

KATYONLARIN SİSTEMATİK ANALİZİNE GİRİŞ

Kalitatif analizde kullanılan kimyasal reaksiyonların çoğu sulu çözeltide yürür ve iyonik tabiatlıdır. Örneğin AgNO_3 analizi yapılacak ise ayırdedici olan deney; gümüş nitrat bileşimini değil, fakat gümüş ve nitrat iyonlarının tek tek varlığını belirler. Kalitatif analiz katyon ve anyon analizi olmak üzere iki gruba ayrılır. Fresenius 1840 yılında bu analizlerin yapılması için bir şema önermiştir. Katyon analizinde en çok karşılaşılan 23 katyon, anyon analizinde ise 21 anyon için sistematik analiz şeması hazırlanmıştır. Bu şemada katyonlar beş temel gruba ayrılır. Bunlardan dördünün ayrı ayrı grup çöktürücüleridir, beşincisi ise suda çözünen yani çöktürücüsü olmayan gruptur. Grup ayırmaları yapıldıktan sonra her grup kendi içerisinde alt gruplara ayrılabilir. Bu şekilde katyonların gruplara ayrılarak analiz edilmelerine *katyonların sistematik kalitatif analizi* denir.

Fresenius şemasındaki iki grup katyon sülfür iyonu ile çöktürülür. Yalnız bu gruplardan birisi asidik ortamda diğeri ise bazik ortamda çöker. Bu şema kusursuz değildir. Fakat çözünürlük tablosuna bakıldığında, sülfür iyonlarından başka anyonların tam çökme için yeterli olmadıkları görülür.

Bir gruptaki katyonların deneylerini yapan bir öğrenci, genel o grubun tam analizini yapacak duruma gelir. Ancak zaman varsa, her öğrenciye o gruptan veya gruplardan tek katyon içeren suda çözünen bir numunenin verilmesi ve analizinin istenmesi çok uygun olur.

BÖLÜM 1

I.GRUP KATYONLAR

Gümüş (Ag^+), kurşun (Pb^{2+}) ve civa(I) (Hg_2^{2+}) katyonları I. grup katyonlarını oluşturur. Bu katyonlar, periyodik sistemde farklı gruplarda bulunmalarına ve çözelti kimyaları farklı olmalarına rağmen analiz gidişinde aynı grupta bulunurlar ve seyreltik HCl ile çözünmeyen klorürleri halinde çökerler. Yalnız kurşun(II) klorür suda çok çözündüğünden bir kısım kurşun iyonu, II. gruba da geçer ve orada siyah renkli PbS halinde ikinci grup katyonları ile birlikte çöker.

Çözünürlük Çarpımı, $K_{\text{çç}}$	
AgCl	1.00×10^{-10}
PbCl ₂	1.56×10^{-4}
Hg ₂ Cl ₂	2.0×10^{-18}

I.Grup katyonları klorürleri olarak diğer gruplardan ayırdıktan sonra, tek tek tanınabilmesi için bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Örneğin; sıcak suda kurşun klorür, gümüş klorür ve civa(I) klorürden daha çok çözünmesi ile ayrılabilir. Kurşun klorürün sıcak sudaki çözünürlüğü, soğuk sudaki çözünürlüğünden beş kat daha büyüktür. Fakat yine de bir miktar kurşun klorür çözünmeden kalabilir gümüş(I) ve civa(I) iyonlarının tanınmasını zorlaştırabilir. Gümüş klorür ise amonyakta çözünerek civa(I) klorürden ayrılır. Amonyak aynı zamanda civa(I) klorür ile tepkimeye girerek suda çözünmeyen metalik civa (Hg, siyah) ve civa(II)amidoklorür (HgNH_2Cl , beyaz) oluşturur. Çökeleğin siyahlaşması ile ortamdaki civa(I) katyonunun tanınması sağlanır.

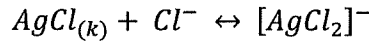
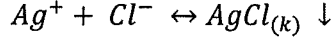
GÜMÜŞ

Gümüş (Ag), atom numarası 47, atom ağırlığı 107,868 g/mol olan, elektriği ve ısıyı çok iyi ileten, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen bir metaldir. Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özellikleri bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olması ile gümüşten farklıdır. Gümüş, bileşiklerinde ekseriyetle bir (+1) değerlidir.

GÜMÜŞ İYONU (Ag⁺) ÖN DENEYLERİ

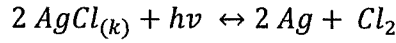
a) Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile:

Üç adet santrifüj tüpüne 1-2 damla 0.1 M AgNO₃ çözeltisi koyulur ve hepsine 1-2 damla 0.1 M HCl çözeltisi eklenir. Birinci tüpte oluşan çökelek sıcak su banyosunda bekletilerek çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi izlenir. İkinci tüpteki çökeleğe derişik HCl, üçün tüpteki çökeleğe derişik H₂SO₄ eklenir. Değişim gözlenir.



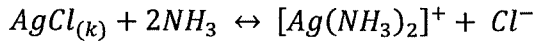
Sıcak suda çözünmeyen AgCl, derişik nitrik asitte (HNO₃) ve hidroklorik asitte kompleks anyon oluşturarak çözünür.

Fotoğrafçılığın temeli aşağıdaki eşitliğe dayanır. Fotoğraf çekimi ile gümüş klorürün bozunma olayı film üzerinde başlatılır. Gri veya siyah elementel gümüş tanecikleri film üzerinde meydana gelirken negatif film elde edilir. Bozunmadan film üzerinde kalan AgCl ise tiyosülfat çözeltisi ile film üzerinden alınarak görüntü sabitleştirilir.

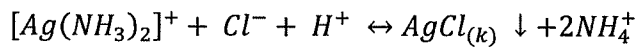


b) Sodyum hidroksit ve amonyak çözeltileri ile:

İki adet santrifüj tüpüne 1-2 damla 0.1 M AgNO₃ çözeltisi koyulur ve üzerine 1-2 damla 0.1 M NaCl çözeltisi eklenir. Birinci tüpte oluşan çökeleğe doygun NaOH, diğer tüpteki çökeleğe derişik amonyak çözeltisi eklenir.

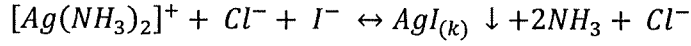


Suda ve seyreltik asitlerde çok az çözünen AgCl çökeleği, amonyak çözeltisinde kompleks iyon oluşturarak (diaminogümüş(I) kompleksi, $[Ag(NH_3)_2]^+$) çözünür. Diaminogümüş(I) çözeltisine nitrik asit ilave edilirse AgCl tekrar çöker.



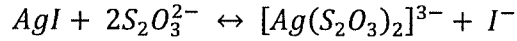
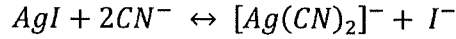
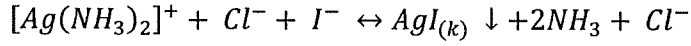
c) **Potasyum iyodür (KI) çözeltisi ile:**

Bir adet santrifüj tüpüne 1-2 damla 0.1 M AgNO₃ çözeltisi koyulur ve üzerine 1-2 damla 0.1 M NaCl çözeltisi eklenir. Oluşan çökeleğe derişik amonyak çözeltisi eklenir. Meydana gelen diaminogümüş(I) kompleksine, ($[Ag(NH_3)_2]^+$), 0.1 M KI çözeltisi eklenir.



d) **Potasyum siyanür (KCN) ve sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃) çözeltileri ile:**

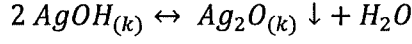
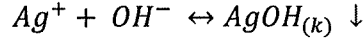
İki adet santrifüj tüpüne 1-2 damla 0.1 M AgNO₃ çözeltisi koyulur ve üzerine 1-2 damla 0.1 M KI çözeltisi eklenir. Birinci tüpte oluşan çökele 0.1 M KCN ve diğeri de 0.1 M Na₂S₂O₃ çözeltilerinde çözülür.



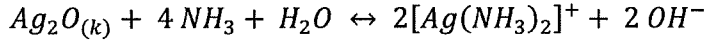
Diaminogümüş(I) çözeltisine potasyum iyodür (KI) veya potasyum bromür (KBr) çözeltisi eklenirse sırası ile açık sarı renkli gümüş bromür (AgBr), sarı renkli gümüş iyodür (AgI) çöker. Bunlar özellikleri bakımından gümüş klorüre benzerler fakat suda çözünürlükleri daha azdır. AgBr amonyakta az çözüldüğü halde AgI hemen hemen hiç çözünmez. AgCl gibi AgBr ve AgI de KCN ve Na₂S₂O₃ çözeltilerinde kolaylıkla çözünürler.

e) Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile:

0.1 M gümüş nitrat çözeltisine 0.1 M sodyum hidroksit çözeltisi eklenir. Oluşan çökelek derişik amonyakta çözeltisinde çözülür.

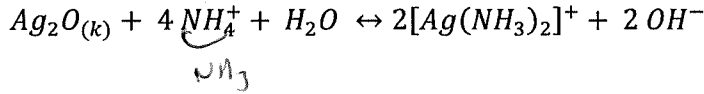
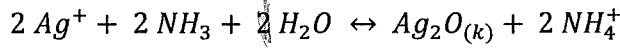


Gümüş(I) iyonu, sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde kahverengi gümüş oksit (Ag_2O) haline dönüşür. Gümüş oksit ve gümüş hidroksit ($AgOH$) denge halindedir ve Ag_2O amonyakta çözünür.



f) Amonyak (NH_3) çözeltisi ile:

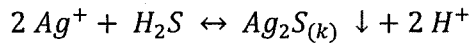
0.1 M gümüş nitrat çözeltisine 0.1 M NH_3 çözeltisi eklenir. Oluşan çökelek derişik amonyak çözeltisinde çözülür.



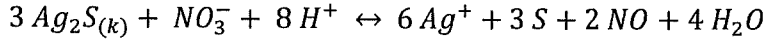
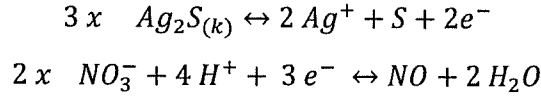
Sodyum hidroksitte olduğu gibi önce gümüş hidroksit üzerinde gümüş oksit meydana gelir, ancak aşırı amonyakta tekrar çözünür.

g) Tiyoasetamid çözeltisi ile:

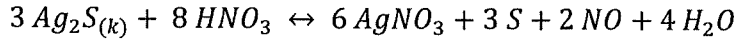
0.1 M gümüş nitrat çözeltisine 0.1 M tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Oluşan çökeleğe derişik nitrik asit eklenir ve değişim gözlenir.



Gümüş(I) iyonu çözeltisinden hidrojen sülfür gazı (H_2S) geçirilir veya tiyoasetamid eklenirse siyah gümüş sülfür (Ag_2S) çöker. Ag_2S , seyreltik nitrik asitte çözünür. Seyreltik nitrik asitin Ag_2S üzerindeki etkisi sadece bu bileşiğe özgü bir olay değildir. Benzer reaksiyonlar Pb, Bi, Cu, Cd, Ni, Co, Mn, Zn ve diğer birçok metallerin sülfürleri için de geçerlidir. Bu yüzden bu reaksiyonun kavranması gerekir.



Kural olarak her iyon denklemi için molekül denklemi yazmak şart değildir. Hesaplamalar için gerekiyorsa kolaylıkla yapılabilir. Yukarıdaki denklemde bütün H^+ iyonları, HNO_3 tarafından sağlandığına ve de 8 tane H^+ olduğuna göre, 8 tane HNO_3 gerektiği ortaya çıkar. Burada, nitrik asitlerin sadece iki tanesinin yükseltgeyici rol oynadığına, geriye kalan altısının ise sağ taraftaki gümüş iyonlarından gelen artı yükleri dengelemek için gerekli olduğuna dikkat edilmelidir. Elde edilen molekül denklemi şöyle olur:



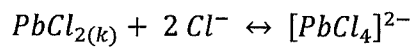
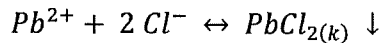
KURŞUN

Kurşun (Pb), atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 C de kaynar.

KURŞUN İYONU (Pb^{2+}) ÖN DENEYLERİ

a) Hidroklorik asit çözeltisi ile:

2 damla 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine 3-4 damla 6 M NaCl çözeltisi eklenir. Oluşan çökelek bu haliyle ısıtılır ve tekrar soğutularak değişim kaydedilir. Daha sonra çökelek üzerine derişik HCl eklenir.

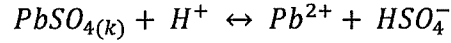


Kurşun nitrat çözeltisi üzerine seyreltik HCl çözeltisi eklenirse beyaz kristal çökelek oluşur. Bu çökelek, ($PbCl_2$), oda sıcaklığında suda bir miktar, sıcak suda ise çok çözünür. Sıcakta çözünmüş olan $PbCl_2$, çözeltisi soğuyunca iğne şeklinde kristaller halinde çöker. $PbCl_2$, ortak iyon etkisinden dolayı seyreltik HCl veya NaCl çözeltilerinde

sudakinden daha az çözünür. Asit veya tuz çözeltisinin derişimi arttıkça kompleks iyon oluşması ile çözünürlük artar.

b) Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile:

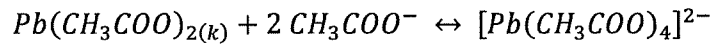
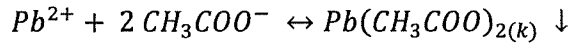
2-3 damla 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine seyreltik H_2SO_4 çözeltisi eklenir. Çökelek seyreltik HNO_3 çözeltisinde çözülür.



$Pb(NO_3)_2$ çözeltisine seyreltik H_2SO_4 çözeltisi eklendiğinde beyaz renkli $PbSO_4$ çöker. Kurşun sülfat, seyreltik nitrik asitte HSO_4^- iyonunun oluşmasından dolayı bir miktar çözünür Kurşun(II) iyonunu sülfat tuzu olarak tamamen çöktürmek için, H_2SO_4 çözeltisi eklendikten sonra çözelti, SO_3 dumanları çıkmaya başlayıncaya kadar buharlaştırılmalıdır. Bu işlem, $PbSO_4$ üzerinde çözücü etkisi olan HNO_3 ve HCl gibi uçucu asitleri uzaklaştıracaktır.

c) Amonyum asetat (NH_4CH_3COO) çözeltisi ile:

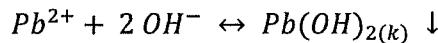
2-3 damla 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine 0.1 M amonyum asetat eklenir. Oluşan çökelek 2 M amonyum asetattaeklenerek çözülür.

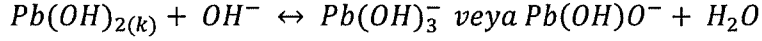


Kurşun nitrat çözeltisine amonyum asetat eklenip karıştırılırsa önce beyaz bir çökelek oluştuğu, daha sonra da çökeleğin çözündüğü gözlenir.

d) Sodyum hidroksit çözeltisi ile:

2-3 damla 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine 0.1 M $NaOH$ eklenir. Oluşan çökeleğin bazın aşırısında çözünüp çözünmeyeceği denenir.

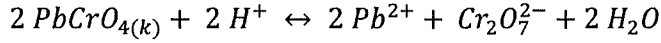
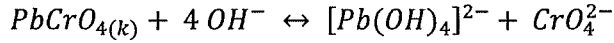
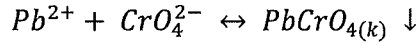




Kurşun nitrat çözeltisine NaOH çözeltisi eklenirse kurşun hidroksitin ($Pb(OH)_2$) çöktüğü, aşırı baz konması halinde çökeleğin kompleks iyon oluşturarak çözündüğü gözlenir.

e) Sodyum kromat (Na_2CrO_4) çözeltisi ile:

2 damla 0.1 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisine 3-4 damla 0.1 M Na_2CrO_4 çözeltisi eklenir. Oluşan çökeleğe 6 M NaOH ilave edilerek değişim gözlenir.



Kurşun nitrat çözeltisine sodyum kromat (Na_2CrO_4) veya potasyum kromat (K_2CrO_4) çözeltisi eklendiğinde sarı renkli kurşun kromat, ($PbCrO_4$), çöker. Bu çökelek sodyum hidroksitte kolaylıkla çözünürken nitrik asitte az çözünür; amonyaklı ve asetik asitli çözeltilerde çözünmez.

CİVA

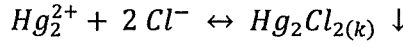
Civa (Hg), atom numarası 80, atom ağırlığı 200.59 g/mol olan, gümüş renkli ağır metaldir. Oda sıcaklığında (25°C) sıvı halde bulunan beş elementten (galyum, brom, sezyum, civa ve fransiyum) birisidir. Civa zehirli ve pahalı bir maddedir. İnhibitör (enzimlerin çalışmasına olumsuz etkide bulunur) olduğu için çok tehlikelidir.

Civa uçucu bir element olduğundan oda sıcaklığında sürekli buharlaşır. Buharlaştığı ortamda zehirli etki yapar. Herhangi bir yüzeye civa döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir.

CİVA(I) İYONU (Hg_2^{2+}) ÖN DENEYLERİ

a) Hidroklorik asit çözeltisi ile:

İki adet santrifüj tüpüne 1-2 damla 0.1 M $Hg_2(NO_3)_2$ çözeltisi alınır ve üzerine 4-5 damla 0.1 M HCl çözeltisi eklenir. Birinci tüpte oluşan çökelege derişik HNO_3 , diğerine de kral suyu ilave edilerek değişim gözlenir.

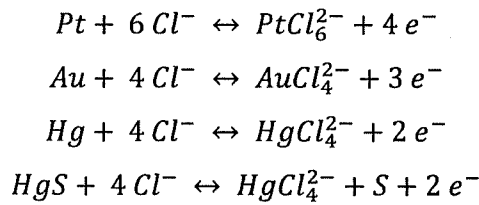


Cıva(I) nitrat, ($Hg_2(NO_3)_2$), çözeltisine seyreltik HCl çözeltisi eklenirse beyaz renkli Hg_2Cl_2 , kalomel, çökeleği oluşur. Kalomel, nitrik asit veya kral suyunda cıva(II) klorüre dönüşerek çözünür.

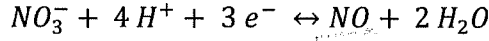
KRAL SUYUNUN ETKİSİ:

Kral suyu (aqua regia ya da altın suyu) *3 hacim derişik HCl ve 1 hacim derişik HNO_3* karıştırılması ile elde edilir. Yeterince $NaNO_3$ ve $NaCl$ içeren derişik bir sülfürik asit çözeltisi kral suyunun gösterdiği etkiyi gösterir. Fakat aynı tuzları içeren asetik asit çözeltisi bu etkiyi göstermez; çünkü bu asit zayıf bir asittir. Kral suyundaki klorür iyonlarının (Cl^-) görevi $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^{2-}$, $HgCl_4^{2-}$ gibi kararlı kompleksler oluşturmaktır.

Bütün kral suyu reaksiyonları redoks reaksiyonu oldukları için, biri yükseltgenme diğeri indirgenme olan iki kısmi denklem yazılmalıdır. Pt, Au, Hg ve HgS 'ün kral suyunda çözünmelerini gösteren kısmi denklemler aşağıda verilmiştir.

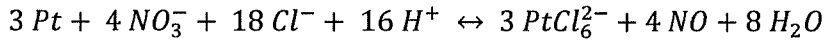
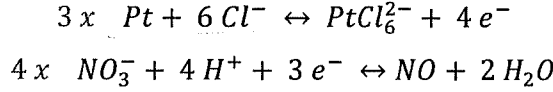


Yukarıdaki kısmi denklemlerin hepsinde elektron türemektedir; dolayısı ile her bir denklem için bu elektronları alarak indirgenecek bir madde gereklidir. Nitrat iyonunun, (NO_3^-), görevi bu elektronları almaktır.



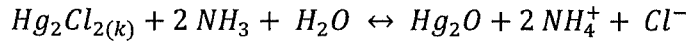
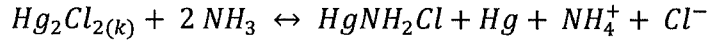
Denklemden anlaşılabacağı gibi nitrat iyonunun indirgenebilmesi için ortamda bol miktarda H^+ bulunması gereklidir. Böylece, kral suyunun hazırlanmasında 3 hacim derişik HCl ve 1 hacim derişik HNO_3 kullanılmasının nedeni anlaşılmış olur.

Kral suyunun Pt üzerindeki etkisinin net iyonik denklemi şöyle yazılabilir.



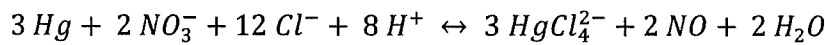
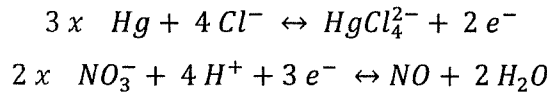
b) Amonyak çözeltisi ile:

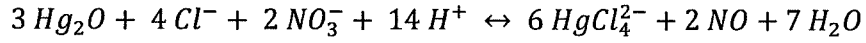
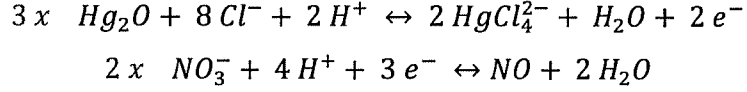
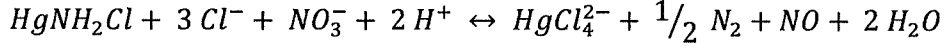
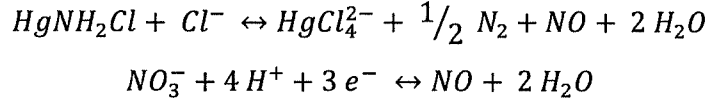
1-2 damla 0.1 M $Hg_2(NO_3)_2$ çözeltisine 4-5 damla 0.1 M HCl çözeltisi eklenir. Oluşan çökeleğin derişik amonyakta çözünüp çözünmeyeceği denir.



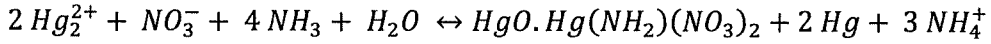
Amonyak çözeltisi kalomeli siyah renkli civa zerrecikleri ve beyaz renkli civa(II) amidoklorürden, ($HgNH_2Cl$), oluşan bir karışıma dönüştürür. Bu arada kalomelin bir kısmı siyah renkli civa(I)oksit, (Hg_2O), oluşturabilir. Bütün bu ürünler siyah renkli bir karışım oluştururlar.

Bu siyah karışım, kral suyunda $HgCl_4^{2-}$ oluşturarak çözünür. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



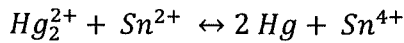


Civa(I) nitrat çözeltisine amonyak çözeltisi eklenirse metalik civa ile beyaz bazik civa(II) aminonitrat karışımı meydana gelir. Bu tepkime civa(I) ve civa(II)'yi ayırmada yararlı olur.



c) Kalay(II) klorür (SnCl_2) çözeltisi ile:

1-2 damla 0.1 M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine 1-2 damla 0.1 M SnCl_2 çözeltisi eklenir. Oluşan çökeleğin renk değişimi izlenir.



Kalay(II) klorür, civa(I) iyonunu indirgeyerek elementel civaya dönüştürür. Civanın tanınmasında bu tepkimenin önemi büyüktür.