

2.Grup Katyonları

Hidrojen Sülfür Grubu

Pb(II), Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), As(III), As(V), Sn(II), Sn(IV),
Sb(III), Sb(V)

- Sülfür grubu iyonları, sülfürleri ve hidroksitleri halinde çöktürülen iyonlardır.
- Bu iyonlar, hidrojen sülfür grubu katyonları ve amonyum sülfür grubu katyonları olarak iki ana grupta incelenir.
- Çözünürlükleri oldukça az sülfür bileşikleri oluşturan ve hidrojen sülfür ile doyurulmuş orta derecede asitli ortamda çöken katyonlar, *hidrojen sülfür grubu* katyonları adını alır.

Hidrojen sülfür grubunun çöktürülmesi

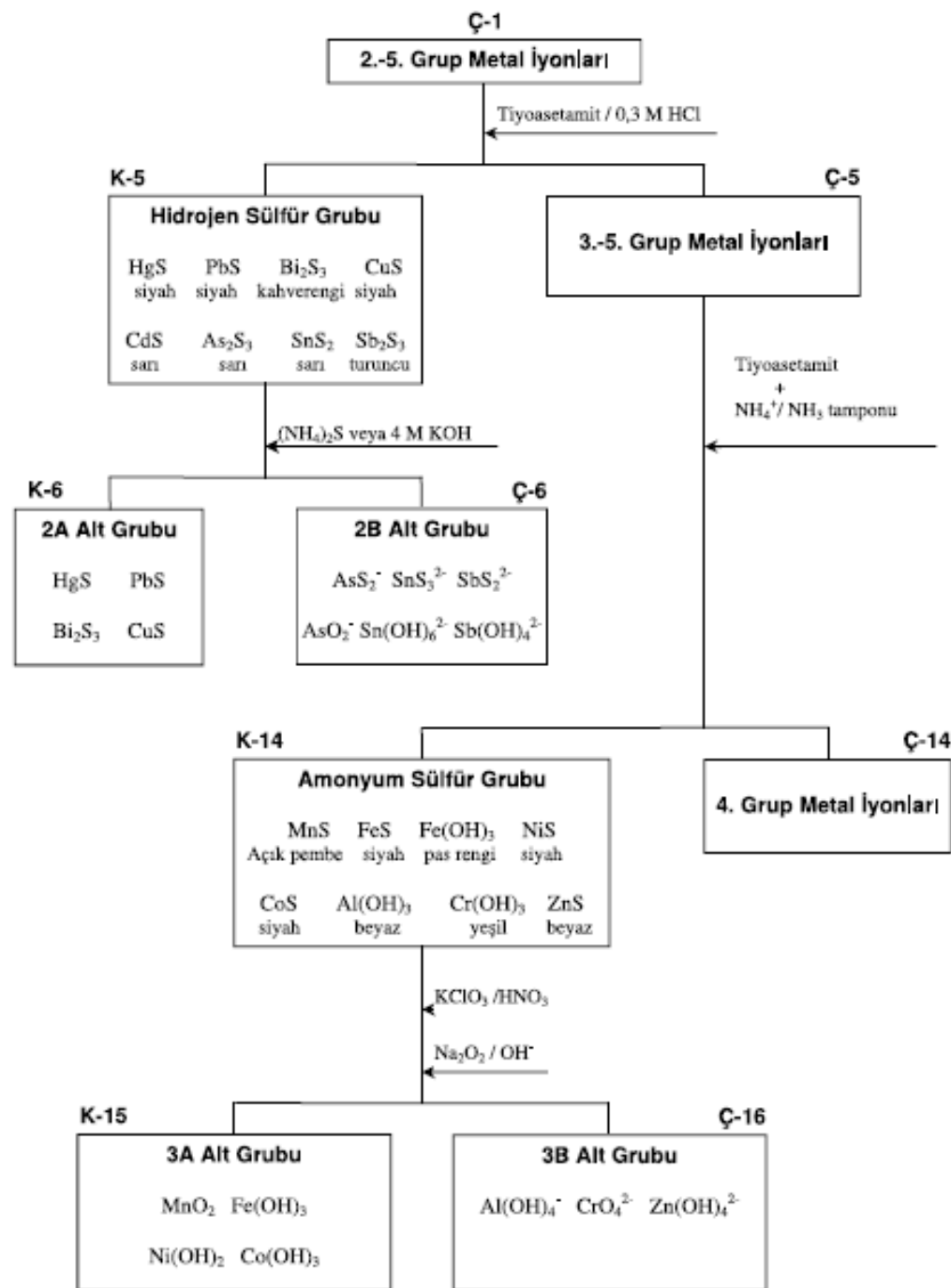
Formül	Renk	$K_{çç}$	$[S^{2-}]^a$	$[OH]^{c}$	pH ^d
HgS	siyah	$1,6 \times 10^{-52}$	$1,6 \times 10^{-50}$		<1
PbS	siyah	$8,0 \times 10^{-28}$	$8,0 \times 10^{-26}$		<1
CuS	siyah	$6,3 \times 10^{-36}$	$6,3 \times 10^{-34}$		<1
CdS	sarı	$8,0 \times 10^{-27}$	$8,0 \times 10^{-25}$		<1
Bi ₂ S ₃	kahverengi	$1,1 \times 10^{-97}$	$1,0 \times 10^{-31}$		<1
SnS ₂	sarı	$<10^{-60}$	$\approx 10^{-30}$ b		<1
As ₂ S ₃	sarı	$2,1 \times 10^{-22}$	b		<1
Sb ₂ S ₃	turuncu	5×10^{-51}	b		<1

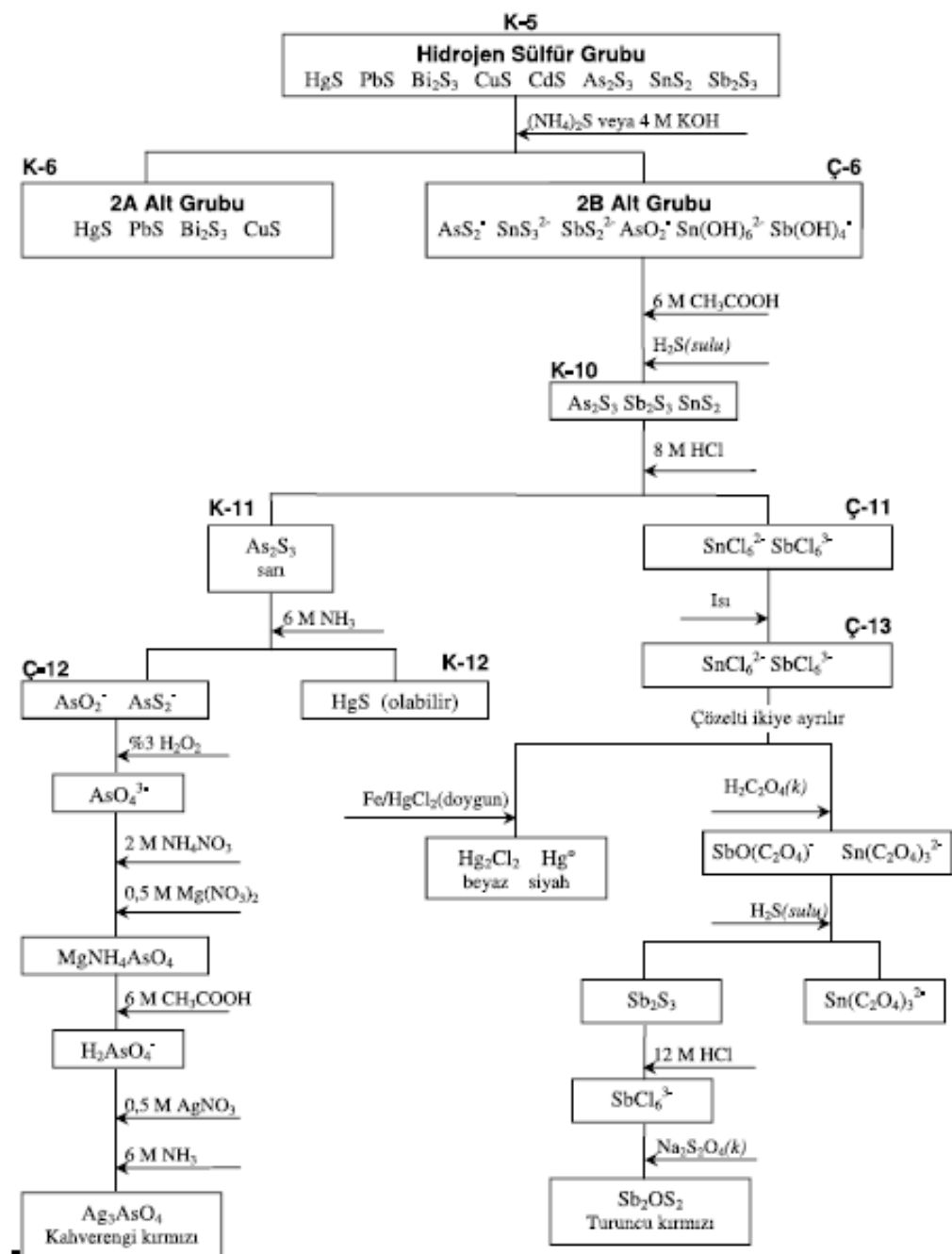
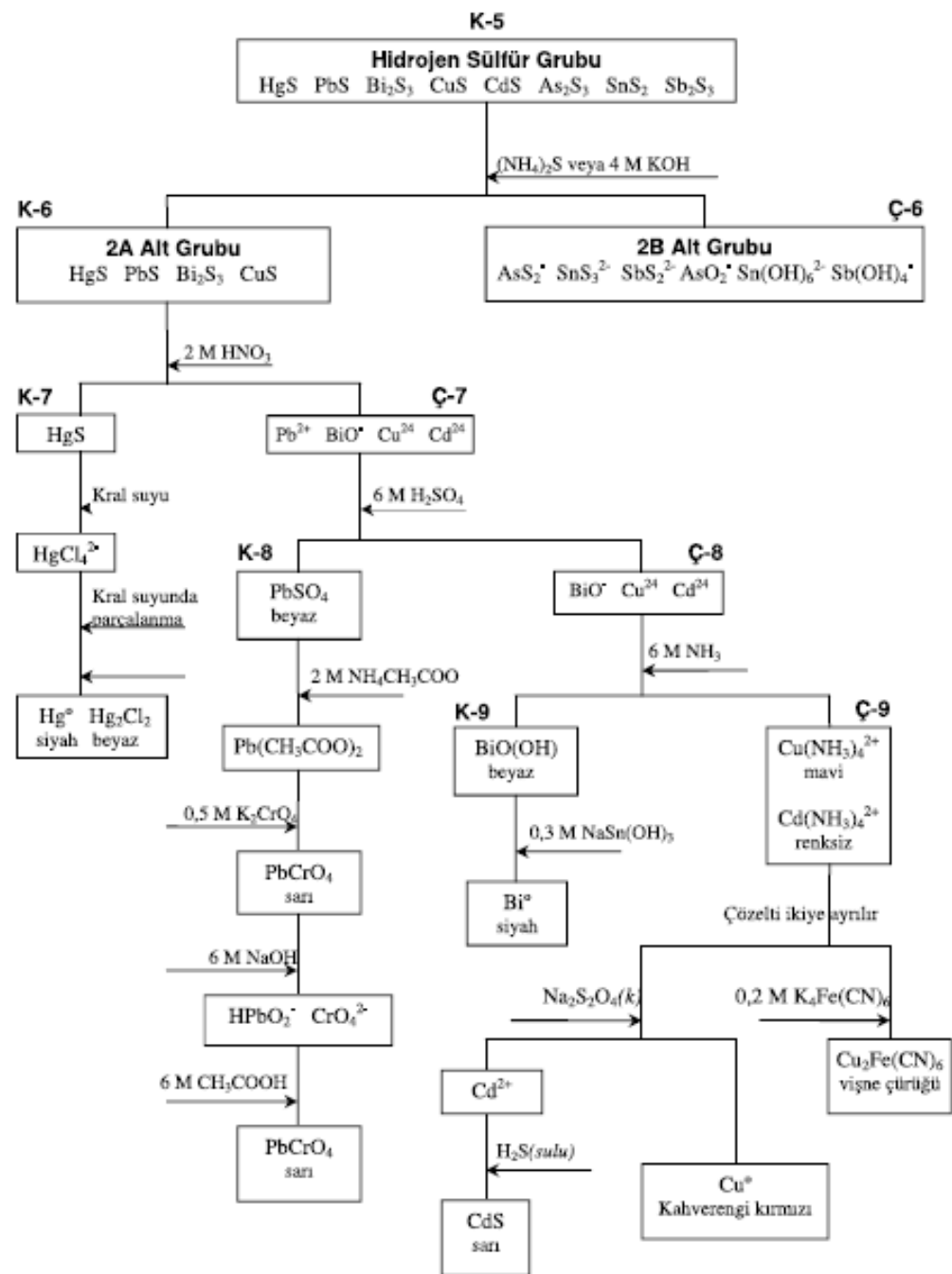
- Sülfürleri çöktürmede tiyoasetaminin suda hidrolizinden oluşan H₂S'den yararlanır.
- Hidrojen sülfür grubu, çözeltinin hidronyum iyonu derişimi, HCl çözeltisi ile yaklaşık 0,3 M (pH≈0,5) olacak şekilde, ayarlanarak çöktürülür.

- Sülfür grubu katyonları çöktürüldükten sonra, analizcinin bir defada daha az sayıda katyonla ilgilenebilmesi için, iki ayrı alt gruba ayrılır.

Alt grup	Alt grup ismi	Alt grup katyonları*
Alt grup 2A	Bakır alt grubu	Hg^{2+} , Pb^{2+} , (Bi(III) (BiO^+), Cu^{2+} , Cd^{2+}
Alt grup 2B	Kalay alt grubu	As(III) (AsO_2^-), As(V) (AsO_4^{3-}), Sn^{2+} , Sn(IV), Sb(III) (SbO^+), Sb(V)

- Hidrojen sülfür grubu katyonlarının iyonlarının analizi aşağıdaki tabloya göre gerçekleştirilmektedir:





Hidrojen sülfür grubunun çöktürülmesi

1. Klorür grubunun çöktürülmesinden kalan (Ç-1) çözeltisi küçük bir behere alınır. Çözeltiye hafif asidik oluncaya kadar ve asitlik turnusol kağıdı veya pH kağıdı ile kontrol edilerek, damla damla 6 M HCl çözeltisi katılır.
2. Çözeltinin her bir mililitresi için 4 damla %3'lük H_2O_2 çözeltisi ilave edilir. Yaklaşık 10 damla (0,5 mL) çözelti kalıncaya kadar buharlaştırılır.
3. Çözeltinin soğuması için beklenir, 10 damla su ile seyreltilir ve bir deney tüpü içine aktarılır. Daha sonra ortama, çözeltinin her bir mL'si için, 1 damla 6 M HCl çözeltisi ilave edilir. Böylece, çözeltideki hidronyum iyonu derişimi yaklaşık 0,3 M'a ayarlanmış olur.

4. Çözeltiye, 20 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi damlatılır. Deney tüpü, bir çeker ocak içinde ve bir su banyosunda, karıştırılarak yaklaşık 10 dakika ısıtılır. Bu sırada, hidrojen sülfür grubu katyonlarının sülfürleri çöker (K-5).
5. Karışım santrifüjlenir ve üstteki çözelti bir deney tüpüne aktarılır. Santrifüjlemeden sonra elde edilen çözelti (Ç-5), 3-5. grup katyonlarını, bir miktar tiyoasetamid ve H₂S içermektedir. Bu çözelti, diğer grup katyonlarının analizi için saklanmadan önce, tiyoasetamid tamamen hidroliz edilmeli ve H₂S tamamen ortamdan uzaklaştırılmalıdır.
6. Çökelti (K-5) 4 mL su ve 2 damla 3 M NH₄Cl'nin karıştırılmasından hazırlanan çözelti ile birkaç kez yıkanır.

Hidrojen sülfür grubunun alt gruplara ayrılması

1. Hidrojen sülfür grubu çökeltisine (K-5) üzerine 1 mL 15 M NH_3 çözeltisi katılır. Deney tüpü bir çeker ocaktaki su banyosuna yerleştirilir ve üzerine 1 mL 1 M tiyoasetamid çözeltisi konur.
2. Çökelti tamamen çözünürse, numunede 2A grubu katyonlarının olmadığına karar verilir.
3. Çökelti (K-6) amonyum sülfür (sulu amonyak ve tiyoasetamitten oluşur) katıldığında tamamen çözünmüyorsa, karışım santrifüjlenir ve çözelti (Ç-6) bir deney tüpü içine alınır. Bu çözelti, 2B alt grubu katyonlarının analizi için saklanır. Kalan çökeltiye, bir defa da 10 damla su ve 20 damla 6 M KOH çözeltisi konup karıştırılır ve yaklaşık 5 dakika ısıtılır. Karışım santrifüjlenir ve üstteki çözelti bir önce elde edilen çözelti ile birleştirilir. Deney tüpünün ağzı bir mantar ile kapatılır ve (Ç-6) olarak etiketlenip saklanır.

Hg²⁺ nin ayrılması ve tanınması

1. 2A alt grubunu içeren çökelti (K-6) üzerine 20 damla damıtık su ve 10 damla (0,5 mL) 6 M HNO₃ ilave edilir. Karışım, bir çeker ocaktaki su banyosunda karıştırılarak 5 dakika ısıtılır.
2. Karışım santrifüjlenir ve üstteki çözelti (Ç-7) bir deney tüpü içine aktarılır.
3. Çökeltiye (K-7) 1 mL (20 damla) 6 M HCl ve 7 damla 6 M HNO₃ ilave edilir. Karışım bir su banyosu içinde karıştırılarak 5 dakika bekletilir.
4. Karışım santrifüjlenir ve üstteki çözelti küçük bir behere aktarılır, kuruluğa kadar buharlaştırılır.
5. Beher soğutulur ve beher içindekiler 2 mL su ile karıştırılarak çözülür. Çözeltiye 8 damla 0,5 M SnCl₂ katılır. Beklediğinde siyaha dönüşen (elementel Hg oluşması nedeniyle) ve başlangıçta grimsi beyaz olan Hg₂Cl₂ oluşması, çözeltideki Hg(II)'nin kanıtıdır.

Pb²⁺ nin ayrılması ve tanınması

1. 2A Alt grubu çökeltisinin nitrik asitle çözülmesi ile elde edilen çözelti (Ç-7) küçük bir beher içine aktarılır. Deney tüpü 1 mL 6 M H₂SO₄ ile yıkanır ve yıkama suları da aynı behere konur.
2. Beher, çeker ocakta bir amyant tel üzerine yerleştirilir ve karıştırılarak, bek yardımıyla, çözelti buharlaştırılır. Buharlaştırma işlemine, yoğun beyaz dumanlar çıkıncaya kadar devam edilir.
3. Bir deney tüpüne 2 mL damıtık su konur ve beherdeki çözelti (Ç-8), dikkatli bir şekilde bu tüpe aktarılır.
4. Bu aşamada iyice dağılmış beyaz bir çökeltinin görülmesi, kursun(II)'nin varlığını göstermektedir.

BiO⁺ nın ayrılması ve tanınması

1. Çözeltiye (Ç-8) damla damla ve sürekli karıştırılarak 15 M NH₃ ilave edilir. Amonyak ilavesine, karışımın asitliği bir turnusol kağıdı veya bir pH kağıdı ile kontrol edilerek, ortam bazik oluncaya kadar devam edilir.
2. Santrifüjleme işleminden sonra, bir çökelti (K-9) olup olmadığı dikkatli bir şekilde kontrol edilir. Çökelti üzerindeki çözelti (Ç-9), bir deney tüpüne aktarılır.
3. Ayrı bir deney tüpünde sodyum stannit çözeltisi hazırlanır. Bu amaçla, bir deney tüpü içine 10 damla 0,5 M SnCl₂ çözeltisi konur, üzerine damla damla beyaz Sn(OH)₂ çökeltisi görülünceye kadar 6 M NaOH çözeltisi ilave edilir. Oluşan çökelti çözününceye kadar, 6 M NaOH ilavesine devam edilir. Fazladan 4 damla daha 6 M NaOH ilave edilir.
4. Taze hazırlanmış bu sodyum stannit çözeltisinden çökeltiye (K-9) 5 damla damlatılır. Oluşan siyah renkli elementel bizmut, bizmut(III) iyonunun varlığını gösterir.

Cu²⁺ nin tanınması

1. Çözelti (Ç-9) mavimsi mor renkli ise, çözeltide bakır(II) iyonunun olduğuna karar verilir.
2. Bu çözeltiden (Ç-9) bir deney tüpü içine 5 damla aktarılır. Artan çözeltinin (Ç-9) ağzı kapatılır ve kadmiyum tayini için saklanır.
3. Çözeltinin asitliği turnusol kağıdı ile kontrol edilerek, çözelti asidik oluncaya kadar damla damla 6 M CH₃COOH çözeltisi katılır.
4. 2 damla 0,2 M K₄Fe(CN)₆ çözeltisi damlatılır. Kahverenginden kırmızıya kadar değişen bir çökelti veya süspansiyon, bakır(II) iyonlarının varlığının kanıtıdır.

Cu²⁺ iyonlarının bozucu etkisinin giderilmesi

1. Çözeltinin (Ç-9) bazik olup olmadığını turnusol kağıdı veya pH kağıdıyla kontrol ediniz. Çözelti bazik değilse, karıştırarak 15 M NH₃ ilave edilir ve her damla ilavesinden sonra, turnusol kağıdı ile çözelti kontrol edilir.
2. Temiz ve kuru bir spatül ile yaklaşık 0,05g Na₂S₂O₄(k) bu çözeltiliye ilave edilir. Çözelti, bir su banyosu içinde ısıtılarak 1-2 dakika karıştırılır. Bu sırada kırmızı elementel bakır oluşmaya başlamalıdır. Deney tüpündeki çözeltinin mavi rengi tamamen kaybolmalıdır.
3. Karışım santrifüjlenir ve üstteki çözelti bir deney tüpüne aktarılır. Bu çözeltiliye, 10-12 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi katılır ve bir çeker ocakta, su banyosunda yaklaşık 5 dakika ısıtılır. Sarı çökelti oluştuğunda ısıtmaya son verilir.
4. Tiyoasetamid ilavesi ile bir çökelti oluşmuyorsa, çözeltilide kadmiyum(II) iyonu bulunmaz.

Cd²⁺ iyonunun tanınması

1. Çözeltide Cu²⁺ yoksa ve çözelti (Ç-9) mavi değilse, çözeltiliye, 10-12 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi konur ve bir çeker ocaktaki su banyosu içinde karıştırılarak 5 dakika ısıtılır. Bir çökelti oluşursa, karışım santrifüjlenir ve çözelti kısmı atılır.
2. Çökeltiye 7 damla su ve 3 damla 6M H₂SO₄ ilave edilir. Karışım bir su banyosunda karıştırılarak 4 dakika ısıtılır, santrifüjlenir ve Cd²⁺ bulunduran çözelti ayrılır. Kalan çökelti atılır.
3. Çözeltiliye, 10-12 damla 1 M tiyoasetamid ve toplam hacmi 3 mL yapıncaya kadar su ilave edilir. Karışım bir çeker ocakta, su banyosunda, karıştırılarak 5 dakika ısıtılır. Çok az miktardaki sarı bir çökelti bile, kadmiyum(II)'nin varlığını kanıtlar.

2B alt grubunun tekrar çöktürülmesi

1. Hidrojen sülfür grubu çökeltininin $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ veya KOH ile muamelesinden elde edilen bazik çözeltiye (Ç-6), damla damla ve karıştırılarak, çözelti asidik oluncaya kadar 6 M CH_3COOH ilave edilir.
2. Çözeltiye 8-10 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi damlatılır ve bir çeker ocakta, su banyosunda karıştırılarak 5 dakika ısıtılır.
3. Bir çökelti oluşmuşsa, bu santrifüjlenir ve çözelti kısmı dikkatli bir şekilde ayrıldıktan sonra atılır. Elde edilen çökeltide (K-10) kalay ve antimon analizi yapılır.
4. 2B alt grubu çökeltisine (K-10) 10 damla damıtık su ve 20 damla (1 mL) 12 M HCl ilave edilir ve 2 dakikayı geçmemek kaydıyla, su banyosunda karıştırılarak ısıtılır (Ç-11).

Sn²⁺ ve/veya Sn⁴⁺ iyonunun belirlenmesi

1. Çözeltiye (Ç-11) 1 mL damıtık su ilave edilir. Çözelti küçük bir behere aktarılır. Deney tüpü, 1 mL damıtık su ile yıkanır ve yıkama suları da behere aktarılır, çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır.
2. Damıtık su ve 6 M HCl'den 3'er damla ilave edilir ve karıştırılır. Bu karışım, bir deney tüpüne aktarılır. Beher iki defa 1 mL'lik kısımlar halinde damıtık su ile yıkanır. Yıkama suları deney tüpü içine aktarılır ve iyice karıştırılır. Bu çözeltinin (Ç-13) yarısı, bir başka deney tüpü içine aktarılır ve antimon iyonlarının analizi için saklanır.
3. Çözelti (Ç-13) içeren deney tüpüne küçük bir demir tozu eklenir ve bir su banyosu içinde, karıştırılarak 5 dakika ısıtılır.
4. Çözeltiye 2 damla doymuş HgCl₂ çözeltisi ilave edilir. Çözelti karıştırılır ve yaklaşık 10 dakika beklenir. Küçük ve beyaz Hg₂Cl₂ çökeltisinin oluşması ve bu çökeltinin zamanla kararması, kalay iyonunun varlığını kanıtlar.

Sb³⁺ ve/veya Sb⁵⁺ iyonunun tanınması

1. Asidik olan ikinci kısım çözeltiye (Ç-13) katı oksalik asit, H₂C₂O₄, ilave edilir ve iyice karıştırılır.
2. Çözeltiye 10 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi konur ve çeker ocakta bir su banyosunda 3 dakikayı aşmayacak şekilde ısıtılır.
3. Turuncu-kırmızı renkli bir çökelti, Sb₂S₃'ü kesinlikle belirtmektedir ve bir başka deney yapılmasına gerek yoktur.