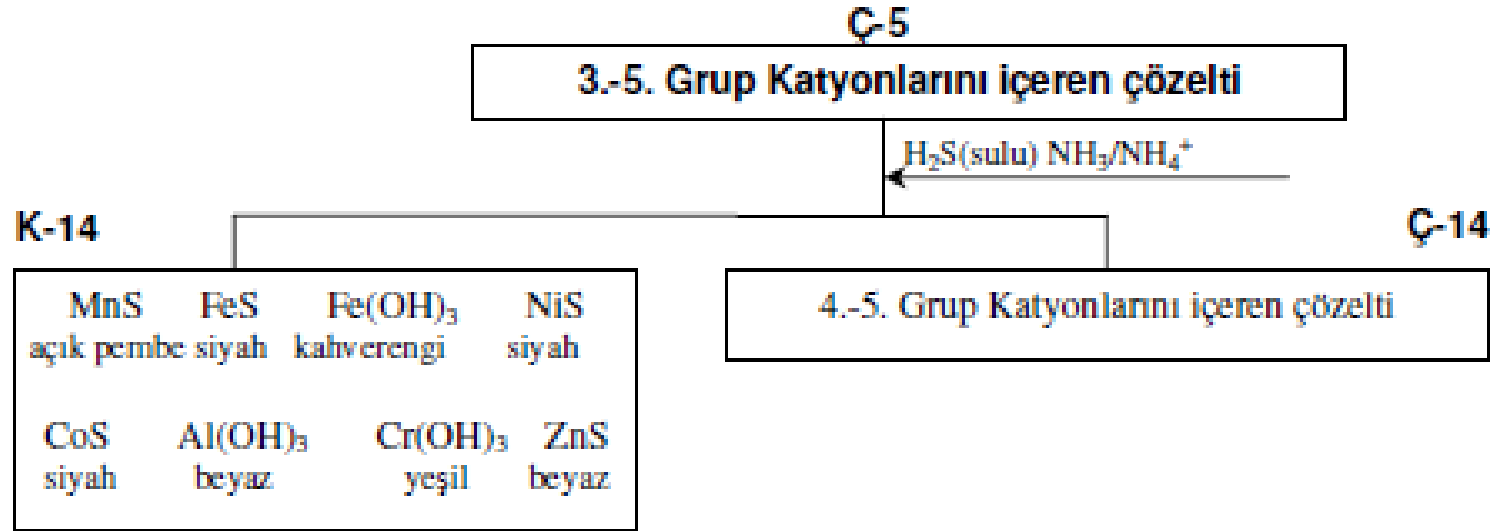


3.Grup Katyonları – Amonyum Sülfür Grubu

**Mn²⁺, Fe²⁺- Fe³⁺, Ni²⁺,
Co²⁺, Al³⁺, Cr³⁺-Cr⁶⁺, Zn²⁺**

- Hidrojen sülfürle doygun bazik ortamda, az çözünen hidroksitleri ve sülfürleri halinde çöken katyonlar, **amonyum sülfür grubu** adını alır.
- Yedi elementin katyonlarını içeren amonyum sülfür grubu katyonları, ikinci büyük nicel analiz grubu olup, analizi kolaylaştırmak için **3A** ve **3B** olmak üzere iki alt gruba ayrılır.
- Bu grup katyonlar, pek çok kompleksleştirici ile kararlı kompleksler oluşturur ve bu iyonların tanınmasında böyle kompleks oluşumundan yararlanır.

- Amonyum sülfür grubu katyonları, bazik ortamda, hidrojen sülfür ile hidroksitleri ve sülfürleri halinde çöktürülür.



Amonyum sülfür grubunun alt gruplara ayrılması ve 3A grubunun analizi aŐađıdaki tabloya göre gerçekleŐtirilmektedir:

K-14

MnS	FeS	Fe(OH) ₃	NiS
açık pembe	siyah	kahverengi	siyah
CoS	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	ZnS
siyah	beyaz	yeşil	beyaz

16 M HNO₃ + ısı

16 M HNO₃, KClO₃(k)

K-15

MnO ₂
Kahverengi-siyah

Ç-15

Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Zn ²⁺
Sarı	yeşil	pembe		portakal	

6 M NaOH, %3 H₂O₂

Mn ²⁺

NaBiO₃(k)

MnO ₄ ⁻
mor

K-16

Fe(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₃
kahverengi	yeşil	kahverengi

Ç-16

Al(OH) ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	Zn(OH) ₄ ²⁻
	sarı	

12 M HCl

Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
sarı	yeşil	pembe

15 M NH₃

K-17

Fe(OH) ₃
Kahverengi

Ç-17

Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	Co(NH ₃) ₆ ²⁺
mavi	pembe

İkiye ayrılır

6 M HCl

Fe ³⁺

1 M KSCN

Fe(SCN) ²⁺
kırmızı

6 M HCl

Ni ²⁺
yeşil

6 M NH₃

%1 H₂DMG

Ni(HDMG) ₂
kırmızı

6 M H₂SO₄

Co ²⁺
pembe

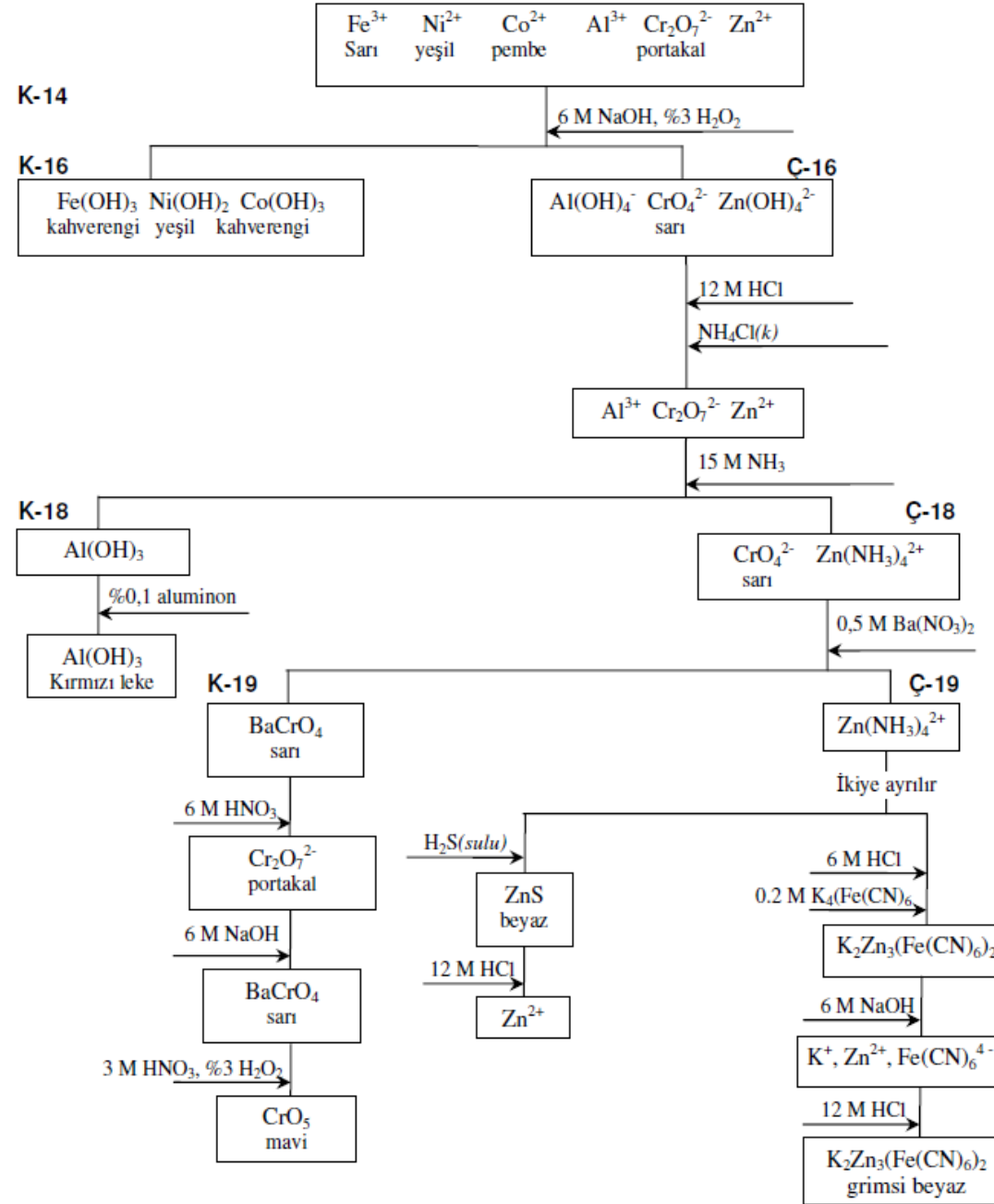
NH₄SCN

1 M NaF

Co(SCN) ₄ ²⁻
koyu mavi

Amonyum sülfür grubunun alt gruplara ayrılması ve 3B grubunun analizi aŐađıdaki tabloya göre gerçekleŐtirilmektedir:

Ç-15



Amonyum Sülfür Grubunun Ayrılması

1. Hidrojen sülfür grubu çökeltisinden ayrılan çözelten (Ç-5) 3 mL alınır. Bu çözelti asidik yapıp amonyum iyonu derişimi artırılmalıdır. Ortama ayrıca, 1 mL 3 M NH_4Cl çözeltisi de katılır. Daha sonra, çözelti bazik oluncaya kadar, ortama damla damla 6 M NH_3 ilave edilir.
2. Bu karışıma, 10-12 damla 1 M tiyoasetamid çözeltisi ilave edilir ve karışım çeker ocak içindeki su banyosunda, 10 dakika ısıtılır ve santrifüjlenir. Santrifüjleme sonucunda elde edilen çözeltiler birleştirilir (Ç-14) ve çökelti (K-14) saklanır.
3. Amonyum sülfür çökeltisine (K-14) 1 mL (20 damla) 16 M HNO_3 ilave edilir. Çökeltinin çözünmesi için karıştırılarak 5 dakika ısıtılır. Karışım santrifüjlenir ve çözelti küçük behere alınır.
4. Beher içindeki çözelti kuruluğa yakın buharlaştırılır ve üzerine 20 damla 16 M HNO_3 ilave edilir. Bu işlem iki kez daha tekrarlanır.

Mn²⁺'nin Tanınması

1. Küçük bir beher içindeki 3. grup iyonları bulunan çözeltiliye çok az miktarda (yaklaşık 0,2 g) katı potasyum klorat (KClO₃) ilave edilir ve çözelti kuruluğa yakın buharlaştırılır.
2. Behere 20 damla 16 M HNO₃ ilave edilir. Yaklaşık 0,1 g KClO₃ katılır ve çözelti tekrar buharlaştırılır. Beher üzerine 1 mL saf su konur. Bu aşamada çözeltide kahverengi veya siyah çökeltinin olması (K-15) ve beher iç yüzeyinde kahverengi lekelerin bulunması, çözeltide mangan iyonunun olduğunun bir göstergesidir. Santrifüj yapılır ve çözelti saklanır (Ç-15).
3. Çökelti (K-15), 6 damla 6 M HNO₃ ve iki damla %3'lük H₂O₂ karışımında çözülür. Üzerine yaklaşık 0,5 g NaBiO₃ ilave edilir ve karıştırılarak bir süre ısıtılır. Santrifüjlenir ve çözelti incelenir. Çözeltinin pembe veya menekşe renkli olması, numunede mangan(II) iyonunun varlığını gösterir.

3B Alt Grubunun Ayrılması

1. Ç-15 çözeltisi 6M NaOH ile bazik yapılır.
2. Karışıma 10 damla %3'lük H₂O₂ ilave edilir ve bir su banyosunda karıştırılarak ısıtılır.
3. Karışım santrifüjlenir ve çözelti bir deney tüpüne alınır. Çökelti (K-16) 1 mL saf su ve 2 damla 6 M NaOH ile yıkanır, santrifüjlenir ve çözelti bir önceki çözelti ile birleştirilir. Çözelti (Ç-16) 3B alt grubunun (alüminyum, krom ve çinko) nitel tayininde kullanılmak üzere saklanır. Çökelti (K-16) demir, nikel ve kobalt iyonlarından oluşan 3A alt grubunun nitel analizi için kullanılır.

Fe³⁺'ün Ayrılması ve Tanınması

1. 3A Alt grubu çökeltisi (K-16) 20 damla 12 M HCl ile çözülür. Bir su banyosunda karıştırılarak 5 dakika ısıtılır.
2. Çözelti 15 M NH₃ ile bazik yapılır. Fe(OH)₃ çökeltisinin çökmesi için 1 dakika su banyosunda ısıtılır.
3. Bir çökelti (K-17) varsa, karışım santrifüjlenir. Çözeltiden (Ç-17) doğrudan nikel(II) ve kobalt(II) iyonları aranır.
4. Çökeltiye 1 mL 6 M HCl ilave edilir ve Fe(OH)₃'in çözünmesi için su banyosunda 3 dakika ısıtılır. Bu durumda demir(III) iyonu sarı renkli bir çözelti oluşturacaktır.
5. Çözeltiye 5 damla 1 M KSCN ilave edilir. Çözeltide koyu kırmızı bir rengin meydana gelmesi demir(III) iyonunun olduğunun bir göstergesidir.

Ni²⁺'nin Tanınması

1. Ç-17 çözeltisinin yarısı bir damlalık yardımıyla başka bir deney tüpüne alınır ve kobalt(II) iyonunun nitel analizi için saklanır.
2. Kalan çözeltinin (Ç-17) bazikliği kontrol edilir. Bunu gerçekleştirmek için çözelti asidik oluncaya kadar çözeltiye karıştırarak damla damla 6 M HCl ilave edilir. Daha sonra çözeltiye bazik oluncaya kadar damla damla 6 M NH₃ katılır.
3. Çözeltiye 2 veya 3 damla %1'lik dimetilglioksim ilave edilir. Pamuğumsu kırmızı bir çökeltinin oluşması, numunede nikel(II) iyonunun bulunduğunun bir göstergesidir.

Co²⁺'nin Tanınması

1. Ç-17 çözeltisinin saklanan yarısı bir turnusol kağıdı veya pH kağıdı ile kontrol edilerek asidik oluncaya kadar damla damla 6 M H₂SO₄ ve çözelti hacmi kadar aseton katılır.
2. Çözeltiye bir spatül yardımıyla yaklaşık 0,1 g katı NH₄SCN konur ve çözelti iyice karıştırılır. Çok kısa bir sürede kaybolmasına rağmen mavi bir renk meydana gelirse, numunede kesin olarak Co²⁺ var demektir.

Al³⁺'ün Ayrılması ve Tanınması

1. Amonyum sülfür grubundan alt grup için ayrılan çözeltiliye (Ç-16) turnusol kağıdı veya pH kağıdı ile kontrol edilerek, çözeltili asidik oluncaya kadar damla damla 12 M HCl ilave edilir.
2. NH₄⁺ derişiminin yüksek olması için çözeltiliye bir spatül yardımıyla, 0,2 g NH₄Cl ilave edilir.
3. Çözeltili bazik oluncaya kadar damla damla 15 M NH₃ ve oluşan çökeltinin çökmesi için, karışım bir su banyosunda 5 dakika karıştırılarak ısıtılır. Karışım santrifüjlenir ve çökelti (K-18) ile alüminyum iyonu tayinine devam edilir. Çözeltili (Ç-18) krom ve çinko iyonlarının analizi için saklanır.

4. Çökelti, 10 damla saf su ve 10 damla 6 M HCl karışımında çözülür. Su banyosunda karıştırarak ısıtılır. Çözünmeyen herhangi bir çökelti varsa, karışım santrifüjlenerek çökelti atılır.
5. Çözelti üzerine %0,1'lik aluminon çözeltisinden 6 damla ilave edilir. Çözeltiyi bazik hale getirmek için, 6 M NH_3 'tan damla damla ilave edilir
6. Karışım bazik olduğunda 1 damla daha 6 M NH_3 ilave edilir. Çökeltinin çökmesi için karışım 3 dakika bir su banyosunda ısıtılır. Su banyosundan alınan deney tüpüne, 1 damla 6 M CH_3COOH ilave edilir. Kırmızı bir boyar maddenin pamuksu bir çökeltisinin oluşması, alüminyum iyonunun varlığını gösterir.

CrO₄²⁻'ın ayrılması ve Tanınması

1. Bu asamada, numunedeki krom, kromat iyonu (CrO₄²⁻) halindedir. Amonyaklı çözelti (Ç-18) sarı renkli ise, 3 damla 0,5 M Ba(NO₃)₂ damlatılır ve karıştırılır.
2. Çökelti oluşmuşsa, çökeltinin çökmesi için bir süre beklenir ve bir damla daha 0,5 M Ba(NO₃)₂ damlatılır. Yeni bir çökelti oluşuyorsa, karışım karıştırılır ve çökmesi için tekrar beklenir. Bu işleme, 0,5 M Ba(NO₃)₂ çözeltisi damlatıldıktan sonra herhangi bir çökelti oluşmayıncaya kadar devam edilir.
3. Karışım santrifüjlenir ve çözelti (Ç-19) çinko iyonunun analizi için saklanır. Kalan çökelti 4 damla 6 M HNO₃'te çözülür ve elde edilen çözelti 6 M NaOH ile bazik yapılır. Açık sarı renkli BaCrO₄ çökeltisinin oluşması çözeltide kromat iyonunun bulunduğunu gösterir.

Zn²⁺'nin Tanınması

1. BaCrO₄ çökeltisinden ayrılan amonyaklı çözelti (Ç-19), bir damlalık yardımıyla iki eşit kısma ayrılır.
2. Birinci tüpe, 15 damla saf su ve 10-12 damla berrak 1 M tiyoasetamid çözeltisi damlatılır ve çözelti çeker ocak içinde bir su banyosunda devamlı karıştırarak ısıtılır. Çökelti oluşmazsa numunede kesin olarak çinko iyonu yoktur.
3. Beyaz bir çökelti, ZnS ve kükürt olabilir. Çözelti, çeşitli kirlilikler nedeniyle, renkli olabilir. Öncelikle karışım, dikkatli bir şekilde incelenerek, çökeltinin miktarı ve özelliği not edilir. Daha sonra karışım damla damla 12 M HCl ilavesiyle asidik yapılır. Su banyosunda 2 dakika ısıtılır. Çökelti tamamen çözünüyorsa veya çökelti miktarında bir azalma hissediliyorsa, çinko iyonu olabilir.

4. İkinci tüpe, çözelti asidik olana kadar 6 M HCl ilave edilir.
5. Asidik hale gelen çözeltiye 10 damla 0,2 M $K_4Fe(CN)_6$ damlatılır ve iyice karıştırılır. Çökelti meydana gelmezse, çinko iyonu yoktur. Gri-beyaz bir çökelti oluşmuşsa karışım santrifüjlenir ve çözelti atılır. Çökelti 12 damla 6 M NaOH'te çözülür ve gerekirse, 5 dakika su banyosunda karıştırılarak hafifçe ısıtılır. Çökeltinin tamamen çözünmesi, numunede çinko iyonunun bulunduğu bir göstergesidir.
6. $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)_2$ çökeltisi tamamen çözünmezse, karışım santrifüjlenir ve çözünmeyen kısım atılır. Çözelti 12 M HCl ile asidik yapılır. Tekrar beyaz bir çökelti oluşuyorsa numunede kesin olarak çinko iyonu var demektir.