

Analitik Kimya

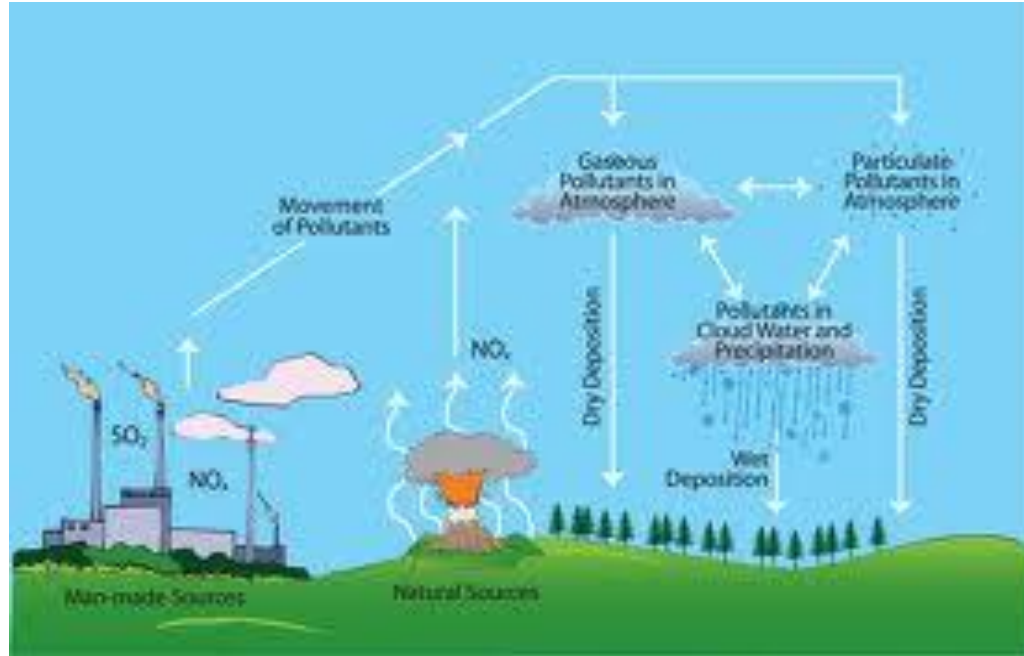
Bölüm 16: Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları



Nötralleşme Titrasyonlarının Uygulamaları

- Nötralleşme titrasyonları, kendileri asit veya baz olan veya uygun bir işlemle bu türlere dönüştürülebilen analitlerin konsantrasyonlarını tayin etmek için yaygın bir şekilde kullanılır.
- Su, kolay bulunduğu, ucuz olduğu ve zehirli olmadığından nötralleşme titrasyonları için genel bir çözücüdür.
- Bazı analitler çözünürlükleri çok düşük olduğundan veya asit veya baz olarak kuvvetleri uygun dönüm noktaları elde edilemeyecek kadar küçük olduğundan, sulu ortamda titre edilemez. Böyle maddeler çoğu kez sudan başka çözücülerde titre edilebilirler.
- Kuvvetli asit ve kuvvetli bazların eşdeğerlik noktasında en büyük pH değişimi oluşturduğu bilinir. Bu yüzden, nötralleşme titrasyonları için standart çözeltiler, daima bu maddelerden hazırlanır.
- Burada sadece sulu sistemleri inceleyeceğiz.

- Asit/baz kavramı insan sağlığı için çok önemlidir.
- Gllerin ve nehirlerin yüzey sularına düşen asit yağmurları bu gllerin asidik hale gelmesine neden olur.
- Eęer glde kireçtaşı (kalsiyum karbonat) varsa, nötralizasyon reaksiyonu olur ve gln pH'ı nispeten sabit kalır. Buna gln asit nötrleştirme kapasitesi denir.



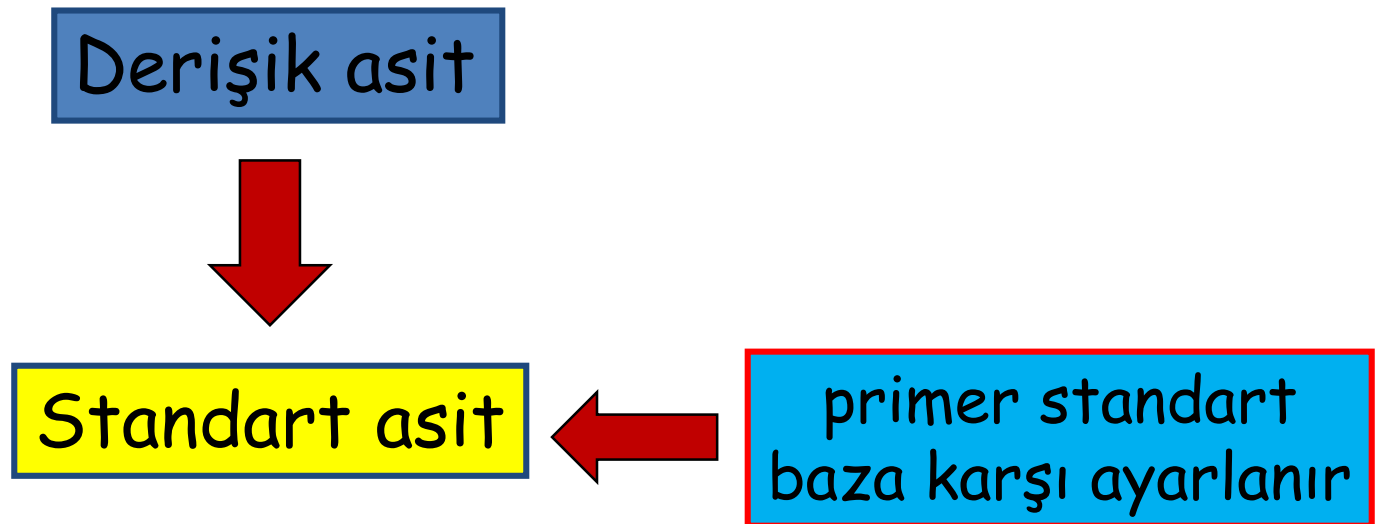
Nötralizasyon Titrasyonları için Reaktifler

- Güçlü asit/bazlar eşdeğerlik noktasında en büyük pH değişimine neden olur. Bu nedenle, standart çözeltiler kuvvetli asitler/bazlar olmalıdır.
- Bazların titrasyonunda HCl , HClO_4 ve H_2SO_4 kullanılabilir.
- HNO_3 oksitleyici özelliği nedeniyle nadiren kullanılır.



Standart Asit Çözeltilerinin Hazırlanması

Standart asit çözeltileri genellikle uygun hacimde **derişik asidin seyreltilmesi** ve sonra bu seyreltik çözeltinin primer standart bir baza karşı ayarlanmasıyla hazırlanır.



Asitlerin Ayarlanması

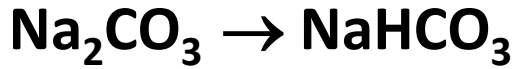
Sodyum Karbonat

- Asitler çoğu zaman belirli miktarda tartılan sodyum karbonata karşı ayarlanır.

Primer-standart saflıkta sodyum karbonat piyasada bulunur veya saflaştırılmış sodyum hidrojen karbonatın 270-300 °C arasında ısıtılmasıyla hazırlanır.



Sodyum karbonatın (Na_2CO_3) titrasyonunda iki dönüm noktası gözlenir.



pH 8,3

Fenolftalein indikatörü



pH 3,8

bromokrezol indikatörü

Dönüm noktasında, çözelti fazla miktarda CO_2 , az miktarda H_2CO_3 , NaHCO_3 içerir.

Isıtılarak bu tampon parçalanır.

Isıtılan çözelti tekrar bazik hale gelir.

Asit ilavesi ile keskin dönüm noktası elde edilir.

Sodyum Karbonat

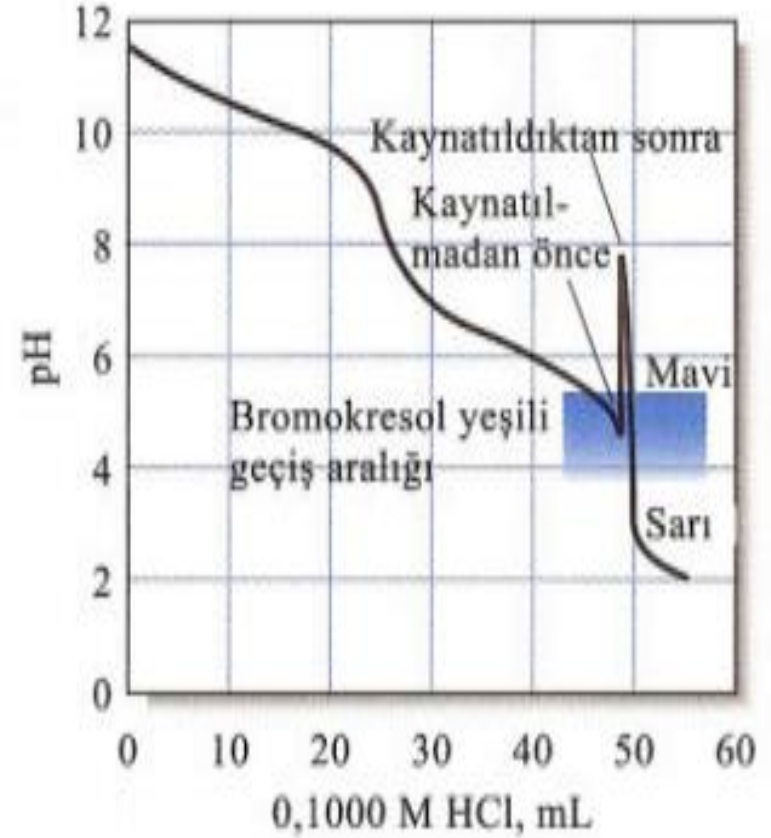


Sodyum karbonatın titrasyonunda iki dönüm noktası vardır;

Karbonatın bikarbonata dönüşmesine karşılık gelen ilki pH 8,3'te gerçekleşir.

Karbonik asit ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) oluşumuna bağlı olan ikinci dönüm noktası yaklaşık pH 3,8'de ortaya çıkar. Daha büyük pH değişimi nedeniyle, standardizasyonda ikinci dönüm noktası kullanılır.

Daha keskin dönüm noktası, reaksiyon ürününü CO_2 olarak uzaklaştırmak için çözeltinin kaynatılmasıyla elde edilebilir.



25,00 mL 0,1000 M Na_2CO_3 'un 0,1000 M HCl ile titrasyonu. Yaklaşık 49 mL HCl ilavesinden sonra, çözelti kaynatılır, görüldüğü gibi pH'da bir artış meydana gelir. Daha sonra HCl ilavesi ile pH'daki değişim daha büyük olur.

Asitler İçin Diğer Primer Standartlar

TRIS (THAM) $\rightarrow$ tris-(hidroksimetil) aminometan
 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$



Sodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



Civa(II) oksit (HgO)



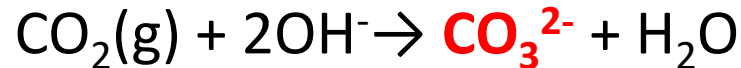
Standart Baz Çözeltilerinin Hazırlanması

- En çok kullanılanı NaOH dır.
- KOH ve Ba(OH)_2 da kullanılır.
- Birincil standart saflıkta değildirler. Bu nedenle, hazırlandıktan sonra standardize edilmeleri gerekir.

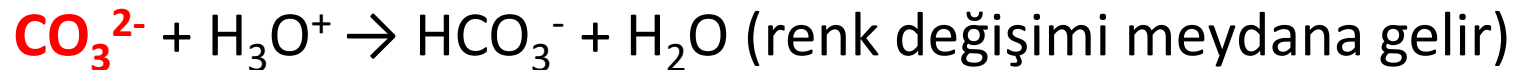


Standart Baz Çözeltilerine CO₂' in Etkisi: Karbonat Hatası

- NaOH, KOH ve Ba(OH)₂ karbonat üretmek için atmosferik CO₂ ile reaksiyona girer;



- Bu durum, bazik aralık indikatörü (fenolftalein) kullanılması durumunda analizde **negatif sistematik hataya** neden olur. Bu durum karbonat hatası olarak adlandırılır.



- Asidik aralıkta bir indikatör kullanırsak sistematik bir hata olmayacaktır.



Bu reaksiyonla tüketilen H₃O⁺ miktarı, karbonat oluşumu sırasında kaybedilen hidroksit miktarıyla aynıdır.

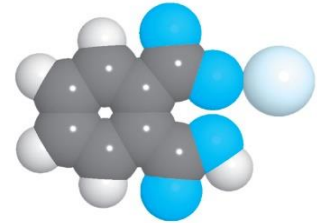
Karbonat içermeyen NaOH çözeltisi için;

- ✓ Karbonatsız sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması için en iyi metot derişik baz çözeltilerinde sodyum karbonatın çözünürlüğünün çok düşük olmasına dayanır.
 $\text{NaOH} \rightarrow \% 50\text{'lik}$ sulu çözeltisi hazırlanır.
Dibe çöken sodyum karbonat süzölüp ayrılır.
- ✓ Kullanılan suyunda karbon dioksit içermemesi gerekir.
(Sıcak su, deiyonize su)
- ✓ Genellikle sıkıca kapatılmış polietilen şişeler çözeltiyi muhafaza etmek için kullanılır.

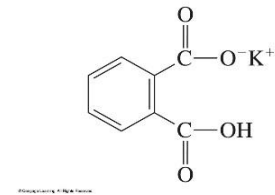
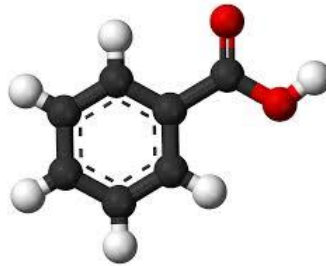


Bazların Ayarlanması

- Potasyum Hidrojen Ftalat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, KHP



- Benzoik Asit



- Potasyum hidrojen iodat, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$

Nötralleşme Titrasyonlarının Tipik Uygulamaları

- Nötralleşme titrasyonları, yapısal olarak asidik veya bazik özelliklere sahip sayısız inorganik, organik ve biyolojik türlerin tayininde kullanılır.
- Ayrıca, bir analitin uygun kimyasal bir işlemle bir asite veya baza dönüştürüldükten sonra standart bir kuvvetli baz veya asitle titrasyonunun yapıldığı pek çok uygulamada aynı derecede önemlidir.
- Nötralleşme titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan iki tip dönüm noktası vardır. Bunlardan birincisi, indikatörlere dayanan gözle izlenen dönüm noktasıdır. İkincisi ise, cam/referans elektrot sisteminin potansiyelinin bir potansiyel ölçme düzeneği ile tayin edilmesine dayanan potansiyometrik dönüm noktasıdır.

Elementel Analiz:

- Organik ve biyolojik sistemlerde bulunan birkaç önemli element, son basamağı bir asit/baz titrasyonu olan metotlarla uygun bir şekilde tayin edilmektedir.
- Genellikle, bu tip analizle tayin edilen elementler metal olmayan elementlerdir.
- C, N, S, Cl, Br, F, P ve daha az yaygın bulunan birkaç element içerir.
- Element bir ön işlemle bir anorganik asit veya baza dönüştürülür ve sonra titre edilir.

Azot

- Araştırma, sanayi ve ziraatle ilgili çok sayıda maddenin yapısında bulunur.
- Amino asitler, proteinler, sentetik ilaçlar, gübreler, patlayıcı maddeler, toprak, su, boyalar.
- Organik azot tayini için en yaygın metot, bir nötralleşme titrasyonuna dayanan **Kjeldahl metodudur.**

Kjeldahl Metodu

Tahılların, etlerin, çeşitli biyolojik maddelerin protein içeriklerinin tayininde kullanılır.

Proteinlerin çoğunun azot yüzdesi, yaklaşık aynı olduğundan, bu yüzdenin uygun bir faktörle çarpılmasıyla bir numunedeki protein yüzdesi bulunur.

Azot yüzdesi

ET için 6,25

SÜT ÜRÜNLERİ için 6,38

TAHILLAR için 5,70

ile çarpılarak % protein bulunur.

Numune derişik H_2SO_4 ile parçalanır.



Soğutulur, seyreltilir ve bazik yapılır.



NH_3 açığa çıkar.



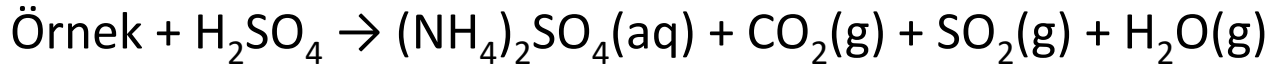
Asidik çözeltide toplanır.



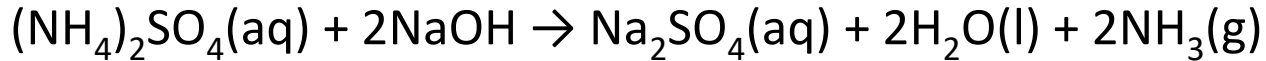
Nötralleşme titrasyonu ile **N** tayin edilir.

Kjeldahl Metodu

1- Bozulma:

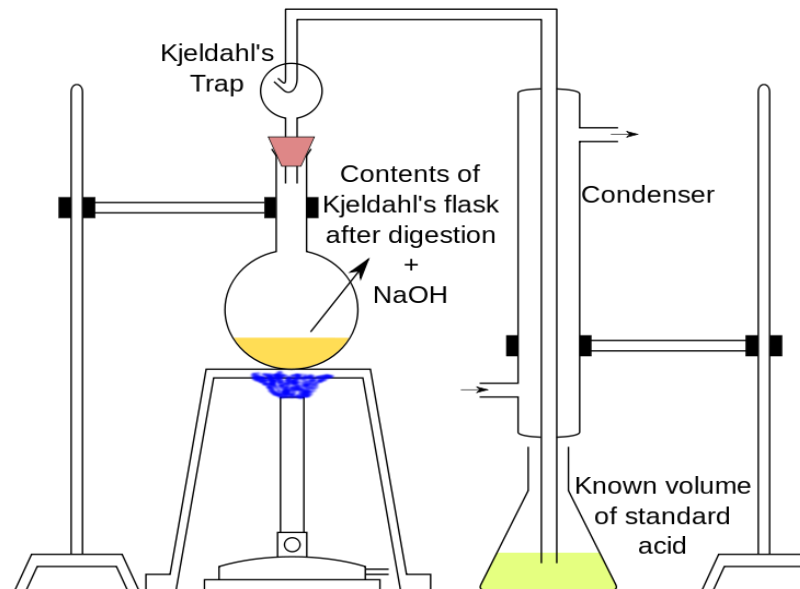
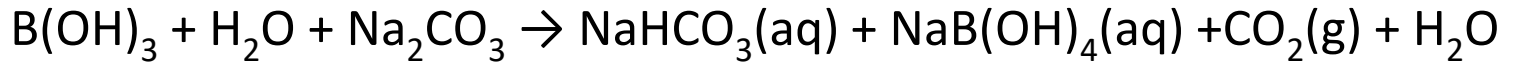


2- Amonyanın serbest bırakılması:



3- Amonyak yakalama: $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{B}(\text{OH})_4^-$

4- Geri-titrasyon:



Kükürt

Organik ve biyolojik maddelerdeki kükürt; numuneyi bir oksijen akımında yakarak uygun şekilde tayin edilir. Yükseltgenme sırasında oluşan kükürt dioksit (aynı zamanda kükürt trioksit), seyreltik bir hidrojen peroksit içine toplanır.



Sonra sülfürik asit standart bazla titre edilir.

TABLE 16-1

Elemental Analyses Based on Neutralization Titrations			
Element	Converted to	Adsorption or Precipitation Products	Titration
N	NH ₃	NH ₃ (g) + H ₃ O ⁺ → NH ₄ ⁺ + H ₂ O	Excess HCl with NaOH
S	SO ₂	SO ₂ (g) + H ₂ O ₂ → H ₂ SO ₄	NaOH
C	CO ₂	CO ₂ (g) + Ba(OH) ₂ → BaCO ₃ (s) + H ₂ O	Excess Ba(OH) ₂ with HCl
Cl(Br)	HCl	HCl(g) + H ₂ O → Cl ⁻ + H ₃ O ⁺	NaOH
F	SiF ₄	3SiF ₄ (g) + 2H ₂ O → 2H ₂ SiF ₆ + SiO ₂	NaOH
P	H ₃ PO ₄	12H ₂ MoO ₄ + 3NH ₄ ⁺ + H ₃ PO ₄ → (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ (s) + 12H ₂ O + 3H ⁺ (NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ (s) + 26OH ⁻ → HPO ₄ ²⁻ + 12MoO ₄ ²⁻ + 14H ₂ O + 3NH ₃ (g)	Excess NaOH with HCl

Anorganik Maddelerin Tayini

Amonyum Tuzları

Amonyum tuzları, kuvvetli bir bazla amonyağa dönüştürüldükten sonra damıtılarak tayin edilir. Amonyak toplanır ve Kjeldahl yöntemindeki gibi titre edilir.



Nitrat ve nitritler



Bu işlemde

Numune (kuvvetli bazik çözeltisi)

+

Devarda alaşımı (%50 Co, %45 Al, %5 Zn)

veya

Arnd alaşımı (%60 Cu, %40 Mg)



Anorganik Maddelerin Tayini

Karbonatlar ve Karbonat Karışımları



Bunlardan biri veya karışımları da nötralleşme titrasyonu ile tayin edilir.

Karbonatlar ve Karbonat Karışımları

ÇİZELGE 16-2

Hidroksit, Karbonat ve Hidrojen Karbonat İyonları İçeren Karışımların Analizinde Asit Hacmi İlişkileri

Numunedeki Bileşenler	Eşit Hacimde Numunenin Titrasyonunda V_{ff} ve V_{bky} Arasındaki İlişki*
NaOH	$V_{ff} = V_{bky}$
Na_2CO_3	$V_{ff} = \frac{1}{2} V_{bky}$
$NaHCO_3$	$V_{ff} = 0; V_{bky} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_{ff} > \frac{1}{2} V_{bky}$
Na_2CO_3 , $NaHCO_3$	$V_{ff} < \frac{1}{2} V_{bky}$

* V_{ff} = Bir fenolftalein dönüm noktası için gerekli asit hacmi; V_{bky} = bromokrezol yeşili dönüm noktası için gerekli asit hacmi.



Organik Fonksiyonel Grupların Tayini

- Karboksilik ve Sülfonik Asit Grupları
- Amin Grupları
- Ester Grupları
- Hidroksil Grupları
- Karbonil Grupları

Tuzların Tayini