeri maddeler, mineral maddeler, karbonhidratlar, azotlu maddeler, bazı reçineler, kalsiyum ve alkali sabunları, oksitlenmiş yağ asitleri gibi maddelerdir.

**İşlem :**

1. Daha önce kurutulmuş örnekten yaklaşık 20 gram kadar duyarlı olarak tartılır ve 300 ml lik kapaklı bir erlene konur. Üzerine 200 ml n - hegzan eklenir.
2. Erlenin ağzı kapatılır ve çözelti çalkalanır, 20 °C de yaklaşık 30 dakika bekletilir.
3. Mavi bant süzgeç kağıdı bir cam kap içinde etüvde 105 °C de bir saat kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır.
4. Çözelti karışımı hazırlanan süzgeç kağıdından süzülür. Artık az miktarda çözücü ile yıkanır.
5. Süzgeç kağıdı huniden alındıktan sonra daha önce içinde tartıldığı cam kaba konur. Önce havada sonra 105 °C deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Bu tartımdan kabın ve süzgecin tartımları çıkarılarak yabancı maddelerin ağırlığı bulunur ve yüzde yabancı madde miktarı hesaplanır.

**6.4.4. Sabunlaşma Sayısı**

Herhangi bir yağın bir gramı içindeki serbest veya ester halindeki organik asitlerin nötürleştirilmesi için kullanılan KOH'ın mg sayısına sabunlaşma sayısı denir. Yağ içinde değişik sayı ve molkül ağırlığında organik asitler bulunabildiği için sabunlaşma sayısı da değişik olur. Bu değeri saptamak için yağ örneği KOH ile tepkimeye sokulur. Ancak tepkime hızı serbest organik asitlerde ve esterlerde farklı olduğundan doğrudan titrasyon tepkimesi yerine geri titrasyon daha sağlıklı sonuç verir. Böyle bir deney aşağıdaki şekilde yapılabilir.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 0.2 gram bitkisel yağ duyarlı olarak tartılıp 250 ml lik bir erlene konur.
2. Erlenindeki yağa 25 ml etil alkollü 0.5 N KOH duyarlı olarak ölçülüp eklenir ve karışım 30 dakika kadar kaynatılır. Kaynatmanın daha iyi sonuç vermesi için erlene bir geri soğutucu bağlanır. Böylece buharlaşan madde soğutucu tüpünde yoğunlaşarak yeniden erlene döner.
3. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra karışım 0.5 N ayarlı HCl çözeltisi ile fenolftaleyn indikatörlüğünde titre edilerek aşırı olan KOH miktarı bulunur. Kullanılan HCl hacmine  $V_2$  denir.

4. Başka bir erlene 25 ml etil alkollü 0.5 N KOH çözeltisi alınır. Fenolftaleyn indikatörlüğünde 0.5 N ayarlı HCl çözeltisi ile titre edilir. Kullanılan HCl miktarına  $V_1$  denir.

5. Kullanılan örnek ağırlığı  $w$  gram, KOH normalitesi  $N$  ve milimol ağırlığı 56.11 mg olarak alınırsa sabunlaşma sayısı  $V_x$

$$V_x = 56.11 \times (V_1 - V_2) / w \times N$$

olur.

**6.4.5. Asit Değerinin Tayini**

Asit değeri yağ içindeki serbest haldeki asit miktarını belirler. Buna göre tanım şöyle yapılabilir: bir gram yağ içindeki serbest asiti nötürleştirmek için kullanılan KOH'ın mg sayısına asit değeri denir. Eğer yağ oda sıcaklığında KOH ile tepkimeye sokulursa yağ içindeki esterler etkilenmeden serbest asitler tepkimeye girebilirler. Ancak bu durum yağ içindeki asitleri seçici ayırma yöntemiyle ayırma için alkol - eter çözücü sistemi (% 50 - % 50) kullanılır.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 0.5 gram yağ duyarlı olarak tartılır ve 50 ml alkol - eter çözeltisinde çözülür.
2. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra karışım fenolftaleyn indikatörlüğünde 0.1 N ayarlı KOH çözeltisi ile titre edilir. Kullanılan KOH hacmine  $V_1$  denir.
3. Başka bir erlene 50 ml alkol - eter çözeltisi benzer koşullarla 0.1 N ayarlı KOH çözeltisi ile titre edilir. Kullanılan KOH hacmine  $V_2$  denir. Eğer örnek ağırlığı  $w$  g, KOH'ın normalitesi  $N$  ve milimol ağırlığı 56.11 olarak alınırsa asit değeri  $A_x$

$$A_x = \frac{V_1 - V_2}{w} \times 56.11 \times N$$

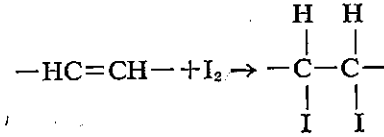
olur. Ester değeri  $E_x$  bulunmak istenirse

$$E_x = V_x - A_x$$

eşitliği kullanılır.

### 6.4.6. İyot Değerinin Tayini

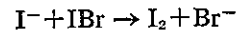
Yağ asitlerinin bazıları doymamış (olefinik) hidrokarbonlardan oluşur. Herhangi bir yağdaki doymamış hidrokarbon oranı yağın ergime noktasını doğrudan etkiler. Ergime noktası doymuşluk oranı ile artar. Örneğin tereyağı ve margarinerde doymuş hidrokarbonlu asitler, sıvı yağlarda ise doymamış hidrokarbonlu lar daha fazladır. Eğer sıvı bir yağ hidrojenlendirilerek içindeki doymamış hidrokarbonlar doyurulursa yağ katı hale geçer. Genel olarak, verilen bir yağdaki doymamışlık oranı iyot ile tepkimeye sokularak bulunur. Bu durumda herbir  $-HC=CH-$  çift bağı için bir mol iyot kullanılmış olur ve 100 g yağ için kullanılan toplam iyotun gram cinsinden sayısına yağın iyot değeri denir.



#### İşlem :

1. Yaklaşık 0.2 gram yağ (sıvı veya katı) 10 ml kloroform  $CHCl_3$  veya karbontetraklorür  $CCl_4$  içinde çözülür ve üzerine 25 ml iyot-bromür  $I_2$ , çözeltisi eklenir. Bu çözelti 500 ml asetik asit, 4 ml brom ve 2.3 iyotun karıştırılmasıyla hazırlanır.

2. Çözelti karışımı karanlık bir yerde 3 - 4 dakika kadar bekletilir. Analiz iki paralel deney halinde yapılırsa daha iyi sonuç alınır. Karışıma bekleme süresi sonunda 100 ml su ve 20 ml % 10 luk  $KI$  çözeltisi eklenerek iyice karıştırılır. Karışım içinde aşağıdaki tepkime olur.



3. Çözeltideki fazla iyot ayarlı tiosülfat ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Kullanılan tiosülfat hacmine  $V_1$  denir.

4. İçinde yağ bulunmayan ve öteki maddeleri (çözücü ve ayıraçlar) içeren verilen miktardaki ikinci bir çözelti hazırlanır ve bu tiosülfat ile titre edilir. Bu titrasyona kalibrasyon titrasyonu da denir. Burada harcanan tiosülfat çözeltisinin hacmine  $V_2$  denir.

5. Analiz için alınan yağ ağırlığı  $w$ , tiosülfat çözeltisinin normalitesi  $N$  ise iyot değeri  $I_x$

$$I_x = 12.69 \times (V_2 - V_1/w) \times N$$

olur.

### 6.4.7. Yağlarda peroksit indeksinin tayini

Bin gram yağ örneğinde bulunan ve deney koşullarında  $KI$  ü yükseltgeyen milleder gram cinsinden peroksit miktarına peroksit indeksi denir. Bu indeks yağın acılık değerini verir. Peroksitle yükseltgenip açığa çıkan iyot, sodyum tiosülfat ile titre edilerek bulunur.

#### İşlem :

1. Yağ örneği katı ise ağzı kapalı bir kaptan  $60 - 70^\circ C$  deki etüvde ısıtılır ve tamamen erimesi sağlanır. Bu haliyle yaklaşık  $40^\circ C$  deki sıcak bir tabla üzerinde bir süre tutularak katı kısımların çökmesi ve üstte berrak çözeltinin oluşması sağlanır.

2. Üst kısımdaki faz mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek bir beherede alınır. Bu sırada çok gerekli olmadıkça örnek fazla ısıtılmamalıdır. Beherde toplanan örnek berrak ve saydam olmalıdır.

3. Hazırlanan örnekten yaklaşık 5 gram duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik kapaklı bir erlene konur. Yağ örneği sıvı ise doğrudan tartılarak örnek alınır.

4. Bir beherde 3 kısım asetik asit, 2 kısım kloroform ile karıştırılarak kloroform - asetik asit çözeltisi hazırlanır.

5. Asetik asit - kloroform çözeltisinden 30 ml alınarak yağ örneğine eklenir ve erlenin ağzı kapatılarak örnek tamamen çözününceye kadar çalkalanır.

6. Sıcak suda doymuş potasyum iyodür çözeltisi hazırlanır ve bu çözeltiden bir pipetle 0.5 ml alınarak analiz çözeltisine eklenir. Çözelti arasra çalkalanarak 1 dakika bekletilir.

7. Çözeltiye 30 ml saf su eklenir ve 0.01 N ayarlı tiosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin sarı rengi iyice açılınca % 1 lik nişasta çözeltisinden 0.5 ml eklenir ve titrasyona mavi renk kayboluncaya kadar devam edilir. Burada harcanan tiosülfat çözeltisinin hacmine  $V_2$  denir.

8. Aynı işlemler yağ örneği olmaksızın yapılır ve titrasyon için harcanan tiosülfat hacmine  $V_1$  denir. Yapılan bu ikinci işleme kör deney veya tanık deney de denir. Tiosülfatın normalitesine  $N$  ve alınan örnek miktarına  $w$  denirse peroksit indeksi

$$P_x = (V_2 - V_1) \times N \times (1000/w) \text{ (g)}$$

olur.

## 6.5. GIDA MADDELERİNDE VİTAMİNLER

Vitaminlerin önemi 1913-1914 yıllarındaki çalışmalardan sonra anlaşılmıştır. Bu çalışmalardan birinde yağ, karbonhidrat, protein ve tuz karışımıyla beslenen farelerin gelişme göstermedikleri ve bir süre sonra öldükleri gözlenmiştir. Aynı yiyeceğe günde 3 ml kadar süt eklendiğinde fareler normal gelişmelerini göstermiştir. Bu miktar süt içindeki toplam katı madde miktarı 0.08 gram olduğu halde farelerin günlük ağırlık artmaları 0.5 gram olarak görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda bu işlevi sağlayan kimyasal bileşiklerin vitamin olarak isimlendirilen bileşikler olduğu anlaşılmıştır. Halen 15 dolayında vitamin tanımlanmıştır. Bunlardan bazıları metabolizmada etkin olan enzimlerin işlevine katalizör görevi yapmaktadırlar. Çoğu besin maddeleri yeteri kadar vitamin içermektedir. Ancak besinlerin hazırlanmaları sırasında tahrip edilen veya daha fazla gereksinim duyulan vitaminler besin maddelerine eklenir. Örneğin margarinler, süt tozu ve ekmekek gibi besin maddelerine yapay vitaminler eklenir.

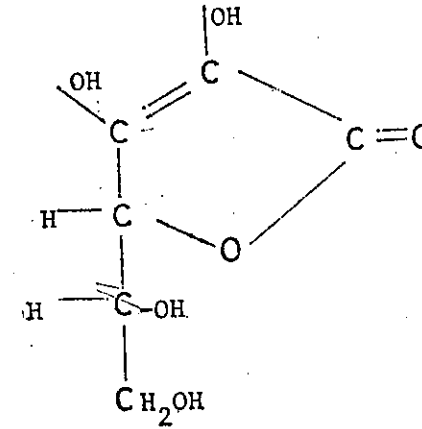
Vitaminlerin kimyasal yapıları bilinmediğinden harflerle isimlendirilmekteydi. Zamanımızda hemen hemen hepsinin yapıları bilinmekle beraber harflerle gösterme sürmektedir. Vitaminlerden suda çözünenler şunlardır: tiamin ( $B_1$ ), riboflavin ( $B_2$ ), nikotinik asit (niasin), pridoksin ( $B_6$ ), siyanokobalamin ( $B_{12}$ ), askoribik asit (C). Öteki önemli vitaminler: yağda çözünen  $A_1$ ,  $A_2$ , D, E ve K gibi vitaminlerdir.

Vitaminlerin yokluğunda veya azlığında vücutta karmaşık düzensizlikler olur. Örneğin A vitamini yetersizliği gece körlüğüne ve korneal hastalıklarına; D vitamininin yetersizliği kemik ve diş hastalıklarına neden olur.

Vitaminlerin en çok buldukları besin maddeleri sebze, meyve, süt, et ve buğubatlarıdır. Bu besin maddeleri hazırlanırken vitaminlerin yok olmasına dikkat edilmelidir.

Çoğu besin maddelerindeki vitamin analizleri fotometrik olarak yapılabilir. Bunun için besin maddesindeki vitamin uygun çözücülerle (çoğunlukla asidik ortamda) özütlenip çözeltiye alınır. Çözelti özel bir kromatografik kolondan geçirilerek vitaminler ayrılır ve fluorimetri veya başka optik yöntemler kullanılarak miktarları bulunur. Bu tür cihazlar çok pahalı olduklarından öğrenci laboratuvarlarında bu deneylerin yapılması güçtür. Ancak C-vitamini yaş yöntemlerle analiz edilebilir. Burada bu analiz anlatılacaktır.

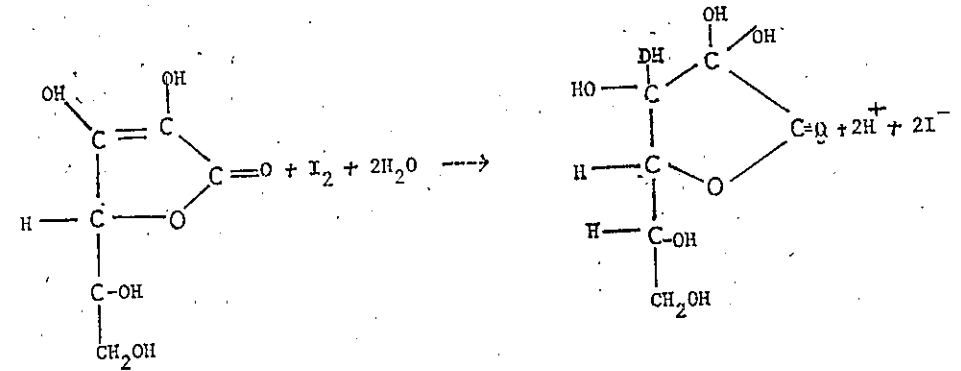
### 6.5.1. Meyve sularında C - vitamininin tayini



Bu vitamin vücuttaki eklem yerlerinin, diş ve kılcal damarların gelişimini sağlar. C - Vitamininin yetersizliğinde deri altı ve eklemlerde kanamalara neden olan bir hastalık görülür. C - Vitamini taze meyve ve sebzelerde bulunur. Özellikle patates ve narenciyede fazla miktarda C - Vitamini vardır. Günlük C - Vitamini gereksinimi yetişkinlerde 55 - 60 mg kadardır.

C - Vitamini iyot ile aşağıdaki tepkimeyi verir.

Buna göre bir mol - C - Vitamini (askorbik asit) bir mol iyot ile tepkimeye girer ve nicel analiz iyot titrasyonu ile yapılır.



**İşlem :**

1. Deneyim iyi sonuç vermesi için iki ayrı örnek ile paralel çalışılır. Bunun için 250 ml lik iki ayrı erlen kullanılır. Herbir erlene 2 ml 6 M asetik asit, 2 ml nişasta çözeltisi (% 1 lik) ve 10 ml saf su konularak karıştırılır.

2. Meyvelerden sıkılarak alınan meyve (portakal, elma gibi) suyundan her bir erlendeki karışıma 10 ml eklenir, belirli hacim ve derişimde iyot çözeltisi konur ve hemen titrasyon işlemine başlanır. Eğer fazla beklenirse askorbik asit havadaki oksijen ile tepkimeye girerek istenmeyen yan tepkimeleri verir.

3. Bürete ayarlı tiyosülfat çözeltisi doldurularak titrasyon için kullanılır. Erendeki meyve suyu renk dönüşümüne kadar titre edilir. Bu durumda eğer portakal kullanılmışsa, suyunun rengi portakal veya sarı - portakal renginde ve iyot - nişasta kompleks rengi koyu mavi olduğundan eşdeğerlik noktasında çözelti grimsi veya ona yakın bir renk alır.

4. Titrasyon için kullanılan iyot çözeltisinin hacmi tespit edilir. Askorbik asitin molekül ağırlığı 176 olduğuna göre 10 ml meyve suyundaki miktar

$$\text{gram C - Vitamini (10 ml de)} = V_{I_2} \times N_{I_2} \times 10^{-3} \times 176$$

şeklinde hesaplanır.

5. Her iki erlen için bulunan değerler birbirinin aynı veya çok yakın olmalıdır. Sonuç 100 ml meyve suyundaki gram C - Vitamini olarak rapor edilebilir. Benzer deney başka meyve suları ile de yapılabilir.

**6.6. Bal Analizleri**

Balın içindeki bileşenler dekstroz, fruktoz, sukroz, dekstrin, mineral tuzları, protein ve mumdur. Balda bulunan enzimler başlangıçtaki şeker miktarları arasındaki oranı değiştirebilir ve uzun süreli depolamada sukroz tamamen başka bileşiklere dönüşebilir. Bal içinde % 5 ten fazla sukroz bulunuyorsa arıların kış aylarında yalnız şerbetle beslendikleri anlaşılır.

Çoğu doğal ballar negatif optik dönü (rotasyon) özelliğindedirler. Ancak sukroz ve sıvı glikoz optik dönüyü daha çok pozitif yaparlar. Suni balda indirgenmiş (invert) şeker bulunur.

Bal analizleri yapılırken örnek su banyosunda 50 °C de ısıtılarak eritilir ve homojen bir yapı elde edilir.

**6.6.1. Toplam Katı Madde Tayini**

Bal içindeki toplam katı madde miktarı, balın % 20 lik (hacim - ağırlık) sulu çözeltisinin özgül ağırlığı kullanılarak aşağıdaki formülle bulunur.

$$\text{Katı madde (\%)} = \frac{(\% 20 \text{ lik çözeltinin özgül ağırlığı} - 1)}{0.00386} \times 5$$

İyi bir doğal baldaki katı madde yüzdesi 13- 23 arasındadır.

Çözeltinin özgül ağırlığını bulmak için duyarlı olarak hacmi bilinen çözeltinin ağırlığı ve aynı hacimdeki suyun ağırlığı bulunur. Çözelti ağırlığının suyun ağırlığına oranı özgül ağırlığı verir.

**6.6.2. Kül Miktarının Tayini**

Bunun için bal örneği ısıtılarak küllendirilir. Buradan kül miktarı hesaplanır.

**İşlem :**

1. Bir porselen kroze sabit tartıma getirildikten sonra içine 2 gram kadar örnek konup duyarlı olarak tartılır.

2. Kroze önce hafif alevde, daha sonra kuvvetli alevde ısıtılarak örnek küllendirilir.

3. Örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılır ve yüzde kül miktarı hesaplanır. Doğal bal içindeki kül miktarı % 0.35 i geçmez ve çok az sülfat içerir.

**6.6.3. Serbest Asit Miktarının Tayini**

Bal içindeki toplam serbest asit, çözeltiye alınan bal örneğinin ayarlı sodyum hidroksitle titrasyonu ile bulunur.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 10 gram bal örneği duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir erlene konur. Üzerine 75 ml' saf su eklenerek iyice karıştırılır.

2. Çözeltiye 2 -3 damla fenoltaleyn eklenerek 0.1 N ayarlı NaOH ile titre edilir.

3. Serbest asitin hepsinin formik asit HCOOH, olduğu düşünülerek yüzde asit miktarı hesaplanır.

#### 6.6.4. Şeker Miktarının Tayini

Bal içindeki başlıca şekerler fruktoz ve dekstrozdur. Az miktarda da sakkaroz ve dekstrin bulunur. Doğal bal ile öteki ballar arasındaki en önemli fark, dekstroz ve fruktoz arasındaki orandır. Doğal baldaki 100 birim dekstroz için 106 - 119 birim fruktoz varken, yapay baldaki 100 birim dekstroz için 90 birim fruktoz vardır. Bu nedenle balın kalitesinin belirlenmesi için fruktoz ve dekstroz arasındaki oranın bilinmesi yeterlidir.

Şeker miktarı polarimetrik yöntemle yapıldığı gibi gravimetrik ve volumetrik yöntemle de belirlenebilir. Polarimetre ölçümlerinde optik dönü değeri  $+5^\circ$  ve  $-15^\circ$  değerleri arasında bulunursa bal doğal baldır.

Gravimetrik yöntemle toplam şeker miktarı, volumetrik yöntemle ise dekstroz miktarları bulunur. Deneysel işlemler aşağıdaki şekilde yapılır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 2 gram bal örneği duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik saf su içinde çözülür .Bu çözülden alınan 25 ml lik kısım gravimetri deneyi, başka bir 25 ml lik kısım ise volumetri deneyi için kullanılır.
2. Başka bir beherde Fehling çözeltisi hazırlanır. Bunun için bir litresinde 69.278 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bulunan çözülden 25 ml ile, litresinde 100 g  $\text{NaOH}$  ve 340 g sodyumpotasyum tartarat bulunan çözülden 25 ml alınarak karıştırılır.
3. Hazırlanan 50 ml lik Fehling çözeltisi, 100 ml seviyesi işaretlenmiş 400 ml lik behere alınarak bir saat camı ile örtülür.
4. Beher su banyosunda iken içine, işaretli seviyeye kadar sıcak suya daldırılarak 5 dakika kadar ısıtılır. Ancak bu durumda beher su banyosunda dibe değdirilmemelidir.
5. Isıtma süresi sonunda Fehling çözeltisine 25 ml bal çözeltisi eklenerek beher saat camı ile yeniden örtülür ve tam olarak 12 dakika daha ısıtılır.
6. Çözelti karışımı, önceden sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesi ile sıcak iken süzülür.
7. Kroze, nikel kroze içine konularak bek alevinde sabit tartıma kadar ısıtılır. Örnek desikatörde soğutulduktan sonra duyarlı olarak tartılır. Tartılan madde bakır (I) oksittir. Tartılan bakır (I) oksit için toplam şeker miktarı çizelge 6.1 de verilmiştir.

8. Bir erlene 25 ml bal çözeltisi konulur ve üzerine aşırı miktarda (tepkime için gerekenin en az iki katı) 0.1 N ayarlı iyot çözeltisi eklenir.

9. Çözeltiye, içinde 0.2 M sodyum bikarbonat ve 0.2 M sodyum karbonat bulunan çözülden 100 ml eklenir ve karışım karanlıkta iki saat kadar tutulur.

10. Bekleme süresinin sonunda 12 ml % 25 lik sülfirik asit ile asitlendirildikten sonra iyodun aşırısı 0.1 N ayarlı tiosülfat çözeltisi ile geri titre edilir. Burada da indikatör olarak nişasta çözeltisi kullanılır.

11. Eklenen iyot miktarı ile titre edilen iyot miktarı arasındaki fark dekstrozun indirgenmesi için kullanılan iyot miktarını verir. Genel olarak 1 ml 0.1 N  $\text{I}_2$  nin 0.009005 g dekstroza eşdeğer olduğu esas alınarak dekstroz miktarı hesaplanır. Fruktoz miktarı ise toplam indirgenen şeker ile dekstroz miktarı arasındaki farka eşittir. Fruktozun deostroza oranı bulunarak balın kalitesi belirlenir.

#### 6.7. ŞARAPLARDA KALİTE KONTROL ANALİZLERİ

Şarap üzüm suyunun fermantasyonu ile elde edilir. Bazan elma, şeftali gibi başka meyvelerden de şarap elde edilebilir. Ancak bu durumda şarabın hangi meyveden elde edildiği belirtilir. Kullanılan üzümlerin kalitesi geniş ölçüde iklimle bağlıdır. Sıcak iklimlerdeki daha iyi olgunlaşır ve fermantasyona uğrayabilecek en yüksek şeker seviyesini verir. Ancak, çok sıcak iklimlerde şarap kalitesinde önemli bir faktör olan asitlik çok düşük bir değere ulaşır. Buradaki başlıca asitler tartarik (% 0.2 - 0.8) ve malik (% 0.1 - 0.5) asitlerdir.

Alkol miktarı şarapların önemli özelliğini oluşturur. Alkol yüzdesi genellikle % 14 ün altındadır. Bazı tatlı şaraplarda ise bu oran % 14 ün üstündedir. Brendi gibi bazı türlerine ise fazladan alkol eklenir. Bazı şaraplarda fermantasyon tamamlanmadan durdurulur ve böylece bir miktar (% 9 - 15 kadar) şeker içerirler. Genel olarak her % 1 şeker fermantasyona uğrayınca % 0.55 alkol verir. Şarap için en iyi üzümler % 25 kadar şeker içerirler, dolayısıyla % 13.75 alkol verirler. Avrupanın bazı nemli yerlerinde şeker yüzdesi % 30-40 olan üzümler üretilmektedir. Şarabın dayanıklı olması için en az % 9 alkol içermesi gerekir.

Beyaz şarap yapılırken fermantasyondan önce üzümlerin kabuk kısımları ayrılır. Kırmızı şarap siyah üzümlerden yapılır ve kabuklarıyla birlikte fermante edilir.

Şarap yapılırken özellikle üzümün kabuklarında bulunan bazı bakteriler arzu edilmeyen bazı yan ürünler vermektedir. Bu tür bakterilerin işlevini önlemek için antiseptik olarak kükürt dioksit kullanılır. Kükürt dioksit aynı zamanda fermentasyonda oluşan az miktardaki aset aldehitle birleşerek onu ortamdan uzaklaştırılır ve şarabın oksijenle tepkimesini önler. Eğer oksijen şaraptaki etil alkol ile tepkime verirse asetik asit oluşur. Bu asit ise sirkede bulunur. Ancak şarap içinde bulunabilecek kükürt dioksit miktarı sağlığa zararlı olmayacak bir düzeyde olmalıdır. Vücuda kükürt dioksit verildiği zaman idrardaki B<sub>1</sub> vitamini seviyesinde düşüş, kalsiyum iyonları seviyesinde ise artış olduğu bilinmektedir. Her ne kadar kükürt dioksitin vücuda etkisi tam olarak bilinmemekte ise de, gerek yapabileceği etkiler gerekse şarabın tadı ve kokusuna yaptığı etkiler nedeniyle çoğu ülkelerde şarap içindeki yasal kükürt dioksit miktarı litrede 200-450 mg arasında değişmektedir.

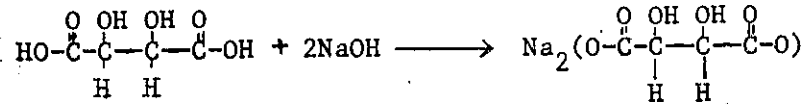
Şarap içindeki protein miktarı çok azdır. Şaraptaki amino asit sayısı da çok azdır. Azotun bazan % 90 kadarı bir tek amino asit, prolinde bulunmaktadır. Öteki önemli amino asitler; glutamik asit, alanin, fenilalanin, theronin, valin ve askorbik asittir.

Şarapta kalite kontrol analizleri fiziksel özelliklerin (tad, koku, yoğunluk, renk vs.) yanısıra asitlik değeri, kükürt dioksit ve prolin gibi kimyasal analizlerin yapılmasıyla olur.

#### 6.7.1. Şarapta Toplam Asit miktarının Tayini

Asit miktarının belirlenmesi şarap kalitesi ile ilgili olduğu gibi şarap yapımı sırasında bakterilerin yaptığı değişimleri izlemek bakımından da önemlidir. Yapım sırasında eklenen kükürt dioksit miktarı da asitlik derecesine göre değişir.

Şaraptaki toplam asit miktarı, litredeki tartarik asitin mg miktarı olarak ifade edilir. Bunun için şarap örneği ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir.



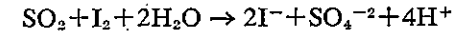
#### İşlem :

1. Şarap örneğinden 25 ml alınarak 250 ml lik bir erlene konur ve üzerine 75 ml saf su eklenir.

2. Çözeltiye 4-5 damla metil kırmızısı indikatörü eklenir ve çözelti 0.05 N ayarlı NaOH çözeltisi ile sarı renk oluşuncaya kadar titre edilir. Kullanılan NaOH hacmi yardımıyla tartarik asitin miktarı mg/litre olarak hesaplanır.

#### 6.7.2. Şaraptaki Kükürt dioksit miktarının Tayini

Herhangi bir örnekteki kükürt dioksitin tayini, doğrudan ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilerek yapılabilir.



Tepkime sonunda hidrojen iyonu açığa çıktığı için nicel bir analizde titrasyon bazik ortamda yapılabilir. Daha duyarlı sonuç, geri titrasyon yöntemiyle alınabilir. Bunun için örnek çözeltisine aşırı miktarda ayarlı iyot çözeltisi eklenir ve iyodun fazlası ayarlı tiyosülfat ile titre edilir.

#### İşlem :

1. Şarap örneğinden 25 ml alınarak bir erlene konur. Erlenekteki çözeltiye 50 ml 0.05 N ayarlı iyot çözeltisi eklenerek çalkalanır. Çözelti 5 dakika kadar karanlık bir yerde bekletilir.

2. Çözelti 0.05 N ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Başka bir erlene 50 ml 0.05 N ayarlı iyot çözeltisi ve 25 ml saf su eklenerek 0.05 N tiyosülfat çözeltisi ile benzer şekilde titre edilir. İlk titrasyonda harcanan iyot çözeltisinin hacmine V<sub>1</sub> ve ikinci titrasyonda harcanan iyot çözeltisinin hacmine V<sub>2</sub> denirse kükürt dioksit ile tepkimeye giren iyodun eşdeğerlik sayısı V<sub>1</sub>-V<sub>2</sub> hacmindeki tiyosülfatın eşdeğerli ksayısına eşittir. Eğer sodyum tiyosülfatın normalitesi N ise,

$$\text{miliesdeğer I}_2 = \text{miliesdeğer SO}_2 = (V_2 - V_1)N$$

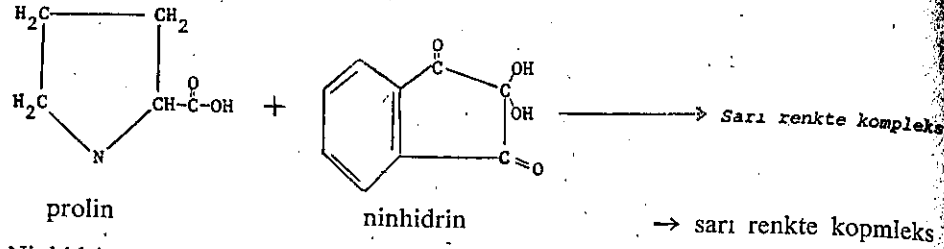
$$\text{mg SO}_2/\text{litre} = \text{mg SO}_2 \times (1000/25)$$

Böylece bir litre şaraptaki kükürt dioksitin mg cinsinden ağırlığı bulunmuş olur.

#### 6.7.3. Şaraptaki Prolin miktarının Tayini

Prolin öteki amino asitlerde olduğu gibi en duyarlı olarak kromatografik yöntemlerle analiz edilebilir. Ancak bu aletlerin pahalı olması nedeniyle ninhidrinle verdiği renkli kompleksten yararlanılarak bulunabilir. Prolin ile ninhidrin aşağıdaki şekilde tepkime verir.



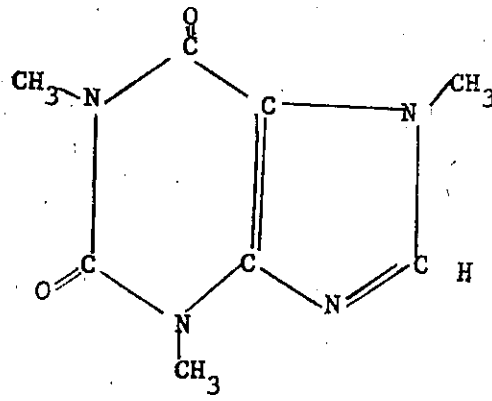


Ninhidrin öteki amino asitlerle mor renkte kompleks verir. Renk şiddeti kompleks derişimi ile orantılı olarak artar. Buna göre eğer, laboratuvarında spektrofotometre varsa önce bilinen derişimlerdeki prolin-ninhidrin kompleksleri hazırlanarak bunların soğurma değerleri bulunur. Bu soğurma değerleri derişime karşı çizilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Daha sonra şarap örneğinden bir miktar alarak aşırı miktarda ninhidrinle karıştırılır. Elde edilen çözeltinin soğurma değeri bulunur. Bu değer kalibrasyon doğrusunda yerine konarak o değere karşı olar derişim bulunur. Daha sonra litrede miligram olarak hesaplama yapılır. Şaraplarda prolin miktarı yaklaşık 3.4 mg/litre dolayındadır, dolayısıyla kalibrasyon doğrusu çizimi için hazırlanacak ayarlı çözeltiler bu değer dolayında hazırlanır.

Eğer laboratuvarında böyle bir alet yoksa doğrudan renk karşılaştırmasıyla yaklaşık bir değer bulunabilir. Bunun için, hazırlanan değişik derişimlerdeki 20 kadar ayarlı çözeltiler ile şarap örneğinin ninhidrinle verdiği çözeltinin rengi karşılaştırılır. En uygun renk, bilinmeyen derişimini verir.

### 6.8. KAFEİNİN ELDE EDİLMESİ VE ANALİZİ

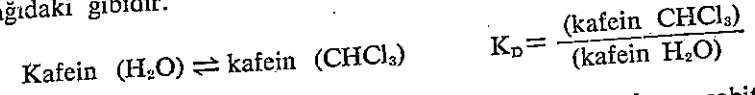
Kimyasal formülü aşağıda verilmiş olan kafein en çok çay, kahve ve kolalı içeceklerde bulunur.



Kafein

Sanayide, genellikle kafeinsiz kahve yapılırken yan ürün olarak veya çaydan elde edilir. Toz çayın yaklaşık % 1.5-3.5 kadarı kafeindir. Kahve içindeki kafein oranı biraz daha fazladır.

Kafeinin sudaki çözünürlüğü 25 °C de 2.2 g/100 ml ve 100 °C de 67 g/100 ml dir. Kloroform içinde ise 25 °C de 18.2 g/100 ml dir. Buna göre su fazındaki kafein özütleme yöntemiyle kloroform fazına alınabilir. Denge denklemi aşağıdaki gibidir.



Burada  $K_D$  kafeinin kloroform ve su arasındaki dağılım denge sabitini verir ve değeri kafeinin kloroform ve su içindeki çözünürlük değerlerinden yaklaşık olarak bulunabilir. Ancak, su ve kloroform birbirinin içinde belli bir oranda çözündüklerinden; iki sıvı faz dengede iken kafeinin her bir sıvı fazdaki miktarı çözünürlükleriyle orantılı olmaz. Dolayısıyla  $K_D$  değerinin deneysel olarak saptanması gerekir.

Kafeine fiziksel alışkanlığın varlığı bilinmemekle birlikte psikolojik alışkanlık bilinmektedir. Az miktarda alındığı zaman daha net ve hızlı düşünmeyi sağlar. Ancak uyum ve zamanlamadaki davranışlar geniş ölçüde etkilenir. Damarlarda büzülmelere neden olur. Bazı baş ağrılarının nedeni başta bulunan kan damarlarının genişlemesiyle ilgili olduğundan bu tür ağrılar için kafein tedavisi etkili olmaktadır. Kafeinin etkili dozajı 200 mg olarak belirtilmektedir. Bu miktar büyük bir fincan kahvedeki kafeine eşdeğerdir. Aktif maddesi kafein olan ilaç tabletlerindeki miktar 100 - 200 mg dolayında değişmektedir. Çok fazla dozajda kafein alınır bazı rahatsızlıklara neden olur.

Aşağıdaki deneylerde önce çay ve kahve içindeki kafein miktarı bulunacak ve elde edilen kafein kullanılarak kloroform - su sistemin kafeinin dağılım denge sabiti tayin edilecektir. Daha sonra herhangi bir ilaç içindeki kafein miktarı bulunacaktır.

#### 6.8.1. Çay ve Kahveden Kafeinin Elde Edilmesi

Örnek çözeltiler alındıktan sonra yan tepkime verebilecek safsızlıklar uzaklaştırılır. Daha sonra özütleme yöntemiyle kafein elde edilir.

##### İşlem :

1. Yaklaşık 5 gram çay duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir erlene konur. Üzerine 125 ml saf su eklenir.

2. Karışım 15 dakika kadar kaynatıldıktan sonra sıcak iken 20 ml % 10 luk sulu kurşun asetat eklenerek başka bir doğal bileşik olan tanin çöktürülür.

3. Çözelti sıcak iken su trompu yardımıyla süzülür. Çökelek az miktarda sıcak su ile yıkanır.

4. Çözelti temiz bir behere aktarılır ve yaklaşık 25 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır.

5. Çözelti soğutulduktan sonra ayırma hunisine alınır ve üç kez 25 ml kloroform ile çalkalanır, kafein kloroform fazına alınır.

6. Kloroform çözeltileri birleştirilerek susuz sodyum veya magnezyum üzerinde birkaç saat kurutulur. Daha sonra bir damıtma balonuna süzülerek aktarılır.

7. Kloroform damıtılarak uzaklaştırılır. Damıtma düşük sıcaklıkta ve vakum altında yapılırsa daha iyi sonuç verir. Özellikle suyun çözelti içinde yoğunlaşmamasına dikkat etmek gerekir.

8. Damıtma balonundaki kafein kazınarak alınır. Gerekirse süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Elde edilen kafein duyarlı olarak tartılır ve yüzde verim hesaplanır.

### 6.8.2. Kloroform - Su sisteminde Kafeinin Dağılım Sabiti

#### İşlem :

1. Yaklaşık 1 gram kafein duyarlı olarak tartılır ve bir erlene konur. Üzerine 40 ml saf su eklenir. Karışım hafif alevde ısıtılarak karıştırılır ve kafeinin hepsinin çözünmesi sağlanır.

2. Çözelti ayırma hunisine aktarılır. Erlen 10 ml sıcak su ile çalkalanarak ayırma hunisindeki çözeltiye eklenir.

3. Ayırma hunisine 50 ml kloroform eklenir. İyi çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanır. Denge sağlandıktan sonra kloroform fazı 100 ml lik damıtma balonuna alınır ve damıtma düzeneğine bağlanır. Damıtma işlemi, su trompu kullanılarak vakum altında ve su banyosunda yapılır. Toplama balonu buzlu su içine daldırılırsa daha iyi sonuç alınır.

4. Damıtma işlemi bittikten sonra balon içindeki kafein kazınarak alınır ve sabit tartımdaki tartım kabında tartılır. Tartılan kafein kloroform fazındaki kafein miktarını verir. Bu miktar başlangıçta alınan kafein miktarından çıkarılırsa su fazındaki kafein miktarı bulunur. Bu miktarlar g/50 ml biriminden mol/litre birimine çevrilirse ve oranları alınırsa  $K_D$  değeri bulunur.

### 6.8.3. Verilen Bir İlaç Tabletindeki Kafein Miktarının Tayini

#### İşlem :

1. Analiz edilecek ilaçtan 3 tablet alınarak duyarlı olarak tartılır. Tabletler 150 ml su ile 250 ml lik bir behere konur, 10 dakika kadar kaynatılarak bütün kafeinin çözeltiye geçmesi sağlanır.

2. Kaynatma işlemi sonunda sıcak çözelti su trompu yardımıyla süzülür. Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ayırma hunisine aktarılır. Balon iki kez 5 ml saf su ile yıkanarak ayırma hunisine aktarılır.

3. Ayırma hunisine 25 ml kloroform eklenip kuvvetle çalkalanarak özütleme sağlanır. Kloroform fazı bir damıtma balonuna alınır. Aynı işlemler 25 ml kloroformla 5 kez daha tekrarlanır ve bütün kloroformlar aynı balonda toplanır. Toplanan kloroform çözeltisi susuz sodyum sülfat veya magnezyum sülfat üzerinde kurutulur.

4. Kloroform su banyosunda damıtılarak uzaklaştırılır. Damıtma balonundaki kafein kazınarak alınır. Bu kafein tartılarak ağırlığı bulunur. Bu ağırlık yardımıyla kafein yüzdesi hesaplanır.

### 6.9. PEYNİR ANALİZLERİ

Süt bozulduğu zaman katılaştır. Bu durum, bozulan sütte artan laktik asitin alfa ve beta kazeinleri pıhtılaştırmasından ileri gelir. Laktik asit, laktozun karışık bir mekanizma ile bakterilerle fermantasyona uğramasıyla oluşur. Pıhtılaşma sırasında laktozun bir kısmı, kalsiyumun büyük bir kısmı ve tereyağının hepsi pıhtı içinde tutuklanır. Pıhtılaşma sonunda kalan çözeltiye şırat denir. Şırat içinde laktozun büyük kısmı, mineraller ve şırat proteinleri denilen kazeinin dışındaki proteinler bulunur.

Pıhtılaşma işlemi peynirin yapılmasındaki başlıca kimyasal olaydır. Ancak bu olay çok uzun sürede olabilmekte ve bu sürenin sonunda zararlı olan yan tep-

kimeler olmaktadır. Bu nedenle olayın hızlandırılması için maya denilen gastrik sıvısı kullanılır. Çözeltiye laktik asit veya başka bir asit eklenirse pıhtılaşma hızlanır. Ancak bu durumda pH çok düşük olur ve kalsiyumun çoğu çözünerek şirata geçer. Peynirin besî değerini artırıcı etkisi olan birçok mikroorganizmalar da bu pH de etkisizleşirler. Buna göre istenen tad ve görünümde peynir elde etmek için pH nin belli bir değerin altına düşmemesi gerekir.

Değişik kalite ve özellikteki peynirler belli koşullarda yapılır. Bu koşulların başlıcaları şunlardır;

- Kullanılan sütün çeşidi: inek, koyun, veya başka sütler, yağı alınmış veya alınmamış sütler, pastörize edilmiş veya edilmemiş sütler gibi farklılıklar,
- Mayalama sıcaklığı,
- Mayanın eklenme şekli ve miktarı,
- Mayalama sonundaki işlemler: uzaklaştırılan şirat miktarı, yüksek veya düşük basınçta presleme veya başka işlemler,
- Bakteri, kültür, tuz ve öteki eklenenlerin türü ve etkileşim süresi. Örneğin, tuz eklendiğinde bazı mikroorganizmaların işlevleri engellenir. Bakteriler protein veya yağların ölçülü bir değerde parçalanmalarına neden olur. Bütün bunlar kontrollü yapılırsa amaçlanan özellikte peynir elde edilir.

Peynirin analizi yapılarak kalitesi ve besî değeri belirlendiği gibi kullanılan süt için de değerlendirmeler yapılabilir. Analiz sonuçlarından peynirdeki yağ ve protein miktarı ile mineral tuzlar ve asitlik değerleri bulunur.

#### 6.9.1. Nem Tayini

Nem tayini, örneğin 100 - 105 °C dolayında sabit tartıma kadar ısıtılmasıyla yapılır.

##### İşlem :

- Bir tartı kabı etüvde ısıtılarak sabit tartıma getirilir. Bunun içine duyarlı olarak tartılan 5 gram kadar peynir konur.
- Örnek, 100 - 105 °C deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Desikatörde soğutulur ve tartılır. Tartım farkı bulunarak nem miktarı, daha sonra da yüzde nem miktarı hesaplanır.

#### 6.9.2. Yağ Miktarının Tayini

Yağ miktarının tayini Soxhlet cihazında (şekil 5.1) özütleyerek veya alkolde özütleyerek yapılır.

##### İşlem :

- Peynir örneğinden 1 - 2 gram dolayında duyarlı olarak tartılır ve bir erlene konur. Üzerine 8 ml su, 10 ml derişik HCl eklenir. Karışım hafifçe kaynatılarak bütün katı maddenin çözünmesi sağlanır.
- Karışım soğutulduktan sonra 10 ml etanol (veya metanol) eklenerek iyice karıştırılır. Karışım ayırma hunisine alınarak 25 ml petrol eteri ile karıştırılır ve yağın özütleme yöntemiyle eter fazına geçmesi sağlanır. Eter fazı bir damıtma balonunda toplanır.
- Özütleme işlemi aynı miktar eterle üç kez daha tekrarlanır. Bütün eterler toplanır. Toplanmış olan eter çözeltisindeki eter damıtılarak yağdan ayrılır. Kalan yağ, tartı kabına alınarak duyarlı olarak tartılır. Tartım kabına alınırken balon az eterle yıkanarak yağa eklenir. Daha sonra buharlaştırılarak uzaklaştırılır.
- Yağ miktarı ve toplam ağırlık yardımıyla yüzde yağ miktarı bulunur.

#### 6.9.3. Kül Miktarının Tayini

Kül miktarının tayini örneğin ısıtılarak küllendirilmesi ve bu külün doğrudan tartılmasıyla yapılır .

##### İşlem :

- Sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içine 2 gram kadar peynir konur ve duyarlı olarak tartılır.
- Örnek bek alevinde önce düşük alevde, daha sonra kuvvetli alevde küllendirilir. Kroze desikatörde soğutulur ve tartılır. Kül ağırlığı yardımıyla yüzde kül miktarı hesaplanır. Bu kül tuz analizi için saklanır.

#### 6.9.4. Tuz Miktarının Tayini

Peynir içindeki tuz gümüş nitrata eşdeğer tuz olarak bulunur. Bunun için peynir külü uygun şekilde çözeltiye alındıktan sonra gümüş nitrata titre edilir.

**İşlem :**

1. Kül bir erlene alınarak 50 ml 0.1 N nitrik asit ve 50 ml su içinde çözümlür.
2. Buna 0.1 N gümüş nitrat çözeltisinden (ayarlı) belli miktarda eklenir. Çözelti 5 ml 6 N nitrik asitle asitlendirilir. Demir (III) indikatör çözeltisinden 1 - 2 ml ve 5 ml nitrobenzen eklenir. Karışım kuvvetle çalkalanır.
3. Gümüş nitratın aşırısı 0.1 N ayarlı KSCN çözeltisi ile koyu kırmızı renk oluşuncaya kadar titre edilir.
4. Çözeltiye eklenen miktardan geri titre edilen miktar çıkarılarak peynir örneğindeki tuza eşdeğer olan gümüş nitrat miktarı bulunur. Daha sonra peynirdeki tuz yüzdesi hesaplanır.

**6.9.5. Asitlik Miktarının Tayini**

Örnek çözeltiye alındıktan sonra sodyum hidroksitle titre edilir ve bulunan asit değeri laktik asit cinsinden hesaplanır.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 10 gram peynir bir erlene konur ve üzerine 40 °C dolayında ısıtılmış saf sudan 80 ml eklenir. Kuvvetle çalkalanır. Toplam hacim 100 ml ye tamamlanır ve çözelti bir erlen içine süzülür.
2. Süzüntüye birkaç damla fenolftaleyn eklenir ve ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Asit miktarı laktik asit  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$  cinsinden hesaplanır.

**6.9.6. Protein Miktarının Tayini**

Peynir içindeki protein Kjeldahl yöntemiyle tayin edilir.

**İşlem :**

1. Yaklaşık 2 gram kadar peynir duyarlı olarak tartılır ve Kjeldahl balonuna (Şekil 6.1) konur .
2. Katalizör olarak % 96 susuz sodyum sülfat, % 3.5 bakır sülfat ve % 0.5 selenyum dioksit karışımından 8 gram alınır ve peynir örneğine konur.

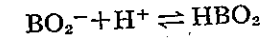
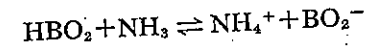
3. Karışım 20 ml derişik sülfürik asit eklendikten sonra balon sisteme bağlanır. Balon hafif eğik durumda tutularak düşük bek alevinde ısıtılır. Beyaz duman çıkışı durduktan sonra daha yüksek sıcaklıkta bir saat kadar kaynatılır. Zaman zaman karışım çalkalanır.

4. Çözelti soğutulduktan sonra cihazın iç yüzeyleri 400 ml saf su ile yıkanarak balona alınır. Cihazın toplama balonuna 50 ml % 4 lük borik asit ve 3-4 damla indikatör (% 0.016 metil kırmızısı ve % 0.083 bromkresol mavisi içeren alkol çözeltisi) konur.

5. Kjeldahl balonuna % 50 lik NaOH eklenerek çözelti bazik yapılır. Bunun için en az 75 ml NaOH eklenir ve damıtma cihazına bağlanır. Ancak balon içindeki karışım çalkalanmamalıdır. Aksi halde tepkimede oluşan amonyak kaybı olabilir.

6. Kjeldahl balonunda oluşan amonyak borik asit içine damıtılarak alınır. Yaklaşık 300 ml çözelti toplama balonunda damıtılarak alındıktan sonra damıtma işlemine son verilir.

7. Toplama balonundaki karışım 0.1 N ayarlı sülfürik asit çözeltisi ile titre edilir. İndikatör olarak bromkresol yeşili kullanılır.



Buna göre titrasyonda kullanılan sülfürik asitin eşdeğerlik sayısı proteinden oluşan amonyakın eşdeğerlik sayısına eşittir. Süt içindeki proteinlerin gravimetrik faktörü 6.38 'dir.

$$\text{gram protein} = V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 10^{-3} \times 14.007 \times 6.38$$

8. Protein ağırlığı ve kullanılan peynirin ağırlığı yardımıyla peynirdeki protein yüzdesi hesaplanır.

## BÖLÜM : 7

### ALETLİ ANALİZLER

Kimyasal bir analizin sonuçlandırılması maddenin bir fiziksel özelliğinin ölçülmesiyle olur. Ölçülen özellikler başlıca kütle, hacim, basınç, yoğunluk, optik özellikler, radyasyon kapasitesi, potansiyel ve iletkenlik olarak belirlenebilir. Bunlardan kütle ve hacim ölçümüne dayanan gravimetri ve volumetri 1920 lere kadar bütün analizlerin dayandığı temel yöntemlerdir. Bu nedenle bunlara klasik analiz yöntemleri veya yaş analiz yöntemleri de denir. Öteki yöntemler ise aletli analiz yöntemleri veya modern yöntemler olarak bilinir. Genellikle aletli yöntemleri zamandan tasarruf etmek, birçok kimyasal ayırmalardan kaçınmak ve çoğu kez daha duyarlı ve doğru sonuçlar elde etmek için kullanılır.

Bütün aletli analizlerde bir alete gerek vardır. Bunun görevi kimyasal bileşimi, aleti kullananın kolayca anlayabileceği bir bulguya çevirmektir. Aletli analiz yöntemleri genellikle optik yöntemler, elektrometrik yöntemler ve kromatografik yöntemler olmak üzere başlıca üç grupta toplanabilir.

#### 7.1. OPTİK YÖNTEMLER

Işık ile madde arasındaki etkileşim ile ilgili olan optik yöntemleri soğurum, yayma ve polarimetrik, refraktometrik yöntemler olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. Optik soğurum yöntemlerinin en önemlisi ve nicel analizlerde en çok kullanılan görülen bölgedeki ışık soğurumunu inceleyen kolorimetridir.

Işık yayma yöntemleri içinde de görünen bölgede yayma yapan elementlerin analizini sağlayan alev fotometresi üzerinde durmakta yarar vardır.

##### 7.1.1. Kolorimetri

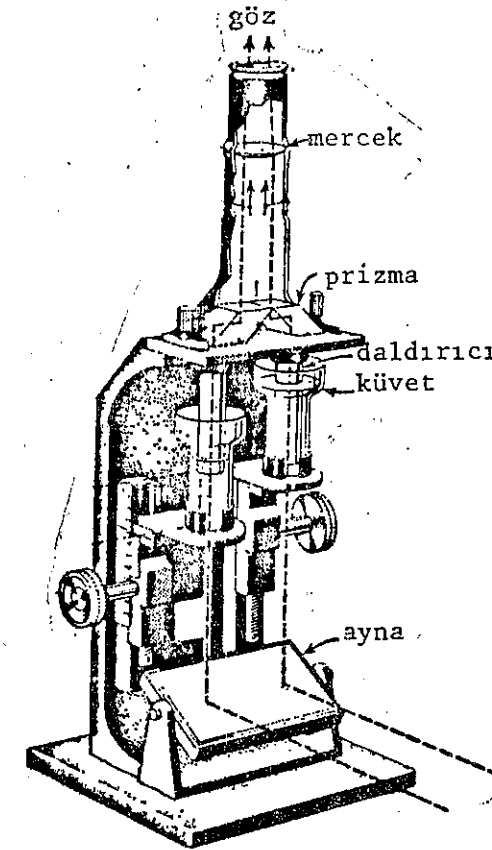
Renkli bileşik veren maddelerin analizinde önemli bir yer tutan kolorimetrede çeşitli araçlar kullanılabilir. Bunlar Nessler tüpü, Duboscq kolorimetresi gibi çok basit araçlar veya filtreli fotometre veya spektrofotometre gibi oldukça kompleks araçlar olabilir.

Nessler tüpleri; 50 veya 100 ml kapasiteli altı düz silindirlidir. Ölçüm için analiz çözeltisi ve derişimi bilinen ayarlı çözelti eşit hacimlerde iki ayrı tüpe konur. Tüplerdeki çözeltilere aynı hizalardan bakılarak iki tüpteki renk koyuluğunun aynı olup olmadığı kontrol edilir. Renk koyuluğu aynı oluncaya kadar koyu renkli tüpteki çözelti seyreltilir. Rengin aynı olması soğurumların eşit olduğunu gösterir. Soğurumların eşit olması ise tüplerdeki madde derişimlerinin birbirine eşit olduğunu belirler. Bu durumda,

$$V_s \cdot C_s = V_a \cdot C_a$$

yazılabilir. Burada  $V_s$ ,  $V_a$ ; ayarlı çözelti ve analiz çözeltisi içeren tüplerdeki çözelti hacmini,  $C_s$ ,  $C_a$  ise ayarlı çözelti ve analiz çözeltisinin derişimlerini gösterir. Bunlardan  $V_s$ ,  $V_a$  ve  $C_s$  belli olduğuna göre  $V_a$  bulunabilir.

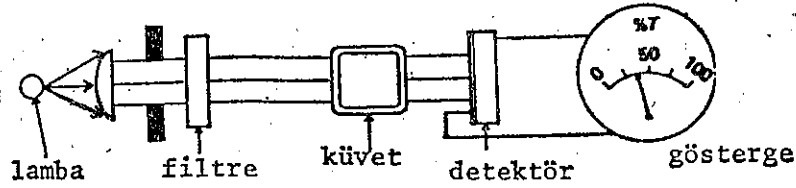
Duboscq kolorimetresi de Nessler tüplerine benzer bir yöntemle çalışır. Ancak burada çözeltilere üstten bakılır ve sistem alttan aydınlatılır (şekil: 7.1).



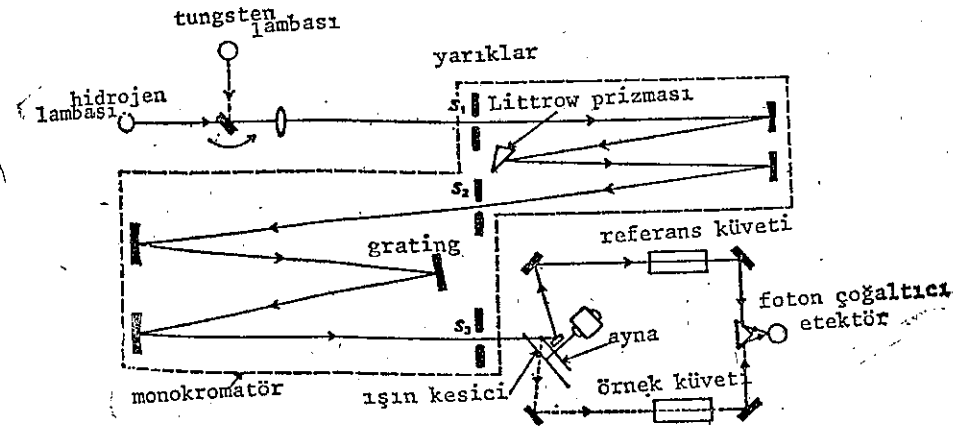
Şekil: 7.1' Duboscq kolorimetresi

Fotometreler ve spektrofotometreler temelde; bir ışık kaynağı, bir dalga boyu seçicisi, örnek yerleştirme bölgesi ve almaç (dedektör) dan oluşur. Fotometre ile spektrofotometre arasındaki en önemli fark fotometrelerde filtre, spektrofotometrelerde ise monokromatör denilen düzeneklerin kullanılmasıdır. Filtreler ancak bir dalga boyu aralığında çalışma olanağı sağlarlar. Monokromatörler ise tek bir dalga boyunda ölçüm yapma olanağı verdiklerinden bunlarla daha duyarlı soğurum ölçümleri yapılabilir.

Fotometre ve spektrofotometreler tek yollu veya iki yollu olabilirler. Tek yollu türlerde örnek ve ayarlı çözelti ile ayrı ayrı ölçüm yapılır. Çift yollu olanlarda ise örnek ve ayarlı çözelti ile aynı anda ölçüm yapıldığından daha duyarlı sonuç alınabilir. Şekil 7.2 ve şekil 7.3 de fotometre ve spektrofotometre şematik olarak verilmiştir.



Şekil: 7.2 Şematik olarak fotometre



Şekil: 7.3 Şematik olarak spektrofotometre

### 7.1.1.1. Kolorimetrik yöntemle fosfat tayini

Fosfat genellikle  $H_3P(Mo_3O_{10})_4$  türünde sarı renkte bir komplekse çevrilip daha sonra bileşimi tam olarak bilinmeyen mavi renkte bir komplekse indirgenerek tayin edilebilir.

#### Çözeltiler :

a. Molibdat çözeltisi: 2.5 gram amonyum molibdat  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  20 ml suda çözülür. Üzerine 50 ml 1/3 oranında seyreltilmiş sülfürik asit eklenir ve suyla 100 ml ye tamamlanır.

b. Ayarlı fosfat çözeltisi (0.05 mg/ml): 0.7164 g  $KH_2PO_4$  100 ml suda çözülür. Bu çözeltinin 10 ml si litreye tamamlanır.

c. Sülfonik asit indirgeme çözeltisi : 0.5 g 1 - amino - 2 - naftol - 4 - sülfonik asite,  $NH_2C_{10}H_7(OH)SO_3H \cdot 1/2H_2O$  (1 : 2 : 4 asit) 5 ml  $Na_2SO_3$  çözeltisi (4 g  $Na_2S_2O_3/20$  ml) eklenir. Bu karışım 195 ml sodyum piro-sülfid  $Na_2S_2O_5$  , çözeltisinde (30 g  $Na_2S_2O_5/200$  ml) çözülür. Bu indirgeme çözeltisi koyu renkli bir şişede saklanmalıdır. Ayıracın her iki haftada bir hazırlanması gerekir.

#### İşlem :

1. Bir pipetle 50 ml örnek çözeltisi alınıp 100 ml lik bir balonjeje konur. (Bu çözeltinin 0.3 - 1 mg kadar fosfor içerdiği varsayılır). Üzerine bir damla fenolftaleyn indikatörü damlatılır ve pembe renk oluşumu varsa 1/3 oranında seyreltilmiş sülfürik asitten yeterli miktarda konarak bu renk yok edilir. Daha sonra 1 ml daha asit eklenir.

2. Bu çözelti suyla 70 - 80 ml ye seyreltilir; 10 ml. molibdat çözeltisi eklenir. İyice çalkalanır ve 4 ml sülfonik asit indirgeme çözeltisi konur. Çözelti açık mavi bir renk almalı ve renk yaklaşık 7 dakikada en yüksek değere ulaşmalıdır. Bu çözelti suyla 100 ml ye tamamlanır.

3. Karşılaştırma türü bir araç, örneğin Duboscq kolorimetrisi kullanılıyorsa her iki kaba ayarlı çözelti konur, 0 - 50 mm arasında skalası olan bir tür karşılaştırıcıda sol kap orta bir değere (25 mm) getirilir. Sağ kap buna göre aynı renk elde edilinceye kadar ayarlanır.

4. Sol kap yerinde bırakılır. Sağ kap temizlenir. İçine örnek çözeltisi konur ve renk uyumu elde edilinceye kadar ayarlanır .Daha sonra

$$C_x = \frac{C_a b_a}{b_x}$$

eşitliği kullanılarak örnek çözeltisinin derişimi hesaplanır. Burada  $C_a$  ve  $b_a$  ayarlı çözeltinin derişimi ve aracın skalasından okunan çözelti derinliği,  $C_x$  ve  $b_x$  örneğin derişimi ve skaladan okunan çözelti derinliğidir.

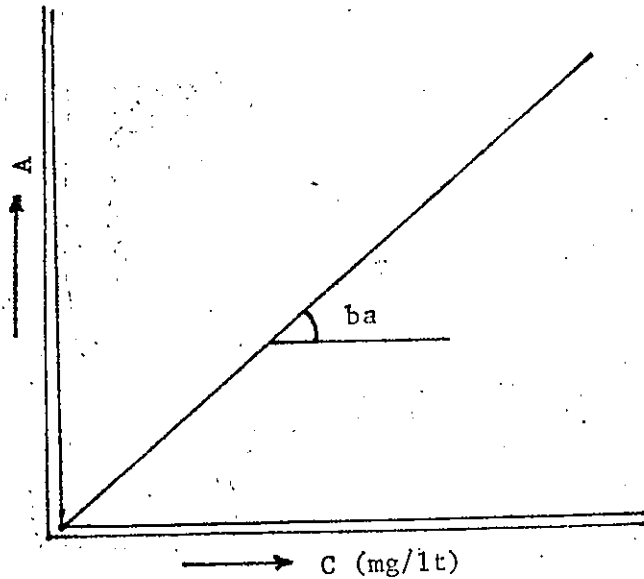
5. Kolorimetre veya spektrofotometre kullanılıyorsa derişimi 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/lt olmak üzere bir seri ayarlı çözelti hazırlanır. Yukarıda anlatıldığı şekilde renkli kompleks bileşlerine dönüştürülür. Çözeltilerin en yüksek soğurum yaptıkları 660 nm de soğurum ölçümleri alınır.

6. Soğurum değerleri mg fosfor/litreye karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilir.

7. Örnek çözeltisinin soğurum değeri eğride yerine konarak fosfor derişimi bulunur. Sonuç mg fosfor/litre çözelti olarak verilir.

#### Notlar :

1. Kalibrasyon eğrisi, başlangıç noktasından geçen bir doğru olmalıdır. Bu durum sistemin Beer yasasına uyduğunu gösterir (şekil 7.4).



Şekil: 7.4 Beer Kalibrasyon Eğrisi

2. İstenirse kalibrasyon doğrusunun eğiminden renkli çözeltinin özgül soğurum sabiti hesaplanabilir.

$$A = abc$$

olduğundan eğim  $a \cdot b$  olur. Burada  $(b)$  çözeltinin konulduğu kabın ışık yolundaki boyunu gösterir. Genellikle 1 cm olur.  $(a)$  özgül soğurum sabiti,  $(A)$  ise soğurum değeridir.

3. Özgül soğurum bilindiği taktirde molar soğurum sabiti  $(\epsilon)$  bulunabilir.  $\epsilon = Ma$  olur. Burada  $M$  renkli maddenin moleköl ağırlığını gram olarak gösterir.

#### 7.1.1.2. Amonyak (amonyum) tayini

Çözeltilerdeki veya doğal sulardaki amonyum iyonu, bu iyonun Nessler ayıracı ile verdiği renkli bileşin kolorimetrik analizi ile tayin edilebilir.

#### Çözeltiler :

a. Potasyum hidroksit, KOH: % 15 lik çözeltisi

b. Sodyum hidroksit, NaOH: % 10 luk çözeltisi

c. Nessler ayıracı: 0.8 gram KI 1 ml suda çözölür, 1.2 g HgI<sub>2</sub> eklenir. Çözünme tamamlanıncaya kadar karıştırılır, 29 ml % 10 luk KOH çözeltisi eklenir, karıştırılır ve bir süre beklenir. Üstteki berrak çözelti alınır veya zaman kıstılıysa süzölür, ancak, en iyisi beklemektir. Bu çözelti kullanılmadan önce taze hazırlanmalıdır.

d. Ayarlı amonyak çözeltisi: (0.05 mg N/ml): 0.2357 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 litre suda çözölür.

#### İşlem :

1. Ayarlı amonyum sülfat çözeltisinden 5 ml alınıp 100 ml lik balonjojeye konur; 1 ml % 10 luk NaOH ve 60 - 70 ml su eklenir. İyice karıştırılır. Nessler ayıracından 10 ml eklenir. Turuncu - kahve veya kirli kırmızı bir renk oluşur. Çözelti berrak olmalı, herhangi bir çökeltme olmamalıdır.

2. Çözeltide bulanıklık varsa 3 ml ayarlı çözelti ile yeni bir çözelti hazırlanmalıdır. Buradan alınan 5 ml örnekle aynı işlemler tekrarlanır.

3. Karşılaştırma türü kolorimetre, örneğin Duboscq kolorimetresi kullanılıyorsa; önce ayarlı çözelti aracın her iki koluna konur. Yine sol kap orta skalyaya getirilir (25 mm), sağ kap renk uyusumu için ayarlanır.

4. Sol kap yerinde bırakılır. Sağ kap temizlenir ve örnek çözeltisi konur. Renk uyuşumu elde edilecek şekilde ayarlanır.

5. Kolorimetre veya spektrofotometre kullanılıyorsa; içinde 0.020 - 0.250 mg arasında azot bulunacak şekilde amonyak bulunan bir seri ayarlı çözelti hazırlanır, 400 - 450 nm dalga boyunda soğurum ölçümü alınır.

6. Kalibrasyon eğrisi çizilir. Örnek çözeltisinin soğurum değeri eğride yerine konarak derişimi bulunur. Sonuç mg N/ml olarak ifade edilir.

#### 7.1.1.3. Kolorimetrik yöntemle Demir Tayini

Çözeltide demir tayini (1,10) ortofenantrolinle  $C_{12}H_9N_2$  Fe (II) iyonunun verdiği renkli kompleksin kolorimetrik yöntemle analizi ile duyarlı olarak yapılabilir.

##### Çözeltiler :

a. 1,10 fenatrolin çözeltisi: % 0.1 lik; 0.25 g 1,10 fenantrolin 250 ml % 95 lik etanolde çözülür.

b. Hidroksilamin hidroklorür  $NH_2OH \cdot HCl$  çözeltisi: % 10 luk sulu çözeltisi

c. Sodyum asetat  $CH_3COONa$ : Doymuş sulu çözeltisi

d. Ayarlı demir (III) çözeltisi (0.100 mg Fe/ml): 0.1 gram demir tel 10 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl de çözülür. Bütün demiri demir (III) e yükseltgemek için 5 ml derişik  $HNO_3$  konup çözelti 1 litreye tamamlanır.

##### İşlem :

1. Ayarlı demir (II) çözeltisinden 5 ml alınıp 100 ml lik balonjojeye konur. Üzerine 10 ml NaAc eklenerek pH 3 - 6 arasında çözelti tamponlanır. Çözeltinin pH si pH kağıdı ile kontrol edilir. Buna 10 ml hidroksilamin hidroklorür eklenip 5 dakika kadar indirgenmenin tamamlanması için beklenir.

2. Üzerine 10 ml 1,10 fenantrolin eklenir ve 100 ml ye seyreltilir. Turuncu - kırmızı rengin oluşması için 10 dakika kadar beklenir. Çözeltinin 400 - 600 nm arasında soğurum değerleri alınır.

3. Demir (III) çözeltisi konulmadan aynı şekilde hazırlanan bir kontrol çözeltisinin soğurum değeri bulunarak yukarıdaki soğurum değerlerinden çıkarılır.

4. Sonuçlar dalga boyuna karşı grafiğe geçirilir. En yüksek soğuruma karşılık olan dalga boyu bulunur. Analiz bu dalga boyunda yapılmaya çalışılır.

5. Ayarlı demir (III) çözeltisinden 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ml içeren bir seri çözelti hazırlanır. Üzerlerine 10 ml NaAc, 10 ml hidroksilamin hidroklorür ve 10 ml 1,10 fenantrolin eklenir. İşaret çizgisine kadar seyreltilip 100 ml ye tamamlanır. Bu çözeltilerin soğurumu seçilen dalga boyunda ölçülür.

6. Soğurum derişime karşı grafiğe geçirilir. Beer yasasına uygunluğu saptanır.

7. Analiz edilecek çözeltiden benzer şekilde örnek hazırlayıp soğurum değeri alınır. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak içerdiği demir miktarı bulunur. Sonuç mg Fe/lt olarak ifade edilir.

#### 7.1.1.4. Titanyum tayini

Filiz ve toprak analizlerinde titanyumun en çabuk ve en duyarlı tayini dört değerlikli titanyumun asidik çözeltide hidrojen peroksit ile yaptığı sarı renkli kompleksin kolorimetrik ölçümüne dayanır. Bu kompleks 420 - 430 nm de en yüksek soğurumu yapar.

##### Çözeltiler:

a. Hidrojen peroksit,  $H_2O_2$ : % 3 lük çözeltisi

b. Sülfürik asit,  $H_2SO_4$ : derişik

c. Ayarlı titanyum çözeltisi: 0.25 gram  $TiO_2$  3 - 4 gram potasyum piro-sülfatla  $K_2S_2O_7$  bir platin veya porselen krozede ergitilir. Eritiş 50 ml sıcak 4N  $H_2SO_4$  de çözülür. Aynı asitle 250 ml ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 ml si 1.00 mg  $TiO_2$  içerir.

##### İşlem :

1. Analiz edilecek çözeltiden ve ayarlı titanyum çözeltisinden 100 ml de 4 - 8 mg  $TiO_2$  bulunacak şekilde çözeltiler hazırlanır.

2. Üzerlerine  $H_2SO_4$  eklenerek pH 1.5 - 3.5 arasına ayarlanır. Daha sonra 10 ar ml % 3 lük  $H_2O_2$  eklenir, 100 ml lik balonjojelere konup işaret çizgisine kadar su ile seyreltilir.



3. Ayarlı çözeltilerin soğurumu 420 - 430 nm de ölçülür, kalibrasyon eğrisi çizilir.

4. Analiz çözeltilisinin soğurum değeri bulunur, eğride yerine konarak derişimi bulunur. Sonuç mg Ti/ml olarak ifade edilir.

#### 7.1.1.5. Karışımların analizi

Analizci genellikle iki veya daha fazla maddeyi içeren karışımları analiz etmek zorunda kalabilir. Yaş analitik yöntemlerden farklı olarak, karışımı bileşenlerine ayırmadan analiz etmek spektroskopik yöntemlerle olasıdır. Ancak bileşenlerin soğurumlarının birbirine etkili olmaması gerekir. Bu durumda karışımın soğurumu bileşenlerin soğurumları toplamına eşit olur.

İki bileşenli bir karışım için Beer yasasına göre aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$A_T = A_1 + A_2$$

İki ayrı dalga boyu için eşitlik daha açık olarak yazılırsa

$$A_T = \epsilon_\lambda b C_1 + \epsilon'_\lambda b C_2 \quad (\lambda \text{ dalga boyu için})$$

$$A'_T = \epsilon_{\lambda'} b C_1 + \epsilon'_{\lambda'} b C_2 \quad (\lambda' \text{ dalga boyu için})$$

Burada  $A_T$ ,  $A'_T$  ve  $b$  bilinen ve deneysel olarak bulunan değerlerdir,  $C_1$  ve  $C_2$  bileşenlerin mol/litre olarak derişimlerini gösterir  $\epsilon_\lambda$  ve  $\epsilon_{\lambda'}$  birinci bileşenin  $\lambda$  ve  $\lambda'$  dalga boyundaki molar soğurum sabitleridir. Bunlar bileşenin farklı derişimlerinin  $\lambda$  ve  $\lambda'$  dalga boylarında soğurumlarının ölçülüp Beer doğrularının çizilmesiyle ve doğruların eğiminden bulunur.

Aynı şekilde  $\epsilon'_{\lambda}$  ve  $\epsilon'_{\lambda'}$  de ikinci bileşen için çizilen Beer doğrularından elde edilir,  $b$  deneyde kullanılan deney kabının boyutunu verir,  $A_T$  ve  $A'_T$  deneyde bulunan değerlerdir.

#### 7.1.1.5.1. Mangan ve Krom Karışımının Analizi

##### Çözeltiler :

a. Ayarlı  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi (0.001 M): 0.294 gram  $K_2Cr_2O_7$  500 ml suda çözülür, üzerine 15 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenip litreye tamamlanır.

b. Ayarlı  $KMnO_4$  çözeltisi (0.003 M): 0.464 gram  $KMnO_4$  500 ml suda çözülür, üzerine 14 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenip litreye tamamlanır.

##### İşlem :

1. Potasyum bikromat 440 nm de,  $KMnO_4$  ise 525 nm de en yüksek soğurum gösterir. Potasyum bikromatın 440 ve 525 nm de soğurumları ölçülür. Bunun için en iyisi bu ölçümleri birkaç değişik derişimler için yapmaktır. Ölçüm sonuçlarından yararlanarak her iki dalga boyundaki  $\epsilon$  (veya  $a$ ) değerleri bulunur.

2. Permanganatın 440 ve 525 nm deki soğurumları ölçülür. Her iki dalga boyundaki  $\epsilon$  (veya  $a$ ) değerleri hesaplanır.

3. Analiz edilecek çözeltilinin de 440 ve 525 nm de soğurumları ölçülür. Yukarıda anlatılan hesaplamalar yapılır. Buradan mangan ve kromun derişimleri bulunur. Sonuçlar mg Cr/ml ve mg Mn/ml olarak ifade edilir.

#### 7.1.1.5.2. Kobalt ve nikel karışımlarının analizi

##### Çözeltiler :

a. Ayarlı kobalt çözeltisi (0.15 M): 4.36 gram  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100 ml suda çözülür.

b. Ayarlı nikel çözeltisi (0.15 M): 4.36 gram  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  100 ml suda çözülür.

##### İşlem :

1. Nikel 395,660 ve 710 nm de soğurum yapar. Kullanılan aracın olanaklarına göre bu dalga boylarından birindeki soğurumu ile kobaltın soğurum dalga boyu olan 510 nm de nikelin soğurumu ölçülür. Yine çeşitli derişimlerdeki çözeltilerin soğurumlarını bulmak en iyi yoldur. Ölçüm sonuçlarına göre her dalga boyundaki  $\epsilon$  (veya  $a$ ) değerleri hesaplanır.

2. Kobaltın 510 nm deki ve 395,660 veya 710 nm den herhangi birindeki soğurumu ölçülür. Yine her dalga boyundaki  $\epsilon$  (veya  $a$ ) değerleri hesaplanır.

3. Analiz edilecek karışımın 510 nm ve öteki seçilen dalga boylarındaki soğurumları ölçülür. Daha önce anlatılan hesaplama yöntemiyle kobalt ve nikel derişimleri bulunur. Sonuçlar mg Co/ml ve mg Ni/ml olarak ifade edilir.

### 7.1.1.5.3. Kobalt, demir ve bakır karışımının analizi

#### Çözeltiler :

- Ayarlı kobalt çözeltisi (0.1 mg Co/ml): 0.60 gram  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 litrede çözülür.
- Ayarlı bakır çözeltisi (0.1 mg Cu/ml): 0.21 gram  $\text{CuCl}_2$  1 litre suda çözülür.
- Ayarlı demir çözeltisi (0.012 mg Fe/ml): 0.12 gram demir tel 10 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl de çözülür, litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 10 ml si 100 ml ye seyreltilir.
- Amonyum tiyosiyanat,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (% 50 lik): 50 gram amonyum tiyosiyanat suda çözülür ve 100 ml ye seyreltilir.
- Amonyum peroksidisülfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  : Doygun çözeltisi; Bunun için 10 ml suda aşırı miktarda tuz çözülür. Üstteki berrak çözelti alınır.

#### İşlem :

- 50 ml lik bir balonjojeye 300 - 900 mikrogram kobalt içerecek şekilde örnek çözeltisinden alınır. Buna 2 ml derişik hidroklorik asit, 0.5 ml doygun amonyum peroksidisülfat ve taze hazırlanmış 25 ml aseton ve 2.5 ml % 50 lik  $\text{NH}_4\text{SCN}$  karışımı eklenir, karıştırılır. Çözelti 50 ml ye saf su ile tamamlanır.
- Renk oluşumundan sonraki 10 dakika içinde soğurum ölçülür.
- Bakır için ölçüm 380 nm de, demir için 480 nm de ve kobalt için 625 nm de yapılır. Duyarlı analiz yapmak için bu ölçümleri ayarlı bir çözeltiden seyreltmeyle hazırlanan iki üç farklı derişimde yapmakta yarar vardır.
- İşlem 300.- 1000 mikrogram bakır içeren ve 75 - 100 mikrogram demir içeren çözeltilerle tekrarlanır. Her dalga boyu için molar soğurum ( $\epsilon$ ) ve özgül soğurum (a) hesaplanır.

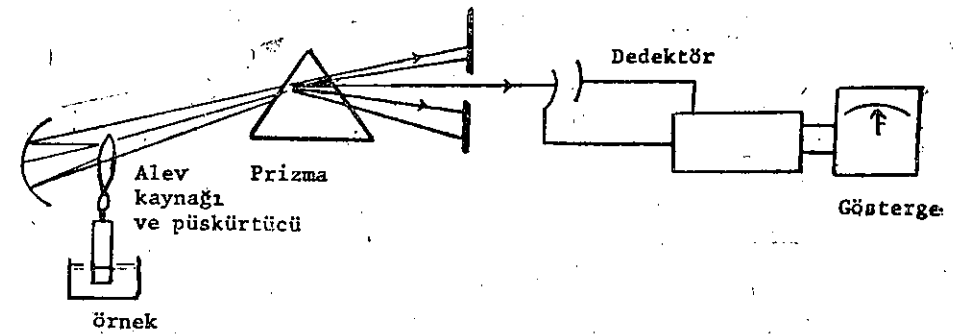
Analizi istenen çözeltinin de 380 nm, 480 nm ve 625 nm de soğurumları ölçülür. İçindeki bakır, demir ve kobalt miktarları mg/ml olarak hesaplanır.

### 7.1.2. Alev Fotometresi

Alev fotometresi yayma spektrofotometresinin en yaygın türüdür. Burada elektronları uyarıcı kaynak alevdir. Özellikle alkali ve toprak alkali metaller gibi uyarılma enerjileri düşük olan element analizlerinde kullanışlıdır. Burada analiz

edilecek metal tuzunun bir çözeltisi aleve püskürtülür. Çözücü buharlaşır. Toz haline gelen tuz, gaz halinde atomlarına ayrılır ve değerlik elektronlarından biri yüksek enerji düzeyine yükselir. Bu uyarılmış elektron daha düşük enerji düzeyine dönerken aradaki enerji farkını belirli bir dalga boyunda yayar. Bu dalga boyu elementten elemente değişir ve elementi karakterize eder. Uyarıcı alev olarak en çok doğal gaz alevi ve asteilen alevi kullanılır. Bunlar oksijen gazı ile yakılır.

Alev fotometresi temelde bir alev kaynağı, püskürtücü (atomizer), dalga boyu seçici ve dedektörden oluşur (şekil: 7.5).



Şekil: 7.5 Alev fotometresi

### 7.1.2.21. Alev fotometresi ile su analizi

Herhangi bir alev fotometresi ile doğal gaz ve oksijen alev sistemi kullanılabilir.

#### Çözeltiler :

- Ayarlı sodyum klorür çözeltisi: 1 litrede 100 mg sodyum içerir.
- Ayarlı potasyum klorür çözeltisi: Litrede 100 mg potasyum içerir.
- Ayarlı magnezyum sülfat çözeltisi: Litrede 100 mg magnezyum içerir.
- Ayarlı kalsiyum sülfat çözeltisi: litrede 100 mg kalsiyum içerir.

Hazırlanan bu çözeltiler plastik şişelerde saklanır. Böylece camdan gelecek sodyum ile kirlenmesi önlenmiş olur.

**İşlem :**

1. Yukarıdaki dört ayarlı çözeltilerden litrede 75, 50, 25, 10, 5, ve 1 mg metalik elementi içermek üzere seri çözeltiler hazırlanır. Alev fotometresi sodyum yayma dalga boyu olan 589 nm e ayarlanır, ve 100 ppm sodyum çözeltileri kullanılarak en yüksek yayma verecek şekilde alev ve dalga boyu ayarlanır. Bu dalga boyu 589 nm den biraz daha farklı olabilir.

2. İşlem öteki sodyum çözeltileri ile tekrarlanır. Yayma vermeyen referans çözeltileri olarak saf su kullanılır. Bununla yayma sıfıra ayarlanır. Her ölçümden sonra aleve saf su püskürtülerek yanma bölgesi temizlenir. Böylece hazırlanan bir seri ayarlı sodyum çözeltilerinin yüzde yayma miktarı (% T) bulunur.

3. Aynı işlem potasyum çözeltileri için 767 nm de, kalsiyum için 556 nm de, magnezyum için ise 371 nm de tekrarlanır.

4. Şimdi analiz örneği olarak musluk suyu alev fotometresine püskürtülür ve dört ayrı dalga boyunda ve her dalga boyu için aletin ayarlanmasını da dikkate alarak yayma değerleri okunur.

5. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum için kalibrasyon eğrileri çizilir. Bu çizim, % yayma ordinatta ve elementin derişimi (mg/lt) absiste olmak üzere yapılır.

6. Musluk suyu ile elde edilen değerler kalibrasyon eğrisinde yerine konarak sudaki Na, K, Mg, ve Ca derişimleri bulunur. Sonuçlar litrede mg olarak verilir.

7. Sonuçları kontrol etmek için musluk suyunda bulunan derişimler kullanılarak bir çözeltiler hazırlanır. Eğer musluk suyunun demir, mangan gibi başka elementlerden de dikkate değer miktarda içerdiği biliniyorsa hazırlanan bu çözeltiler bu elementlerden de gerektiği kadar eklenir. Bu çözeltiler aynı şekilde analiz edilir ve Na, K, Ca ve Mg miktarları kalibrasyon eğrisi kullanılarak yeniden bulunur. İki değer arasında fark varsa bu farkın iyonları arasındaki etkileşim sonucunu belirttiğidir.

**7.1.2.2. Kireç taşıdaki kalsiyumun alev fotometresi ile tayini****Çözeltiler :**

a. Hidroklorik asit: 1/1 oranında seyreltilmiş

b. Ayarlı kalsiyum çözeltileri: 0.5000 gram kalsiyum karbonat 10 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl de çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltilerin 1 ml si 0.40 mg Ca içerir.

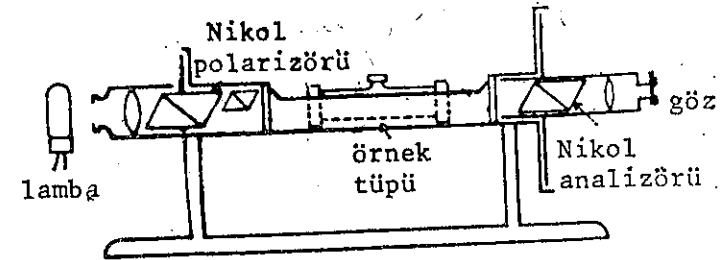
**İşlem :**

1. Analiz edilecek kireç taşıdan 1.000 gramlık iki örnek tartılır ve iki platin kroze konur. Yüksek sıcaklıkta (950 - 1000 °C) 30 dakika kızdırılır. Kızdırma ürünü 10 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl de çözülür ve birer litreye tamamlanır. Her örnekten 25 ml çözeltiler alınır 100 ml balonjojelere seyreltilir.

2. Ayarlı kalsiyum çözeltilerinden 5, 10, 25 ve 50 ml alınıp 100 ml lik balonjojelerde seyreltilerek dört ayrı ayarlı çözeltiler hazırlanır. Ayarlı çözeltiler ve örnek maddesinin ışın yayma şiddetleri bir alev fotometresinde ölçülür. Ayarlı çözeltilerden alınan sonuçlarla kalibrasyon eğrisi çizilir. Mililitrede miligram kalsiyum değerlerine karşılık % yayma değerlerini gösteren kalibrasyon eğrisini kullanarak örnek çözeltilerindeki kalsiyum bulunur. Sonuç % Ca olarak ifade edilir.

**7.1.3. POLARİMETRİ**

Simetrik yapıda olmayan maddeler, polarize ışığa etki ederek titreşim düzlemini döndürme özelliği gösterirler. Bu nedenle bu tür maddelere optikçe aktif maddeler denir. Bu özellikten yararlanarak yapılan analiz yöntemine polarimetri, kullanılan araca da polarimetre adı verilir. Bir polarimetre temelinde polarize ışık oluşturmak için bir düzenek, analiz çözeltilerinin konulduğu bir tüp ve gözlem bölgesinden oluşur. (Şekil 7.6) Polarimetre daha çok nicel analizlerde kullanılır.



Şekil: 7.6 Polarimetre

Maddenin titreşim düzlemini döndürme etkisi veya rotasyon derecesi maddenin derişimi, tüpün uzunluğu, ışığın dalga boyu ve sıcaklık gibi birçok değişkene bağlıdır. Bir maddenin döndürme etkisini belirtmek için genellikle özgül döndürme değeri kullanılır. Özgül döndürme kullanılan polarize ışığın dalga boyuna ve sıcaklığa bağlıdır, aşağıdaki gibi bir eşitlikle verilir.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c}$$

Burada  $[\alpha]_{\lambda}^t$ ,  $t$  °C ve  $\lambda$  dalga boyundaki özgül döndürmeyi

$\alpha$  : Derece olarak gözlenen dönme açısını

$l$  : desimetre (dm) olarak polarimetre tüpünün boyunu

$c$  : Analiz çözeltisinin derişimini g/ml olarak belirtir. Saf sıvılar için  $c$  yerine yoğunluk kullanılır. Özgül döndürmenin sıcaklığa bağlılığı için kullanılan eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_1} = [\alpha]_{\lambda}^{t_2} + n(t_1 - t_2)$$

Burada  $[\alpha]_{\lambda}^{t_1}$  ve  $[\alpha]_{\lambda}^{t_2}$   $t_1$  ve  $t_2$  sıcaklıklarındaki özgül döndürme değerleridir,  $n$  ise sabittir.

Özgül döndürme ile derişim arasındaki ilişki üç ayrı eşitlikle verilebilir. Biot tarafından önerilen bu eşitlikler doğrusal (1), parabolik (2) ve hiperbolik (3) ilişkileri gösterir.

$$[\alpha]_{\lambda}^t = A + Bq \quad (1)$$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = A + Bq + Cq^2 \quad (2)$$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = A + \frac{Bq}{C+q} \quad (3)$$

Bu eşitliklerde A, B ve C sabitlerdir, q çözeltideki çözücünün ağırlık kesrini verir. Hangi eşitliğin geçerli olduğunu saptamak için farklı derişimlerde ölçümler yapılır ve  $[\alpha]_{\lambda}^t$  değerleri q değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Böylece A, B ve C değerleri saptanır.

### 7.1.3.1. Özgül döndürme değerinin bulunması

#### Çözeltiler :

a. Potasyum sodyum tartarat (Roşe tuzu): 30 gram roşe tuzu 70 ml suda çözülür.

#### İşlem :

1. Polarimetre tüpüne saf su konur ve polarimetre sıfır dereceye ayarlanır.
2. Saf su yerine tüpe Roşe tuzu çözeltisi konarak dönme açısı bulunur.

3. Bulunan değerlerden yararlanarak Roşe tuzunun özgül dönmesi hesaplanır.

3. Bulunan değerlerden yararlanarak Roşe tuzunun özgül dönmesi hesaplanır.

4. Derişimi bilinmeyen bir roşe tuzu çözeltisiyle işlem tekrarlanır ve hesaplanan özgül dönme değeri kullanılarak örneğin derişimi bulunur.

### 7.1.3.2. Özgül döndürme değerine sıcaklığın etkisi

#### Çözeltiler :

a. Galaktoz çözeltisi,  $C_6H_{12}O_6$ . CHO : 5 gram galaktoz 95 ml suda çözülür. Cam kapaklı bir balona konur.

#### İşlem :

1. Çözeltiyi içeren bolan, içinde saf su bulunan başka bir balon ve ölçümü yapılacak polarimetre tüpü 10 °C deki sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilir. Sıcaklık dengesi elde edilinceye kadar (10, 15 dakika kadar) bekletildikten sonra tüp çıkarılır ve içine saf su konur. Tüpün dış kısmı silinip araca yerleştirilir. Araç sıfır dereceye ayarlanır.

2. Polarimetre tüpü hemen boşaltılır. Sabit sıcaklık banyosunda tekrar 5 dakika kadar tutulur. İçine galaktoz çözeltisi konup dönme değeri okunur.

3. Aynı işlem 20 °C ve 30 °C de tekrarlanır.

4. Polarimetrede okunan değerler sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğimi sıcaklıkla ilgili düzeltme faktörünü ( $n$  yi) verir.

#### Not :

Sabit sıcaklık banyosu yoksa çözeltilerin ve tüpün üzerinden birkaç dakika soğuk su akıtılarak ölçüm yapılabilir. Sonuçlar çok duyarlı olmayabilir. Ancak yine de sıcaklığın özgül döndürmeye etkisini göstermeye yeter.

### 7.1.3.3. Derişimin Özgül döndürmeye Etkisi

#### Çözeltiler :

- a. Kamfor çözeltisi ( $C_{10}H_{16}O$ ) : 30 gram kamfor 70 ml etanolde çözülür.
- b. Etanol : Derişik,  $d=0.7850$ ,  $g/cm^3$ , 25 °C de

**İşlem :**

1. Polarimetre tüpüne etanol konup araç sıfır dereceye ayarlanır.
2. Tüpe bu kez kamfor çözeltisi konarak ölçüm yapılır ve yukarıdaki derişimde özgül döndürme değeri hesaplanır. Çözeltinin ağırlığı ve hacmi bulunarak yoğunluğu tayin edilir.
3. Yukarıdaki (a) çözeltisinden yararlanarak farklı derişimlerde dört çözeltili daha hazırlanır. Bu çözeltiler için döndürme değerleri ve yoğunluk ölçümleri yapılır. Her çözelti için özgül döndürme değerleri hesaplanır.
4. Özgül döndürme değerleri derişime karşı grafiğe geçirilir. Biot eşitliklerinden hangisinin deney sonuçlarına uygun olduğu bulunur. Bulunan eşitlikteki sabitler hesaplanır. Bulunan değerler kullanılarak derişimi bilinmeyen bir kamfor çözeltisinin derişimi tayin edilir.

**7.1.4 REFRAKTOMETRİ**

Bir ışık ışını bir ortamdaki yoğunluğu farklı olan başka bir ortama geçerse, ışının yönünde bir değişiklik olur. Buna kırılma (refraksiyon) denir. Kırılma madde ile ışık arasındaki etkileşimin sonucudur ve maddeyi karakterize eden bir olaydır. Maddenin bu etkisi kırılma indisi ile ifade edilir. Kırılma indisi (n) ışığın boşluktaki hızının madde içindeki hızına oranı olarak ifade edilir ve değeri daima 1 den büyük olur. Kırılma indisinin ölçülmesine dayanan analiz yöntemine refraktometri, bu amaçla kullanılan araca da refraktometre denir. Refraktometri maddelerin nicel ve nitel analizlerinde, saflık tayinlerinde oldukça çok kullanılan bir yöntemdir. En çok kullanılan refraktometre türü Abbe refraktometresidir (şekil 7.7).

Bu araç temelde bir ışık kaynağı, prizma sistemi ve bir gözlem bölgesinden oluşur. Kırılma indisi 1.3 - 1.7 arasında olan maddeler için başarıyla kullanılır.

Kırılma indisi ile maddenin yoğunluğu arasındaki ilişki özgül kırılma değeri (r) ile verilir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

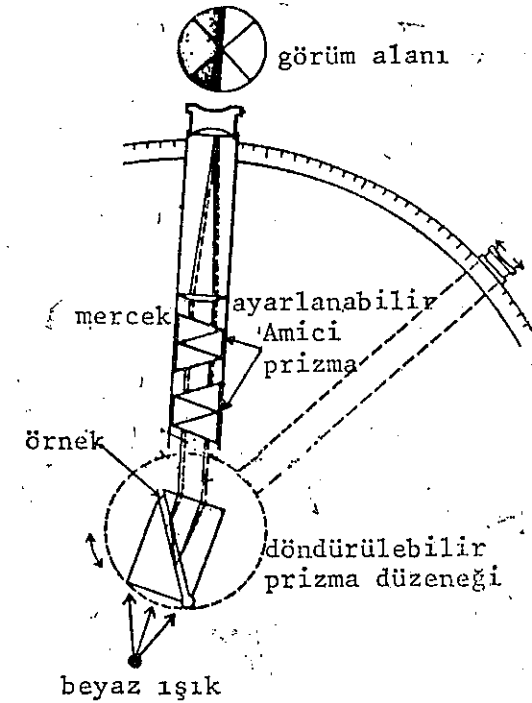
$$r = \frac{(n^2 + 2)}{(n^2 - 1)} \cdot \frac{1}{d}$$

Burada r özgül kırılma değerini, n; kırılma indisini ve d ise yoğunluğu verir.

Bir de maddenin yapısıyla ilgili olması bakımından önemli olan moleküler kırılma indisi (R) vardır ve aşağıdaki şekilde verilir.

$$R = r M$$

Burada M, molekül ağırlığını gösterir.



Şekil: 7.7 Abbe Refraktometresi

**7.1.4.1 Bazı sıvıların ve karışımlarının kırılma indislerinin tayini**

Deney Abbe refraktometresi ile yapılır. Aracın prizmalarının temiz ve kuru olması gerekir. Değilse bir pamuk parçası yardımıyla etanolla temizlenir. Altındaki prizmaya bir damla saf su damlatılır ve prizmalar birbirine tutturulur. Skala 1.33 değerine ayarlanır. En iyi aydınlığı elde etmek için ışık kaynağı ve ayna ayarlanır.

1. Benzen, karbontetraklorür, kloroform, etilakol, gliserin, eter, toluen ve bütanolün 20 °C de kırılma indisleri tayin edilir. Her madde için beş okuma yapılır ve bunların ortalaması alınır. Her sıvının yoğunluğu bulunur. Yoğunluk ve kırılma indisleri değerleri kullanılarak özgül kırılmaları hesaplanır. Maddelerin molekül ağırlıkları yardımıyla molar kırılma değerleri hesaplanır.

2. İki sıvı karıştırıldığında hacim değişikliği olmuyorsa karışımın kırılma indisi aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$n = \frac{n_1v_1 + n_2v_2}{v_1 + v_2}$$

Burada n karışımın kırılma indisini,  $n_1$  ve  $n_2$  karışımı oluşturan sıvıların kırılma indislerini,  $v_1$  ve  $v_2$  karışan sıvıların hacimlerini gösterir. Karışımın moleküller kırılma değeri de aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$R_{1,2} = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \times \left( \frac{X_1M_1 + X_2M_2}{d_{1,2}} \right)$$

Burada n, karışımın kırılma indisini,  $d_{1,2}$  karışımın yoğunluğunu,  $X_1$ ,  $X_2$  karışımı oluşturan bileşenleri mol kesirlerini,  $M_1$ ,  $M_2$  ise moleküler kırılma değerini verir.

Bir karışımın kırılma indisi bileşenlerin mol kesriyle doğru orantılı olarak değişir. Bu nedenle kırılma indisi ölçümleri tuz karışımlarının analizlerinde kullanılabilir. Bunun için 100 ml sinde 2, 4, 6, 8 ve 10 gram  $KNO_3$  içeren bir seri çözelti hazırlanır. Bunların 25 °C de kırılma indisi değerleri bulunur. Kırılma indisi değerleri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Bilinmeyen bir çözeltinin derişimi bu eğri yardımıyla bulunur.

3. Özgül kırılma veya molar kırılma değerleri toplanabilir değerlerdir. Bunun için bir karışımın özgül kırılma değerleri ile bileşenlerin özgül kırılma değerleri arasında bir eşitlik yazılabilir. Bu eşitlik

$$Z_{r_{1,2}} = X_{r_1} + Y_{r_2}$$

şeklinde dir. Burada Z karışımın ağırlığını, X ve Y bileşenlerin ağırlıklarını,  $r_{1,2}$  karışımın özgül kırılma değerini  $r_1$  ve  $r_2$  bileşenlerin özgül kırılma değerlerini

verir, Z nin değeri X ve Y nin toplamına eşit olur. Bu eşitliğin bir uygulamasını yapmak için benzen ve karbon tetraklorürden bir karışım hazırlanır. Karışımın ve bileşenlerin kırılma indisleri ve yoğunlukları bulunur. Bu değerlerden  $r_1$ ,  $r_2$ , ve  $r_{1,2}$  değerleri bulunur. Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak karışımın yüzde bileşimi hesaplanır.

## 7.2. ELEKTROMETRİK YÖNTEMLER

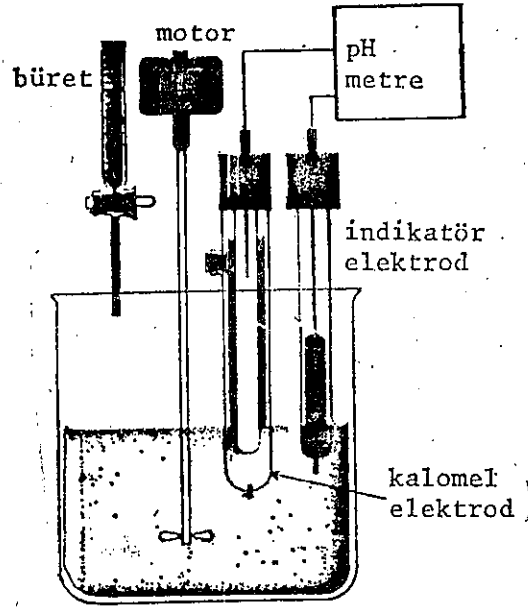
Gerilim, akım ve iletkenlik gibi bir elektriksel özelliğin ölçülmesine dayanan elektrometrik yöntemlerin başlıcaları potansiyometri (gerilim ölçme), konduktometri (iletkenlik ölçme) ve elektrolizdir.

### 7.2.1. Potansiyometri (gerilim ölçme)

Bu yöntem, uygun bir indikatör elektrotla referans elektrot arasındaki gerilim farkının bilinen titrasyon işlemleri sırasında çeşitli aralıklarla ölçülmesidir. Referans elektrot; potansiyeli sabit olan, indikatör elektrot ise potansiyeli çözeltiliye bağlı olarak değişen elektrotlardır. Potansiyometre denilen araçlarla ölçüm yapılır. Bu araçlar hem pH ölçümü, hem de gerilim ölçümünde kullanılabilirler. Referans elektrot olarak çoğunlukla doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılır. İndikatör elektrot yapılan deneye göre değişir. Titrasyon kabına, örneğin bir beherede, konulan titrasyon çözeltisi dikkatle karıştırılır. Bunun için manyetik karıştırıcılardan yararlanılabilir. Titre eden çözelti yani titrant bir büretten yavaş yavaş akıtılır. Titrant eklenmeden önce çözeltinin gerilimi ölçülür. Her 2-3 ml titrant eklenmesinden sonra çözelti 30 saniye kadar veya gerilim farkı sabit kalıncaya kadar karıştırılır ve titrasyon pilinin gerilimi ölçülür. Büretten eklenen titrant miktarı okunup kaydedilir. Titrasyona eşdeğerlik nokta 1-2 pH birimi veya 50-100 milivolt aşılıncaya kadar devam edilir. Pilin gerilimi y, titrant hacmi ise x ekseninde olmak üzere titrasyon eğrisi çizilir. Eğride değişimin en fazla olduğu veya eğrinin dönüm noktası, eşdeğerlik noktasını verir. Eşdeğerlik noktasına karşılık olan titrant hacminden ve titrant derişiminden yararlanarak analiz çözeltisinin derişimi bulunur.

$$N_{\text{örnek}} = \frac{V_{\text{esd.}} \times N_{\text{titrant}}}{V_{\text{örnek}}}$$

Bir potansiyometrik titrasyon düzeneği şekil 7.8 de gösterilmiştir.



Şekil: 7.8 Bir potansiyometrik titrasyon düzeneği

#### 7.2.1.1. Sodyum karbonat ve bikarbonat karışımlarının potansiyometrik tayini

Nötürleştirme titrasyonuna örnek olan bu deneyde herhangi bir pH metre (potansiyometre) ve cam - kalomel elektrot çifti kullanılabilir.

##### Çözeltiler :

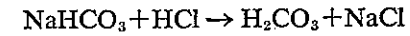
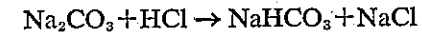
- Hidroklorik asit, HCl: 0.1 N
- Sodyum karbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : Katı, analitik saflıkta

##### İşlem :

1. Hidroklorik asit çözeltisinin ayarlanması: Birincil standart özellikteki Susuz saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tan 0.2 gram kadar duyarlı olarak tartılır, 600 ml lik bir behere aktarılır ve 400 ml saf suda çözülür. Beher manyetik karıştırıcı üzerine konur. Potansiyometrenin elektrotları çözelti içine daldırılır. Bir büretten akıtılan yaklaşık 0.1 N derişimdeki ayarlanacak HCl çözeltisi ile titre edilir. Titrasyona

2 ml asit ekleyerek başlanır. Çözelti 30 saniye karıştırılır (sabit bir gerilim elde edilinceye kadar) ve gerilim değeri potansiyometreden okunur. Bu şekilde ikişer mililitre asit ekleyerek titrasyon sürdürülür. Eşdeğerlik noktası dolayında yani pH in hızlı değiştiği bölgede 0.25 ml asit eklenmesiyle titrasyon sürdürülür. İşlem, hızlı değişimden sonra pH iki birim altına ininceye kadar sürdürülür. Daha sonra kullanılan asit hacmi mililitre olarak x ekseninde, elde edilen pH değerleri ise Y ekseninde olmak üzere grafiğe geçirilir. Grafikte iki eşdeğerlik noktası yani değişimin hızlı olduğu nokta bulunur. İkinci eşdeğerlik noktasına karşılık olan asit hacmi ve tartılan sodyum karbonat miktarından hidroklorik asit çözeltisinin gerçek normalitesi bulunur.

2. Örnek çözeltisinin analizi: Analizi yapılacak kurutulmuş karbonat-bikarbonat karışımından 2 gram dolayında duyarlı olarak tartılır ve litrelik bir balonjojeye konur. Önce 250 ml saf suda çözülür ve daha sonra litreye tamamlanır. Buradan 100 ml çözelti alınıp 600 ml lik behere konur, 400 ml ye kadar seyreltilir. Ayarlama işleminde olduğu gibi titre edilir. Sonuçlar grafiğe geçirilir. Grafikteki iki eşdeğerlik noktası sırasıyla aşağıdaki tepkimeleri belirler.



Her iki eşdeğerlik noktası için kullanılan HCl çözeltisinin hacmi ve normalitesinden yararlanarak karışımdaki sodyum karbonat ve bikarbonat yüzdeleri bulunur.

Birinci eşdeğerlik noktasına ulaşmak için kullanılan HCl çözeltisinin hacmi  $V_1$  ve bu noktadan ikinci eşdeğerlik noktasına kadar kullanılan HCl hacmi  $V_2$  olarak alınırsa örnekteki  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  yüzdeleri aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır.

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = V_1 \times N(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times (106/1) \times (100/\text{örnek, g})$$

$$\% \text{NaHCO}_3 = (V_2 - V_1) \times N(\text{HCl}) \times 10^{-3} \times (84.01/1) \times (100/\text{örnek, g})$$

#### 7.2.1.2. Klorür - iyodür Karışımlarının Potansiyometrik Analizi

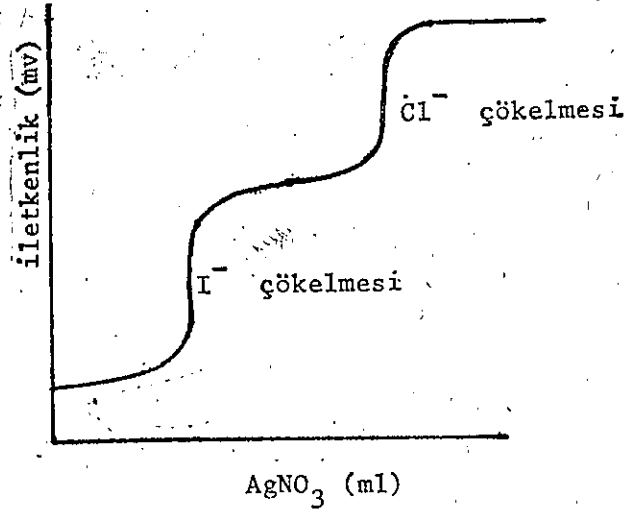
Çökeltme titrasyonuna örnek olan bu deneyde bir pH metre (potansiyometre) ve kalomel - gümüş elektrot çifti kullanılır. Deneyde indikatör elektrot olarak kullanılan gümüş elektrot, parlatılmış bir gümüş tel veya çubuk şeklinde satılan bir gümüş elektrot olabilir. Referans elektrot doymun  $\text{KNO}_3$  çözeltisi ile hazırlanan bir kalomel elektrot olabilir. Ancak titre edilecek çözeltiye bir  $\text{KNO}_3$  tuz köprüsüyle bağlanması gerekir. Tuz köprüsü, içinde doymun  $\text{KNO}_3$  çözeltisi bulunan U şeklindeki bir cam tüpten oluşur.

**İşlem :**

1. Ayarlı  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinin hazırlanması: Yaklaşık 8.5 gram  $\text{AgNO}_3$  tartılır ve renkli bir şişede 500 ml saf suda çözülür. Analitik saflıktaki  $\text{NaCl}$  etüvde 2 saat  $110^\circ\text{C}$  de kurutulur. Bundan yaklaşık 6 gram (veya duyarlı olarak 5.8443 g) tartılır. Litrelük bir balonjojede çözülür, litreye tamamlanır. Bu çözeltiden 25 ml duyarlı olarak bir erlene alınır. İçine 0.1 M  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  çözeltisinden 1 ml eklenir. Bu çözelti hazırlanan  $\text{AgNO}_3$  çözeltisiyle titre edilir. Titrasyona kırmızı - portakal renk oluşunca son verilir. Gümüş nitrat çözeltisinin normalitesi hesaplanır.

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{Tartılan NaCl (g)} \times V_{\text{NaCl}}}{58.443 \times V_{\text{AgNO}_3}}$$

2. Örnek çözeltisinin analizi: Kurutulmuş analiz örneğinden 1.5 gram kadar duyarlı olarak tartılır, 500 ml lik bir balonjojeye aktarılır, az suda çözülüp 500 ml ye seyreltilir. Bu çözeltiden 100 ml duyarlı olarak alınır ve 600 ml lik bir behere konur. Yaklaşık 300 ml ye kadar seyreltilir. Beher manyetik karıştırıcı üzerine konur. Bir büretten aktılan ayarlı  $\text{AgNO}_3$  ile titre edilir. Titrasyon her 2 ml de gerilim değeri okunarak sürdürülür. Gerilim değişimi 20 milivolttan fazla olmaya başlayınca her 0.5 ml de bir gerilim değeri okunarak titrasyon sürdürülür. Okunan gerilim değerleri Y, buna karşılık olan  $\text{AgNO}_3$  hacimleri ise X ekseninde olmak üzere grafiğe geçirilir. Grafikteki iki dönüm noktası (kırık bölgeler) sırasıyla  $\text{I}^-$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının çökmesiyle ilgili eşdeğerlik noktalarını gösterir (şekli 7.9). Herbir dönüm noktası ile ilgili  $\text{AgNO}_3$  hacimleri  $V_1$ ,  $V_2$  yardımıyla karışımdaki yüzde klorür ve yüzde iyodür miktarları hesaplanır.



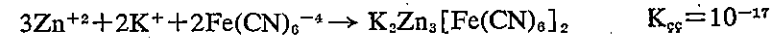
Şekil: 7.9 Klorür-iyodür karışımlarının potansiyometrik titrasyonu eğrisi

$$\% \text{Cl} = \frac{V_2 \times N(\text{AgNO}_3) \times 10^{-3} \times 35,5}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

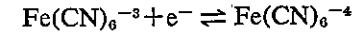
$$\% \text{I} = \frac{V_1 \times N(\text{AgNO}_3) \times 10^{-3} \times 127}{\text{Örnek (g)}} \times 100$$

**7.2.1.3. Potansiyometrik yöntemle filizde çinko tayini**

Potansiyometrik yöntem, iyon - birleşme tepkimelerinde de kullanılabilir. Bunlar genellikle redoks sistemleri olup inert bir elektrot kullanılarak çözeltideki bir iyonun aktivitesini tayin etmekte de kullanılabilir. İntert elektrot olarak çoğunlukla platin elektrot kullanılır. İnce bir platin bu görevi görebilir. Çinko iyonu potasyum ferrosiyanür çözeltisi ile aşağıdaki çökeleği verir.



Bu nedenle çinkonun titrasyonu ferrisiyanür - ferrosiyonür yarı pilinin potansiyelinin değişimi ile mümkün olur.



$$E = 0.36 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}]}$$

Çinko çözeltisine az miktarda  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$  eklenip  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  çözeltisi ile titre edildiğinde bütün çinko çökelineye kadar potansiyel yavaş yavaş değişir. Bütün çinko çöktüğü anda potansiyelde hızlı bir artış olur ve bu da çözeltideki ferrosiyonür derişiminin arttığını gösterir. Böylece eşdeğerlik noktası bulunur. Okunan potansiyel (gerilim), kullanılan titrant hacmine karşı grafiğe geçirilir. Grafikte eğrinin dönüm noktası bütün çinkoyu çöktürmek için gereken  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  hacmini verir. Burada referans elektrot olarak kalomel elektrot kullanılır. Herhangi bir pH metrenin milivolt skalasıyla titrasyon izlenebilir.

**İşlem :**

1. Bu titrasyon için gerekli olan derişik  $\text{HCl}$ , derişik  $\text{HNO}_3$ , derişik  $\text{HF}$ , derişik  $\text{NH}_3$ , katı  $\text{KClO}_3$ , katı  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , doymun bromlu su, % 5 lik tiyoasetamid çözeltisi, 0.001 M  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ve ayarlı 0.067 M  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  maddeleri önceden hazırlanır.

2. Filiz örneğinden 0.5 gram kadar kurutulduktan sonra duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik behere aktarılır.



3. Buna 5 ml derişik HCl ve 10 ml derişik HNO<sub>3</sub> eklenir. Ayrıca birkaç damla derişik HF eklenmesi silis peltesinin oluşmasını önlemek bakımından yararlı olabilir. Çünkü silis peltesi bir miktar çinko iyonunu soğurarak hataya neden olabilir.

4. Çözelti birkaç mililitre kalıncaya kadar dikkatle kaynatılır. Ateşten çekilir, ve 15 ml KClO<sub>3</sub> ile doyorulmuş HNO<sub>3</sub> eklenip kuruluğa kadar buharlaştırılır.

5. Beher soğutulduktan sonra 35 ml amonyak çözeltisi eklenip kaynatılmaya kadar birkaç dakika ısıtılır. Bu amonyak çözeltisi 200 gram amonyum klorürün 500 ml derişik amonyak ve 50 ml suda çözülmesiyle hazırlanır.

6. Amonyak çözeltisi eklenip ısıtılan çözeltiye doygun bromlu su eklenip kaynatmaya kısa bir süre daha devam edilir. Kullanılacak bromlu suyun miktarı filizin mangan içeriğine bağlıdır. Mangan, kurutulmuş kalıntının koyu kahve rengi ile anlaşılır. Mangan başlangıçta HNO<sub>3</sub> ve KClO<sub>3</sub> ile tamamen çöker. Kuruluğa kadar buharlaştırınca kısmen indirgenerek daha az veya daha çok çözünür hale gelebilir. Filizde mangan miktarı çok az da olsa ve hatta olmasa bile 10 ml bromlu suyu kullanmak doğru olur.

7. Çözelti sıcakken mavi band süzgeç kağıdından 400 ml lik bir behere süzülür. Behere sıcak su ile yıkanır. Behere yapışık kalan çok az miktardaki madde önemsenmeyebilir.

8. Süzgeç kağıdındaki madde kaynama noktasına kadar ısıtılmış amonyum klorür çözeltisi ile on kez yıkanır. Bu amonyum klorür çözeltisi 100 gram amonyum klorürün suda çözülüp 50 ml derişik amonyak eklenip bir litreye tamamlanmasıyla hazırlanır.

9. Elde edilen süzüntüye küçük bir turnusol kağıdı atılır ve derişik hidroklorik asitle çözelti nötrleştirilir.

10. Buna 3 ml daha HCl konur. Gerekirse çözelti sıcak su ile 250 ml ye seyreltilir. Kaynama noktasına kadar ısıtılır ve buna 50 ml doygun H<sub>2</sub>S li su veya 10 ml % 5 lik tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Birkaç dakika daha ısıtılır.

11. Hazırlanan bu çözelti potansiyometrik titrasyon için hazırdır. Bu çözeltiye 1 ml 0.001 M K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> konur. Platin - kalomel elektrot çifti çözeltiye daldırılır. Elektrotlar pH metreyle bağlanır.

12. Çözelti 0.067 M K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon, önceki-lerde olduğu gibi manyetik karıştırıcı ile ve ikişer ml titrant eklenip gerilim değerinin okunmasıyla yapılır. Gerilimdeki değişim artmaya başlayınca daha az titrant ekleyerek (0.4 - 0.3 ml ye kadar) gerilim değeri okunur. Gerilimdeki artış tekrar yavaşlayınca titrasyona son verilir.

13. Gerilim değeri Y, titrant hacimleri ise X ekseninde olmak üzere grafik çizilir. Grafikte titrasyonun eşdeğerlik noktası bulunur. Bu noktadaki K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> hacmini kullanarak kaç mol Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> kullanıldığı hesaplanır.

$$MK_4Fe(CN)_6 \times V_{esd.}(lt) = \text{mol}$$

14. Bu mol sayısının 3/2 si kadar çinko iyonu çökelek verir (bu durum çökelme tepkimesinden görülebilir). Bulunan çinko iyonu mol sayısı, eğer herhangi bir seyrelme yapılmamışsa, alınan ilk çözeltide bulunan çinko iyonu mol sayısıdır. Elde edilen çinko iyonu mol sayısı 65.37 ile çarpılarak alına örneklerdeki çinko miktarı, ve buradan da yüzde çinko miktarı bulunabilir.

$$\% Zn = \frac{MK_4Fe(CN)_6 \times V_{esd.}(lt) \times 3/2 \times 65.37}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

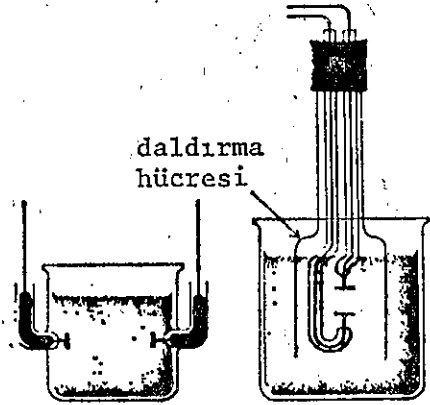
#### Not :

Ayarlı K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> çözeltisini hazırlamak için derişimi duyarlı olarak bilinen bir çinko çözeltisi ile titrasyon tekrarlanır. Eşdeğerlik noktasındaki titrant hacmi ve çinko mol sayısından K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in molaritesi hesaplanır.

#### 7.2.2. Kondaktometri (iletkenlik ölçme)

Bir çözeltinin elektriksel iletkenliği iyonların sayısına, büyüklüğüne, yüküne ve aynı zamanda çözücünün akıcılık (viskozluk) gibi bazı özelliklerine bağlı olarak değişir. Bu nedenle bir çözeltide kimyasal tepkimeler yoluyla iyon türlerinde ve miktarında değişiklik olursa çözeltinin iletkenliği değişir. Çözeltideki iletkenlik değişimlerine dayanarak yapılan analiz yöntemine kondaktometri (iletkenlik ölçme) denir ve kondaktometre (iletkenlik ölçer) denilen araçlar kullanılır. Kondaktometreler; bir elektrik kaynağı, analiz çözeltisinin bulunduğu iletkenlik hücresi ve bir direnç ölçerden (örneğin Weston köprüsü) oluşur. Aracın en duyarlı bölgesi olan iletkenlik hücresinde genellikle üzeri platin siyahı ile kaplanmış platin elektrotlar kullanılır.

Kondaktometrik titrasyon yöntemi, koyu renkli veya berrak olmayan çözeltilerin analizinde, ve çökelme tepkimelerinde çok kullanılan oldukça uygun yöntemlerden biridir. Yöntemde potansiyometrik titrasyona benzer bir düzenek kullanılır. Şekil 7.10 da kondaktometride kullanılan değişik hücre tipleri verilmiştir.



Şekil: 7.10 Kondaötomatik titrasyonda kullanılan hücre tipleri

#### 7.2.2.1. Kuvvetli Bir Asidin Titrasyonu

##### Çözeltiler :

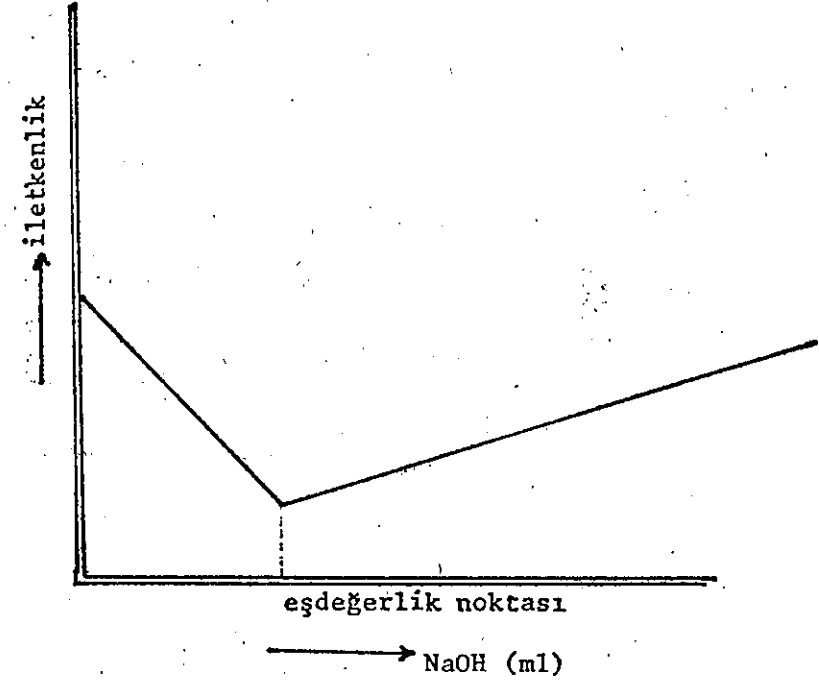
- Hidroklorik asit; 0.010 N ve 0.001 N
- Sodyum hidroksit; 0.1 N ve 0.01 N

##### İşlem :

Hazırlanan 0.01 N HCl çözeltisinden 100 ml alınır ve kondaktometrinin iletkenlik hücresine konur. Başlangıçtaki iletkenlik ölçülür. Manyetik karıştırıcı çalıştırılır. Bir büretten akıtılan 0.1 N NaOH çözeltisinden damlatılarak titrasyona başlanır. Her 0.2 - 0.3 ml NaOH eklendikten sonra iletkenlik ölçülür. Bu şekilde toplam 20 ml NaOH eklenir. İletkenlik değerleri Y ekseninde ve mililitre olarak titrant hacimleri X ekseninde olmak üzere grafiğe geçirilir.

Kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın titrasyonuna örnek olan bu deneyde NaOH eklendikçe hidrojen iyonu derişimi azalacağından eşdeğerlik noktasına kadar iletkenlik hızla azalır. Eşdeğerlik noktasından sonra ise ortamda fazla OH<sup>-</sup> iyonları bulunacağından iletkenlik tekrar hızla artar. Titrasyon eğrisi şekil 7.11 deki gibi olur.

Derişimi bilinenmeyen bir asit çözeltisi alınır ve 0.1 N NaOH ile aynı şekilde titre edilir. Grafikten elde edilen eşdeğerlik noktasındaki NaOH miktarı kullanılarak analiz edilen asitin derişimi bulunabilir.



Şekil 7.11 Kondaktometrik yöntemle kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyonu eğrisi

##### Not :

- Okunan iletkenlik değeri seyreltme faktörü gözönüne alınarak düzeltilmelidir. Bunun için kullanılacak eşitlik,

$$(\text{iletkenlik})_{\text{gerçek}} = (\text{iletkenlik})_{\text{okunan}} \times \frac{V_{\text{titrant}} + V_{\text{örnek}}}{V_{\text{örnek}}}$$

- Ancak seyreltme % 10 u aşmıyorsa bu düzeltmeye gerek olmayabilir.

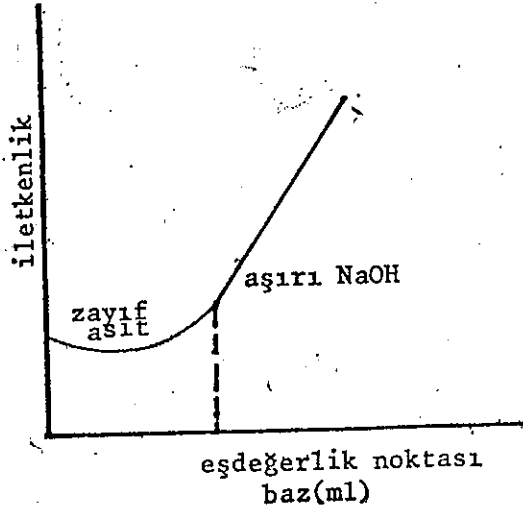
### 7.2.2.2. Zayıf Bir Asitin Kuvvetli Bir Bazla Titrasyonu

#### Çözeltiler :

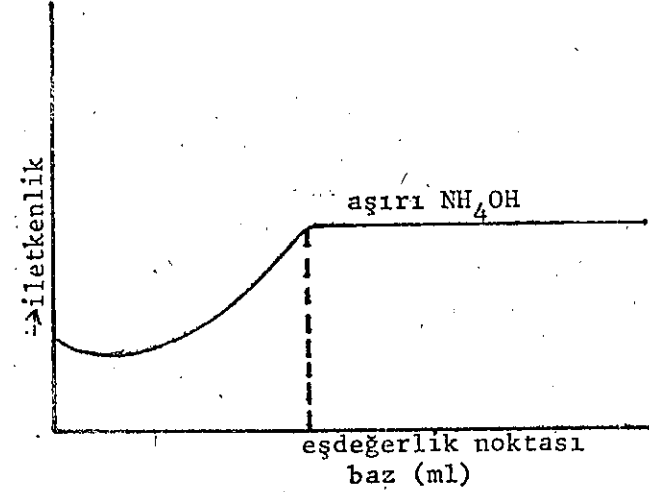
- Asetik asit; 0.04 N ve 0.005 N
- Sodyum hidroksit; 0.5 N ve 0.05 N
- Amonyak çözeltisi; 0.5 N ve 0.05 N

#### İşlem :

Hazırlanan 0.04 N derişimdeki asetik asit çözeltisinden 100 ml alınır ve iletkenlik hücrelerine konur. Kuvvetli bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyonu deneyinde anlatıldığı şekilde 0.5 N NaOH ile titre edilir. Titrasyon 100 ml 0.005 N asetik asit ve 0.05 N NaOH ile tekrarlanır. Bu kez 100 ml 0.04 N asetik asit çözeltisi 0.5 N amonyak çözeltisi ile titre edilir. Bu titrasyonda titrant olarak 0.06 N amonyak çözeltisi kullanılarak tekrarlanır. Her titrasyon için titrant hacmine karşı iletkenlik değerleri grafiğe geçirilir. Grafikten eşdeğerlik noktası bulunur. Derişimi bilinmeyen bir asetik asit çözeltisi ile ve titrant olarak 0.5 N amonyak çözeltisi kullanarak titrasyon tekrarlanır. Daha sonra bilinmeyen asitin derişimi hesaplanır. Zayıf bir asitin kuvvetli bir bazla titrasyonunun iletkenlik eğrisi şekil 7.12 deki gibi, zayıf bir asitin zayıf bir bazla titrasyonunun iletkenlik eğrisi ise şekil 7.13 deki gibidir.



Şekil: 7.12 Zayıf bir asitin Kuvvetli bir bazla titrasyonu iletkenlik eğrisi



Şekil: 7.13 Zayıf bir asitin zayıf bir bazla kondaktometrik titrasyonda iletkenlik eğrisi

### 7.2.2.3. Çökelme Titrasyonu

#### Çözeltiler :

- Sodyum klorür, NaCl: 0.002 N

Katı NaCl den 5.85 gram tartılır, litrelik çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden 20 ml alınır ve litreye seyreltilir.

- Gümüş nitrat, AgNO<sub>3</sub>: 0.05 N

Katı AgNO<sub>3</sub> tan 0.850 gram tartılır, 100 ml suda çözülür.

- Gümüş asetat, AgOOCCH<sub>3</sub>C: 0.05 N

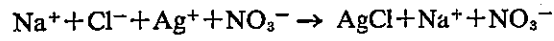
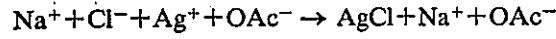
Katı gümüş asetatdan 0.835 gram tartılır, 100 ml suda çözülür.

#### İşlem :

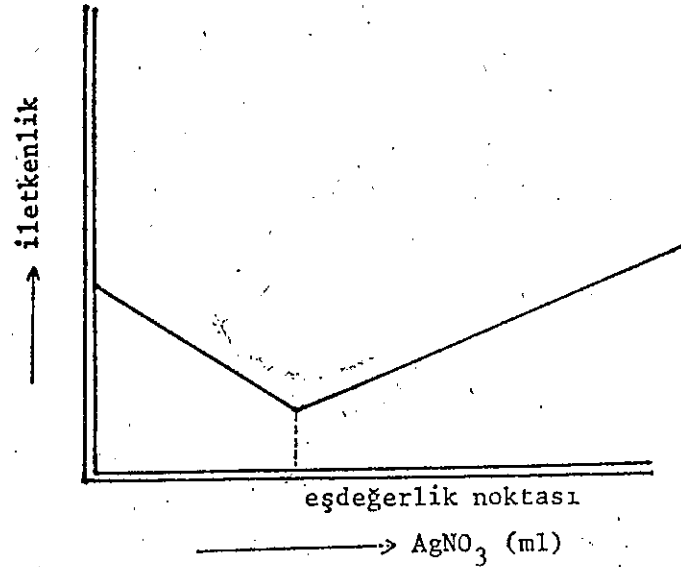
Hazırlanan 0.002 N NaCl çözeltisinden 100 ml alınır ve iletkenlik hücrelerine konur. Yukarıda kuvvetli asitin kuvvetli bazla titrasyonunda anlatıldığı şekil-

de 0.05 N  $\text{AgNO}_3$  ile titre edilir. Titrasyon, titrant olarak 0.05 N gümüş asetat ile tekrarlanır. Her iki titrasyonun iletkenlik değerleri titrant hacmine karşı grafiğe geçirilir. Grafiklerden eşdeğerlik noktaları bulunur.

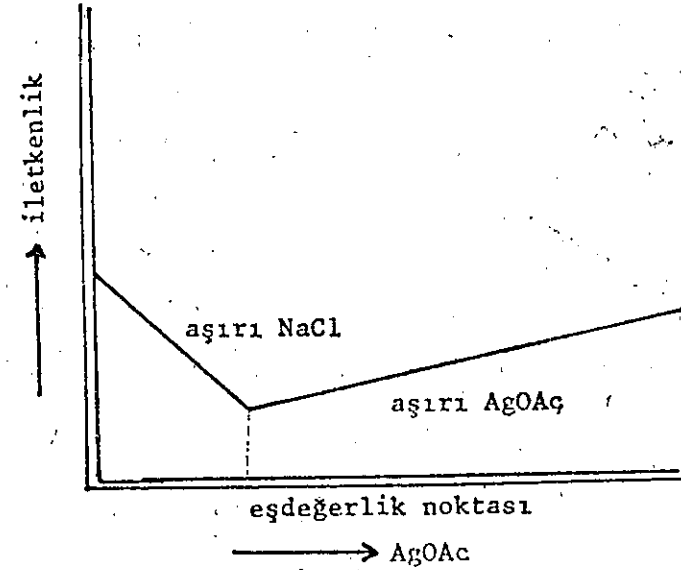
Derişimi bilinmeyen NaCl çözeltisi ile titrasyon tekrarlanır. Grafikten, eşdeğerlik noktasındaki titrant derişiminden yararlanarak bilinmeyen NaCl çözeltisinin derişimi bulunur. Bu titrasyon arasındaki değişim,



eşitlikleri ile gösterilebilir. Eşdeğerlik noktası dolayında iletkenlik az, eşdeğerlik noktasının üstünde ve altında ise fazladır. Eşdeğerlik noktasının iki yanındaki iletkenlik titre eden ve edilen iyonların iletkenliklerine bağlı olarak değişir. Sodyum klorür çözeltisinin gümüş nitrat veya gümüş asetat ile titrasyonunda elde edilen eğriler 1eşil 7.14 ve şekil 7.15 de verildiği gibi olmalıdır.



Şekil: 7.14 Sodyum klorür çözeltisinin Gümüş nitrat ile kondoktimetrik olarak titrasyon eğrisi



Şekil: 7.15 Sodyum klorür çözeltisinin gümüş asetat ile kondoktimetrik olarak titrasyon eğrisi

### 7.2.3. Elektrogravimetri (Elektroliz)

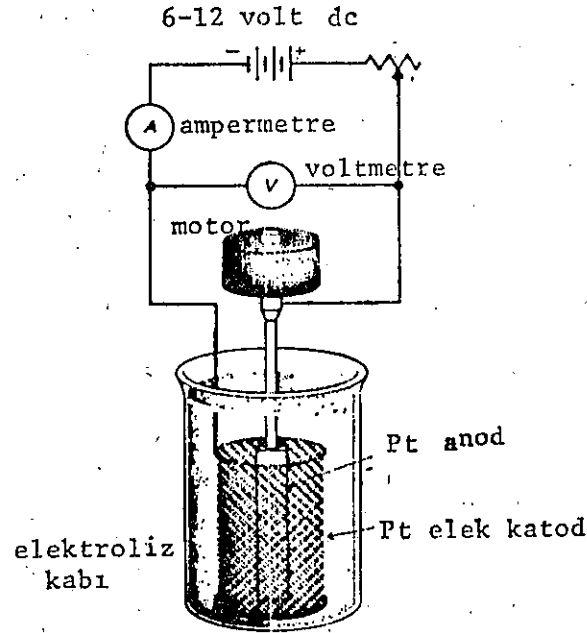
Elektrolitik çöktürme demek olan elektroliz, metalik iyonların birbirinden ayrılmasında ve miktar tayininde kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. En çok kullanılan elektroliz cihazları, doğru akım altında çalışan araçlardır. Bu tür elektroliz işleminde kullanılan eşitlik Faraday yasasına dayanarak elde edilir ve aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$g = \frac{i \times t \times M}{96500 \times n}$$

Burada

- g : Elektrotta toplanan madde miktarı (g)
- i : Akım şiddeti (amper)
- t : Elektroliz süresi (saniye)
- M : İndirgenen veya elektrotta toplanan maddenin atom veya molekül ağırlığı
- n : Elektroliz olayında alınan veya verilen elektron sayısı

Elektroliz cihazları, uygun bir elektroliz hücresi ve doğru akım kaynağından oluşur. Elektroliz hücresinde yer alan elektrotlar genellikle platin elektrotlardır. Elektrotlar silindirik şeklinde tel örgüler şeklinde olup anot katodun içine girer. Bazan anot spiral şeklinde de olabilir. Basit bir elektroliz cihazı şekil 7.16 da verilmiştir.



Şekil: 7.16 Elektroliz düzeneği

### 7.2.3.1. Bakır ve Nikelin Elektrogravimetri ile Tayini

Bakır - nikel alaşımlarının analizinde elektroliz, başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Çözeltinin pH'nın ayarlanmasıyla bu ayrılma başarıyla yapılabilir. Asidik çözeltide bakır ayrılır. Çözelti bazik yapılarak nikel indirgenir. Alaşımda demirin bulunması sonuçları etkilemez, dolayısıyla analiz çözeltisinden uzaklaştırılması gerekmez.

#### İşlem :

1. Bu deney için gerekli olan derişik  $H_2SO_4$ , derişik  $NH_3$ , derişik  $HNO_3$ , katı üre, derişik etil alkol ve % 0.5 lik dimetil gliksim çözeltileri hazırlanır.

2. Elektrolize başlamadan önce platin elektrotlar derişik nitrik asite daldırılır ve 3 - 5 dakika bekletilir. Çıkarılıp su ile yıkanır, ve elektroliz hücresine yerleştirilir. Elektrotların birbirine değmemesine dikkat edilir.

3. Elektrolizi yapılacak çözeltilerden belli hacimde alınır ve elektroliz kabına konur. Buna 3 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenir. Elektrotlar elektroliz kabının tabanından 0.5 cm yukarıda olmalıdır.

4. Elektrotların üstünü 1 cm kadar örtecek şekilde elektroliz kabına saf su konur. Kabın üstü saat camı ile kapatılır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

5. Gerilim 3 - 4 volta ayarlanır. Akım genellikle 1 - 3 amper arasında olur. Buna 10 dakika sonra 0.5 gram üre eklenir ve elektroliz mavi renk kalmayınca kadar sürdürülür.

6. Katodu tamamen örtecek şekilde saf su eklenir ve bu yeni yüzeye bakırın toplanıp toplanmadığı gözlenir. Toplanma varsa elektrolize 20 dakika daha devam edilir. Değilse beher biraz aşağı alınır, bu arada akım hala geçmektedir.

7. Elektrotlar saf su ile yıkanır ve akım kapatılır.

8. Katot araçtan çıkarılır. Alkole yıkanır ve  $110^\circ C$  de etüvde birkaç dakika kurutulur. Soğutulup tartılır.

9. Elektroliz kabındaki çözelti turnusol kağıdı ile kontrol edilerek amonyak çözeltisi ile nötrleştirilir. Bundan sonra derişik amonyak çözeltisinden 15 ml daha eklenir. Böylece çözelti, oluşan  $Ni(NH_3)_4^{+2}$  kompleksi nedeniyle mavi olur.

10. Elektrotlar elektroliz kabına tekrar yerleştirilerek elektrolize başlanır. Nikeli toplanması tamamlanınca elektrotlar çıkarılır. Alkole yıkanır,  $110^\circ C$  de kurutulur ve soğutulup tekrar tartılır.

11. Nikelin tamamen indirgenip indirgenmediğini anlamak için çözeltiye birkaç damla dimetil gliksim çözeltisi eklenir. Kırmızı rengin oluşması ortamda nikelin bulunduğunu gösterir. Bu durumda bütün nikel indirgeninceye kadar elektrolize devam edilir.

12. Nikelin toplanmasından sonra elde edilen tartım ile bakırın toplanmasından sonraki tartım farkı nikel miktarını verir.

13. Elektroliz tamamlandıktan sonra elektrotlar derişik  $HNO_3$  çözeltisine daldırılarak bütün nikel ve bakır çözülür. Su ve alkol ile yıkanır. Kurutulup tartılır. Son tartımdan ilk tartımlar çıkarılarak örnekteki nikel ve bakır miktarları, buradan da yüzde bakır ve nikel miktarları hesaplanır.

### 7.3. KROMATOGRAFI

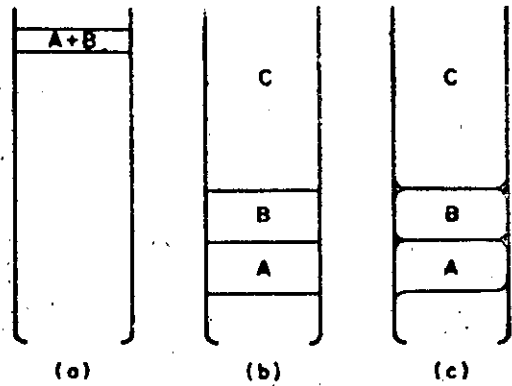
Kromatografi, cisimleri iki ayrı faz arasında, bu fazlardaki hareket hızlarının farklılığına dayanarak ayırma yöntemidir. Çeşitli yöntemleri içeren kromatografinin burada, kolon ve kağıt kromatografileri üzerinde durulacaktır. Çünkü bu yöntemler, kullanılan araç yönünden en ucuz, yapılabirliği yönünden ise en basit yöntemlerdir.

#### 7.3.1. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi iki yöntemle çalışır. Bunlar yer değiştirme (displacement) kromatografisi ve akıtma (elution) kromatografileridir.

Yer değiştirme kromatografisi: Birkaç santimetre çapında ve 10-20 cm uzunluğunda bir kolon alüminyum oksit gibi bir dolgu maddesiyle sıkıca doldurulur. Analizi yapılacak maddenin çözeltisi kolona üstten eklenir.

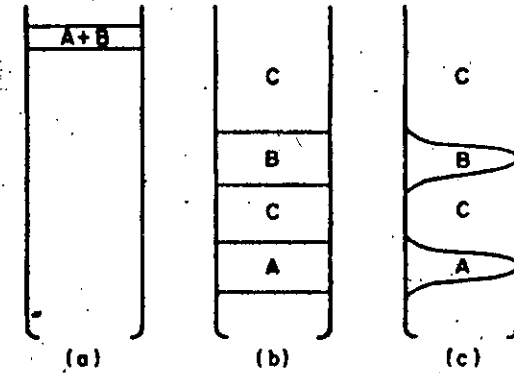
Örneğin, A ve B gibi iki farklı maddeyi içeren analiz çözeltisinde, A ve B kolondaki dolgu maddesi tarafından tutulur (adsorplanır). Daha sonra A ve B yi çözen bir sıvı (örneğin C) kolona yukarıdan eklenir. Ancak C sıvısı dolgu maddesinde A ve B den daha fazla tutulan (adsorplanan) bir madde olmalıdır. Bu durumda C, kolondan aşağıya doğru akarken A ve B ile yer değiştirir. Onları açığa çıkarır ve aşağıya doğru akmalarını sağlar. Öte yandan eğer B, dolgu maddesinde A dan daha fazla tutuluyorsa C den sonra B ve en sonra da A olmak üzere bu üç madde kolondan kuşaklar halinde ayrılır. Çünkü C kolona eklenip akıtıldıkça kolondan önce A maddesi, daha sonra B maddesi ve en sonra C maddesi kuşaklar halinde akar. Kuşakların birbirinin üstüne binmesi nedeniyle (A, B ve C maddeleri renkli olduğu zaman bu görülebilir) bu yöntem nicel analizler için pek uygun değildir (şekil 7.17).



Şekil: 7.17 Kolon kromatografisinde A ve B maddelerinin birbirinden ayrılması

Akıtma kromatografisi: Yer değiştirme yönteminde kullanılan kolon burada da kullanılabilir. Aktif olmayan dolgu maddesi ince bir çözücü filmi ile kaplanır. Bu çözücü filmi dolgu maddesinin taneciklerinin yüzeyine kuvvetle tutulur. Böylece oluşan faza "duran faz" denir. Başka bir çözücü kolondan akıtılır. Bu çözücü öyle seçilirki duran fazla karışmaz, onda çözünmez ve duran fazın dolgu maddesi üzerinde tutulmaz (adsorplanmaz). Bu çözücüye hareketli faz veya akıtıcı (eluent) denir.

A ve B gibi iki farklı maddeyi içeren analiz çözeltisi kolona üstten konur. Daha sonra hareketli faz (akıtıcı) eklenir. Örnek çözeltisi aşağıya doğru akıtıcı ile birlikte akmaya başlar. Bileşenlerden biri (örneğin B) duran fazda ötekilerden fazla çözünüyorsa, başka bir deyişle B daha sıkı tutuluyorsa B, A dan daha sonra akar ve A ile B bu şekilde birbirinden ayrılır. Bu yöntem nicel analizler için de uygundur. Şekil 7.18 de yöntem şematik olarak verilmiştir.



Şekil: 7.18 Kolon kromatografisinde şematik olarak akıtma yöntemi

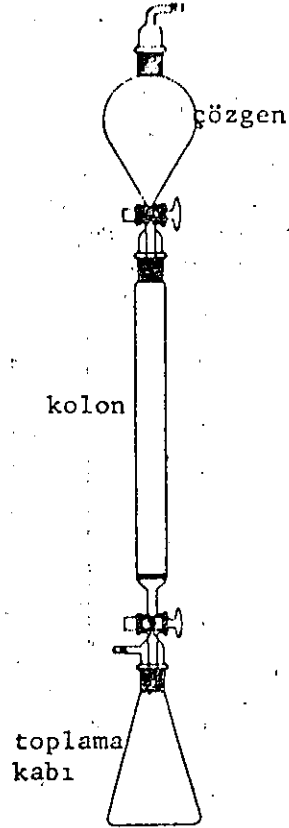
#### 7.3.1.1. Bazı İnorganik İyonların Birbirinden Ayrılması

##### Çözeltiler:

- Kurşun nitrat; 0,03 M
- Gümüş nitrat; 0,03 M
- Talyum (I)-nitrat; 0,03 M
- Potasyum kromat; 0,03 M

**Kolonun hazırlanması:**

Bir santimetre çapında ve 20 santimetre uzunluğunda bir cam kolon kromatografik amaçla kullanılan  $Al_2O_3$  dolgu maddesi ile doldurulur ve şekil 7.19'deki gibi bir düzenek hazırlanır.



Şekil: 7.19 Kolon kromatografisi düzenegi

**İşlem :**

1. İlk üç çözülden birer mililitre alınır ve bir karışım hazırlanır. Bu karışım kolona üstten konur.
2. Su trompu ile zayıf bir emme sağlanır. Bu şekilde sıvının kolona yerleşmesi sağlanır.

3. Önce 150 - 200 ml su ile akıtma yöntemi uygulanır. Daha sonra 5 ml  $K_2CrO_4$  ile renk oluşumu sağlanır Gümüş kurşun ve talyum (I) iyonlarının kromatları oluşur. Buna 2 ml su eklenerek kromatın aşırısı uzaklaştırılır. Kurşun, gümüş ve talyum (I) iyonları kromat ile sırasıyla sarı, kırmızı ve yine sarı renkte kromat bileşiklerini oluşturur. Bu ürünler kolonda en üstte  $PbCrO_4$ , ortada  $Ag_2CrO_4$  ve en altta  $Tl_2CrO_4$  kuşağı halinde sıralanır. Akıtma yöntemiyle bunlar ayrı ayrı elde edilebilir. İstenirse elde edilen çözeltilerde kurşun, gümüş ve talyum iyonlarının miktarları bulunur deneyin duyarlılığı saptanabilir.

**7.3.1.2. Permanganat ve Bikromat İyonlarının Birbirinden Ayrılması****Çözeltiler :**

- a. Nitrik asit; 0.5 M
- b. Potasyum permanganat; 0.02 M
- c. Potasyum bikromat; 0.016 M
- d. Sülfürik asit; 0.5 M

**İşlem :**

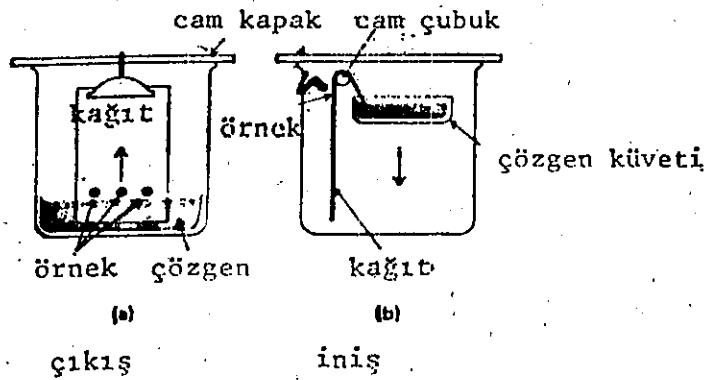
1. Daha önceki deneylerde olduğu gibi alüminyum oksit kolonu hazırlanır.
2. Yukarıdaki a ve b çözeltilerinden eşit hacimlerde karıştırılarak bir çözelti hazırlanır.
3. Bu çözeltinin 10 ml si kolona üstten eklenir ve 0.5 M nitrik asit ile akıtılır. Akma hızı dakikada 2 ml ye ayarlanır.
4. Bu durumda  $Cr_2O_7^{2-}$  kolonun üst tarafında tutulur (adsorplanır),  $MnO_4^-$  ise aşağıya doğru daha yaygın bir kuşak oluşturur.
5. Akıtmaya 0.5 M  $HNO_3$  ile devam edilerek bütün  $MnO_4^-$  kolondan aşağıya doğru akıtılır. İşlem renk değişimi ile gözlenebilir.
6. Akıtmaya 0.5 M  $H_2SO_4$  ile devam edilir. Böylece  $Cr_2O_7^{2-}$  da kolondan akıtılıp alınır.
7. İstenirse elde edilen  $MnO_4^-$  ve  $Cr_2O_7^{2-}$  çözeltileri kolorimetrik yöntemle analiz edilip derişimleri bulunur. Ayırmanın tam olarak yapıp yapılmadığı kontrol edilir.

**7.3.2. Kağıt Kromatografisi**

Temelde kolon kromatografisine benzeyen kağıt kromatografisinde kolondaki aktif olmayan dolgu maddesi yerine kağıt parçası kullanılır. Çalışılacak kağıt üzerine küçük bir nokta olarak konur. Çözücü bu nokta üzerinden belli bir yön-

de akıtılır. Analiz çözeltilisini oluşturan maddeler birbirinden ayrılır. Ayrılmanın mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Bir teoriye göre kağıtta bulunan su duran faz olarak etki eder ve duran faz ile akan faz arasındaki çözünürlük farkı ayrılmayı sağlar. Başka bir teoriye göre ise mekanizma tamamen tutunmaya (adsorpsiyona) dayanır, kağıttaki suyun etkisi yoktur. En doğru olanı bu iki teoriyi de dikkate alan olmalıdır.

Kağıt kromatografisine başlıca iki teknik uygulanır; çıkış (tırmanma) (ascending) kromatografisi ve iniş (descending) kromatografisi. Tırmanma kromatografisinde örnek, kağıdın bir kenarından 1 cm kadar yukarıya konur. Kağıt, örnek bulunan taraf aşağıda olmak üzere bir çözücüye yarım santim kadar daldırılır. Çözücü kapiler etki ile yükselirken maddeleri birbirinden ayırır (şekil 7.20). İniş kromatografisinde de örnek kağıdın bir kenarından 5 - 6 cm aşağıya konur. Kromatografi kabında dik tutulur. Kağıdın kenarı bükülerek bir çözücü tankına daldırılır. Çözücü bu büküm yerinden yükselmeye başlar ve örnekle birlikte aşağıya doğru akar. Çözücünün tanktan dışarıya doğru sifon yapmaması için kağıt, tank düzeyinin üstünde bulunan bir çubuktan geçirilir. Bu teknik daha uzun kağıt kullanımını sağladığı için ayırıcılığı (rezolusyonu) daha fazladır (şekil 7.20).



Şekil: 7.20 Çıkış ve İniş kromatografileri

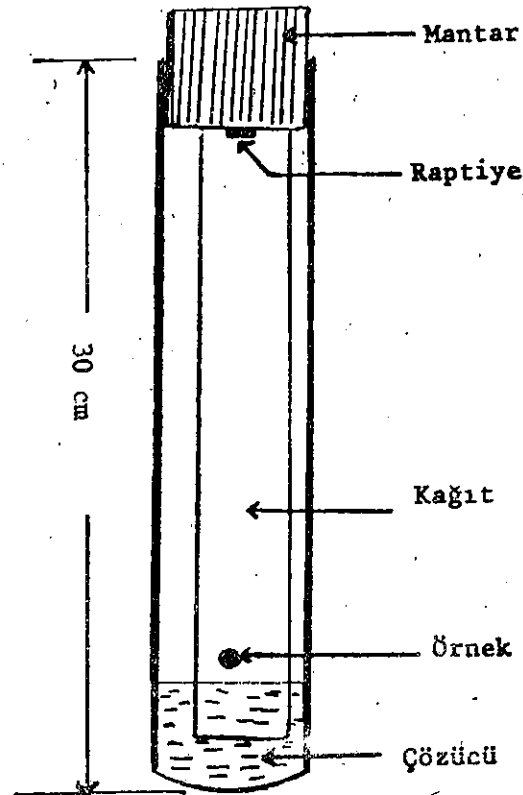
### 7.3.2.1. Siyah Mürekkebin Bileşenlerinin Ayrılması

#### Çözeltiler :

- Siyah mürekkep
- Metanol
- Etanol
- Hidroklorik asit; 0.1 M
- Amonyak; derişik

#### İşlem :

- Burada yaklaşık 30 cm uzunluğunda bir deney tüpü kullanılır. Kromatografi kağıdı veya süzgeç kağıdından 1 - 1.5 cm eninde ve 27 - 28 cm uzunluğunda bir şerit kesilir. Kağıdın bir ucu iki tarafından kesilerek sivriltilir.
- Sivri uçtan 2 cm kadar yukarıya bir damla siyah mürekkep damlatılır.
- Kağıdın örnek bulunan ucuna bir ağırlık yerleştirilir. Öteki ucu bir raptiye ile tüpün ağzına kapatılacak olan mantara tutturulur.
- Deney tüpüne 10 ml kadar çözücü konur ve kağıt tüpe yerleştirilir.
- İşlem, çözücü (akıtıcı) kağıt üzerinde yükselip yukarıdan 2 cm mesafe kalıncaya kadar sürdürülür.
- Kağıt çıkartılıp kurutulur.
- Deney tüpüne başka bir çözücü (eluent) konarak işlem tekrarlanır. Bu amaçla sırasıyla su, metil alkol, derişik amonyak, etanol, 50/50 su - metanol karışımı ve 0.1 M HCl çözücü olarak kullanılır. Deney düzeneği şekil 7.21 de verilmiştir.



Şekil: 7.21 Basit bir kağıt kromatografisi düzeneği



### 7.3.3. İyon Değiştirme Kromatografisi

Bir kolon kromatografi türü olan iyon değiştirme kromatografisinde dolgu maddesi olarak iyon değiştirici reçineler kullanılır. İyon değiştirici reçineler çok sayıda iyonik grup içeren polimerik maddelerdir. Bunlar katyon değiştiriciler ve anyon değiştiriciler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Her grup kuvvetli ve zayıf değiştiriciler olmak üzere alt gruplara ayrılabilir.

Kuvvetli katyon değiştiriciler sülfonik asit grubu  $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$  içeren reçinelerdir ve  $\text{RSO}_3\text{H}$  genel formülü ile gösterilirler. Zayıf katyon değiştiriciler karboksilik asit grubu  $-\text{CO}_2^-\text{H}^+$ , içeren reçinelerdir. Formüldeki  $\text{H}^+$  lar yerine  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  gibi iyonlar bulunabilir ve reçine kuvvetli bir asit, örneğin  $\text{HCl}$  ile yıkanarak tekrar  $\text{H}$  formuna çevrilebilir. Kuvvetli anyon değiştiriciler kuaterner amin grubu  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ , içerir ve genel formülleri  $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  dir. Zayıf anyon değiştiriciler sekonder amin grubu  $-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}^-$  veya tersiyer amin grubu  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}^-$ , içerir, genel formülleri  $\text{RNH}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  veya  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  dir. Anyon değiştirici reçine formülünde  $\text{OH}$  yerine  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  gibi iyonlar bulunabilir ve reçine kuvvetli bir baz, örneğin  $\text{NaOH}$  ile yıkanarak tekrar  $\text{OH}$  formuna çevrilebilir.

Ufak çaptaki ayırmalar için herhangi bir büret kullanılabilir. Büretin musluğa yakın kısmına bir miktar cam pamuğu yerleştirilir. Bunun üzerine reçine yaş olarak dikkatle doldurulur. Reçine ilk kez hazırlanıyorsa aktarma yöntemiyle iyice yıkanır. Yıkamaya üstteki sıvı berrak oluncaya kadar devam edilir. Bu karışım yarısına kadar saf su ile doldurulmuş olan kolona boşaltılır. Reçinenin dibine çökmesi için bir süre beklenir. Katyon değiştirici reçinelerin yoğunluğu suyunkine yakın olduğu için kolonun üst tarafında reçine yüzeyi kolaylıkla bozulabilir. Bu karışıklığı önlemek yani reçine taneciklerinin çözelti içine dağılmasını önlemek için kolonun çapına uygun bir süzgeç kağıdı kesilir. Reçine kolonunun üzerine yerleştirilir, hafifçe bastırılır.

#### 7.3.3.1. Demir (III) ve bakır (II) iyonlarının birbirinden ayrılması

Bu ayırma kuvvetli bir katyon değiştirici, örneğin Dowex 50 reçinesine tutunmuş olan demir (III) ve bakır (II) iyonları karışımının önce  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ile demir (III) iyonlarının, sonra  $\text{HCl}$  ile bakır (II) iyonlarını akıtma temeline dayanır.

Kolonun hazırlanması: Kuvvetli asidik bir katyon değiştirici reçineden, örneğin Dowex 50 reçinesinden, kolona dolduracak kadar alınır. Su ile karışımı hazırlanır. Aktarma yöntemiyle üstteki sıvı berrak oluncaya kadar yıkanır ve ko-

lona yerleştirilir. Kolondan 20 ml kadar 5 M  $\text{HCl}$  akıtılır. Arkasından saf su geçirilerek akan çözelti asidik özellik vermeyinceye kadar reçine yıkanır. Böylece reçine hidrojen formuna çevrilmiş olur.

#### Çözeltiler :

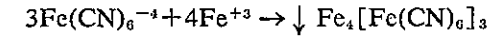
- Demir (III) klorür çözeltisi: 0.02 M
- Bakır (II) klorür çözeltisi: 0.02 M
- Fosforik asit çözeltisi: % 10 luk
- Hidroklorik asit çözeltisi: 1/1 oranında seyreltilmiş
- Potasyum ferro siyanür,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 1 N

#### İşlem :

1. Yukarıdaki hazırlanan a ve b çözeltilerinden 5'er ml alınıp 10 ml lik bir çözelti hazırlanır. Bu karışım reçine kolonuna üstten konur .

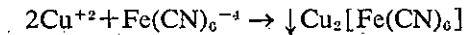
2. Kolon 100 ml saf su ile yıkanır. Böylece asitten arındırılmış olur.

3. Akıtma işlemine % 10 luk fosforik asit eklenmesiyle başlanır. Asit akıtma hızı dakikada 2 ml olacak şekilde ayarlanır. Akan çözelti 2 ml lik kısımlar halinde toplanır ve  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  çözeltisinden damla eklenerek demir (III) iyonu aranır. Demir (III) iyonu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ile nötral veya asidik ortamda koyu mavi bir çökelek verir. Bu mavi renge Prusya Mavisini denir.



4. Kolondan akan çözeltide demir (III) iyonu görülmez, başka bir deyişle bütün demir (III) akıtıldıktan sonra  $\text{HCl}$  çözeltisi ile akıtma işlemine başlanır.

5. Akan çözeltiler demir (III) te olduğu gibi 2 ml lik kısımlar halinde toplanır ve bunlarda bakır (II) iyonu aynı ayıraçla aranır. Asidik çözeltide bakır (II) iyonu  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ile kırmızı renkte bir çökelek verir:



#### Not :

Deneydeki ayırma işlemi baştan  $\text{HCl}$  çözeltisi ile yapılsaydı bakır (II) iyonları demir (III) iyonlarından daha çabuk kolondan aşağıya inecekti. Çünkü bakır iyonlarının yükü demirinkinden az olduğundan reçine yüzeyinde demire göre daha az bir kuvvetle tutulur ve kuvvetli asidik akıtıcı çözelti ile demir (III) yanında bakır (II) de akar bu durumda ayırma tam yapılamaz.

### 7.3.3.2. Halojen karışımlarının birbirinden ayrılması

Bu ayırma kuvvetli bir anyon değiştirici, örneğin Dowex 2, reçinesi kullanılarak yapılabilir. Reçinenin  $\text{NO}_3^-$  formunda olması gerekir. Bu durumda analiz çözeltisinde bulunan halojen iyonları nitrat iyonları ile yer değiştirip reçine tarafından tutulur ve  $\text{NaNO}_3$  çözeltisi ile akıtılır.

#### Kolonun hazırlanması :

Kuvvetli bazik bir anyon değiştirici reçineden, örneğin Dowex 2 reçinesinden, kolonu dolduracak kadar alınır. Su ile karışımı hazırlanır, kolon doldurulur. Kolona  $0.5 \text{ M NaNO}_3$  çözeltisi eklenerek yıkama işlemi yapılır. Yıkama, akan çözeltide klorür kalmayınca kadar sürdürülür. Böylece reçine nitrat formuna çevrilmiş olur.

#### Çözeltiler :

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| a. Sodyum klorür; 0.2 M | e. Gümüş nitrat; 0.03 M |
| b. Sodyum bromür; 0.2 M | f. Sodyum nitrat; 3 M   |
| c. Sodyum iyodür; 0.2 M | g. Potasyum kromat; 3 M |
| d. Sodyum nitrat; 0.5 M |                         |

#### İşlem :

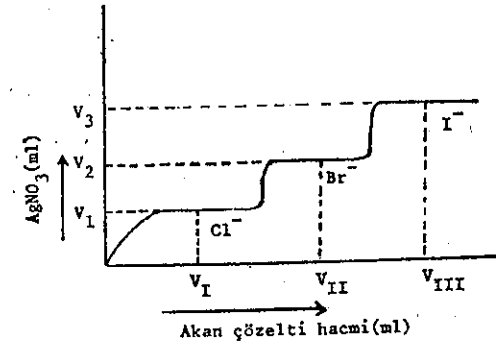
1. Yukarıda hazırlanan a b ve c çözeltilerinden 2 şer ml alınarak 6 ml lik bir karışım hazırlanır. Bu karışımın 2 ml si kolona üstten konur.
2. Akıtma işlemine  $0.5 \text{ M NaNO}_3$  çözeltisi ile başlanır ve akma hızı dakikada 2 ml olacak şekilde ayarlanır. Akan çözeltiler 10 ml lik kısımlar halinde toplanır.
3. Toplanan çözeltiler  $0.03 \text{ M AgNO}_3$  ile titre edilir, indikatör olarak  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kullanılır.
4. Titrasyon sonuç vermemeye başlayınca bu kez akıtma  $3 \text{ M NaNO}_3$  ile sürdürülür. Akan çözeltiler aynı şekilde toplanır ve  $0.03 \text{ M AgNO}_3$  ile titre edilir.
5. İşlem akan çözeltide iyodür kalmayınca kadar sürdürülür.

6. Akan çözelti hacmine karşı kullanılan gümüş nitrat çözeltisinin derişimi grafiğe geçirilir. Grafiğin şekli şekil 7.22 deki gibi olabilir. Kullanılan gümüş nitrat miktarı ve akan çözelti hacminden yararlanarak analiz çözeltisindeki klorür ve iyodür derişimleri bulunur .

$$M_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3}}{V_1}$$

$$M_{\text{I}^-} = \frac{V_3 \times M_{\text{AgNO}_3}}{V_3 - V_2}$$

$$M_{\text{Br}^-} = \frac{V_2 \times M_{\text{AgNO}_3}}{V_2 - V_1}$$



Şekil: 7.22 Halojen karışımlarının ayrılması

## BÖLÜM : 8

### FİLİZ VE ALAŞIM ANALİZLERİ

Filiz ve alaşımlar gibi karışık yapıdaki maddelerin nicel analizi, dikkatli yapılmış bir nitel analizi gerektirir. Nitel analiz, maddedeki bileşenlerin bağıl miktarları hakkında az çok bilgi verdiği için daha sonra yapılacak nicel analize ışık tutar.

Filizlerin analizine başlamadan önce ince toz haline getirilmesi gerekir. Bunun için en iyisi bir havanda öğütmektir.

Alaşım kırılırsa filizde olduğu gibi toz haline getirilir. Değilse küçük parçalar halinde kesilir veya ince tel halinde çekilir.

Filiz ve alaşımları çözünürleştirmek için çeşitli yöntemler uygulanır. Bir kısmı bir yükseltgene gerek olmaksızın çok derişik olmayan HCl de hemen tamamen çözünür. Geriye kalan kısım çözünmeyen kalıntı olarak belirtilebilir. Minerallerin büyük bir kısmı ise bir yükseltgen kullanılarak çözünürleştirilebilir. Yükseltgen olarak nitrik asit, potasyum klorat, brom veya başka bir maddede kullanılabilir. Silikatlar veya silikat içeren filizler ancak eritiş yapılarak çözünürleştirilebilir.

Burada farklı türde filiz analizine ve bazı önemli alaşımların analizine yer verilecektir. Hazırlanan çözeltilerdeki element analizlerinde yaş yöntemler yanında olanaklar ölçüsünde aletli analizlere de yer verilecektir.

#### 8.1. Filiz Analizleri

##### 8.1.1. Dolomit veya Kireçtaşı Analizi

Dolomit veya magnezyumlu kireç taşının ana bileşeni  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{MgCO}_3$  tır. Bunun yanında bu filizlerde az miktarlarda demir ve alüminyum oksitleri, silikat ve çözünmeyen silikatlar içerirler. Ayrıca su, mangan ve fosfat da içerebilir.

Kireçtaşı dolomite benzer ancak bunda hiç veya çok az  $\text{MgCO}_3$  bulunur. Birçok hallerde, özellikle endüstriyel analizde kireçtaşı veya dolomite; yanma kaybı, silikatlar, oksit karışımı, kalsiyum oksit ve magnezyum oksit analizleri yapılır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 10 gram kadar madde ince toz haline getirilir. Bunun bir kısmıyla nitel analiz yapılarak içindeki elementler ve miktarları hakkında bilgi edinilir. Kalanı ile nicel analiz yapılır.
2. Örnekten 0.5 - 1.0 gram dolayında duyarlı olarak en az üç tartım alınır. Sabit tartıma getirilmiş krozelere konur ve ağızları kapatılır.
3. Krozeler önce bekte 5 - 10 dakika ısıtılır. Daha sonra 900 - 1000 °C deki alev fırınına konup sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Soğutulup tartılır. Ağırlık azalmasından yüzde yanma kaybı bulunur.
4. Bir behere 10 ml kadar su konur. Yanma kaybı tespit edilmiş örnek behere aktarılır. Krozenin çeperlerine yapışmış madde varsa 1 ml 1/1 oranında seyreltilmiş HCl eklenip kısa bir süre ısıtılır ve behere yıkanır.
5. Behere 15 ml derişik HCl konur. Saat camı ile kapatılıp su banyosunda bir süre bekletilir. Bu sürenin sonunda örnek tamamen parçalanmalıdır.
6. Örnek çözülünce saat camı behere yıkanarak alınır. Çözelti su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Buharlaştırma sonunda beher saat camıyla örtülür.
7. Beher soğutulur, 10 ml HCl konur ve bir süre daha su banyosunda bekletilir. Daha sonra buna 20 ml su eklenip kaynatılmaya kadar ısıtılır ve küçük bir süzgeç kağıdından sıvı kısmı akıtılır.
8. Geriye kalan katı madde üzerine 20 ml 1/9 oranında seyreltilmiş HCl konur, 5 dakika kaynatılır ve süzülür. Bütün katı süzgeç kağıdına aktarılarak 1/100 oranında seyreltilmiş HCl ile 10 kez yıkanır. Süzgeç kağıdı katlanır ve daha sonra kullanılmak üzere saklanır.
9. Süzüntü ve yıkama çözeltileri su banyosunda kurutulur. Beherden asit dumanlarının çıkışı durunca ayarlı bir ısıtıcı üzerinde bir saat süre ile 120 - 140 °C de tutulur.
10. Soğutulur, 10 ml HCl konur. Su banyosunda kısa bir süre tutulur. Üzerine 20 ml su eklenir ve küçük bir süzgeç kağıdından süzülür. Yukarıda olduğu şekilde 1/100 oranında seyreltilmiş HCl ile yıkanır.
11. Süzüntü ve yıkama çözeltileri 400 veya 600 ml lik bir behere alınır, analiz için kullanılır.
12. Yukarıda 8 ve 10 daki süzgeç kağıtları sabit tartıma getirilmiş porcelen veya platin kroze konur, 1000 °C de 10 dakika kızdırılır. Kızdırma işlemine sabit tartım elde edilinceye kadar devam edilir. Tartım sonucundan yüzde  $\text{SiO}_2$  hesaplanır.

13. İşlem 11 deki çözelti 200 ml ve seyreltilir. İşlem 9 dan itibaren kullanılan asit derişimleri dikkate alınarak bu çözeltinin asit derişimi 1 - 1.5 M olacak şekilde HCl çözeltisi eklenir.

14. Bir iki damla metil kırmızısı indikatörü eklenip kaynayınca kadar ısıtılır ve yeni hazırlanmış (karbonat içermeyen) 6 N amonyak çözeltisi ile nötrleştirilir. Çökeleğin dibe çökmesi için birkaç dakika kaynatılır.

15. Aktarma yoluyla süzülür. Yıkama çözeltisi olarak sıcak amonyum klorür çözeltisi (100 ml de 2 gram) kullanılır. Yıkama 20 ml lik çözeltilerle 3 kez yapılır. Süzüntü ve yıkama çözeltisi saklanır.

16. Süzgeç kağıdı huniden dikkatle alınır ve içinde çökelek bulunan behere konur. İçine 30 ml sıcak 3 N HCl eklenir. Süzgeç kağıdı yırtılıp bütün çökelek çözülür.

17. Elde edilen çözelti 100 ml ye seyreltilir. Kaynama noktasına kadar ısıtılır. İşlem 14 te olduğu gibi tekrar çöktürülür ve süzülür. Süzme yine aktarma yoluyla yapılır ve bütün çökelek kağıt üzerine alınır, sıcak amonyum klorür çözeltisi ile iyice yıkanır.

18. Süzüntü ve yıkama çözeltileri birleştirilerek HCl ile zayıf asidik yapılır, su banyosuna konur.

19. Süzgeç kağıdı alınır, katlanır, krozeğe yerleştirilir, yakılır, sabit tartıma getirilmek üzere 5 - 10 dakika 1000 °C de tutulur. Tartım sonucundan % oksit karışımı  $R_2O_3$  hesaplanır.

20. İşlem 18 deki çözelti 250 ml ye kadar buharlaştırılır. Birkaç damla metil kırmızısı indikatörü konur. Kaynayınca kadar ısıtılır ve 1 - 1.5 gram okzalik asit veya amonyum okzalat (az miktarda suda çözülmüş olarak) eklenir.

21. Çözelti kaynar halde iken bir pipet yardımıyla yeni hazırlanmış 3 N amonyak çözeltisi eklenir. Böylece kalsiyum okzalat çökeleği oluşmaya başlar.

22. Nötralliği sağlamak üzere bir büretten 10 dakika süreyle yavaş yavaş amonyak çözeltisi akıtılır. Bu arada çözelti ısıtılmaya devam edilir. Manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılması uygun olur.

23. İndikatörün renk değiştirdiği anda çökelek dinlenmeye bırakılır. Çökmenin tam olup olmadığı az miktarda amonyum okzalat eklenmesiyle kontrol edilebilir. Çökme olmuyorsa çözelti 1 saat süreyle dinlenmeye bırakılır.

24. Çökelek aktarma yoluyla süzülür. Amonyum okzalat çözeltisi ile iki kez yıkanır. Süzüntü ve yıkama çözeltisi asitlendirilir ve buharlaştırmaya bırakılır.

25. Çökeleği içeren beher süzgeç kağıdının bulunduğu huninin altına konur. Çökelek 50 ml 2 - 3 N sıcak HCl ile çözülür. Asit çözeltisi süzgeç kağıdının üzerinden akıtılarak kağıttaki çökelekler de çözülür. Asit çözeltisinin azar azar bir pipetten akıtılması doğru olur.

26. Kağıt birkaç kez sıcak su ile yıkanır. Bütün çözelti ve yıkamalar aynı behere toplanır. Kağıt atılır.

27. Çözelti 250 ml ye seyreltilir. Buna 0.5 gram okzalik asit veya amonyum okzalat eklenir. Kalsiyum, önceki gibi tekrar çöktürülür.

28. Süzüntü ve yıkama çözeltileri işlem 24 te elde edilenle birleştirilir.

29. Kalsiyum okzalat çökeleğinden kalsiyum tayini birkaç yöntemle yapılabılır.

a. Platin kroze varsa, iyi bir süzgeç kağıdından süzülür. Yakılarak kalsiyum oksit halinde tartılır.

b. Platin kroze yoksa çözümlere volumetrik olarak tayin yapılır.

c. Eğer varsa alev fotometresiyle tayin yapılır.

İşlem a; Süzgeç kağıdının üstündeki çökelek amonyum okzalat çözeltisi (1 - 2 g/litre) ile iyice yıkanır. Akan çözeltilerde klorür denemesi yapılır. Bunun için 5 ml lik çözeltiler alınır ve nitrit asitle asitlendirildikten sonra gümüş nitrat çözeltisi eklenir. Yıkama işlemine çözelti klorür tepkimesi vermeyinceye kadar devam edilir. Sonunda kağıt katlanıp platin krozeğe konur ve yakılır. Sabit tartıma gelinceye kadar 1000 °C de kızdırılır ve tartılır. Buradan yüzde kalsiyum oksit hesaplanır.

İşlem b: Çökelek 10 - 20 ml lik soğuk su ile yıkanır. (Soğuk suyu elde etmek için içinde saf su bulunan balon, içinde buz bulunan behere konur. Bu şekilde soğutulmuş su yıkamada kullanılır). Süzüntüde aynı şekilde klorür denemesi yapılır. Yıkama tamamlandıktan sonra çökelek 150 ml su ve 50 ml 6 N sülfürik asit içeren çözeltide 80 - 90 °C ye kadar ısıtılarak çözülür. Daha sonra bu çözeltiden permanganat titrasyonu ile kalsiyum tayini yapılır.

İşlem c: İşlem b de anlatıldığı şekilde çökelek çözeltiye alındıktan sonra çözelti hacmi saptanır. Gerekirse seyreltme yapılır ve aletli analizler bölümünde anlatıldığı şekilde alev fotometresi ile tayin yapılır.

30. İşlem 28 deki çözeltiye 50 ml nitrik asit konur. Su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır (bu işlem amonyum tuzları ve okzalik asitin bozulması için yapılır).

31. Çökelek miktarı fazla ise nitrik asit ve hidroklorik asit ekleyip tekrar buharlaştırılır.

32. Çözünmeyen kısma 2 ml HCl ve 50 ml su konur. Hafif ısıtılarak bütün tuzların çözünmesi sağlanır. Çözünmeyen kısım varsa (silikatlar olabilir) süzme ile bunlar uzaklaştırılır.

33. Çözelti 150 ml ye seyreltilir. Buna 10 ml amonyum fosfat çözeltisi eklenir. Bu çözelti 25 g  $(NH_4)_2HPO_4$  ın 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanır, çözelti berrak değilse süzülerek kullanılır.

34. Çözeltiye birkaç damla metil kırmızısı indikatöründen eklenir. Buzlu su banyosunda soğutulur ve derişik amonyak ile yavaş yavaş çöktürülür. Çözelti nötral olunca birkaç dakika şiddetle karıştırılır. Amonyakın 5 ml aşırısı eklenir ve 4 saat buzlu suda veya en iyisi bir gece oda sıcaklığında bekletilir.

35. Çökelek aktarma yoluyla süzülür, 1/20 oranında seyreltilmiş amonyak çözeltisi ile iki kez yıkanır. Süzüntü ve yıkama çözeltileri atılır. Çökeleği içeren beher süzme hunisinin altına yerleştirilir.

36. Çökelek 1/9 oranında seyreltilmiş sıcak HCl de çözülerek behere alınır. Kağıt birkaç kez az miktarda sıcak su ile yıkanır. Kağıt atılır.

37. Çözelti 150 ml ye seyreltilir. Buna 0.5 ml amonyum fosfat ayırıcı konur. İşlem 34 - 35 de anlatıldığı şekilde tekrar çöktürülür. Gravimetrik yöntemle magnezyum tayininde anlatıldığı şekilde süzülüp yakılarak magnezyum tayini yapılır. Sonuç MgO olarak hesaplanır.

### 8.1.2. Çinko - Blend Analizi

Çinko blend temelde çinko sülfürden oluşur. Ancak genellikle kurşun sülfür ve demir sülfürle birlikte bulunur. Ayrıca bakır, kadmiyum, mangan ve silikatları da içerir. Çinko blend analizlerinde çinko, kurşun, demir ve kükürt tayinlerinin yapılması genellikle yeterlidir.

#### İşlem :

1. İnce toz haline getirilmiş olan filiz örneğinden 1 gram dolayında duyarlı olarak tartılır. Uygun bir porselen kapsülde 5 ml derişik hidroklorik asit ve 10 ml derişik nitrik asit eklenir.

2. Karışım birkaç mililitre kalıncaya kadar buharlaştırılır. Üzerine 5 ml derişik hidroklorik asit ve 100 ml su eklenip kaynar halde süzülür.

3. Çökelek seyreltik hidroklorik asit ve sonra sıcak su ile yıkanır. Süzgeç kağıdı içindekilerle birlikte platin krozeeye alınır. Yavaş yavaş ısıtılarak kağıt yakılır. Alev kuvvetlendirilerek yakma tamamlanır. Yakma işlemi fırında yapılıyorsa fırın 1050 - 1150 °C ye ayarlanır.

4. Kızdırma sonunda sabit tartım elde edilince krozeeye 1/1 lik sülfürik asitten birkaç damla ve 5 ml hidrofiorik asit konur. Çözelti buharlaştırılır. Tekrar kuvvetle kızdırılır ve tartılır. İki tartım arasındaki fark çözünmeyen silikatları verir.

5. İşlem 2 ve 3 ten elde edilen süzüntüler ve yıkama çözeltileri birleştirilir ve bir kapsülde buharlaştırılarak deriştirilir. Elde edilen derişik çözeltiye karıştırarak 5 ml derişik sülfürik asit konur ve çözelti hafif ısıtılarak buharlaştırılır. Buharlaştırma sülfürik asit dumanları çıkıncaya kadar sürdürülür. Daha sonra kapsül soğumaya bırakılır.

6. Çözeltiye karıştırarak 20 ml su dikkatle eklenir. Çökelek birkaç saat bekletilir ve süzülür. Bu kurşun sülfat çökeleğinden gravimetrik olarak kızdırıp tartmakla kurşun tayini yapılır.

7. Kurşun sülfatın süzülmesinden elde edilen süzüntüde, istenirse elektroz ile bakır tayini yapılabilir.

8. Elektrolizden sonra çözeltiye hacminin % 5 i kadar derişik sülfürik asit eklenir ve hidrojen sülfür gazı geçirilerek kadmiyum, kadmiyum sülfür halinde çöktürülür. Süzülür ve buradan istenirse kadmiyum tayini yapılabilir.

9. Süzüntü, önce hidrojen sülfürün uzaklaştırılması için ısıtılır ve potasyum klorat, KClO<sub>3</sub> ile doyurulmuş nitrik asitten 15 ml eklenir. Kuruluğa kadar buharlaştırılıp soğutulur.

10. Kalan madde üzerine 35 ml amonyak çözeltisi eklenir. Bu çözeltinin hazırlanması için 200 gram amonyum klorür, 500 ml derişik amonyak ve 50 ml su karışımında çözülür. Çözünmeyi tamamlamak için bir iki dakika kaynatılır.

11. Amonyaklı çözeltiye 10 - 25 ml doygun bromlu su çözeltisi eklenir. Bromlu suyun miktarı analiz örneğinin mangan içeriğine bağlıdır. Örnekteki mangan içeriği hiç veya çok az da olsa en az 10 ml bromlu su kullanmakta yarar vardır. Bromlu su, kuruluğa kadar buharlaştırma sırasında kısmen indirgenmiş olan manganı tekrar yükseltgemektir. Brom ilavesinden sonra çözelti kısa bir süre kaynatılır.

12. Çözelti sıcakken süzülür. Çökelek kaynar haldeki amonyum klorür çözeltisiyle 10 kez yıkanır. Bu amonyum klorür çözeltisi, 100 g amonyum klorürü suda çözüp buna 50 ml derişik amonyak eklendikten sonra litreye seyreltmekle hazırlanır. Elde edilen çökelek demir (III) hidroksit, alüminyum hidroksit ve mangan dioksit içermektedir.

13. Süzgeç kağıdı içindekilerle birlikte yakılır. Sabit tartıma getirilmek üzere 5 - 10 dakika 1000 °C de kızdırılır. Tartım sonucundan yüzde oksit karışımı R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resaplanır.

14. Elde edilen oksit karışımı çözünürleştirilerek içindeki demir, alüminyum ve mangan tayinleri ayrı ayrı yapılabilir. Bunun için potasyum piro-sülfatla çözünürleştirme uygun bir yöntem olabilir. Çözünürleştirmek için oksit karışımı miktarının 10 katı potasyum piro-sülfat platin krozeede ısıtılarak suyu uçurulur. Soğumaya bırakılır. Oksit karışımı bunun üzerine dökülür. Dikkatle ısıtılarak eritilir. Bu arada sıcaklık yavaş yavaş yükseltilmelidir. Piro-sülfat 300 °C de erir ve 450 °C de SO<sub>3</sub> çıkmaya başlar. Sıcaklık daha çok yükseltilmemelidir. Aksi halde eritişin anlamı kalmaz. Çünkü geri kalan K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in eritişte hiçbir rolü yoktur. Yüksek sıcaklık ve uzun süre ısıtma sülfat haline geçen maddenin tekrar

parçalanarak oksit oluşturmaya neden olur ki bu da çözeltinin berraklığının kalmamasıyla anlaşılabilir. Bunun için krozenin kapağı sık sık açılarak kontrol edilmelidir.

15. Ergimenin tamamlanmasından sonra kroze alınır. İçinde saf su bulunan bir behere bırakılır. Kroze yıkanarak alınır. Elde edilen çözeltide demir ve mangan tayinleri yapılır. Bunların farkından alüminyum miktarı hesaplanır.

16. Çözeltiye 5 gram sodyum asetat ve birkaç mililitre hidrojen peroksit eklenir. Çözelti kaynayana kadar ısıtılır. Böylece  $Fe(OH)_3$  ve bazik asetat halinde koyu kahve renkli demir (III) ün çöktüğü görülür.

17. Biraz daha hidrojen peroksit eklenip çökelek süzülür. Önce sodyum asetat ve hidrojen peroksit içeren yıkama çözeltisi ile, daha sonra saf su ile yıkanır.

18. Çökelek 1/1 oranında seyreltilmiş sıcak hidroklorik asitle çözülür. Demir, buradan kolorimetrik olarak tayin edilir.

19. İşlem 17 den elde edilen süzüntüde bulunan mangan, permanganata yükseltgenir. Bunun için 0.25 g  $KIO_4$  konur. Kaynayınca kadar ısıtılır. Soğutulduktan sonra permanganat kolorimetrik olarak tayin edilir.

20. İşlem 12 den elde edilen süzüntüde çinko analizi yapılır. Bunun için çözeltiye turnusol kağıdı atılır. Derişik hidroklorik asitle nötrleştirilir ve 3 ml daha hidroklorik asit eklenir. Çözeltide yeterli miktarda bakır varsa, indikatör olarak etki edebileceği için turnusol kağıdına gerek olmayabilir.

21. Çözelti gerekirse sıcak suyla 250 ml ye seyreltilir. Kaynayınca kadar ısıtılır ve üzerine 50 ml hidrojen sülfürle doyurulmuş su eklenir veya % 5 lik tiyoasetamid çözeltisi konur.

22. Bu şekliyle çözelti çinko tayini için hazırdır. Bu tayin için en iyi  $K_4Fe(CN)_6$  ile volumetrik veya potasyometrik olarak titre etmektir. Potasyometrik tayin aletli analizler bölümünde anlatılmıştır.

23. Volumetrik tayin için 0.01 M  $K_4Fe(CN)_6$  çözeltisi hazırlanır. Analiz çözeltisi bununla titre edilir. Çökmenin iyi olması için düzenli olarak karıştırılır. Eşdeğerlik noktasını gözlemek için her seferinde çözeltiyi karıştırdıktan sonra % 2 lik uranyum nitrat ve % 3 lük amonyum molibdat bulunan bir porselen parçası üzerine bir damla konur. Eşdeğerlik noktasında renk açık kahve renk alır. Bu noktaya yaklaşıldığı zaman renk açık yeşilimsi veya mavi - sarı bir renk alır. Burada kullanılan  $K_4Fe(CN)_6$  ın 1 ml si 0.01 g çinkoya eşdeğerdir.

### 8.1.3. Bakır Filizinde Bakır Tayini

Bakır filizi genellikle demir, arsenik ve antimon içerir. Bütün bunlar iyodometrik titrasyon için zararlıdır. Bu nedenle bakırın iyodometrik yöntemle tayini için ya bakırın ortamdan uzaklaştırılıp analiz edilmesi veya safsızlıkların za-

rarsız hale getirilmesi gerekir. Bakır, örneğin nitrik asitte çözülmesi ve daha sonra sülfürik asit çözeltisine aktarılıp çinko veya alüminyumla çöktürülmesiyle ortamdan uzaklaştırılabilir. Bakır çökeleği daha sonra nitrik asitte çözülüp iyodometrik olarak titre edilir.

PARK yöntemi olarak bilinen yöntemde ise ayırma işlemine gerek yoktur. Demir iyonu, amonyum florür eklenerek zararsız hale getirilir (kararlı  $FeF_6^{3-}$  kompleksi oluşturulur). Arsenik ve antimon ise +5 değerliliklerine yükseltgenerek zararsız hale getirilir. pH dikkatle 3.5 e ayarlanır. Ftalat tamponu bu pH ı düzenleyebilir.

### İşlem :

1. Bakır örneği 110 °C de kurutulur. Buradan 0.2 gram bakır içerecek şekilde 0.5 - 2.0 gram arasında duyarlı olarak tartılır ve 150 ml lik bir behere konur.

2. Örnek üzerine 20 ml derişik nitrik asit eklenip su banyosunda tamamı çözülmünceye kadar ısıtılır. Çözelti 5 ml kalıncaya kadar su banyosunda ısıtmaya devam edilir. İçine 5 ml üre çözeltisi (1 g üre/25 ml çözelti) eklenir ve ısıtmaya birkaç dakika daha devam edilir. Saf su ile 30 ml ye seyreltilir ve kaynama noktasına kadar ısıtılır.

3. Çözelti sıcakken beyaz band süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdındaki artık 1/100 oranında seyreltilmiş nitrik asitle 3 - 4 kez yıkanır.

4. Süzüntü su banyosuna konur ve 30 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır. Soğutulur ve 6 N amonyak çözeltisinden eklenerek demir çöktürülür. Çökelek oluşmaya başladığında amonyak damla damla eklenir ve her seferinde çözelti koklanarak çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. Çözeltinin amonyak kokmaya başlaması çökmenin tamamlandığını gösterir. Bu noktada amonyanın aşırısı eklenmemelidir. Bakır ile koyu mavi renkli  $Cu(NH_3)_4^{+2}$  kompleksini oluşturur.

5. Bu çözeltiye 2 gram  $NH_4F$ .  $HF(NH_3F_2)$  eklenir ve çözünmünceye kadar çalkalanır. Daha sonra 1 gram potasyum asit ftalat eklenir ve tekrar çözünmünceye kadar çalkalanır.

6. Çözeltiye 3 gram KI eklenir. İyice çalkalanır ve 10 dakika bekletilip ayarlı tiyosülfat ile titre edilir. İyodun rengi açıldığında 3 ml nişasta çözeltisi eklenir. İndikatörün rengi açıldığında ise 2 gram KSCN ekleneerek titrasyon tamamlanır.

7. Harcanan tiyosülfat bütünden okunur ve filizdeki bakır yüzdesi hesaplanır.

#### 8.1.4. Stibnitte Antimon Tayini

Stibnit, antimon sulfür ve az miktarda silisyum dioksit içeren bir filizdir. Eğer ortamda arsenik ve demir varsa antimonu ayırmak için birtakım uzun işlemler gerekir. Ancak ortamda analizi bozan maddeler bulunmadığında filizin çözeltiye alınmasından sonra herhangi bir ayırmaya gerek olmaksızın üç değerlikli antimonun ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilmesi yeterlidir.

Filiz derişik hidroklorik asitle çözülür. Çözelti kaynatılarak H<sub>2</sub>S uzaklaştırılır. Ortam asitlendirilmeden önce KCl eklenerek SbCl<sub>3</sub> ün buharlaşarak uzaklaşması önlenir. Aşırı klorürlü ortamda SbCl<sub>4</sub><sup>-</sup> kompleksi oluşur ki bu uçucu değildir. Hidrojen sulfürün uzaklaştırılmasından sonra çözelti seyreltilir, nötürleştirilir ve sodyum bikarbonat eklenerek çözelti tamponlanır. Tamponlanmış ortamda ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilir. Bazik antimon tuzunun çökmesi tartarik asit ekleyerek H(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub> kompleksini oluşturmakla önenebilir.

#### İşlem :

1. Filiz 110 °C de kurutulur. Bundan 0.5 - 3.0 gram dolayında duyarlı olarak tartılır, 500 ml lik bir erlene alınır.
2. İçine 0.3 gram kadar toz haline getirilmiş KCl kristali eklenir. Buna 10 ml derişik HCl eklenip su banyosunda tamamı çözününceye kadar ısıtılır. Çözünmenin yaklaşık 15 dakikada tamamlanması ve erlenin dibine beyaz silisin kalması gerekir.
3. Çözünme tamamlandıktan sonra toz haline getirilmiş tartarik asitten 3 gram eklenir ve su banyosunda ısıtmaya 10 - 15 dakika daha devam edilir.
4. Bir pipetten püskürtülen saf su ile 100 ml ye seyreltilir. Bu sırada eğer kırmızı antimon sulfür çökeleği oluşursa su eklemeye son verilir ve su banyosunda çökelek çözünüp bütün H<sub>2</sub>S uzaklaşınca kadar ısıtmaya devam edilir. Eğer beyaz bir çökelek (bazik antimon tuzu) oluşursa çözelti dökülüp atılır. Çünkü bu çökeleğe tekrar çözmek oldukça güçtür.
4. Çözeltiye 1 damla metiloranj veya metil kırmızısı (veya bir parça turnusol kağıdı) eklenir ve 6 N NaOH ile nötürleştirilir. Sodyum hidroksitin aşırı-sını eklemekten kaçınılır. Çözeltiye 6 N HCl den eklenerek zayıf asitli yapılır.
5. Buna 5 gram sodyum bikarbonat eklenip çalkalanarak çözünmesi sağlanır. Bu sırada çözeltinin tamamen nötürleşmiş ve tampon görevi yapacak kadar da ortamda HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonunun kalmış olması gerekir.

6. Ayarlı iyot çözeltisi ile, 3 - 5 ml nişasta çözeltisi kullanarak titre edilir. Harcanan iyot miktarı büretten okunur. Antimon yüzdesi hesaplanır.

$$\% \text{ Sb} = \frac{V_{I_2} \times N_{I_2} \times 10^{-3} \times (\text{Sb}/2)}{\text{örnek (g)}} \times 100$$

#### Not :

Bu titrasyonda en önemli hata kaynağı yetersiz bikarbonat nedeniyle ortamın yeterince tamponlanamamasıdır. Bu durumda dönüm noktasını görmek güçtür.

#### 8.1.1.5. ALÜMİNYUM FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Bu yöntem, içinde önemli ölçüde alüminyum ve az miktarda ağır elementler içeren boksit, kil veya refrakterlerin analizi için uygundur.

Alüminyumla çökelti veren veya çökmeyi engelleyen ve alüminyum filizlerinde en çok bulunan elementler demir, mangan, titan, silis ve fosfordur. Alüminyum tayininde zararlı olan fakat çok daha nadir olarak rastlanan elementler ise krom, kobalt, berilyum, zirkonyum, uranyum, vanadyum, bor, flor ve nadir toprak elementleridir.

Alüminyum filizleri, eritişe başlamadan önce platin krozeze zarar verebilecek kolay indirgenebilir metallere ve fosforun bulunup bulunmadığı kontrol edilmelidir. Bunun için az miktarda filiz, sodyum karbonat ve odun kömürü ile karıştırılır ve bir kömür parçası üzerinde kızdırılır. Daha sonra suda çözülür. Herhangi bir metalik artık kolay indirgenebilir metalin olduğunu gösterir. Filizin fosfor içerip içermediği ise şu şekilde anlaşılabilir. Toz haline getirilmiş filiz örneğinden az miktarda alınır ve bir süzgeç kağıdı üzerine konur. Bunun üzerine % 15 tartarik asit içeren amonyum molibdat çözeltisinden eklenir. Yarım dakika süre ile sıcak bir zemin üzerinde veya düşük bek alevinde ısıtılır. Bunun üzerine 1 damla benzidinin asetik asitteki doymuş çözeltisinden eklenir ve süzgeç kağıdı amonyak şişesi üzerine tutulur. Koyu mavi renk fosforun bulunduğunu gösterir.

#### Analizin yapılışı :

1. İnce toz haline getirilmiş örnekten 0.5 gram kadar duyarlı olarak tartılır. Asitte çözünürleştirme denenir. Eğer çözünme sağlanamazsa 5 gram Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile platin krozeze eritiş yapılır. Eritiş ürünü soğutulur. Bunun yeşil renkte olma-

si mangan veya nikelinde bulunduğunu, kahverengi renk demirinde bulunduğunu, sarı renk krom veya uranyumun da bulunduğunu, mavi renk ise kobalt, mangan, bakır veya molibdenin de bulunduğunu gösterir.

2. Krozeye az miktarda asit ve gerektiğinde HCl asit de eklenerek içindekilerin çözünmesi sağlanır. Çözelti porselen bir kapsüle alınır. İşlem tamamen çözünme sağlanıncaya kadar tekrarlanır. Çözeltinin sarı renkte olması ortamda demirin bulunduğunu, yeşil veya mavi renk vanadyum, nikel, bakır veya kromun da bulunduğunu gösterir.

3. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır. Eğer doğrudan asitte çözünürlüştürme sağlanabilmişse buharlaştırma aynı şekilde yapılır.

4. İçine az miktarda saf su eklenip süzülür. Artık sıcak seyreltik HCl ve sıcak saf su ile yıkanır. Süzüntü saklanır.

5. Süzgeç kağıdı içindeki artıklarla birlikte platin krozeye alınır. Süzgeç kağıdı dikkatle yakılır. Karbon tamamen yandıktan sonra kroze kuvvetli alevde bir süre daha kızdırılır.

6. Soğutulur. Artık su ile nemlendirilir. Üzerine 4-5 damla  $H_2SO_4$  ve 5 ml HF asit eklenir. Dumanlar çıkıncaya kadar kızdırılır. Soğutulur. Az miktarda su eklenir ve küçük bir behere alınır. İçine az miktarda bromlu su eklenip kaynatılır. Bu şekilde demirin yükseltgenmesi sağlanır. Çözelti işlem 3 te elde edilen çözelti ile birleştirilir ve hacim 200 ml seyreltilir.

7. Çözeltiden 1-2 damla bir tüpe alınır ve üzerine 1-2 damla  $H_2S$  li su eklenir. Serbest kükürttten başka herhangi bir çökeleğin oluşmaması (grup II katyonlarının bulunmaması) çözeltinin amonyakla çöktürmeye hazır olduğunu gösterir.

8. Çözeltiye 2 damla metil red indikatörü eklenir. Daha sonra indikatörün rengi kırmızıdan sarıya dönünceye kadar bir büretten karıştırarak damla damla amonyak çözeltisi eklenir. 1-2 dakika kaynıncaya kadar ısıtılır. Eğer çözelti kırmızı renge dönerse 1-2 damla daha amonyak eklenir.

9. Çökeleğin dibe çökmesi için birkaç dakika bekletilir ve daha sonra siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Sıcak su ile iyice yıkanır.

10. Eğer çökelek fazla miktarda ise çökeleği HCl asitte çözüp tekrar aynı şekilde çöktürmek uygun olur. Bu şekilde çökeleğin birlikte sürüklenmiş olduğu bakır, çinko, kalsiyum, tungsten, vanadyum, molibden gibi safsızlıkların giderilmesi sağlanır.

11. Süzgeç kağıdı içindeki çökelek ile birlikte kurutulur ve yakılır. Sabit tartıma getirildikten sonra  $Fe_2O_3$  ve  $Al_2O_3$  karışımı bulunur.  $Al_2O_3$  oldukça nem çekici özelliğe sahip olduğundan soğutma işleminden hemen sonra tartım yapılmalıdır.

12. Tartılan oksit karışımı bir porselen krozede potasyum piro-sülfat ile eritiş yapılır. Eritiş ürünü % 5 lik  $H_2SO_4$  ile 100 ml ye tamamlanır. Bu sırada  $SiO_2$  in ayrıldığı görülürse bu süzülerek alınır. Kurutulur ve kızdırılır. Bu miktar önceden bulunan  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  toplam miktarından çıkarılır.

13. Çözeltiden bir tüpe 1-2 damla alınır. Üzerine 1 damla seyreltik fosforik asit ve 1 damla % 3 lük  $H_2O_2$  eklenir. Sarı veya portakal renk ortamda titan, vanadyum, veya kromun bulunduğunu gösterir.

14. Piro-sülfat eritişinden sonra elde edilen çözeltideki demir, volumetrik olarak permanganat titrasyonu ile bulunur. Buradan  $Fe_2O_3$  miktarı hesaplanır. Toplam miktardan çıkarılarak  $Al_2O_3$  miktarı bulunur.

#### 8.1.6. KROM FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Yöntem; demir ve kromlu filizler, kayalar, mineraller, çelikteki krom tayinleri için uygundur. Peroksit eritişinden sonraki çözeltide bulunan elementlerin hiçbiri (titrasyonun dönüm noktasının görülmesini engelleyecek kadar renkli olmadıkça) analize zararlı değildir.

##### Analizin yapılışı:

1. Toz haline getirilmiş örnekten yaklaşık 0.5 gram kadar duyarlı olarak tartılır. Yaklaşık 4 gram  $Na_2O_2$  ile iyice karıştırılır.

2. Bir nikel krozeye 1 gram kadar  $Na_2O_2$  konur. Bunun üzerine yukarıda hazırlanan karışım konur. Bunun üzerine de 1 gram kadar tekrar  $Na_2O_2$  konur.

3. Krozenin ağzı porselen veya nikel bir kapakla kapatıldıktan sonra kil üçgen üzerine veya ortası delinmiş bir amyant üzerine yerleştirilir. Düşük alevdeki bek ile ısıtılmaya başlanır. Kroze kapağı zaman zaman açılıp kontrol edilerek karışımın tamamen ergimesi sağlanır.

4. Tamamen ergime sağlandıktan sonra bir maşa ile tutularak kroze eğik durumda iken döndürülür. Böylece eriyiğin krozenin bütün çeperlerine dağılması sağlanır. Bek alevi yükselttilerek 1-2 dakika daha kızdırılır. Bek söndürülür.



5. Kroze bir müddet kendi halinde soğumaya bırakılır. Tamamen soğumasını beklemeden, içinde yaklaşık 150 - 200 ml saf su bulunan bir behere dikkatle bırakılır ve beher hemen bir saat camı ile kapatılır (eğer kroze fazla sıcak ise şiddetli bir gaz çıkışı olacağından dökülmeler olabilir). Gaz çıkışı tamamlandıktan sonra kroze bir maşa yardımıyla çıkarılarak içindekilerin tamamen çözeltiye geçip geçmediği kontrol edilir. Eğer geçmemişse gerektiğinde bir miktar ısıtılarak bu sağlanır.

6. Eriyiğin tamamen çözeltiye geçmesi sağlandıktan sonra kroze çıkarılır ve saf su ile yıkanır. Peroksitin fazlasını uzaklaştırmak için çözelti bir süre kaynatılır. Daha sonra dinlenmeye bırakılır. Yaklaşık 15 dakika sonra siyah band süzgeç kağıdından süzülür, 4 - 5 kez saf su ile yıkanır.

7. Çökelek, hidroksiti halinde demiri içerir. Asitte çözülüp ayarlı permanganatla titre edilerek miktarı bulunabilir.

8. Süzüntü kromat halinde krom alüminat halinde alüminyum içerir. Eğer alüminyum tayini de yapılmak isteniyorsa çözeltiye 1 - 2 damla fenolftaleyn indikatörü eklenip indikatörün rengi kayboluncaya kadar damla damla asit eklenir. Oluşan  $Al(OH)_3$  siyah band süzgeç kağıdından süzülerek alınır, yıkanır. Kurutulup yakılarak buradan alüminyum tayini yapılabilir.

9. Alüminyum tayini gerekmiyorsa süzüntü zayıf asitli olucaya kadar HCl asitle asitlendirilir. Bu, çözeltinin renginin sarıdan portakala dönmesiyle anlaşılabilir. Daha sonra 1/1 lik HCl asitten 25 ml daha eklenir, 250 - 300 ml ye seyreltilir.

10. Bu çözeltiye 3 g kadar KI eklenir. Karanlık bir yerde 10 dakika bekletilip ayarlı tiyosülfat ile nişasta indikatörü kullanılarak titre edilir. Harcanan tiyosülfatın hacmi yardımıyla örnekteki  $Cr_2O_3$  yüzdesi hesaplanır.

### 8.1.7. DEMİR FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Demir filizleri veya metalurjik demir ürünlerinin analizinde permanganat veya bikromat ile titrasyon, en iyi sonucu verir. Permanganat titrasyonu sülfürik asitli çözeltilerin veya  $KHSO_4$  ile eritilmiş sonundaki çözeltinin analizi için uygundur. Ortamda bulunan titan, vanadyum, krom, molibden, tunsten ve uranyum da sülfürik asitli çözeltilerde demirin indirgenmesi sırasında, indirgenebilirler. bu nedenle bunların uygun şekilde uzaklaştırılmaları veya zararsız hale getirilmeleri gerekir. Örneğin kromun kromata yükseltgenmesi ve demirin hidroksiti halinde çöktürülüp, süzülerek alınması, safsızlıkların giderilmesi bakımından uygun bir yoldur.

### Analizin yapılışı:

1. Analiz edilecek örnekten 0.5 g kadar duyarlı olarak tartılır ve bir behere alınır. İçine 10 ml derişik HCl eklenip bir saat camı ile kapatılır. Yavaş yavaş tamamen çözünme sağlanıncaya kadar ısıtılır. Eğer çözünme sağlanamazsa içine 5 ml derişik  $HNO_3$  eklenip ısıtma sürdürülür. Tamamen çözünme sağlandıktan sonra içine 5 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenip bütün asitler uzaklaşıncaya kadar ısıtılır.

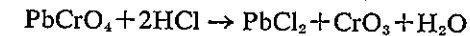
2. Çözelti soğutulur. İçine 30 ml soğuk su ve 10 ml derişik HCl asit eklenir. Bütün tuzlar çözününceye kadar ısıtılır. Süzülür, yıkanır. Süzgeçte kalan artık eğer renkli ise (tamamen çözünürleştirme sağlanamamışsa) süzgeç kağıdı bir platin krozeye alınır ve yakılır. Artığın 5 - 6 katı kadar  $Na_2CO_3$  eklenip eritilip yapılır. Eritiş ürünü HCl asitte çözülüp önceden elde edilen çözelti ile birleştirilir.

3. Çözeltiye amonyak eklenerek ortam bazik yapılır. Birkaç damla bromlu su eklenip kaynatılır. Siyah band süzgeç kağıdından süzülür, sıcak su ile yıkanır.

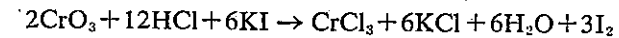
4. Süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek behere alınır. İçine 5 ml derişik HCl eklenip çözülür. Önce 1/1 lik HCl ile, daha sonra su ile yıkanır.

### 8.1.8. KURŞUN FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Kurşun  $PbCrO_4$  halinde çöktürülür ve daha sonra HCl asitle



gereğince bozular. Bu çözeltiye KI eklenirse



gereğince iyot açığa çıkar. Bu iyot ayarlı tiyosülfat ile titre edilir.

### Analizin yapılışı :

1. Yaklaşık 0.5 gram kadar örnek duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir behere alınır. İçine 20 ml derişik HCl eklenir ve dikkatle ısıtılır. Bu şekilde demir çözünürleştirilebilir. Galen filizi de bu şekilde tamamen çözünürleştirilebilir. Eğer HCl asitle tamamen çözünürleştirme sağlanamazsa içine 5 ml derişik  $HNO_3$  eklenip ısıtma sürdürülür. Bütün örnek çözünürleştirilinceye kadar HCl asit ve  $HNO_3$  ekleme işlemi tekrarlanır.

2. Tamamen çözünürleştirme sağlandıktan sonra 5 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenir ve beyaz dumanlar çıkışı sona erinceye kadar ısıtılır. Soğutulur ve yaklaşık 30 ml saff su eklenir. Kaynaymcaaya kadar ısıtılır. Isıtmaya demir (III) sülfat çözününceye kadar devam edilir.

3. Buna 10 ml etil alkol eklenir ve oda sıcaklığına kadar soğutulur. Süzülür. Çökelek, soğuk seyreltik (1/10) sülfürik asit ile en az 4 kez yıkanır.

4. Süzgeç kağıdındaki çökelek bir pisetten püskürtülen sıcak su yardımıyla bir behere alınır.

Başka bir behere yaklaşık 25 ml özütleme çözeltisi konur. (Bu çözelti şu şekilde hazırlanır: Ticari sodyum asetatın soğuk saf sudaki doygun çözeltisi hazırlanır. Süzülür. Bu çözeltinin 2 hacmi 3 hacim saf su ile karıştırılır. Bunun litresinde 25 ml olacak şekilde buzlu asetik asit eklenir). Süzgeç kağıdı bu çözeltiliye atılır. Kaynama noktasına kadar ısıtılır ve bu sırada bir bagetle iyice karıştırılır. Bu şekilde süzgeç kağıdında kalmış olan kurşun sülfat kazanılır. Bu çözelti yukarıdaki çözelti ile birleştirilir. Süzgeç kağıdı sıcak su ile yıkanır.

5. Örnekte baryum varsa (veya varlığından şüphe ediliyorsa) kurşun sülfatın çözülmesi şu şekilde yapılır. Üzerinde çökelek bulunan süzgeç kağıdı bir behere alınır. Üzerine 10 ml hidroklorik asit karışımı eklenir. (Bu çözelti doygun NaCl çözeltisinin bir litresine 150 ml saf su ve 100 ml derişik HCl eklenmesiyle hazırlanır). Karışım hemen hemen kuruluğa kadar ısıtılır. Buna 25 ml özütleme çözeltisi (işlem 4 te hazırlanan) eklenir ve kaynatılır. Kaynama sırasında bütün kurşun sülfat çözününceye kadar zaman zaman özütleme çözeltisi eklenir. Siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Toplam hacim 150 ml yi geçmeyecek şekilde sıcak su ile yıkanır.

6. Gerek işlem 4 gerekse işlem 5 deki şekilde elde edilen kurşun sülfat çözeltisi eğer gerekiyorsa 150 ml ye seyreltilir. Kaynaymcaaya kadar ısıtılır. Kaynayan çözeltiliye doygun potasyum bikromat çözeltisinden 10 ml eklenir. Karışım en az 7 dakika dikkatle ısıtılır. Süzülür. Beher sıcak su ile çalkalanır. Çökelek en az 10 kez her seferinde 5 - 6 ml kullanarak sıcak seyreltik sodyum asetat çözeltisi ile yıkanır. (Bu çözelti 50 ml doygun sodyum asetat çözeltisinin litreye seyreltilmesiyle hazırlanır).

7. Huninin altına temiz bir balonjoje konur. Süzgeç kağıdındaki çökeleğe işlem 5 de hazırlanan hidroklorik asit karışımı çözeltisinden eklenerek çözünmesi sağlanır. Bunun için en az 50 ml asit karışımı kullanılır. Süzgeç kağıdı soğuk su ile yıkanır. Örnek maddesinin içerdiği kurşun yüzdesine göre aşağıdaki işlemlerden biri uygulanarak analiz yapılır.

8. Örnek % 20 nin altında kurşun içeriyorsa % 50 lik KI çözeltisinden 2 ml eklenir. Nişasta çözeltisi indikatörü kullanılarak ayarlı tiyosülfat ile titre edilir.

9. Örnek % 20 den fazla kurşun içeriyorsa yukarıdaki çözeltiliden yaklaşık 25 ml alınır. İçine 25 ml hidroklorik asit karışımı (işlem 5 de hazırlanan) eklenir. Buna % 50 lik KI çözeltisinden 2 ml eklenip ayarlı tiyosülfat ile açık kahverengi renk elde edilinceye kadar titre edilir. Daha sonra ana çözeltiliden yaklaşık 25 ml daha eklenip işlem tekrarlanır. Bu şekilde kurşun içeren ana çözelti bitinceye kadar işlem sürdürülür. Daha sonra nişasta indikatörü eklenerek titrasyon tamamlanır.

10. Fazla miktarda kurşun içeren örneklerin analizinde işlem 9 daki gibi bir yol izlenebileceği gibi işlem 7 de elde edilen çözelti belli bir hacme tamamlanıp buradan belli hacimlerde örnekler alınarak işlem 8 deki gibi titrasyon yapılabilir.

### 8.1.9. MANGAN FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Filizlerde mangan tayini için oldukça hızlı olan bu yöntem çok az miktarlarda mangan içeren örnekler için tavsiye edilmez. Krom; asitli hidrojen peroksitle indirgendiğinden analiz için zararlıdır. Vanadyum, molibden ve nikel ise fazla miktarda bulduklarında renkleri nedeniyle zararlıdır.

#### Analizin yapılışı :

1. Yaklaşık 0.5 gramlık örnek bir beherde 10 ml derişik hidroklorik asitle ısıtılır. Kuruluğa kadar buharlaştırılır. Üzerine 10 ml nitrik asit ekleyip tekrar buharlaştırılır. Daha sonra 15 ml daha  $HNO_3$  ve 2 - 3 g potasyum klorat ekleyip bütün klor çıkıncaya kadar kaynatılır.

2. Isıtmaya son verilir. Çeşme suyu ile soğutulur. Soğuk su ile 200 ml ye seyreltilir. Üzerine belli hacimde hidrojen peroksit çözeltisi bir büretten karıştırarak eklenir (bu çözelti 850 ml saf su, 50 ml derişik  $H_2SO_4$  ve 100 ml % 3 lük  $H_2O_2$  nin karıştırılmasıyla hazırlanır). Hidrojen peroksit eklemeye bütün  $MnO_2$  indirgeninceye kadar (çözelti renksiz oluncaya kadar) devam edilir. Daha sonra yaklaşık 10 ml fazlası eklenir.

3. Hidrojen peroksitin fazlası ayarlı permanganat ile geri titre edilir. Kullanılan hidrojen peroksit ayarlı permanganatla veya başka bir madde ile ayarlanır. Daha sonra örnekteki mangan miktarı yüzde  $MnO_2$  olarak hesaplanır.

### 8.1.10. BOR FİLİZLERİNİN ANALİZİ

Çoğu bor mineralleri su içinde çözünürler. Ancak cevher içinde demir, alüminyum gibi elementler varsa bir kısım bor mineralleri bunlarla kalır ve çözünmez. Bu nedenle analiz suda çözünen ve çözünmeyen kısımlar için yapılır ve buradan toplam değer bulunur. Buna göre deney üç kısımda gerçekleştirilir. Eğer cevher içinde çözünmeyen borosilikatlar varsa ayrıca sodyum karbonatla eritiş yapılır.

#### Analizin yapılışı :

1. İnce toz haline getirilmiş örnekten yaklaşık 5 gram duyarlı olarak tartılır. 250 ml lik bir beherde 200 ml kadar su ile 20 dakika hafifçe kaynatılır. Bu sırada beherin ağzı saat camı ile kapalı tutulur. Kaynatma sonunda karışma 2 - 3 gram NaCl kristalleri eklenir ve çökeleğin çökmesi için 15 dakika bekletilir. Süzüntü bir süzgeç kağıdından 500 ml lik bir balon jöjeye süzülür. Çökelek beherde bırakılır. Aynı işlemler çökelek için 75 ml kadar su ve 1 g NaCl ile üç defa daha tekrarlanır ve yıkama suları balonjode toplanır. Bu işlemler bittikten sonra balonjodadaki toplanan çözelti 500 ml ye tamamlanır.

2. Balonjodadaki çözeltiden 100 ml alınıp 250 ml lik erlene aktarılır. Çözeltiye önce 2 - 3 damla metil kırmızısı (veya metil oranji) ve daha sonra renk kırmızıya dönünceye kadar yavaş yavaş 6 N HCl eklenir. Sonra 0.3 - 0.5 ml kadar fazla HCl eklenir. Erlenin ağzı saat camı ile kapatılarak 10 dakika kadar hafif kaynatılır. Böylece çözeltideki CO<sub>2</sub> uzaklaştırılır. Fazla kaynatılırsa borik asitin bir kısmı da buharlaşabilir. Erlenindeki çözelti su banyosunda soğutulur ve ağızdaki saat camı da su ile yıkanarak süzüntü çözeltiye eklenir. Çözelti büret içine konulmuş ayarlı NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir. Erleneye 25 - 50 ml gliserin ve 2 - 3 damla fenolftaleyn indikatörü eklenir. Açık kırmızı renge kadar ayarlı NaOH ile titre edilir. Bu durumda 1 ml 0.5 N NaOH çözeltisi 0.01741 g B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e eşdeğerdir.

3. Su ile ayırma sonunda kalan çökelek 250 ml lik beher içinde 10 ml 6 N HCl ile karıştırılır ve beherin ağzı saat camı ile kapatıldıktan sonra 15 - 20 dakika kadar hafif kaynatılır. Çözelti soğutulduktan sonra süzülür. Süzüntüye yavaş yavaş toz sodyum karbonat eklenerek demir, alüminyum ve silislerin çökmesi sağlanır. Çökeltme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti süzülür ve süzüntü işlem 2 dekine benzer şekilde NaOH ile titre edilir.

4. Eğer çökelekte fazla bor varsa işlemler tekrarlanır. Çökelekte borosilikatların var olduğu sanılıyorsa sodyum karbonatla eritiş yapılır ve yukarıda olduğu şekilde analiz edilir.

### 8.2. Çelik Analizleri

Demir ve çelik analizi pratikte önemli bir rol oynar. Bir demir ürününün özellikleri demir dışında bulunan elementlerin cins ve miktarlarına bağlıdır. Bu nedenle bu tür analizlerde demirin değil öteki elementlerin tayini düşünülür. Bu öteki elementler üç grupta toplanabilir. Birinci grup, mutlaka bulunması gereken ve çeliğin özellikleri üzerinde etkili olan elementleri içerir. Bunlar demir, karbon, mangan, fosfor, kükürt ve silisyumdur. İkinci grup elementler alaşımı oluşturan elementlerdir ve bakır, nikel, krom, vanadyum, molibden, tungsten ve kobalt elementlerini içerir. Üçüncü grup, genellikle az miktarda bulunan ve ürünün özelliklerine belirgin bir etkisi olmayan elementlerdir. Bunlar bazan özellikle ham maddeye eklenebilir. Bunların en önemlileri alüminyum, titan, arsenik, antimon, kalay ve çinkodur.

Genellikle birinci grup elementlerin tayini yapılması yeterli olduğundan burada karbon, mangan, fosfor, kükürt ve silisyum elementlerinin nicel analizleri üzerinde durulacak, ayrıca azot ve bakır analizleri de verilecektir.

Çelikte karbon serbest halde veya bileşikleri halinde bulunur. Bu iki şekilde karbon toplam karbon olarak tayin edilir. Bunun için analiz örneği karbon tayin aracında 1000 °C üzerinde saf oksijen içinde yakılır. Oluşan karbon dioksit sodyum hidroksit emdirilmiş asbest kolonunda tutulur. Kolonun ağırlığındaki artıştan karbon yüzdesi hesaplanır. Öteki elementlerin tayini için bilinen analitik yöntemler uygulanır.

#### 8.2.1. Mangan tayini :

Mangan tayini volumetrik, gravimetrik veya kolorimetrik yöntemlerle yapılabilir. Burada kolorimetrik yöntem ile persülfat - arsenik yöntemi üzerinde durulacaktır.

##### 8.2.1.1. Kolorimetrik Yöntemle Mangan Tayini

Kolorimetrik yöntem özellikle mangan içeriği az olan örnekler için çok uygundur. Yöntem, manganın permanganata yükseltgenmesi ve çözeltinin en yüksek soğurum dalga boyunda soğurumunun ölçülmesi temeline dayanır.

#### Çözeltiler :

- Asit karışımı; Bir kısım nitrik asit, 1 kısım fosforik asit ve 1 kısım su

b. Potasyum periyodat; katı halde

c. Ayarlı mangan çözeltisi; 1 ml sinde 0.2 mg mangan içerir, 0.6153 g  $MnSO_4$  ın litrede çözülmesiyle hazırlanır.

**İşlem :**

1. Analiz örneğinden 0.5 gram dolayında üç tartım alınır ve duyarlı olarak tartılır, 250 ml lik bir balonjojelere konur. Bunlara 50 ml asit karışımı eklenerek bir ısıtıcı üzerinde azot oksitleri uzaklaşımına kadar kaynatılır.

2. Elde edilen çözeltiler 100 ml ye seyreltilir. Buna 0.25 g  $KIO_4$  dikkatle eklenir, 3 dakika daha kaynatılır. Böylece manganın permanganata yükseltgenmesi sağlanır.

3. Çözeltiler oda sıcaklığına kadar soğutulur. İşarete kadar seyreltilir. İyi-ce karıştırılıp soğurumu ölçülür.

4. Ayarlı çözeltiyi hazırlamak için mangan içermeyen saf demirden 4 tartım 0.5 gram dolayında alınır.

5. Bunlar 250 ml lik balonjojelere konur. Asit karışımında çözülür. Azot oksitlerini uzaklaştırmak için kaynatılır. Bu örneklerin içine sırasıyla 5, 15 ve 25 ml ayarlı mangan çözeltisi konur. Birisi olduğu gibi bırakılır.

6. Çözeltiler 100 ml ye seyreltilir, 0.25 g  $KIO_4$  konur ve 3 dakika kaynatılarak mangan yükseltgenir. İşarete kadar seyreltilir.

7. Bu çözeltilerin soğurumları 360 nm den 660 nm e kadar 20-nm aralıklarla ölçülür. Soğurumun en fazla olduğu dalga boyu dolayında ölçüm 5 nm aralıklarla yapılır.

8. Sonuçta soğurun değerleri dalga boyuna karşı grafiğe alınır. En yüksek soğurumun dalga boyu bulunur.

9. Ayarlı çözeltiler, ayarlı mangan içermeyen çözeltinin ve analiz örneklerinin soğurumları bu seçilen dalga boyunda ölçülür.

10. Soğurum değerleri ayarlı çözeltilerin mangan derişimlerine karşı (250 ml de mg olarak) grafiğe geçirilir.

11. Bu kalibrasyon eğrisinden yararlanarak örneklerdeki mangan miktarı bulunur ve % mangan miktarı hesaplanır.

Çelikte kolorimetrik olarak mangan tayinine bir örnek: Analiz edilecek çelik örneğinden 0.500 g tartılıp asitle çözülür. Uygun işlemlerle içerdiği mangan  $MnO_4^-$  haline yükseltgenir. Son çözelti 250 ml lik bir balonjojeye konup işarete kadar seyreltilir.

Diğer taraftan ayarlı bir mangan çözeltisi hazırlanmalıdır. Bunun için 0.158 g  $KMnO_4$  100 ml saf suda çözülür 10 ml derişik  $H_2SO_4$  eklenir ve balonjojeye konup hacim 250 ml ye tamamlanır. Bu ayarlı çözeltiden 25, 15 ve 10 ml alıp 100 ml lik balonjojelere konur, işarete kadar seyreltilerek A, B ve C diye isimlendireceğimiz üç ayarlı çözelti elde edilir.

Ayarlı çözeltilerden ve analiz çözeltisinden ayrı ayrı kolorimetre örnek kabına uygun miktarlarda konup 525 nm de soğurumları ölçülür.

Böyle bir ölçümde aşağıdaki sonuçlar elde edildiğine göre örneğimizdeki Mn yüzdesi nedir?

Çözelti	Soğurum
A	0,80
B	0,48
C	0,32
Örnek	0.14

Ayarlı çözeltilerdeki manganın derişimlerini litrede gram olarak bulalım.

Formüle göre 158 g  $KMnO_4$  te 55 g Mn vardır. Ayarlı çözeltinin 250 ml sinde 0.15 g  $KMnO_4$  ve 0.055 g Mn var demektir, 1 litredeki Mn miktarı

$$0.055 \times \frac{1000}{250} = 0,22 \text{ g olur.}$$

Seyreltmeleri düşünürsek A, B ve C çözeltisinin Mn derişimleri

$$A; 0,22 \times \frac{25}{100} = 0,055 \text{ g/lt} \quad B; 0,22 \times \frac{15}{100} = 0,033 \text{ g/lt}$$

$$C; 0,22 \times \frac{10}{100} = 0,022 \text{ g/lt bulunur.}$$

### 1. Sodyum arsenit - sodyum nitrit : 0.05 N

1.3 g saf arsenik (III) oksit 25 ml 4 N sodyum hidroksitte çözülür ve 200 ml ye seyreltilir. Hidroksiti nötürleştirmek için biraz fazlasıyla seyreltik sülfürik asit eklenir. Bu asidik çözelti sodyum bikarbonatla nötürleştirilir. Turnusol kağıdı ile nötrallik kontrol edilir. Bu çözeltiliye 0.85 g sodyum nitrit eklenip bir litreye tamamlanır.

### 2. Potasyum permanganat: 0.05 N

Çözelti daha önce anlatıldığı gibi hazırlanır. Saf sodyum okzalit ile ayarlanır.

#### Sodyum arsenit - Sodyum nitrit çözeltisinin ayarlanması :

10 ml 0.05 N ayarlı permanganat çözeltisi pipetle alınır ve 250 ml lik bir erlene konur. Üzerine mangan içeriği bilinen 1 g elektrolitik demir ve 30 ml sülfürik asit - fosforik asit ve nitrik asitten oluşan asit karışımı eklenir. Çözelti önce ısıtılır. Sonra bir - iki dakika kaynatılarak azot oksitleri uçurulur. Buna 50 ml soğuk su, 5 ml gümüş nitrat çözeltisi ve 10 ml amonyum persülfat çözeltisi eklenir. Tekrar kaynatmaya kadar ısıtılır ve 30 - 45 saniye kaynatma sürdürülür. Erlen suya sokularak 20 - 25 °C ye hemen soğutulur. Soğuyan karışıma 5 ml sodyum klorür çözeltisi, 10 ml 12 N sülfürik asit eklenir. Daha sonra arsenit - nitrit çözeltisi ile titre edilir.

İndirgeme çözeltisi sabit hızla ve dakikada 5 - 6 ml yi geçmeyecek şekilde eklenir. Bu arada erlendeki çözelti sürekli karıştırılır. Çözeltinin rengi açık pembe olunca indirgeme çözeltisi daha yavaş eklenir. Damlalar yaklaşık 5 saniyelik aralıklarla damlatılır. Çok açık pembe rengin oluşmasıyla belirlenen eşdeğerlik noktası dolayında en az 10 saniyede bir damla olmak üzere indirgeme çözeltisi eklenir. Eşdeğerlik noktasına varıldığında renk birden bire beyaz olur (AgCl oluşur). Eşdeğerlik noktasına ulaşıldıktan sonra bir damla permanganat çözeltisi eklendiğinde en az 3 dakika kalan bir renk oluşur. (Neden?)

#### İşlem :

1. Çelik örneğinden 0.9 - 1.1 g arasında tartılır ve 30 ml asit karışımında çözülür.

2. Sodyum arsenit - sodyum nitrit çözeltisinin ayarlanması bölümünde anlatılan işlemler ikinci cümleden itibaren aynen uygulanır.

#### Notlar :

1. Tayinde  $\pm$  % 0.01 Mn dan daha büyük bir duyarlılık istenmiyorsa ayarlama işleminde demir ilavesine gerek olmayabilir. Bu durumda ayarlama şöyle yapılır; 30 ml asit karışımı 250 ml lik erlene alınır. Üzerine 50 ml su, 1 ml AgNO<sub>3</sub> ve 10 ml amonyum persülfat çözeltisi konur. Bir dakika kaynatılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulur, 10 ml 0.05 N ayarlı KMnO<sub>4</sub> çözeltisi eklenir ve arsenit - nitrit çözeltisi ile daha önce anlatıldığı gibi titre edilir.

2. Örneğin mangan içeriği % 0.3 - 0.8 değerlerinin dışında ise (1 g örnek alındığında) arsenit - nitrit çözeltisi, örneğin içerdiği kadar mangan içeren KMnO<sub>4</sub> a karşı titre edilmelidir.

3. Krom, vanadyum, nikel ve molibden gibi elementlerin bulunması sonucu etkilemez, ancak eşdeğerlik noktasında çözeltinin renkli olması nedeniyle daha az belirgin olur.

4. Dökme demir de yukarıdaki işleme göre analiz edilebilir. Ancak örneğin çözümlenmesinden sonra grafitin süzülüp alınması gerekir.

### 8.2.2. Fosfor Tayini

Çelikte fosfor, fosfür halinde bulunur. Bu nedenle tayine başlamadan önce fosfürün fosfata yükseltgenmesi gerekir. Daha sonra analiz, amonyum molibdatla çöktürüp çökeleğin çeşitli işlemlere tabi tutulmasıyla yapılır. Burada magnezya ve alkalimetrik yöntemler üzerinde durulacaktır.

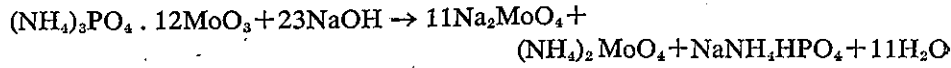
#### 8.2.2.1. Magnezya yöntemi

##### Çözeltiler :

- Nitrik asit; 6 N
- Potasyum permanganat; % 2 lik
- Sodyum sülfat; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> . 7H<sub>2</sub>O ; 0.5 N
- Amonyak çözeltisi; 6 N
- Amonyum molibdat çözeltisi; bu ayıraç iki çözeltide oluşur (i) 100 g amonyum molibdat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> , 400 ml su ve 80 ml derişik amonyak karışımında çözülür (ii) 400 ml derişik nitrik asit 600 ml su ile seyreltilir. Birinci çözeltiden bir kısım, ikinci çözeltiden iki kısım alınarak yavaş yavaş karıştırılır. Bu şekilde elde edilen çözelti daima taze hazırlanmalıdır.

### 8.2.2.2. Alkalimetrik Yöntemle Fosfor Tayini

Gravimetrik yöntemin yanında pratikte en çok kullanılan yöntemlerden biri fosforu alkalimetrik yöntemle tayin etmektir. Bu yöntemde oluşturulan amonyum fosfomolibdat belli miktarda ayarlı NaOH çözeltisinde çözülür. Bazın aşırısı ayarlı bir asitle fenolftaleyn indikatörü kullanarak geri titre edilir. Çökeleği çözmek için gereken NaOH miktarından aşağıda gösterilen çözünme denklemi yardımıyla fosfor miktarı bulunur.



#### Çözeltiler :

a) Sodyum hidroksit, NaOH: 0.1 N

Karbonat içermeyen derişik NaOH çözeltisi su ile seyreltilerek 0.1 N lik çözelti hazırlanır. Fenolftaleyn indikatörü kullanarak potasyum hidrojenfitalat ile ayarlanır.

b) Nitrik asit, HNO<sub>3</sub>: 0.1 N

7 ml derişik nitrik asit 1 litreye seyreltilir. Fenolftaleyn indikatörü kullanarak ayarlı NaOH ile ayarlanır.

#### İşlem :

1. Fosfor içeriğine bağlı olarak 1 ile 3 gram arasında çelik örneği tartılır ve 250 ml lik bir balonjojeye konur. Nitrik asitte çözülür. Önceki yöntemde anlatıldığı gibi potasyum permanganat ve sülfat ile muamele edilir.

2. Kükürt dioksitin uzaklaştırılmasından sonra çözelti 30 °C ye kadar soğutulur, 35 ml 6 N NH<sub>4</sub>OH ve 40 ml molibdat ayıracağı eklenir.

Balonjojenin ağzı kapatılır. İçindekiler beş - on dakika çalkalanır. Çökeleğin çökmesi beklenir. Üstteki çözelti atılır ve mavi band süzgeç kağıdından süzülür.

3. Çökelek ve süzgeç kağıdı iki kez beşer mililitrelik 1/100 derişimdeki nitrik asitle yıkanır. Yıkamaya % 1 lik KNO<sub>3</sub> ile devam edilir. Böylece akan çözelti metil oranjla kontrol edildiğinde asit tekimesi vermemelidir.

4. Süzgeç kağıdı içindekilerle birlikte ilk balonjojeye atılır. Yaklaşık 20 ml 0.1 N NaOH eklenir ve çökelek çözülür. Çökelek çözünmezse biraz daha sodyum hidroksit eklenir ve çalkalanır.

5. Çözeltiye 50 ml su ve 5 damla % 0.1 lik fenolftaleyn çözeltisi eklenip 0.1 N HNO<sub>3</sub> ile titre edilir. Asidin birkaç damla fazlası konur ve titrasyon lik açık pembe rengin görülmesine kadar NaOH eklenerek tamamlanır.

#### Notlar :

1. Bu yöntem her çelik türü analizinde uygulanabilir.

2. Amonyum fosfomolibdat çökeleğinde fosforla molibdik asitin uygun oranda bulunması gerekir. Bunun için çökeltme sıcaklığı önemlidir. Sıcaklık çok yüksekse çökelek molibdik asitce zengin olur ve fosfor için yüksek değer bulunur. En iyisi çöktürme sırasında sıcaklığı 45 °C altında tutmaktır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta çökeleğin vanadyum ve arsenik gibi elementlerle kirlenmesi olasılığı artar.

3. Bu yöntem kısa sürede ve doğru sonuç vermesi bakımından pratikte en çok kullanılan bir yöntemdir.

### 8.2.3. Kükürt Tayini

Çelikte kükürt tayininde kullanılan yöntemlerin en önemlisi kükürdün kalsiyum sülfat halinde tartılması temeline dayanır. Bunun yanında volumetrik yöntem de çok kullanılır. Burada bu iki yöntem üzerinde durulacaktır.

#### 8.2.3.1. Gravimetrik Yöntem

##### Çözeltiler :

- Nitrik asit; derişik
- Hidroklorik asit; derişik
- Sodyum klorür; katı
- Çinko; toz halinde, kükürtsüz
- Baryum klorür; % 10 luk çözeltisi

1. Analiz örneğinden 5 gram dolayında duyarlı olarak tartılır ve 250 ml lik bir erleninde 50 ml derişik nitrik asitte çözülür. Çözünme yavaşsa her keresinde birkaç damla ölmak üzere 5 ml derişik hidroklorik asit eklenir.

2. Örnek çözülünce, 0.5 gram saf NaCl konur. Kuruluğa kadar buharlaştırılır ve ısıtıcı üzerinde 10 - 15 dakika tutulur.

3. Soğutulur ve buna 30 ml derişik hidroklorik asit eklenir. Şurup kıvamında bir çözelti elde edilinceye kadar buharlaştırılır.

4. Buna 5 ml hidroklorik asit, 25 ml su ve 5 gram çinko eklenir. Su banyosuna konur. Demir (III) iyonları indirgeninceye ve hidrojen çıkışı duruncaya kadar ısıtılır.

5. Çözelti küçük bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü 250 ml lik bir beherde toplanır. Çökelek 50 - 75 ml 1/50 lik HCl ile yıkanır.

6. Çözelti 70 °C kadar ısıtılır ve sülfat, 10 ml % 10 luk baryum klorür çözeltisi ile çöktürülerek sülfat tayini bölümünde anlatıldığı şekilde tayin edilir.

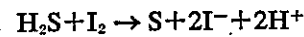
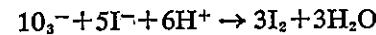
7. Çözelti en az 18 saat bekletilir ve mavi band süzgeç kağıdından süzülür. Burada 10 ml HCl ve 10 ml % 10 luk BaCl<sub>2</sub> ün 1 litre sudaki çözeltisi kullanılarak çökelek yıkanır. Böylece demir safsızlığından kurtarılır.

8. Yıkamaya soğuk suyla devam edilir. Süzüntüde klorür denemesi yapılır. Böylece klorürler uzaklaştırılır. Son yıkama için 50 - 75 ml den fazla su kullanılmamalıdır.

9. Çökelek, önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze yakılarak sabit tartıma getirilir. En iyi sonucu elde etmek için platin kroze kullanılmalı, yakma sonundaki artık 1 damla 12 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 - 1 ml HF ile asitlendirilip kuruluğa kadar buharlaştırılmalı ve tekrar yakıp tartılmalıdır.

### 8.2.3.2. Volumetrik Yöntem

Kükürt tayininde kullanılan diğer yöntem volumetrik yöntemdir. Bu yöntemde çelik örneğinin hidroklorik asitte çözünmesiyle içindeki kükürt, hidrojen sülfüre dönüştürülür. Oluşan hidrojen sülfür amonyaklı çinko sülfat veya kadmiyum klorür çözeltisi tarafından soğurularak ZnS veya CdS oluşturulur. Oluşan sülfür asidik çözeltide ayarlı iyot çözeltisi ile titre edilir. Aşırı oranda KI içeren KIO<sub>3</sub> çözeltisi ayarlı iyot çözeltisi olarak kullanılır. Asidik çözeltide iyodat ve iyodür tepkimeye girerek iyot verir. Bu da sülfürü kükürde yükseltir.



Eşdeğerlik noktasını belirlemek için nişasta kullanılır.

### Çözeltiler :

1. Amonyaklı çinko sülfat: 20 g ZnSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O alınır ve 100 ml suda çözülür. Buna 100 ml derişik amonyak eklenir. Bekletildiğinde bir çökeltme olursa süzülür.

2. Potasyum iyodat - potasyum iyodür: 1.1 g saf kuru KIO<sub>3</sub> ve 12 g KI alınır ve litrelik suda çözülerek litreye tamamlanır.

3. Nişasta : Çözünür nişastadan % 0.2 lik çözeltisi hazırlanır.

### İşlem :

1. Çelik örneğinden 5 g alınır ve 250 ml lik bir balona konur. Balonun ağzı iki delikli bir lastik tıpa ile kapatılır. Deliklerden birinden balonun tabanına kadar uzanan bir akıtma borusu geçirilir. Öteki delikten çıkarılan bir cam boru 250 ml lik bir erlenin tabanına kadar uzatılır. Bu erlenin içine 100 ml su, 10 ml amonyaklı çinko sülfat çözeltisi konur.

2. Balona 80 ml 1/1 seyreltilmiş HCl akıtma borusundan akıtılır, balon ısıtılır. Bu sırada hızlı bir gaz çıkışı olur. Örnek çözüldükten sonra balon 2 dakika kadar kaynatılır.

3. Çıkış borusu balondan çıkarılıp erlen içinde bırakılarak karıştırıcı olarak kullanılır. Erlene 5 ml % 0.2 lik nişasta çözeltisi ve 40 ml 1/1 lik HCl eklenir, hemen KIO<sub>3</sub>-I<sup>-</sup> çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon ilk kalıcı mavi renk oluşuncaya kadar sürdürülür.

### Notlar :

1. Bu yöntem çelikteki bütün kükürdün sülfür halinde bulunduğu ve asitle muamelede bütün sülfürün H<sub>2</sub>S gazı halinde çıktığı varsayımına dayanmaktadır. Gerçekten bu koşulların tam olarak sağlandığı söylenemeyeceğine göre yöntem, gravimetrik yöntem kadar duyarlı değildir. Ancak tayinin çok çabuk yapılabilmesi, onun özellikle kontrol laboratuvarlarında en çok kullanılan bir yöntem olmasını sağlamaktadır.

### 8.2.4. Silisyum Tayini

Çelikte silisyum tayini silis ve silikatların hidroklorik asitle uçucu hale getirilmesi temeline dayanır.

### Çözeltiler :

a. Sülfürik asit: 1/5 oranında seyreltilmiş ve 1/1 oranında seyreltilmiş.

b. Hidroklorik asit; 1/20 oranında seyreltilmiş.

c. Hidroflorik asit; derişik

#### İşlem :

1. Analiz edilecek örnekten 5 gram dolayında duyarlı olarak tartılır ve 300 ml lik bir kapsülde 125 ml 1/5 oranında seyreltilmiş sülfürik asitte çözülür. Çözünme yavaş yavaş ısıtılarak kolaylaştırılır.

2. Çözelti sülfürik asit dumanları çıkıncaya kadar buharlaştırılır. Bu arada saçılma olmamasına özen gösterilir.

3. Sülfürik asit dumanlarının çıkışı sona erince kapsül ısıtıcından alınır, biraz soğutulur. Sonra 40 °C ye kadar ısıtılmış 100 ml su bir defada konur. Çözünmeyi sağlamak için karıştırılır. Gerekirse ısıtılır, ancak kaynatılmaz.

4. Çözelti bekletilmeden siyah band süzgeç kağıdından süzülür. Kapsüle yapışanlar alınır. Çökelek 1/20 lik hidroklorik asitle altı kez yıkanarak demir tuzlarından arındırılır.

5. Süzgeç kağıdı içindekilerle birlikte platin krozeze konur. Yavaş yavaş ısıtılarak kağıt yakılır. Alev kuvvetlendirilerek yakma tamamlanır. Yakma alev fırınında yapıyorsa 1050 - 110 °C ye ayarlanır.

6. Yanma sonunda sabit tartım elde edilince krozeze 1/1 lik sülfürik asitten birkaç damla ve 5 ml HF asit konur. Hidroflorik asit buharlaştırılır ve sülfürik asit dumanları uzaklaştırıldıktan sonra tekrar kuvvetle yakılır ve tartılır. Sonuç % Si olarak verilir.

#### 8.2.5. Bakır Tayini

Çelikte bakırın tayini kısa zamanda en iyi şekilde kolorimetrik olarak yapılır. Yöntem, bakırın benzoim oksimle yaptığı kompleksin 440nm de soğurumunun ölçülmesi temeline dayanır.

#### Çözeltiler :

a. Alfa - benzoimoksim (cupron),  $C_{13}H_{12}O$  : NOH ; 0.25 N NaOH içindeki % 0.5 lik çözeltisi

b. Sodyum hidroksit; : 10 luk çözeltisi

c. Roşe (Rochelle) tuzu çözeltisi; 300 g sodyum potasyum tartaratin 500 ml sudaki çözeltisi

d. Kloroform; derişik

e. Nitrik asit çözeltisi; 1/2 oranında seyreltilmiş

f. Hidrojen peroksit; % 30 luk

g. Ayarlı bakır çözeltisi; bir ml sinde 0.1 mg bakır içeren bir çözelti, bu amaçla bakır sülfat kullanılabilir.

#### İşlem :

1. Analiz edilecek örnekten 0.5 gram dolayında duyarlı olarak üç tartım alınır ve 150 ml lik beherlere konur. Nitrik asitte, çözülür. Gerekirse çözeltideki mangan dioksiti çözmek için birkaç damla hidrojeni peroksit eklenir.

2. Çözelti, azot oksitlerini uzaklaştırmak için kaynatılır. Örnek seyreltik nitrik asitte kolay çözülmüyorsa birkaç damla hidroklorik asit eklenerek çözümet amamlanır.

3. Çözelti yavaş yavaş soğutulur. Buna 25 ml Roşe tuzu çözeltisi ve 30 ml % 10 luk sodyum hidroksit eklenir. pH % 10 luk NaOH ile 11.3 - 12.3 arasına ayarlanır (ayarlamada pH metre kullanmak yararlıdır).

4. Bunun üzerine 2 ml benzoimoksim çözeltisi eklenerek karışım 250 ml lik ayırma hunisine alınır. Buna 30 ml kloroform konarak üç kez 30 ar saniye kuvvetle çalkalanır.

5. Kloroform fazı küçük bir süzgeç kağıdından süzülür ve süzüntü 50 ml lik bir balon jöjeye konur. Ayırma hunisi ve süzgeç kağıdı 5 ml daha kloroformla yıkanır.

6. Çözelti hacmi kloroform ile 50 ml ye tamamlanır. Çözeltinin soğurumu 440 nm de ölçülür.

7. Kalibrasyon eğrisini çizmek için 0.5000 g bakır içermeyen çelikten hazırlanan çözeltiye ayarlı bakır çözeltisinden 2, 4, 6 ve 8 ml konarak analiz çözeltisi gibi bir seri çözelti hazırlanır. Soğurum değerleri bakır çözeltisine karşı grafiğe alınır.

8. Bu kalibrasyon eğrisi yardımıyla analiz çözeltisindeki bakır miktarı bulunur. Bu bakır miktarı yardımıyla da yüzde bakır miktarı hesaplanır.

#### 8.2.6. Nikel Tayini

Çelikte nikel tayini dimetil glioksimle yapacağı kompleksin 490 nm de soğurumunun ölçülmesi yoluyla kolorimetrik olarak yapılabilir.



**Çözeltiler :**

- Asit karışımı; 133 ml derişik  $H_2SO_4$ , 167 ml  $H_3PO_4$  ile karıştırılıp litreye seyreltilir.
- Nitrik asit; 8 N
- Tartarik asit çözeltisi; 20 g tartarik asit 100 ml suda çözülür.
- Bromlu su; doygun
- Amonyak; derişik
- Dimetilglioksim; 1 g dimetilglioksim 100 ml metil alkolde çözülür.
- Sodyum hidroksit; 6 N
- Ayarlı nikel çözeltisi; 1 ml sinde 0.1 mg nikel içerir. Bu çözeltiyi hazırlamak için 1.00 g saf nikel 15 ml derişik nitrik asitte çözülür. Buna 10 ml derişik sülfürik asit eklenip ısıtılır. Azot oksitlerinin çıkışı bitince soğutulur, 50 ml suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Bu stok çözeltisinin 10 ml sine 1/1 lik  $H_2SO_4$  eklenip 1 litreye seyreltilir.

**İşlem :**

Analiz örneğinden 0.25 gram dolayında üç ayrı tartım duyarlı olarak alınır. Ayrıca saf demir örneğinden de 0.25 gramlık üç ayrı tartım alınır. Bunlar 250 ml lik balon jöjelere konur. Her örnek 20 ml asit karışımında çözülür. Üzerine 10 ml 8 N nitrik asit konur. Azot oksitlerinin çıkması için kaynatılır. Soğutulur ve 250 ml ye seyreltilir.

2. Analiz edilecek çözeltilerden tahmin edilen nikel miktarına göre aşağıdaki hacimlerde çözelti pipetle 100 ml lik balonjölere konur.

Düşünülen nikel miktarı (%)	alınacak hacim (ml)
0.01 - 0.50	50
0.50 - 1.00	25
1.00 - 1.50	10
1.50 - 5.00	2
5 den fazla	1

3. Tartılan saf demir ile hazırlanan çözeltilerden de yukarıdakilerle aynı miktarda çözelti alınıp 100 ml lik balonjölere konur. Üzerlerine 1, 2 ve 3 ml

ayarlı nikel çözeltisi eklenir. Her balonjojeye her ilaveden sonra karıştırarak 5 ml tartarik asit 5 ml bromlu su, 10 ml derişik amonyak ve 5 ml dimetilglioksim çözeltisi eklenir.

4. Bir dakika sonra 10 ml 6 N NaOH konur ve işarete kadar seyreltilir. Beş dakika sonra soğurum ölçülür.

5. Bilinen çözeltilerdeki nikel değerleri kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilir. Hazırlanan üç analiz çözeltisindeki nikel miktarları bulunur. Bunların ortalaması alınarak örnekteki yüzde nikel miktarı hesaplanır.

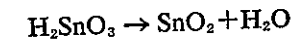
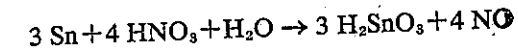
**8.3. PİRİNÇ, TUNÇ VE LEHİM ANALİZLERİ**

Sanayide birçok alaşımlar kullanılır. Bunlardan en önemlileri pirinç, tunç ve lehim gibi alaşımlardır. Pirinç bir bakır - çinko alaşımıdır. Çinko oranı % 18 ile 30 arasında değişir. Tuncun ana bileşeni % 70 - 95 bakır, % 1 - 25 çinko, % 1 - 18 kalaydır. Lehim ise yaklaşık % 50 kalay ve % 50 kurşun içerir. Bu alaşımlardan özellikle tunca öteki metallere az miktarda eklenerek bazı özellikler elde edilebilir. Bu nedenle analiz; katılabilecek bütün metalleri kapsayacak şekilde yapılır.

Pirinç ve tunç örnekleri yağ tabakası ile kaplı olabilecekleri için analizden önce benzen veya aseton ile yıkanır. Önce açık havada daha sonra 110 °C de kurutularak tartılır.

**8.3.1. Pirinç, tunç ve lehimde kalay tayini**

Alaşımdaki kalay, aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi nitrik asit ile metatannik asit haline dönüştürülür. Daha sonra kızdırılarak kalay dioksit halinde tartılır.



Doğrudan çöktürme veya kızdırma durumunda öteki bazı metallere (demir, bakır, çinko ve kurşun gibi) birlikte çökerler. Öteki metallere çökmesini önlemek için bazı ek işlemler yapılır.

**İşlemler :**

1. Temizlenmiş örnek maddesinden yaklaşık 1 g duyarlı olarak tartılarak 100 ml lik behere konur ve 15 ml derişik  $\text{HNO}_3$  ile 10-ml su karışımı eklenir. Beher bir saat camı ile kapatılır ve içindeki çözelti 80 - 100 °C de 5 - 10 ml kalıncaya kadar buharlaştırılır. Bu işlem en az bir saat sürede tamamlanır. Eğer çökelti oluşmazsa örnekteki kalay miktarı çok az demektir.

2. Çözelti 50 ml-ye seyreltilir ve 90 - 100 °C de 10 - 15 dakika bekletilir. Sıcak iken iri gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü bulanık ise yeniden süzülür. Çökelek yaklaşık 10 defa sıcak 1/20 lik nitrik asit çözeltisi ile yıkanır. Süzüntü kurşun analizi için saklanır.

3. Süzgeç kağıdı katlanarak çökelek ile birlikte sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konur. Önce düşük bek alevinde süzgeç kağıdı kül edilir. Daha sonra 1100 °C de kızdırılır. Sabit tartıma getirilir.

4. Krozedeki çökeleğin yaklaşık 15 katı kadar  $\text{NH}_4\text{I}$  eklenir ve 425 - 475 °C deki fırında duman çıkışı duruncaya kadar kızdırılır. Bu işlem yaklaşık 15 dakika sürer ve kalay; stannik iyodür,  $\text{SnI}_4$  olarak buharlaşır.

5. Örnek soğutulduktan sonra 2 ml derişik nitrik asit eklenir, ve kuruluğa kadar buharlaştırılır. Çökelek 900 - 1000 °C'de sabit tartıma getirilir. Bulunan ağırlık, işlem 3 deki ağırlıktan çıkarılarak kalay dioksit ağırlığı bulunur. Bu ağırlık kullanılarak örnek içindeki yüzde kalay hesaplanır. Kroze içindeki çökelek 2 - 3 ml derişik nitrik asitte çözümlenerek kurşun analizi için saklanan işlem 2 deki çözeltiye eklenir.

**8.3.2. Pirinç, Tunç veya Lehimde Kurşun Tayini**

Alaşım içindeki kurşun elektroliz yöntemiyle veya kurşun sülfat halinde çöktürülerek analiz edilir.

**8.3.2.1. Elektroliz yöntemiyle kurşun tayini**

Kurşun, kurşun dioksit olarak anot üzerinde toplanır. Elektrolizde mangan, gümüş, bizmut, antimon ve kalay safsızlık olarak toplanır. Eğer ortamda arsenik, civa ve fosfor varsa kurşunun hepsi anotta toplanamaz. Ortamdaki klor iyonları elektrolizi tamamen önler. Elektroliz kuvvetli asidik ortamda yapılır.

**İşlem :**

1. Kalay analizinde bu analiz için saklanan süzüntünün her 10 ml sine yaklaşık 1.5 ml derişik  $\text{HNO}_3$  ve 0.5 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenir.

2. Elektrot olarak platin teller kullanılır. Elektroliz 1.5-2 amper ve 2 volta yapılır. Elektrolize 1 saat kadar devam edilir. Az miktarda su eklenir ve çözelti seviyesi yükseltilir. Elektrolize 15 dakika daha devam edilir. Eğer çözeltiye sonradan daldırılmış anot üzerinde (çözelti seviyesinin yükseltilmesinden sonra)  $\text{PbO}_2$  oluşmazsa elektrolizin tamamlandığı anlaşılır.

3. Elektroliz tamamlandıktan sonra çözelti alınır, ve devre açılır. Anot elektrodu önce su, daha sonra astonla yıkanır. Etüvde 120 °C de kurutulur tartılır. Bulunan  $\text{PbO}_2$  ağırlığı 0.864 faktörü  $\text{Pb/PbO}_2=0.866$  dir; ancak oluşan safsızlıklar nedeniyle 0.864 faktörü kullanılır) ile çarpılarak kurşunun ağırlığı bulunur ve buradan da yüzde kurşun miktarı hesaplanır.

**8.3.2.2. Kurşun Sülfat olarak çöktürme**

Kurşun sülfat, birçok metal sülfatlarından çöktürülerek ayrılır. Bu durumda ortamda nitrik asit ve hidroklorik asit bulunmamalıdır. Aksi halde çözünürlük artar.

**İşlem:**

1. Kalay analizinden elde edilen süzüntüye 4 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenir ve kızgın elektrikli ocakta (tablada) beyaz dumanlar çıkıncaya kadar ısıtılır. Soğutulduktan sonra beherin iç kenarları su ile yıkanır, dumanlar çıkıncaya kadar yeniden buharlaştırılarak nitrik asit dumanları tamamen uzaklaştırılır. Buharlaştırma duman çıkışının ötesinde fazla sürdürülmemelidir.

2. Soğutulduktan sonra 25 ml su eklenir. Devamlı karıştırarak tekrar kaynama noktasına kadar ısıtılır. Bu durumda kurşun sülfat dışındaki tüm çökelekler çözeltiye geçer. Daha sonra 50 ml su eklenir ve bir saat kadar arada sırada karıştırarak oda sıcaklığında bekletilir.

3. Karışım sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür. Çökelek birkaç defa 1/20 lik sülfürik asitle yıkanır. Süzüntü bakır analizi için saklanır. Çökeleği içeren Gooch krozesi bir porselen kroze içine konur ve 500 - 600 °C deki fırında sabit tartıma kadar kızdırılır. Bulunan kurşun sülfat ağırlığından kurşun yüzdesi hesaplanır.

### 8.3.3. Pirinç, Tunç ve Lehimde Bakır Tayini

Bakır; elektroliz yöntemiyle veya tiyosiyanat halinde çöktürülerek analiz edilebilir. Her iki yöntemde de alaşım içindeki kalay ayrılmalıdır. Elektroliz yönteminde ortamda nitrik asit fazla bulunmamalıdır. Bu nedenle alaşımdaki bakır tayini kurşun analizinden sonra elde edilen süzüntüden yapılır. Eğer alaşım doğrudan kullanılacaksa kalay ve kurşun tayininde yapılan işlemler, ilk işlem olarak yapılır.

#### 8.3.3.1. Bakırın Elektroliz yöntemiyle tayini

Elektroliz için platin anod ve katod kullanılır. Voltaj 2 volt olduğunda elektroliz bütün gece devam edecekse 0.5 amper, 3 saat kadar devam edecekse 1.5 amperlik akım kullanılır.

#### İşlem :

1. Eğer elektroliz yöntemiyle tayin edilen kurşundan kalan süzüntü kullanırsa nitrik asitin fazlasını uzaklaştırmak için 3 ml derişik sülfürik asit eklenir ve kükürt trioksit dumanları çıkıncaya kadar buharlaştırılır. Çözelti soğutulduktan sonra 75 - 100 ml. ye kadar seyreltilir ve 2 - 3 ml derişik nitrik asit eklenir. Kurşun sülfat çöktürme yöntemindeki süzüntü kullanılırsa doğrudan 2 ml nitrik asit eklenir.

2. Yukarıda belirtilen volt ve amper koşullarında elektroliz başlatılır. Çözelti renksiz duruma gelince beher kenarları ve elektrotlar yıkanarak çözelti seviyesi yükseltilir ve elektrolize 15 dakika daha devam edilir. Çözeltinin yükseldiği kısımdaki katot elektrodu üzerinde daha fazla bakır toplanmıyorsa elektrolize son verilir. Bu durumda çözeltiden 1 ml kadar çekilerek bir porselen kaba konur ve üzerine taze hazırlanmış H<sub>2</sub>S çözeltilisinden birkaç damla eklenir. Renk değişimi gözlenmezse elektroliz tamamlanmıştır. Aksi takdirde elektrolize devam edilir ve zaman zaman test tekrarlanır.

3. Katot, devreden bekletilmeksizin alınır. Önce su sonra iki kez alkol banyosunda yıkanır. Sabit tartıma kadar etüvde kurutulur. Bulunan bakır ağırlığından yüzdesi hesaplanır. Süzüntü demir ve çinko analizi için saklanır.

#### 8.3.3.2. Bakırın küproz tiyosiyanat olarak çöktürülmesi

Az asitli ve sülfüröz asit gibi indirgen maddeli ortamlarda bakır (II); tiyosiyanatla, bakır (I) tiyosiyanat çökeleğini verir.



ortam fazla asitli olursa çökeleğin çözünürlüğü artar. Ortamda nitri kasit gibi yükseltgen maddeler olmamalıdır. Çok fazla tiyosiyanat eklenirse çökelek, kompleks oluşumu ile çözünür. Bu nedenle eklenen aşırı miktardaki tiyosiyanat derişimi 0.05 N geçmemelidir.

#### İşlem :

1. Kurşun tayininde elde edilen nitrik asitten arındırılmış çözeltiye az miktarda çökelek oluşuncaya kadar seyreltik amonyak çözeltisi yavaş yavaş eklenir. Böylece çözelti nötrleştirilmiş olur.

2. Çözeltiye 10 ml 1/5 lik sülfürik asit eklenir ve 300 ml ye kadar saf su ile seyreltilir. Yaklaşık 25 ml % 5 lik amonyum veya sodyum bisülfid eklenir ve kaynama noktasına kadar ısıtılır.

3. Çözelti karıştırılırken yavaş yavaş 15 ml % 10 luk amonyum tiyosiyanat NH<sub>4</sub>SCN, eklenir. Çözelti 1 - 2 saat kadar soğutulmaya bırakılır. Çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı birkaç damla NH<sub>4</sub>SCN çözeltisi eklenerek kontrol edilir. Eğer çökme tamamlanmamışsa ayrıcağdan biraz daha eklenir.

4. Karışım, sabit tartıma getirilmiş Gooch krozesinden süzülür. Çökelek % 0.1 lik (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S içeren yıkama çözeltisi ile 10 defa yıkanır. Süzüntü demir ve çinko tayini için saklanır. Çökelek % 20 lik alkol ile de yıkanarak safsızlık halindeki NH<sub>4</sub>SCN uzaklaştırılır. Bu süzüntü atılır. Çökelek 110 °C lik etüvde sabit tartıma kadar kurutulur ve CuSCN ağırlığı bulunur. Bu ağırlıktan bakır yüzdesi hesaplanır.

#### 8.3.4. Bakır veya Tunçta Demir Tayini

Demir, demir (III) hidroksit olarak çöktürülerek tayin edilir. Ancak bu durumda çinko ve alüminyumda çöker. Pirinç ve tunç içinde alüminyum çok az bulunduğundan fazla bir hataya neden olmaz. Çinkonun çökmemesi için demir uygun bir pH değerinde çöktürülür. Çöktürmeden önce demirin tamamı uygun bir yükseltgenle +3 değerliğe yükseltgenmelidir.

#### İşlem:

1. Eğer örnek maddeleri doğrudan kullanılırsa bakırın elektroliz yöntemiyle tayinine kadar olan işlemler ilk işlem olarak yapılır. Eğer bakırın elektroliz yöntemiyle tayininden elde edilen çözelti kullanılırsa çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılır ve 2 - 3 ml doymuş bromlu su eklenir. Eğer CuSCN tayininden elde

edilen çözelti kullanılırsa çözelti 40 ml derişik  $\text{HNO}_3$  ve 20 ml derişik  $\text{HCl}$  eklenir ve hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntıya 4 ml derişik  $\text{HCl}$  eklenir ve çözülmesi için ısıtılır. Saf su ile 75 ml ye seyreltilir. Eğer bu durumda çökelek varsa bir süzgeç kağıdından süzülür ve çökelek atılır.

2. Çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılır ve kalıcı çökelek elde edilinceye kadar yavaş yavaş derişik amonyak çözeltisi eklenir. Bu durumdan sonra 10 ml daha amonyak eklenir. Çökelme tamamlandıktan sonra bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek 3 - 4 defa 1/100 lük  $\text{HCl}$  ile yıkandıktan sonra süzgeç kağıdı ile birlikte çöktürüldüğü behere konur.

3. Çökeleğe 20 ml 1/3 lük sıcak  $\text{HCl}$  çözeltisi eklenir ve tamamen çözünmesi sağlanır. Demir daha önce olduğu gibi amonyakla demir (III) hidroksit halinde çöktürülür. Ancak bu kez 5 ml fazla amonyak kullanılır. Çökelek süzgeç kağıdından süzülür ve 1/100 lük  $\text{HCl}$  çözeltisi ile yıkanır. Süzüntüler birleştirilir ve çinko tayini için saklanır.

4. Süzgeç kağıdı katlanarak porselen kroze konur. Önce bek alevinde süzgeç kağıdı kül edilir. Daha sonra 900 - 1000 °C deki fırında sabit tartıma kadar kızdırılır. Bulunan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ağırlığından demir yüzdesi hesaplanır.

### 8.3.5. Pirinç, Tunç veya Lehimde Çinko Tayini

Çinko, çinko amonyum fosfat  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olarak çöktürülür ve kızdırılarak çinko pirofosfat  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  halinde tartılır.

#### İşlem :

1. Eğer bakır ve kurşunun elektroliz yöntemiyle tayininden kalan çözelti kullanılıyorsa, bu çözeltide bulunan fazla amonyum tuzları uzaklaştırılmalıdır. Bunun için çözeltiye (demir tayininden elde edilen çözelti) 25 ml derişik  $\text{HCl}$  ve 25 ml derişik  $\text{HNO}_3$  eklenir ve hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntıya 2 - 3 ml derişik  $\text{HCl}$  eklenir ve ısıtılarak çözünmesi sağlanır. Saf su ile 50 ml ye seyreltilir. Eğer çökelek kalırsa süzülür ve çökelek atılır. Eğer bakır ve kurşun elektroliz yöntemiyle tayin edilmemişlerse çözelti olduğu gibi kullanılır.

2. Çözeltiye birkaç damla metil kırmızısı ve daha sonrada renk sarı oluncaya kadar yavaş yavaş seyreltik amonyak eklenir. Çözelti kaynama noktasına kadar ısıtılır ve yavaş yavaş 30 ml taze hazırlanmış % 20 lik diamonyum hidrojen fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  çözeltisi eklenir. Karışım yarım saat kadar su banyosun-

da özümlemeye bırakılır. Çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. Bu durumda çözelti sarı renkte olmalıdır.

3. Karışım süzgeç kağıdından süzülür ve çökelek % 1 lik  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  çözeltisi ile birkaç defa yıkanır. Süzgeç kağıdı katlanarak sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konur. Önce bek alevinde süzgeç kağıdı kül edilir. Daha sonra 900 - 1000 °C deki fırında sabit tartıma kadar kızdırılır. Tartılarak bulunan  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ağırlığından örnekteki çinko yüzdesi hesaplanır.

### 8.3.6. Pirinç ve tunçta alüminyum tayini

Alaşım örneğinden alüminyum tayini yapmak için örnek çözeltiye alındıktan sonra kalay, kurşun ve bakır çözeltiden uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle kalay, bakır ve kurşun ayırmaları ilk işlem olarak yapılır. Çözeltideki alüminyum, fenilhidrazinle çöktürülür ve kızdırılarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  halinde tartılır. Demirin çökmesi için çözeltinin uygun asitlili derecesine ayarlanır.

#### İşlem :

1. Yaklaşık 5 gram alaşım örneği duyarlı olarak tartılarak alınır ve ilk işlem olarak kalay, bakır ve kurşun ayrılır.

2. Çözeltiye 10 ml derişik  $\text{HCl}$  ve birkaç metil kırmızısı eklenir. Daha sonra derişik amonyak ile nötrleştirilir. Yaklaşık 2 dakika kadar kaynatılır ve bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek % 2 lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi ile yıkanır.

3. Çökelek yeniden behere alınır ve 1/1 lik sıcak  $\text{HCl}$  çözeltisi ile çözülür. Alüminyum ve demir işlem 2 deki gibi tekrar çöktürülür. Tekrar 1/1 lik  $\text{HCl}$  ile çözülür. Saf su ile yaklaşık 100 ml ye seyreltilir ve nötrleşinceye kadar amonyak eklenir. Demir çözününceye kadar  $\text{HCl}$  eklenir.

4. Çözeltiye 5 - 20 damla kadar doymuş amonyum bisülfid  $\text{NH}_4\text{HS}$  çözeltisi ve birkaç damla metil oranj eklendikten sonra seyreltik amonyak ile nötrleştirilir. Daha sonra 6 - 7 damla 1/1 lik  $\text{HCl}$  eklenir.

5. Çözeltiye 1 - 3 ml fenilhidrazin yavaş yavaş eklenerek çökmenin tamamlanması sağlanır. Çökelek bir süzgeç kağıdından süzülükten sonra sabit tartıma getirilmiş platin kroze konur. Önce bek alevinde süzgeç kağıdı kül edilir ve daha sonra 900 - 100 °C de fırında kızdırılarak sabit tartıma getirilir. Tartılan alüminyum oksit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarından alüminyum yüzdesi hesaplanır.

## E K L E R

EK : 1

### pH TAYİNİ İÇİN TAMPON ÇÖZELTİLER

(pH 2.2 - 8.0 için fosfat karışımları)

pH	0.1 M sitrik asit (ml)	0.2 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (ml)
2.2	0.40	19.60
2.4	1.24	18.76
2.6	2.18	17.82
2.8	3.17	16.83
3.0	4.11	15.89
3.2	4.94	15.06
3.4	5.70	14.30
3.6	6.44	13.56
3.8	7.10	12.90
4.0	7.71	12.29
4.2	8.28	11.72
4.4	8.82	11.18
4.6	9.35	10.65
4.8	9.86	10.14
5.0	10.30	9.70
5.2	10.72	9.28
5.4	11.15	8.85
5.6	11.60	8.40
5.8	12.09	7.91
6.0	12.63	7.37
6.2	13.22	6.78
6.4	13.85	6.15
6.6	14.55	5.45
6.8	15.45	4.55
7.0	16.47	3.53
7.2	17.39	2.61
7.4	18.17	1.83
7.6	18.73	1.27
7.8	19.15	0.85
8.0	19.45	0.55

BAZI BİRİNCİL STANDARTLARIN MOLEKÜL VE EŞDEĞER  
AĞIRLIKLARI

Kullanıldığı alan	Madde	Molekül ağırlığı	Eğdeğer ağırlığı
Asidimetri	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105.989	52.994
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	381.37	190.69
	$\text{HgO}$	216.59	108.30
Alkalimetri	$\text{HCl}$	36.46	36.46
	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204.229	204.229
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	126.067	63.033
İndirgeme titrasyonu	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.193	49.032
	$\text{KIO}_3$	214.005	35.667
	$\text{KBrO}_3$	167.01	27.83
	$\text{I}_2$	253.809	126.904
Yükseltgenme titrasyonu	$\text{As}_2\text{O}_3$	197.841	49.460
	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.14	392.14
	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.067	63.033
	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134.000	67.000
Çöktürme titrasyonu	$\text{NaCl}$	58.44	58.44
Kompleksleştirme titrasyonu	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.242	—
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246.48	—

pH 1.81 - 11.93 İçin Karışımlar

Eşit hacimde 0.04 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0.04 M  $\text{HAc}$  ve 0.04 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  karıştırılmasıyla hazırlanan 100 ml lik çözeltiye 0.2 M  $\text{NaOH}$  den eklenmesi gereken miktar (ml)

V(ml)	pH	V(ml)	pH
0	1.81	50.0	6.80
2.5	1.89	52.5	7.0
5.0	1.98	55.0	7.24
7.5	2.09	57.5	7.54
10.0	2.21	60.0	7.96
12.5	2.36	62.5	8.36
15.0	2.56	65.0	8.69
17.5	2.87	67.5	8.95
20.0	3.29	70.0	9.15
22.5	3.78	72.5	9.37
25.0	4.10	75.0	9.62
27.5	4.35	77.5	9.91
30.0	4.56	80.0	10.38
32.5	4.78	82.5	10.88
35.0	5.02	85.0	11.20
37.5	5.33	87.5	11.40
40.0	5.72	90.0	11.58
42.5	6.09	92.5	11.70
45.0	6.37	95.0	11.82
47.5	6.59	97.5	11.92
		100.0	11.98

## DERİŞİK ASİTLERİN BAZI ÖZELLİKLERİ

Asitin adı.	yoğunluğu (gr/ml)	yaklaşık % (ağırlıkça)	yaklaşık normalite
HAc (buzlu)	1.05	99.5	17
HI	1.70	57	7
HBr	1.49	48	9
HCl	1.18	36	12
HNO <sub>3</sub>	1.42	70	16
HNO <sub>3</sub> (dumanlı)	1.5	96	24
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.75	88	45
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84	98	36

## BAZI ASİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Asit	Derişimi	Hazırlanışı
Asetik asit	2 N	118 ml buzlu asetik asit litreye seyreltilir.
	0.1 N	6 ml buzlu asetik asit litreye seyreltilir.
Hidroklorik	5 N	500 ml derişik HCl litreye seyreltilir.
	2 N	200 ml derişik HCl litreye seyreltilir.
	0.1 N	10 ml derişik HCl litreye seyreltilir.
Nitrik asit	6 N	375 ml derişik nitrik asit litreye seyreltilir.
	3 N	188 ml derişik nitrik asit litreye seyreltilir.
	0.1 N	6.3 ml derişik nitrik asit litreye seyreltilir.
Sülfürik asit	2 N	55 ml derişik sülfürik asit litreye seyreltilir.
	0.1 N	2.8 ml derişik sülfürik asit litreye seyreltilir.
Okzalik asit	0.1 N	6.3 gram kristal okzalik asit ile litrelik çözelti hazırlanır.

## BAZI BAZ ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Baz	Derişimi	Hazırlanışı
Amonyak	2 N	135 ml derişik amonyak litreye seyreltilir.
	0.1 N	6.7 ml derişik amonyak litreye seyreltilir.
Potasyum hidroksit	2 N	112 gram KOH ile litrelik çözelti hazırlanır.
	0.5 N	28 g KOH ile litrelik çözelti hazırlanır.
	0.1 N	5.6 g KOH ile litrelik çözelti hazırlanır.
Sodyum hidroksit	2 N	80 g NaOH ile litrelik çözelti hazırlanır.
	0.1 N	4 g NaOH ile litrelik çözelti hazırlanır.

BAZI TUZ ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI  
(Analizler için kullanım durumlarına göre hazırlanmış)

Tuz	Derişim	Hazırlanışı
NH <sub>4</sub> Ac	3 N	231 g NH <sub>4</sub> Ac ile litrelik çözelti
	1 N	77 g NH <sub>4</sub> Ac ile litrelik çözelti
BaCl <sub>2</sub>	0.5 N	61 g BaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
	0.5 N	55.5 g CoCl <sub>2</sub> . 5 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
CoCl <sub>2</sub>	0.1 N	11.1 g CoCl <sub>2</sub> . 5 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
	0.3 N	44 g Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 N	14.6 g Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
	0.1 N	12.7 g I <sub>2</sub> + 20 g KI ile 100 ml çözelti
I <sub>2</sub>	0.5 N	95 g Pb(Ac) <sub>2</sub> . 3 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
	0.1 N	19 g Pb(Ac) <sub>2</sub> . 3 H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
KCN	0.5 N	32.5 g KCN ile litrelik çözelti
	0.1 N	6.5 g KCN ile litrelik çözelti
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.5 N	24.5 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ile litrelik çözelti
	0.1 N	5 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ile litrelik çözelti
KMnO <sub>4</sub>	0.1 N	3.2 g KMnO <sub>4</sub> ile litrelik çözelti
	0.1 N	9.7 g KSCN ile litrelik çözelti
KSCN	0.1 N	17 g AgNO <sub>3</sub> ile litrelik çözelti
	0.1 N	11.3 g SnCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O ile litrelik çözelti
AgNO <sub>3</sub>	0.1 N	
SnCl <sub>2</sub>	0.1 N	

## İNDİKATÖR ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

İndikatör	Hazırlanışı
Bromkrosel mavisi	% 70 lik alkoldeki % 0.1 lik çözeltisi
Bromkrosel yeşili	% 70 lik alkoldeki % 0.1 lik çözeltisi
Diklorfloressin (sodyum tuzundan)	Sudaki % 0.1 lik çözeltisi
Difenilamin	Derişik sülfürik asitteki % 1 lik çözeltisi
Eosin (sodyum tuzundan)	Sudaki % 0.1 lik çözeltisi
Floressin (sodyum tuzundan)	Sudaki % 0.1 lik çözeltisi
Metiloranj	Kaynayan litrelik suya 0.6 gram
Metil kırmızı	% 60 lik alkoldeki % 0.1 lik çözeltisi
Fenolftaleyn	Etil alkoldeki % 0.5 lik çözeltisi
Fenol kırmızısı	0.1 gram 29 ml 0.01 N NaOH ile karıştırılıp 250 ml ye seyreltmekle
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Sudaki % 5 lik çözeltisi
Sodyum difenilamin p-sülfonat	Sudaki % 0.2 lik çözeltisi
Eriokromblack T	0.1 gram 10 gram NaCl ile öğütülür.
Nişasta	1 gramı suda hamur yapıp 100 ml kaynayan suya eklenir, 2 dakika daha kaynatılır.

## BAZI pH LAR İÇİN TAMPON ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANIŞI

pH	Hazırlanışı
10	70 gram analitik saflıktaki NH <sub>4</sub> Cl suda çözülür, 570 ml derişik amon- yak çözeltisi eklenip litreye tamamlanır.
5	27.3 gram NaAc . 3 H <sub>2</sub> O suda çözülüp içine 60 ml 1 N HCl eklenip litreye tamamlanır.
2.1	50 ml 0.02 M HCl ile 50 ml 0.18 M KCl karıştırılır.

## BAZI ZAYIF ASİTLERİN İYONLAŞMA SABİTLERİ

Asit	Formülü	İyonlaşma sabiti	pK
Arsenik asit	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> 5.62×10 <sup>-8</sup>	2.25
		K <sub>2</sub> 1.10×10 <sup>-7</sup>	6.77
		K <sub>3</sub> 2.95×10 <sup>-12</sup>	11.53
Arsenöz asit	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 5.8×10 <sup>-10</sup>	9.24
		K <sub>2</sub> 3×10 <sup>-14</sup>	13.52
Asetik asit	CH <sub>3</sub> COOH	1.86×10 <sup>-5</sup>	4.73
Borik asit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 5.70×10 <sup>-10</sup>	9.24
Formik asit	HCOOH	1.77×10 <sup>-4</sup>	3.75
Fosforik asit	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> 5.51×10 <sup>-8</sup>	2.12
		K <sub>2</sub> 6.23×10 <sup>-8</sup>	7.21
		K <sub>3</sub> 2.2×10 <sup>-13</sup>	12.67
Hidrojen peroksit	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.4×10 <sup>-12</sup>	11.62
Hidroflorik asit	H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	7.4×10 <sup>-4</sup>	3.13
Hidrojen sülfür	H <sub>2</sub> S	K <sub>1</sub> 5.7×10 <sup>-8</sup>	7.24
		K <sub>2</sub> 1.2×10 <sup>-15</sup>	14.92
Siyanik asit	HCN	7.2×10 <sup>-10</sup>	9.14
İyodik asit	HIO <sub>3</sub>	1.67×10 <sup>-1</sup>	0.78
Karbonik asit	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 4.31×10 <sup>-7</sup>	6.37
		K <sub>2</sub> 5.6×10 <sup>-11</sup>	10.21
Kromik asit	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> 1.8×10 <sup>-1</sup>	0.75
		K <sub>2</sub> 3.2×10 <sup>-7</sup>	6.50
Nitröz asit	HNO <sub>2</sub>	4×10 <sup>-4</sup>	3.40



Asit	Formülü	İyonlaşma sabiti	pK
Okzalik asit	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> 3.9×10 <sup>-2</sup>	1.23
		K <sub>2</sub> 6.4×10 <sup>-5</sup>	4.19
Su	H <sub>2</sub> O	1.0×10 <sup>-14</sup>	14
Sülfüroz asit	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 1.3×10 <sup>-2</sup>	1.89
		K <sub>2</sub> 6.3×10 <sup>-8</sup>	7.20
Sitrik asit	H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>1</sub> 1.2×10 <sup>-3</sup>	2.92
		K <sub>2</sub> 7.3×10 <sup>-5</sup>	4.14
		K <sub>3</sub> 1.5×10 <sup>-6</sup>	5.82
Süksinik asit	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>1</sub> 6.9×10 <sup>-5</sup>	4.16
		K <sub>2</sub> 2.5×10 <sup>-6</sup>	5.61
Tartarik asit	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	K <sub>1</sub> 1.04×10 <sup>-3</sup>	2.98
		K <sub>2</sub> 6.9×10 <sup>-5</sup>	4.16

## BAZI ZAYIF BAZLARIN İYONLAŞMA SABİTLERİ

Baz	Formülü	İyonlaşma sabiti	PK
Amonyum hidroksit	NH <sub>4</sub> OH	1.79×10 <sup>-5</sup>	4.75
Baryum hidroksit	Ba(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> 2.3×10 <sup>-1</sup>	0.64
Kalsiyum Hidroksit	Ca(OH) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> 3×10 <sup>-2</sup>	1.5
Kurşun Hidroksit	Pb(OH) <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> 9.6×10 <sup>-4</sup>	3.02
		K <sub>2</sub> 3×10 <sup>-8</sup>	7.52
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	4.0×10 <sup>-10</sup>	9.40
Benzidin	(NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>1</sub> 9.3×10 <sup>-10</sup>	9.03
		K <sub>2</sub> 5.6×10 <sup>-11</sup>	10.25
Piridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2.04×10 <sup>-9</sup>	8.69

## BAZI BİLEŞKİLERİN ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMLARI VE ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ

Bileşik	Çözünürlük çarpımı (K <sub>çç</sub> )	Çözünürlük (mol/litre)
Ag(OH)	2×10 <sup>-8</sup>	1.4×10 <sup>-4</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>-32</sup>	4.4×10 <sup>-9</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	1.2×10 <sup>-14</sup>	1.4×10 <sup>-4</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	5.4×10 <sup>-31</sup>	1.2×10 <sup>-7</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	5.6×10 <sup>-20</sup>	2.4×10 <sup>-7</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	1.0×10 <sup>-15</sup>	6.3×10 <sup>-6</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	3.8×10 <sup>-38</sup>	1.9×10 <sup>-10</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	5×10 <sup>-12</sup>	1.1×10 <sup>-4</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	4×10 <sup>-14</sup>	2.1×10 <sup>-5</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	6.3×10 <sup>-16</sup>	5.4×10 <sup>-6</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	2.0×10 <sup>-16</sup>	3.7×10 <sup>-6</sup>
Sb(OH) <sub>3</sub>	4×10 <sup>-42</sup>	2×10 <sup>-11</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub>	5×10 <sup>-26</sup>	2.3×10 <sup>-9</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	1×10 <sup>-17</sup>	1.3×10 <sup>-6</sup>
Ag <sub>2</sub> S	6.3×10 <sup>-50</sup>	2.5×10 <sup>-17</sup>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>-97</sup>	1.6×10 <sup>-20</sup>
CdS	7.9×10 <sup>-27</sup>	8.8×10 <sup>-14</sup>
CuS	6.3×10 <sup>-30</sup>	2.5×10 <sup>-18</sup>
CoS	2×10 <sup>-25</sup>	4.5×10 <sup>-13</sup>
Cu <sub>2</sub> S	2.5×10 <sup>-48</sup>	1.8×10 <sup>-27</sup>
FeS	3.2×10 <sup>-18</sup>	6.8×10 <sup>-9</sup>
HgS	4×10 <sup>-53</sup>	6.3×10 <sup>-27</sup>
MnS	1.4×10 <sup>-15</sup>	3.7×10 <sup>-8</sup>
NiS	2×10 <sup>-26</sup>	1.4×10 <sup>-13</sup>
PbS	2.5×10 <sup>-27</sup>	5.0×10 <sup>-14</sup>
SnS	1.0×10 <sup>-25</sup>	3.2×10 <sup>-13</sup>
ZnS	1.2×10 <sup>-23</sup>	3.5×10 <sup>-13</sup>
AgCl	1.6×10 <sup>-10</sup>	1.2×10 <sup>-5</sup>
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.1×10 <sup>-18</sup>	6.5×10 <sup>-7</sup>
PbCl <sub>2</sub>	1.6×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-2</sup>

Bileşik	Çözünürlük çarpımı ( $K_{sp}$ )	Çözünürlük (mol/litre)
AgBr	$7.7 \times 10^{-13}$	$8.8 \times 10^{-7}$
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	$5.2 \times 10^{-23}$	$2.8 \times 10^{-8}$
PbBr <sub>2</sub>	$9.1 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-2}$
AgI	$1.5 \times 10^{-16}$	$1.2 \times 10^{-8}$
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-29}$	$2.2 \times 10^{-10}$
PbI <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-9}$	$6.5 \times 10^{-4}$
CuI	$1.1 \times 10^{-12}$	$1.05 \times 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$7.7 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-2}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	$1.05 \times 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	$6.1 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-3}$
PbSO <sub>4</sub>	$2.2 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-4}$
SrSO <sub>4</sub>	$2.8 \times 10^{-7}$	$5.3 \times 10^{-4}$
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$6.3 \times 10^{-7}$	$7.9 \times 10^{-4}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6.1 \times 10^{-12}$	$1.15 \times 10^{-4}$
BaCO <sub>3</sub>	$8 \times 10^{-9}$	$8.9 \times 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-9}$	$1.9 \times 10^{-5}$
MgCO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-3}$
SrCO <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	$1.05 \times 10^{-5}$
CdCO <sub>3</sub>	$5.2 \times 10^{-12}$	$2.3 \times 10^{-6}$
PbCO <sub>3</sub>	$1.5 \times 10^{-13}$	$3.9 \times 10^{-7}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	$1.6 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-4}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	$2.6 \times 10^{-9}$	$5.1 \times 10^{-5}$
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$8.6 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-3}$
PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3.2 \times 10^{-11}$	$5.6 \times 10^{-6}$
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	$5.6 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-4}$
ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7.5 \times 10^{-9}$	$8.7 \times 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-12}$	$6.5 \times 10^{-5}$
BaCrO <sub>4</sub>	$2.4 \times 10^{-10}$	$1.5 \times 10^{-5}$
PbCrO <sub>4</sub>	$1.8 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^{-7}$
SrCrO <sub>4</sub>	$3.5 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-3}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-20}$	$4.6 \times 10^{-6}$
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-13}$	$6.3 \times 10^{-6}$
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7.9 \times 10^{-43}$	$1.5 \times 10^{-5}$

## AMONYAK ÇÖZELTİSİNİN YOĞUNLUK - YÜZDE İLİŞKİSİ

Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Yüzde (ağırlıkça)
0.880	34.35
0.884	32.84
0.888	31.37
0.892	30.00
0.896	28.67
0.900	27.33
0.904	26.00
0.908	24.68
0.912	23.39
0.916	22.12
0.920	20.88
0.924	19.67
0.928	18.45
0.936	16.06
0.944	13.71
0.952	11.49
0.960	9.34
0.968	7.26
0.976	5.25
0.984	3.30
0.992	1.43
0.996	0.512

BAZI ASİT VE BAZ ÇÖZELTİLERİNİN YOĞUNLUK - YÜZDE  
AĞIRLIK İLİŞKİSİ

Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH
1.000	0.2609	1.333	0.360	0.197	0.159
1.020	3.242	3.982	4.388	2.38	1.94
1.040	6.237	7.530	8.490	4.58	3.74
1.060	9.129	10.97	12.51	6.74	5.56
1.080	11.96	14.31	16.47	8.89	7.38
1.100	14.73	17.58	20.39	11.03	9.12
1.120	14.73	20.97	24.25	13.14	11.01
1.140	20.08	23.94	28.18	15.22	12.83
1.160	22.67	27.00	32.14	17.29	14.64
1.180	25.21	30.00	36.23	19.35	16.44
1.200	27.72	32.94	—	21.38	18.25
1.220	30.18	35.93	—	23.38	20.07
1.240	32.61	39.02	—	25.36	21.90
1.260	35.01	42.14	—	27.32	23.73
1.280	37.36	45.27	—	29.25	25.56
1.300	39.68	48.42	—	31.15	27.41
1.320	41.95	51.71	—	33.03	29.26
1.340	44.17	55.13	—	34.90	31.14
1.360	46.33	58.78	—	36.73	33.06
1.380	48.45	62.70	—	38.56	35.01
1.400	50.50	66.97	—	40.37	36.99
1.420	52.51	71.63	—	42.15	38.99
1.440	54.49	76.71	—	43.92	41.03
1.460	56.41	82.39	—	45.66	43.12

Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH
1.480	58.31	89.07	—	47.39	45.22
1.500	60.17	96.73	—	49.10	47.33
1.520	62.00	—	—	50.80	49.44
1.540	63.81	—	—	—	—
1.560	65.59	—	—	—	—
1.580	67.35	—	—	—	—
1.600	69.09	—	—	—	—
1.620	70.82	—	—	—	—
1.640	72.52	—	—	—	—
1.660	74.22	—	—	—	—
1.680	75.92	—	—	—	—
1.700	77.63	—	—	—	—
1.720	79.37	—	—	—	—
1.740	81.16	—	—	—	—
1.760	83.06	—	—	—	—
1.780	85.16	—	—	—	—
1.800	87.69	—	—	—	—
1.820	91.11	—	—	—	—

## DİZİN

## A

ABS 118  
 Ağartma tozu 78  
 Aktığı hacim 9  
 Aktif klor 107  
 Aldığı hacim 10  
 Alman sertliği 104  
 Amorf madde 81  
 Alüminyum tayini 31  
 Analize hazırlama 22  
 Anizotropik 81  
 Antresit 110  
 Aracidonik asit 143  
 Asit-baz titrasyonları 45  
 Ayarlı  $KMnO_4$  ile demir tayini 68  
 Ayarlı  $KMnO_4$  ile kalsiyum tayini 70  
 Ayarlı  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinin  
 hazırlanması 80  
 Ayarlı  $K_2Cr_2O_7$  ile demir tayini 80  
 Ayarlı NaOH ile asit miktarı  
 tayini 53  
 Ayarlı tiyosülfat ile ağartma tozunda  
 aktif klor tayini 78  
 Ayarlı tiyosülfat ile  $H_2O_2$  tayini 78  
 Ayarlı tiyosülfat ile bakır tayini 77

## B

Balon 8  
 Bal 152  
 Balık yağı 143  
 Balonjoje 9  
 Baz miktarının tayini 45  
 Beer kalibrasyon eğrisi 170  
 Beher 8  
 Benzoinoksim 240  
 Beyaz çimento 93  
 Bitümlü kömür 110  
 Buharlaştırma 17  
 Büret 9, 11

## C

C vitamini 151  
 Cam 122  
 Çamaşır sodasında karbonat miktarı  
 tayini 49  
 Çamaşır suyu 106  
 Çift kefeli terazi 2  
 Çimento 92  
 Çimento Analizleri 92  
 Çözünmeyen madde 94  
 Silis 95  
 $Fe_2O_3$  97  
 $Al_2O_3$  98  
 CaO 98  
 MgO 100  
 $Mn_2O_3$  100  
 $SO_3$  101  
 Çinko profosfat 243  
 Çöktürme 18

## D

Deney sonuçları rapor edilmesi 23  
 Deri analizleri 89  
 nem 89  
 yağ 89  
 kül 90  
 suda çözünen madde 91  
 krom 91  
 Desikatör 6  
 Demir tayini 33  
 Dimetil glioksim 36, 241  
 Duboseq kolorimetresi 167  
 Dolomit 210

## E

EDTA titrasyonları 62  
 Ekstrakte 89  
 Elektroliz 197  
 Erlen 8  
 Eschka karışımı 114  
 Eşdeğer ağırlık 24

## F

Faraday yasası 197  
 Fayans yöntemiyle klorür tayini 59  
 1,10 fenantrolin çözeltisi 172  
 Fotometre 168  
 Fransız sertliği 104  
 Fruktoz 136

## G

Geçici sertlik 103  
 Glikoz 135  
 Gluten 132  
 Gooch krozesi 14  
 Gravimetrik faktör 24  
 Gübre 82  
 Gübre analizleri 83  
 elek 84  
 nem 84  
 serbest asit 84  
 $P_2O_5$  85  
 potasyum 86  
 azot 87  
 fösfor 87

## H

HCl çözeltisinin hazırlanması 45  
 HCl çözeltisinin ayarlanması 46  
 Hipoklorit 106

## İ

İngiliz sertliği 104  
 İnsülin 132  
 İyot değeri 148

## J

Jelatin 132

## K

Kafein 158  
 Kazein 161  
 Kalker 92  
 Katıların tartılması 21  
 Kalsit 92  
 Kızdırma 20  
 Kahçı sertlik 103  
 Kjeldahl yöntemi 132

Kalsiyum profosfat 118

Kalsiyum tayini 41  
 Kireç kaynamığı 106  
 Katkılı çimento 93  
 Kırılma indisi 182  
 Kıl 92  
 Klinker 92  
 $KMnO_4$  çözeltisinin hazırlanması 65  
 Klorür tayini 25  
 Koko yağı 143  
 Kral suyu 16  
 Kösele 89  
 Kristal 81  
 Kristal büyütme 81  
 Kondaktometri 191  
 Kromatografi 200  
 Krozeler 13  
 Kontrol denemesi 18  
 Kurutma 17  
 Kurutucu 2, 6

## L

Lange ve Wartha-Pfeifer 105  
 LAS 118  
 Laurik asit 143  
 Lehim 243  
 Linoleik asit 143  
 Linyit 110  
 Linter yöntemi 141

## M

Maden kömürü 111  
 Marn 92  
 Magnezyum tayini 38  
 Magnezyum tripolifosfat 118  
 Metastannik asit 243  
 Mezür 9  
 Mohr yöntemiyle klorür tayini 57  
 Moleküller kırılma indisi 183  
 NaOH çözeltisinin hazırlanması 51  
 NaOH çözeltisinin ayarlanması 52  
 NaOH miktarının tayini 48

## N

Nessler tüpü 167  
 Nikel tayini 36  
 Nişasta 140

Nişasta çözeltilsinin hazırlanması 72  
Ninhidrin 158  
NTA 119

## O

Oleik asit 143  
Optik yöntem 166  
Orsat cihazı 128  
O'sullivan yöntemi 141

## Ö

Örnek alma 22  
Özgül döndürme 174  
Özgül soğurum 171

## P

Palmitik asit 143  
Park yöntemi 217  
Peroksit indeksi 149  
Peptit bağı 131  
Pfeifer çözeltilsi 105  
Pıhtılaşma 161  
Pipet 9, 11  
Pirinç 243  
Pirosülfat 173  
Pisetler 15  
Polarimetre 179  
Portland çimentosu 93  
Polisakkaritler 140  
Prolin 156, 157  
Protein 131

## R

Referans elektrotlar 185  
Refraksiyon 182  
Roşe tuzu 180, 241

## S

Sabit tartım 16  
Sabunlaşma sayısı 146  
Sakarın 136  
Sakkaroz 135  
Seçici ayırma 89  
Sertlik bütünü 103  
Serbest asit 153  
Sodyum disülfinat 129  
Soxhlet cihazı 89, 144  
Soya yağı 143

Spektrofotometre 168  
Su 102  
Su sertliği 103  
Sülfonik asit 206  
Sirkede toplam asit tayini 54  
Stiknit 218  
Sıvıların ölçülmesi 22  
Süzgeçler 14  
Süzme 18  
Sülfat tayini 28

## Ş

Şarap 155  
Şarap analizleri 155  
toplam asit miktarı 156  
SO<sub>2</sub> miktarı 157  
prolin miktarı 157

## T

Tabaklama 89  
Taneleme 84  
Tartarik asit 156  
Taş kömürü 111  
Tek kefeli teraziler 2, 4  
Tereyağı 143  
Tiyosülfat çözeltilsinin hazırlanması 72  
Tiyosülfat çözeltilsinin K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ile ayarlanması 73  
Tiyosülfat ile krom tayini 76  
Traş çimentosu 93  
Tunç 243

## U

Uçucu küllü çimento 93

## V

Vitamin 150  
Volhard yöntemiyle klorür tayini 54

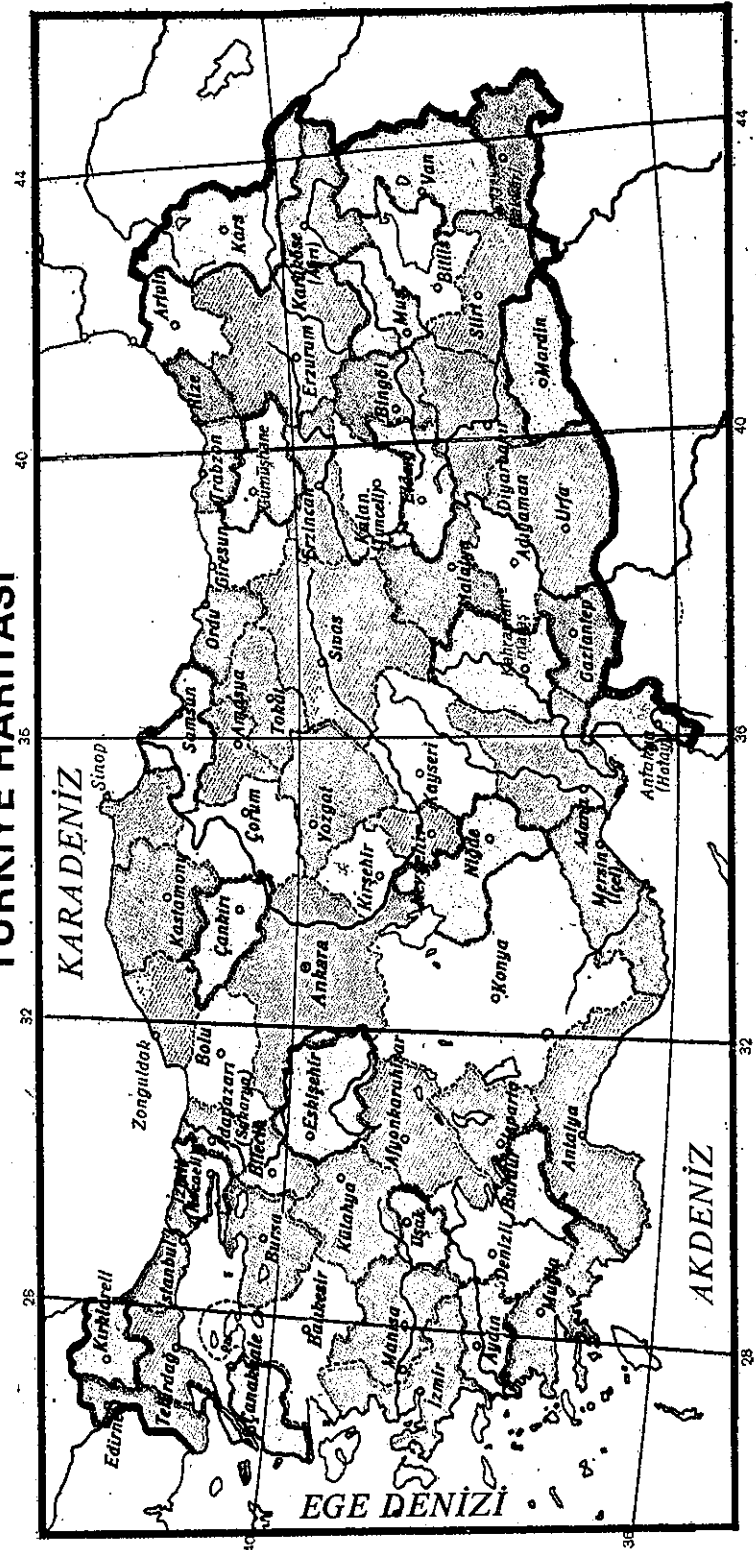
## Y

Yağ 142  
Yakma 20  
Yaş analiz yöntemi 166  
Yemek sodasında toplam baz tayini 49  
Yıkama 18

## Z

Zimmerman-Reinhard çözeltilsi 69

## TÜRKİYE HARİTASI



## ÖĞRETMEN MARŞI

Alnımızda bilgilerden bir çelenk,  
Nura doğru can atan Türk genciyiz.  
Yeryüzünde yoktur, olmaz Türk'e denk;  
Korku bilmez soymuz.

Şanlı yurdum, her bucağın şanla dolsun;  
Yurdum, seni yüceltmeye anlar olsun.

Candan açtık cehle karşı bir savaş,  
Ey bu yolda and içen genç arkadaş!  
Öğren, öğret halka hakkı, gürle coş;  
Durma durma koş.

Şanlı yurdum, her bucağın şanla dolsun;  
Yurdum, seni yüceltmeye anlar olsun.

İsmail Hikmet ERTAYLAN