

Gravimetrik Titrasyon

Gravimetrik titrimetride, titrantın kütlesinin ölçülür. Volumetrideki büretin yerine gravimetrik titrimetride bir terazi ve çözelti dağıtıcısı kullanılır. Gravimetrik titrimetrinin tarihçesine bakıldığında, volumetrik titrimetriden yaklaşık 50 yıl daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, daha kullanışlı ve güvenilir büretlerin geliştirilmesi sonucunda, gravimetrik titrasyonların yerini zamanla volumetrik yöntemler almıştır. Gravimetrik titrimetrinin dezavantajı daha çok cihaz gerektirmesi ve analizin zor ve zaman alıcı olmasıydı. Son yıllarda geliştirilen, duyarlı teraziler ve plastik çözelti dağıtıcıları, günümüzde gravimetrik titrasyonlar, volumetrik titrasyonlardan daha kolay ve daha çabuk yapılabilir bir duruma gelmiştir.

Gravimetrik (ağırlık) titrasyonlarında kullanılan en uygun derişim birimi ağırlık molaritesidir. (Ma). Bir kilogram çözeltide bulunan reaktifin mol sayısına veya bir gram çözeltideki milimol sayısına ağırlık molaritesi denir. Bu nedenle 0,1 Ma NaCl, 1 kg çözeltide 0,1 mol; veya 1 g çözeltide 0,1 mmol tuz içerir. A çözüneni bulunduran bir çözeltinin ağırlık molaritesi A'nın

$$C_a(A) = A' \text{ nın mol sayısı} / \text{çözeltinin kütlesi (kg)} = A' \text{ nın mmol sayısı} / \text{çözeltinin kütlesi (g)}$$

Titrasyon hesaplamalarında eğrilerin çizimlerinde; molarite yerine ağırlık molaritesi; mililitre ve litre yerine de gram ve kilogram kullanılır.

Gravimetrik Titrasyonlarının Üstünlükleri

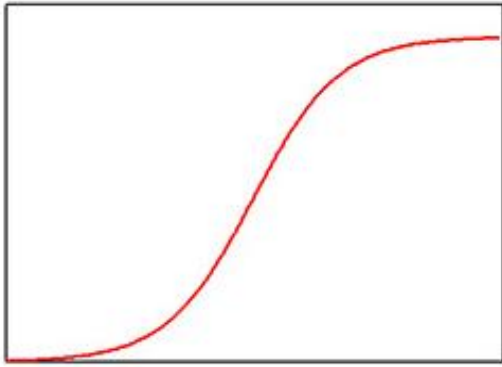
Hızlı olmalarına ve uygunluğuna ilaveten, ağırlık titrasyonlarının volumetrik titrasyonlara göre bazı üstünlükleri daha vardır:

- 1) Volumetrik titrimetrideki cam malzeme kalibrasyonu ve yorucu temizlik işlemleri yoktur.
- 2) Sıcaklık düzeltmelerine gerek duyulmaz. Ağırlık molaritesi sıcaklığa bağlı değildir. Organik sıvıların yüksek sıcaklık genleşme katsayıları (yaklaşık suyun 10 katı) nedeniyle, özellikle susuz ortamlarda yapılan titrasyonlarda bu özellik önemlidir.
- 3) Ağırlık ölçümleri, hacim ölçümlerinden önemli ölçüde daha yüksek bir kesinlik ve doğrulukla yapılabilir. Örneğin, bir sulu çözeltinin 50 veya 100 gramı, ± 1 mg hata ile tartılabilir. Bu hatanın hacim olarak karşılığı $\pm 0,001$ mL' dir. Bu duyarlık nedeniyle, daha az standart reaktif harcanacak numune miktarı seçilebilir.
- 4) Ağırlık titrasyonları, volumetrik titrasyonlara göre çok kolay otomatik hale getirilebilir.

Çöktürme Titrasyonları

Titrasyon eğrileri

Titrimetrik yöntemlerde iki türlü titrasyon eğrisi (bu nedenle de iki türlü dönüm noktası) ile vardır. Birincisinde, eşdeğerlik noktasının civarında çok dar bölgede ($\pm 0,1$ mL'den $\pm 0,5$ mL'ye kadar) bir sigmoidal eğri gözlenir. Analitin p-fonksiyonunun (veya bazende reaktifin) reaktif hacmine göre grafiğe geçirildiği bir sigmoidal eğri,



titrant hacmi

İkinci tip eğriler doğrusal-kısımlı eğriler ismini alır. Ölçümler eşdeğerlik noktasının her iki yanında, ancak bu noktadan uzakta yapılır.

Eşdeğerliğin hemen yakınındaki ölçümlerden kaçınılır. Bu tip grafiklerde, yatay ekseninde, reaktifin veya analitin derişimiyle doğru orantılı olan cihazdan okunan ölçümler yer alır. Dönüm noktası, eşdeğerlik noktasından uzakta olan bu doğruların kesişmeleriyle elde edilen noktadır. Bu tür grafiklerin çizimi daha kolay ve daha hızlıdır. Sadece, reaktif veya analit ortamda çok bulunduğunda tepkimelerin

yeteri kadar tamamlandığı durumlarda, bu grafikler tercih edilir.

Çöktürme tepkimelerinde eşdeğer ağırlık, tepkimeye giren katyon yükü ve titrasyon tepkimesinin stokiyometrisi esas alınarak hesaplanır. Örneğin metal katyonlarının çoğunu, az çözünen hidroksitler oluştururlar. Dolayısı ile bu elementlerin standart sodyum hidroksit çözeltisi ile çöktürme titrasyonu yöntemi ile tayin edilebileceği düşünölebilmelidir, ancak oluşan hidroksitler, önemli miktarda safsızlık absorpladıklarından bu yöntem bu katyonların analizinde kullanılamaz.

Çöktürme titrasyonu volumetrik bir analizdir. Burada analit (analizi yapılan çözelti) ile titrant arasındaki tepkime sonucunda ortamda çözünen ve çökelek oluşur. Çökelme tepkimesinin volumetrik analizde kullanılabilmesi için tepkimenin çabuk ve çökelmenin tam olması gerekir. Çünkü eşdeğer noktaya yaklařtıķa yani titrant daha yavaş ilave edildikçe yeterince aşırı doygunluk oluşmaz ve çökelme çok yavaş olur. Çökme tepkimesinin gözlenebilmesi için uygun bir indikatör kullanılması gerekmektedir.

Çöktürme titrimetrisi, sınırlı çözünürlüğe sahip iyonik bileşiklerin oluştuğu tepkimelere dayanır. şimdiye kadar en önemli çöktürücü reaktif, halojenürlerin, halojenür benzeri anyonların (SCN-, CN-) ve merkaptanların tayininde kullanılan AgNO_3 olmuştur. AgNO_3 'e dayanan yöntemlere arjentometrik yöntemler denir. Bu yöntemlerdeki titrasyon eğrisi, AgNO_3 mL' sine karşı pAg grafiğidir.

- Örneğin; klorürün ayarlı gümüş nitrat ile titrasyonunda çözeltiye ayarlı gümüş nitrat eklenmesiyle hemen AgCl çökeleği meydana gelir.**

- Eklenen gümüşün tamamı AgCl haline dönüşmüş olsa bile, çözünürlüğü nedeniyle az da olsa ortamda Ag⁺ iyonları bulunur. Ortamda fazla miktarda klorür iyonu bulunduğu sürece gümüş iyonunun derişimi oldukça azdır..
- Eşdeğerlik noktasına varıldığında, gümüş iyonun derişimi birden artar ve klorür iyonunun derişimi azalır. Çökeleğin çözünürlük çarpımı biliniyorsa, çöktürme titrasyonunun eğrisi çizilebilir.

Örnek : 25,00 mL 0,1000 M NaCl'ün 0,1000 M AgNO₃ ile titrasyon eğrisini çiziniz.

a) 0,00 mL AgNO₃ ilavesinde,

$$\text{pCl} = -\log 0,1000 = 1$$

b) 10,00 ml AgNO₃ ilavesinde

$$\text{mmol Cl}^- = 25 \times 0,1000 - 0,1 \times 10 = 2,5 - 1 = 1,5$$

$$[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ mmol} / 35,00 \text{ mL} = 0,043 \text{ M}$$

$$\text{pCl} = -\log 0,043 = 1,366$$

Ortamdaki gümüş iyonları yalnız gümüş klorürün iyonlaşmasındandır. Gümüş iyonunun derişimi ise,

$$\text{K}_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = \text{K}_{\text{çç}} / [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,82 \times 10^{-10} / 0,043 = 4,23 \times 10^{-9}$$

c) 20,00 mL AgNO₃ ilavesinde

$$\text{mmol Cl}^- = 2,5 - 2 = 0,5$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,5/45,00 \text{ mL} = 0,0111 \text{ M}$$

$$\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-] = -\log 0,0111 = 1,9546$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,82 \times 10^{-10} / 1,9546 = 9,311 \times 10^{-11}$$

$$\text{pAg} = 10,03$$

d) 24,00 mL AgNO₃ ilavesinde ,

$$\text{mmol Cl}^- = 2,5 - 2,4 = 0,1$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1/49,00 \text{ mL} = 0,00204 \text{ M}$$

$$\text{pCl} = -\log 0,00204 = 2,69$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,82 \times 10^{-10} / 1,9546 = 0,9311 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 11,03$$

e) 25,00 mL AgNO₃ ilavesinde,

Eşdeğerlik noktasıdır.

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

gümüş ve klorür iyonlarının tek kaynağı AgCl çökeleğidir. O halde çözünürlük çarpımı eşitliğinden gümüş iyonu derişimini bulabiliriz.

$$1.82 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$S^2 = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$S = (1.82 \times 10^{-10})^{1/2} = 1,349 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 4,87$$

f) 25,10 mL AgNO₃ ilavesinde,

$$\text{mmol Ag}^+ = 0,1 \times 25,1 - 0,1 \times 25,00 = 0,10$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,10 / 50,10 \text{ mL} = 1,99 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 2,70$$

Çözünürlük çarpımından $[\text{Cl}^-]$ bulunur.

$$1,82 \times 10^{-10} = (1,99 \times 10^{-3}) \times [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 9,145 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pCl} = 7,04$$

g) 30,00 mL AgNO_3 ilavesinde,

$$\text{mmol Ag}^+ = 0,1 \times 30,00 - 0,1 \times 25,00 = 0,50$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,50 / 55,00 \text{ mL} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pAg} = 2,04$$

$$[\text{Cl}^-] = 2,00 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pCl} = 7,69$$

Çöktürme titrasyonu indikatörleri;

- 1. Renkli bir çökelek meydana getiren indikatörler,**
- 2. Renkli bir çözelti meydana getiren indikatörler,**
- 3. Absorpsiyon indikatörleri**

- 1. Örneğin; Mohr yöntemi ile klorür tayininde kullanılan kromat iyonu, bu tür bir indikatördür. Turuncu renkte gümüş kromat çökeleğinin meydana geldiği nokta, dönümnoktasını belirtir.**

- 2. Çöktürme titrasyonlarında eşdeğerlik noktasının belirlenmesi için uygulanan ikinci yöntemde, ayırıcın fazlası ile indikatör maddesi renkli bir çözelti meydana getirir.**

Örneğin; Volhard yöntemi ile klorür tayininde kullanılan demir(III) iyonu, bu türden bir indikatördür. Bu titrasyonda klorür içeren örnek çözeltisine ayarlı gümüş nitrat çözeltisinden yeterli miktarda eklenir. Gümüş iyonlarının aşırısı, ayarlı tiosiyanat çözeltisi ile geri titre edilerek gümüş tiosiyanat çöktürülür. Eşdeğerlik noktasında tiosiyonatin fazlası ortama eklenen demir(III) iyonu ile kan kırmızısı renkteki FeSCN^{2+} kompleks iyonunu meydana getirir.

- 3. Bazı organik boyalar, ortamda gümüş iyonlarının biraz fazlası bulunduğunda, gümüş halojenür çökeleği yüzeyinde kuvvetler absorplarlar. Absorplama işlemi sırasında organik boyanın rengi ve böylece çözeltinin rengi değişir.**

Ayarlı gümüş nitrat ile klorür titrasyonunda, eşdeğerlik noktasından önce gümüş klorür çökeleğinin etrafı, ortamdaki klorür iyonları gümüş iyonlarından fazla olduğundan, klorür iyonları ile çevrilidir.

Eşdeğerlik noktası aşıldığında ortamdaki gümüş iyonlarının derişimi klorür iyonlarına oranla daha fazla olacağından, gümüş klorür çökeleğinin etrafı gümüş iyonları ile çevrilir.

Absorpsiyon indikatörleri zayıf birer organik asitlerdir. Örneğin diklorofloresin (HDCF) suda

HDCF \rightleftharpoons H⁺ + DCF⁻ şeklinde iyonlaşır ve DCF⁻ iyonu sarı-yeşil renktedir.

Eşdeğerlik noktasına gelindiğinde, gümüş klorür çökeleğinin etrafı Ag⁺ katyonlarıyla çevrildiğinden, bu katyonun etrafı da DCF⁻ anyonlarıyla çevrilir. Meydana gelen AgDCF bileşiği koyukırmızı renktedir. Böylece, çözeltinin renginin kirli sarı-yeşil renkten kirli pembe renge dönmesiyle, titrasyonun dönüm noktası anlaşılır.