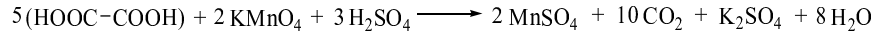


2) **İndirekt Titrasyon:** İndirgen madde, amonyum oksalat gibi bir madde ile reaksiyona sokularak oksalatı halinde çöktürülür. Bu çökelektan hareketle asit ortamda permanganat çözeltisi ile titrasyon yapılır.

**Örnek:**

Bu yöntem özellikle kalsiyum laktat ve kalsiyum glukonat miktar tayinlerinde kullanılır. Oksalatları halinde çöktürülen bu maddeler, süzülür ve çökelek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde çözülerek oluşan oksalat iyonu, ayarlı permanganat çözeltisi ile titre edilir.

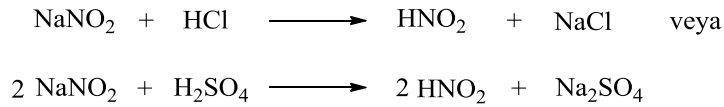
Toplu reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Ayrıca nitrit (-NO<sub>2</sub>), bakır (Cu), çinko (Zn), kurşun (Pb) gibi nadir toprak elementlerinin tayini, fosfor ve sodyum bileşiklerinin miktar tayini indirekt titrasyon ile yapılabilir.

### 3.2.2.3 Nitritometri

Primer aromatik amin grubu içeren organik bileşiklerin miktar tayininde kullanılan titrimetrik bir yöntemdir. Bu işlem primer aromatik ve alifatik bileşikler için diazo reaksiyonu olarak bilinir. Kısaca diazo reaksiyonu, primer aromatik ve alifatik aminlerin nitroz asitle diazonyum tuzlarını meydana getirmek üzere verdikleri reaksiyondur. Nitroz asit zayıf bir asit olup dayanıklı değildir, bu nedenle reaksiyon ortamında yaratılıp, reaksiyona sokulur. Bunun için sodyum nitrit bir mineral asitle reaksiyona sokulur.

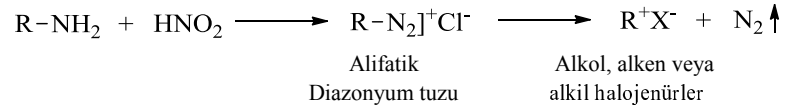


Nitritometride numune asit ortamda ayarlı NaNO<sub>2</sub> çözeltisi ile titre edilir. Nitröz asit tüm aminlerle reaksiyona girer, sadece primer aromatik aminlerle suda çözünen diazonyum tuzlarını verir, sekonder ve tersiyer aminlerle ise suda çözünmeyen bileşikler verirler.

Nitröz asidin aminlerle verdiği reaksiyonları şu şekilde inceleyebiliriz:

### Primer Aminlerle Reaksiyon:

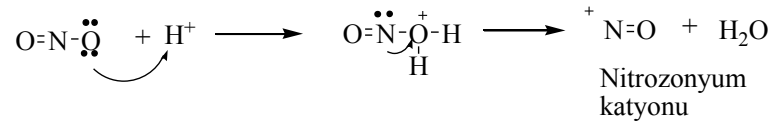
Primer alifatik aminler nitröz asitle diazonyum tuzlarını verirler. Ancak bu tuz çok düşük sıcaklıkta dahi kendi kendine azot gazı kaybederek, dekompoze olur ve bu esnada primer alifatik aminlerin karşılığı olan alkooller meydana gelir. Açığa çıkan azot gazının hacmi ölçülerek kantitatif miktar tayini yapılabilir, bu şekildeki miktar tayini yöntemine **nitrometri** denir.

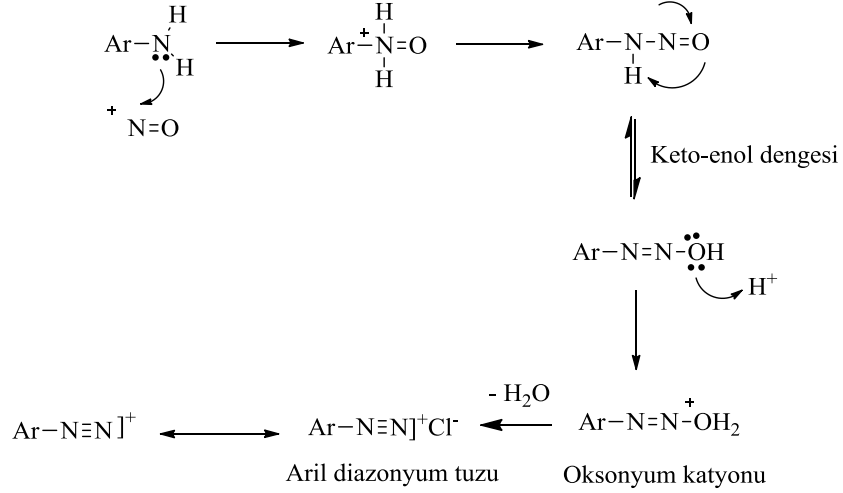


Sentez açısından bu reaksiyonun önemi yoktur, zira ürünler bir karışımdır.

Primer aromatik aminler, nitröz asitle aril diazonyum tuzlarını verirler. Bu tuz reaksiyon ortamı 5°C'nin altında tutulduğunda oldukça dayanıklıdır. Bu reaksiyona **diazo reaksiyonu**, yöntemin adına ise **nitritometri** denir. Sülfonamidler, lokal anestetikler gibi, primer aromatik amin grubu taşıyan bileşiklerin miktar tayinleri bu şekilde yapılabilir.

Reaksiyon mekanizması:





Kimyasal reaksiyonlar, moleküldeki elektron yoğunluğu dağılımı ve moleküller arası yeni bağların oluşması açısından önemlidirler. Bu nedenle atomların çevresindeki elektron yoğunlukları önem kazanmıştır. Eğer bir molekülün yapısını Lewis formuna uygun olarak yazarsak, nokta ile gösterilen elektronlar bağ yapmamış serbest valans elektronlarını göstermektedir. Buradan hareketle molekül içindeki her bir atomun formal yükünü hesaplamak mümkündür.

Bunun için aşağıdaki formül kullanılır:

Formal yük = izole atomun valans elektronları - [paylaşılmamış elektronlar + paylaşılmış elektronlar/2]

### Örnek:

$\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+$  Formal yükü (FY) nedir?

1 2

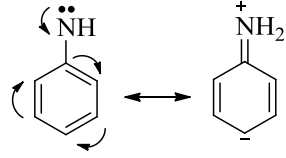
$$(1) \text{FY} = 5 - (0 + 8/2) = +1$$

$$(2) \text{FY} = 5 - (2 + 6/2) = 0$$

Bu durumda  $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}$ : olacaktır.

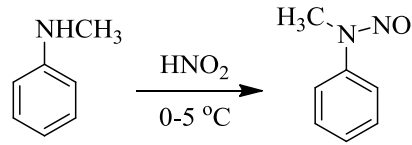
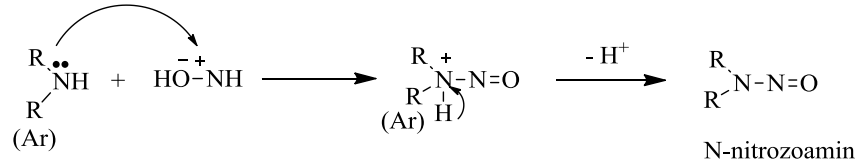
Diazonyum tuzlarının sentez açısından önemi vardır. Zira bu bileşiklerden çeşitli fonksiyonel grupları içeren bileşiklere geçilebilir.

Aromatik aminlerde azot üzerinde bulunan serbest elektron çifti halka ile delokalizasyona (rezonans, mezomeri) girerek azot-karbon arasında çift bağ oluşturur. Alifatik aminlerde ise bu şekilde elektron alış-verişi olmadığı için karbon-azot bağının parçalanması çok kolay olmaktadır ve stabilite sağlanamamaktadır.



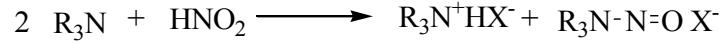
### Sekonder Aminlerle Reaksiyon:

Sekonder alifatik ve aromatik aminler, nitroz asit ile N-nitrozo aminleri verirler. Bu bileşikler karsinojenik etkilidirler, çoğu reaksiyon ortamında sarıdan kırmızıya kadar değişen renkte olurlar ve sıvı yağlı bir tabaka halinde ayrılırlar, suda çözünmezler, fakat subuharı ile sürüklenebilirler.

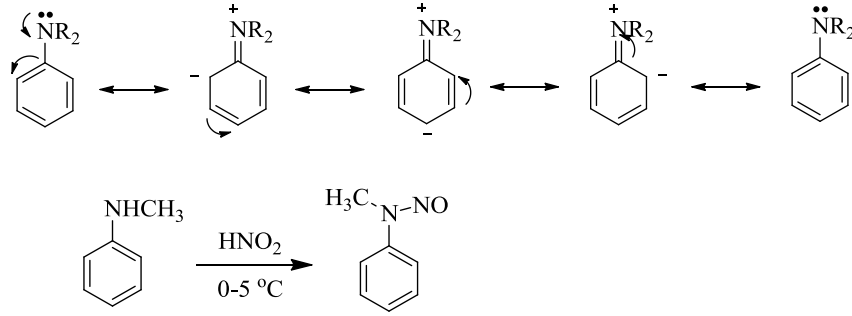


### Tersiyer Aminlerle Reaksiyon:

Tersiyer alifatik aminler bu reaksiyonu güç verirler, zira reaksiyon bir denge halindedir. Ürün ancak düşük derecede stabildir, aksi halde aldehite dekompoze olabilir.

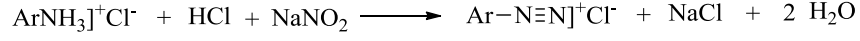
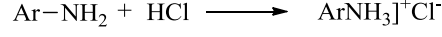


Tersiyer aromatik aminler, nitröz asitle aromatik çekirdekte dialkilamino gibi güçlü elektron salıcı gruplar olmadığı takdirde reaksiyon vermezler. Nitrosonyum katyonu, sterik engel nedeniyle öncelikle para konumundan bağlanır, ancak para konumu kapalı ise reaksiyon koşullarının zorlanması ile orto izomeri de olabilir, fakat meta izomeri yoktur.



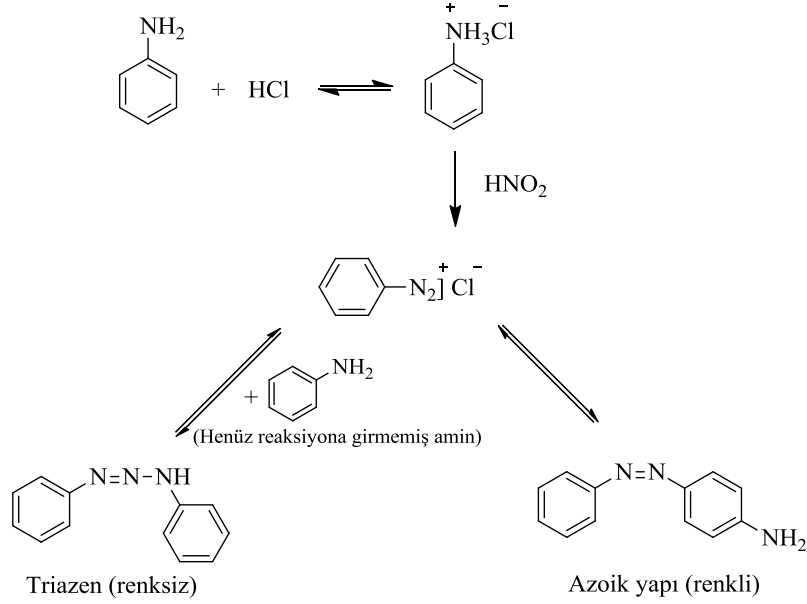
### Nitritometri Yöntemi Uygulanırken Dikkat Edilecek Noktalar:

- Diazolandırmada kullanılan nitröz asit, ısıya karşı dayanıksız olduğundan primer aromatik aminlerin bu asitle reaksiyonu  $5^\circ C$  yi geçmeyecek bir sıcaklıkta yapılmalıdır. Ortam sıcaklığı fazla olursa azot gaz halinde ortamdan ayrılır, oluşan diazonyum tuzu da bozulur.
- Titrasyon sırasında erlenedeki karışım iyice çalkalanarak nitröz asitin hızlı eşit miktarda reaksiyona girmesi sağlanmalıdır. Aksi halde nitröz asit, çözeltinin bir kısmında daha fazla bulunur ve yanlış sonuç alınabilir.



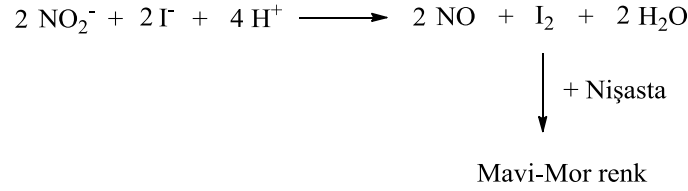
Yukarıdaki titrasyon denkleminde de görüldüğü gibi 2 eşdeğer asit alınmalıdır. Bunlardan biri amin ile tuz oluşturur, ikincisi sodyum nitritten nitroz asit oluşturur. Pratikte ise asitin 2.5-3 kat olması istenir. Bunun nedeni, reaksiyonun sonuna doğru çözeltinin pH sı nötral sınıra yaklaşarak henüz reaksiyona girmemiş olan aminin kenetlenme reaksiyonu vermesini önlemek içindir.

- Titrasyon sonuna doğru reaksiyon yavaşlar. Bu nedenle özellikle ekivalan noktası dolayında titrasyon yavaş yapılmalıdır. Diazotasyon işleminde ortamın asit olması gerekmektedir. Yoksa reaksiyon yürümez, yan ürünler oluşabilir.



### Titrasyonun Bitiş Noktası

Bu titrasyonlarda titrasyonun bitiş noktası dış indikatör yardımı ile saptanır. Bu indikatör potasyum iyodürlü nişasta kağıdıdır. Diazolandırma reaksiyonu sona erince yani titrasyonun ekivalan noktası aşılnca nitrit iyonu aşırı duruma geçer. Bu anı saptayabilecek uygun bir dahili indikatör yoktur. Bu nedenle titrasyon sonuna doğru cam bagetle çözeltilerden bir damla alınır, KI'lü nişasta kağıdına damlatılır, iyot açığa çıkıp çıkmadığına bakılır.



Ortamda amin içeren bileşik tamamen diazolandıktan sonra ilave edilen sodyum nitrit reaksiyona girmeden kalır ve bu anda çözeltilerden alınan bir damla, KI'lü nişasta kağıdı üzerinde mavi-mor leke oluşturur. Bu nitroz asit ve KI arasındaki reaksiyondan oluşan iyodun nişasta ile verdiği renktir.

İndikatör kağıdında damlatılır damlatılmaz hemen mavi-mor renk oluşuncaya kadar titrasyona devam edilir, çünkü bekledikçe kağıt havadan renklenebilir.

### Sorular

1. Ekivalan nokta, ayarlı çözelti, indikatör, normalite, molarite, tesir değeri, primer standart madde, faktör terimlerini tanımlayınız.
2. Titrimetrik analiz reaksiyonlarını dayandıkları prensiplere göre sınıflandırınız.
3. Asit-baz reaksiyonunda ne tür indikatörler kullanılmaktadır
4. Bronsted, Arrhenius ve Lewis'e göre asit-baz tanımlarını yapınız.
5. Susuz ortamda titrasyon neden tercih edilmektedir örnek vererek açıklayınız.

6. Oksido-redüksiyon titrasyonları nelerdir, sınıflandırarak açıklayınız.
7. İyodometride dikkat edilmesi gereken hususlar nelerdir?
8. Diazo reaksiyonundan hangi tirimetrik yöntemde yararlanılmaktadır, bir örnek molekül üzerinde gösteriniz.
9. Primer sekonder ve tersiyer amin grubu içeren bileşiklerin nitritometrik tayini nasıl yapılır.
10. Otoindikatör olarak titrimetrik tayinlerde hangi kimyasal maddeden yararlanılmaktadır ve bu madde ile yapılan direkt ve indirekt titrasyon yöntemlerini yazınız.



### 3.3 UYGULAMALAR

#### 3.3.1 Asetilsalisilik Asid (Aspirin) Miktar Tayini

0.5 g civarında tam tartılmış numune 20 ml %90'lık etanoldeki çözeltisi, fenolftalein karşısında, 0.5 N sodyum hidroksid çözeltisi ile hafif pembe renge kadar titre edilir. Bu titrasyonda sarf edilen alkali hidroksid miktarı (a) ml olsun. Şimdi bu titre edilmiş çözeltiliye, ilk sarf edilenin iki katı kadar (2a ml) 0.5 N sodyum hidroksid çözeltisi ilave edilir ve çözelti su banyosunda, geriçeviren soğutucu altında 15 dakika ısıtılır, soğutulur ve alkalinin fazlası, 0.5 N HCl asid çözeltisi ile geri titre edilir.

**Asetil salisilik asid için hesap:**

1 ml                      0.5 N NaOH                      45.05 mg asetil salisilik asid

[2a . fNaOH – b . fHCl]                      0.5 N                      x

---

$$\frac{x \cdot 100}{T} = \% \text{ asetil salisilik asid}$$

**Reaksiyon denklemleri:**

