

### **3. ANALİZ YÖNTEMLERİ**

Analiz yöntemleri; kalitatif ve kantitatif analiz yöntemleri olarak iki grupta incelenebilir.

#### **3.1 KALİTATİF ANALİZ**

Bir numunenin hangi element, iyon veya fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini saptamaya yarar (Bakınız: Farmasötik Kimya Pratikleri I).

#### **3.2 KANTİTATİF ANALİZ**

Bir numunedeki bileşenlerin miktarlarını saptamaya yarar.

Kantitatif Analiz Yöntemleri analizi yapılan madde ve kullanılan yöntemle göre iki grup halinde sınıflandırılmaktadır.

- ❖ Analizi Yapılan Maddeye Göre Kantitatif Analiz Yöntemleri
  - Organik Kantitatif Analiz
  - İnorganik Kantitatif Analiz
- ❖ Kullanılan Yönteme Göre Kantitatif Analiz Yöntemleri
  - Gravimetrik Analiz
  - Titrimetrik Analiz
  - Enstrumantal Analiz

##### **3.2.1 Gravimetrik Analiz**

Ağırlık esasına dayanan bir ayırma yöntemidir. Karışım içinden analizi yapılacak maddenin ayrılması aşağıda anlatıldığı gibi üç farklı yöntemle olmaktadır.

- a- Basit fiziksel yöntemlerle ayrılır, temizlenip kurutulur ve tartılır.
- b- Analizi yapılacak bileşik suda az çözünen bir bileşik haline getirilerek çöktürülür, çökelek ayrılıp, saflaştırılarak kurutulup, tartılır.
- c- Uçucu hale geçebilen bileşikler uygun bir bileşiğe absorbe ettirilir. Absorbe eden maddenin ağırlığındaki artış madde miktarını verir.

Eczacılıkta gravimetrik analiz en çok kül, su, klorür, sülfat, magnezyum ve kalsiyum iyonları miktar tayininde kullanılmaktadır.

### 3.2.2 Titrimetrik Analiz

Hacim ölçülmesi esasına dayanır, bu nedenle volumetri de denilmektedir. Ancak hacim ölçülmesi işlemi daha çok titrasyon yoluyla olduğu için titrimetri adı tercih edilmektedir.

**Titrasyon:** Konsantrasyonu bilinmeyen bir maddenin belirli bir hacimdeki miktarının, konsantrasyonu bilinen bir madde çözeltisi ile muamele edilerek, numunedeki bilinmeyen madde miktarına ekivalan olan maddeyi içeren çözeltiyi bulma işlemidir.

-Titrasyonlarda kullanılan konsantrasyonu belli çözeltiyeye *Ayarlı veya Standart Çözelti*,

-Titrasyonun bittiği noktaya *Ekivalan Nokta*,

-Ekivalan nokta tayini için ortama ilave edilen yardımcı maddelere *İndikatör* denilmektedir.

Birbirleri ile tam olarak reaksiyona giren maddelerin miliekivalan (meq) sayıları eşittir. Miktar tayin yöntemlerinin esasını bu kural oluşturmaktadır.

$$\text{meq} = N \times \text{TD}$$

Tesir değeri şu şekilde belirlenir:

<u>Madde Sınıfı</u>	<u>Tesir değeri</u>
Asit	Ortama salınan H <sup>+</sup> iyonları sayısı
Baz	Ortama salınan OH <sup>-</sup> iyonları sayısı
Tuz	Tuzun bileşiminde bulunan katyonun toplam yükü
Redoks Maddesi	Formül-gram başına alınan veya verilen e <sup>-</sup> sayısı

Örneğin;

HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Ba(OH) <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	Benzoik asit
TD=1	TD=2	TD=1	TD=2	TD=2	TD=1	TD=1

KMnO<sub>4</sub> için; Tuz olarak TD= 1  
Asit ortamda TD= 5  
Bazik ortamda TD= 3  
Kuvvetli alkali ortamda TD= 1

### **Titrimetrik Analiz Yöntemlerinin Dayandıkları Reaksiyonlar**

Titrimetrik Analiz Yöntemleri dayandıkları reaksiyonlara göre ikiye ayrılmaktadır: İyonların Birleşmesi veya Elektron Transferi reaksiyonları.

1- İyonların birleşmesi esasına dayanan titrimetrik analizler

- a- İyonize olmayan bir bileşiğin oluşumuna dayanan titrasyonlar (Örn; asit-baz/nötralizasyon titrasyonları)
- b- Çöktürme esasına dayanan titrasyonlar (Örn; Arjantimetri)
- c- Kompleks oluşumuna dayanan titrasyonlar (Örn; Kompleksometri)

2- Elektron transferi esasına dayanan titrimetrik analizler

- a- İndirgen bir maddenin uygun bir yükseltgenin ayarlı çözeltisi, yükseltgen bir maddenin de uygun bir indirgenin ayarlı çözeltisi ile yapılan titrasyonu (Oksido-redüksiyon titrasyonları), (Örn;

Permanganimetri, Serimetri, Bromometri, Titanometri, İyodometri, Bromometri, Nitritometri)

b- Halojenasyona esasına dayanan titrasyonlar (Örn; Bromometri).

Bir bileşiğin miktar tayininin yapılabilmesi için aşağıdaki özellikleri göstermesi gerekir.

1-Reaksiyona giren her iki maddenin de sonuna kadar (kantitatif) reaksiyona girmesi gerekir.

2-Reaksiyonun son derece hızlı olması gerekir. Reaksiyon yeterince hızlı değilse geri titrasyon yapılır (hızlı reaksiyona girdiği madde önceden ilave edilir, ilave edilen maddeden artanı diğer bir çözelti ile titre edilir).

3-Yan reaksiyonların olmaması, tek tip reaksiyon vermesi,

4-Ayarlı çözeltilerin katkı maddeleri veya diğer maddelerle reaksiyona girmemesi,

5-İndikatör seçiminin uygun olması gerekir.

### **İndikatörler**

Dahili ve Harici indikatörler olarak ikiye ayrılırlar.

a- Dahili indikatörler; reaksiyon sırasında dışarıdan reaksiyon ortamına ilave edilen indikatörlerdir,

b- Harici indikatörler ise, reaksiyon ortamının dışında indikatör ile muamele edilmesi işlemidir (Örn; nitritometrik titrasyonlarda kullanılan KI'lü nişasta kağıdı harici bir indikatördür).

### **Asit-baz titrasyonlarında kullanılan indikatörler**

Fenol ftalein, metil oranj, bromfenol mavisi, brom krezol yeşili, metil kırmızısı gibi indikatörlerdir.

<u>İndikatör</u>	<u>Renk değiştirme pH aralığı</u>
Metil oranj	3.1-4.4
Fenol ftalein	8.0-10.0
Metil kırmızısı	4.2-6.3

İndikatör seçerken ekivalan noktanın %0.1 kadar öncesi pH'da renk verecek indikatör seçilmesi gerekir.

### **Redoks titrasyonlarında kullanılan indikatörler**

KMnO<sub>4</sub> (otoindikatör), nişasta gibi indikatörlerdir.

### **Titrimetride Kullanılan Çözeltiler**

Konsantrasyonları yönünden Normalite cinsinden ifade edilirler.

**Normalite:** 1 lt'de 1 ekivalan gram madde içeren çözeltiler Normal (N) çözeltilerdir.

Örn; 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi = 1 lt'de 49 gram sülfürik asit içeren çözeltidir.

**Molar Çözelti:** 1 lt'de 1 mol gram aktif madde içeren çözeltidir.

Örn; 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi = 1 lt'de 98 gram sülfürik asit içeren çözeltidir.

**% Çözeltiler:** a/a, a/h veya h/h şeklindedir.

a/a: 100 gram çözelti içindeki ağırlık (gram) cinsinden miktar,

a/h: 100 ml çözelti içindeki ağırlık (gram) cinsinden miktar,

h/h: 100 ml çözelti içindeki hacim (mililitre) cinsinden miktardır.

### **Ayarlı Çözeltilerin Hazırlanması**

Ayarlı çözeltisi hazırlanacak madde saf ise bundan hareketle tam normalitede çözelti hazırlanabilir. Bunun için 1 Ekivalan gram tartılıp istenen hacime tamamlanır, ancak saf olmayan maddelerin tam normalitede çözeltisi hazırlanamaz. Böyle maddelerin çözeltileri hazırlandıktan sonra gerçek normalitesini bulmak için **primer standart** olarak bilinen maddelerden yararlanılır. Primer standart, titrimetrik yöntemlerde referans madde olarak kullanılan ve saflığı çok yüksek olan bir maddedir. Primer standartın belli bir miktarı, hazırlanan çözelti ile titre edilir ve **normalite düzenleyici 'f'** ile gösterilen **faktör** hesaplanır. Faktör x normalite = gerçek normaliteyi verir. Eğer f, 1'den küçükse çözelti tam normaliteden daha

seyreltik,  $f$ , 1'den büyükse çözelti tam normaliteden daha derişik hazırlanmıştır.

**Primer standart maddenin taşması gereken özellikler:**

- 1- Molekül ağırlığı büyük olmalı (tartımdan kaynaklanan hatayı azaltmak amacıyla),
- 2- Ayarlanacak çözelti ile verdiği reaksiyon bilinmeli,
- 3- Ayarlanacak çözelti ile kantitatif (sonuna kadar) reaksiyon vermeli,
- 4- Çok saf olmalıdır.

**Örn;** 0.5 g primer standart madde uygun bir çözücüde çözümlü faktörü tayin edilecek olan B çözeltisi ile titre edildiğinde; **harcanması gereken B çözeltisi miktarı teorik sarfiyatı** verir.

(Primer standart maddenin molekül ağırlığı= 232, tesir değeri =1)

1 lt	1 N (B çözeltisi)	232 g ( Molekül Ağırlığı/Tesir değeri)
		primer standart madde ile reaksiyona girerse
X ml	1 N (B çözeltisi)	0.5 g primer standart madde

**X= 0.0021 lt (2.1 ml) B çözeltisi harcanması gerekir (Teorik Sarfiyat)**

**Titrasyonda harcanan B çözeltisi miktarı 2.2 ml ise (Pratik Sarfiyat),**

**Faktör (f)= Teorik Sarfiyat / Pratik Sarfiyat**

$$f = 2.1 / 2.2$$

f = 0.9590 olarak bulunur.

**Faktör Kullanımı:**

Madde miktarı saptanmasında kullanılacaktır. (% saflık tayini)

Y maddesinden A g tartılıp, faktörü saptanan B çözeltisi ile titre edildiğinde Z ml çözelti harcanıyorsa;

1 lt      1 N    (B çözeltisi)    C g (M.A/t.d) Y maddesine ekivalan ise  
Z ml      1 Nx f (B çözeltisi)    ? g    Y maddesine ekivalandır.

---

Z ml çözeltinin reaksiyona girdiği Y maddesi miktarı;

$$? = C \text{ g} \times Z \text{ ml} \times f$$

Tartılan A gram Y maddesinin    ? gramı saf ise  
100 gram      Y maddesinin    X

---

$$X = \% \text{ Safılık}$$

**Soru:** 0.5 N HCl çözeltisinin gerçek normalitesinin hesaplanabilmesi için, 0.50 g tam tartım  $\text{Na}_2\text{NO}_3$  (primer standart) alınır ve 100 ml suda çözülür. Metil kırmızısı indikatörlüğünde 0.5 N HCl (gerçek normalitesi hesaplanacak) çözeltisi ile pembe renge kadar titre edilir. Titrasyonda 10 ml harcandığına göre 0.5 N HCl çözeltisinin gerçek normalitesini hesaplayınız. (C:12 O:16 Na:23 N:14)

**Soru:** 500 ml 0.2 N Sodyum nitrit çözeltisinin faktörü 0.9755 ise, bu çözeltinin içerdiği sodyum nitrit miktarını bulunuz. (O:16 Na:23 N:14)

#### Tablet Hesabı

1 ml      b N (A çözeltisi)    C g (Molekül Ağırlığı/Tesir değeri) Tablet  
etken maddesi ile reaksiyona girerse

X ml      b N (A çözeltisi)    Z g Tablet etken maddesine eşdeğerdir.

---

$$1 \text{ Tablet ağırlığı (D gram)} = \text{Toplam tablet ağırlığı} / \text{tablet sayısı}$$

1 Tablet ağırlığı

1 Tablette olması gereken  
etken madde miktarı

Y gram (Sizin tartımınız)

E gram Tablet etken maddesi içeriyorsa

% Saflık;  
E gramda  
100 de

Z gram ise  
X saftır.

**Soru:** 1 Tablet içinde etken madde miktarının 500 mg olduğu bilinen aspirin tabletlerden 10 tanesi tartılıyor ve 6.57 g bulunuyor. Bu 10 tablet toz edilip içinden 754 mg tam tartım numune alınıyor. Üzerine 25 ml 0.5 N NaOH ilave edilip fenol ftalein indikatörü varlığında 0.5 N HCl 15 ml ile titre ediliyor. Buna göre aspirin tabletin % saflığı nedir?

### 3.2.2.1 Asit – Baz Titrasyonları

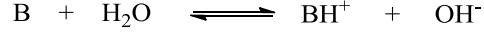
Bir asit ve bir bazın reaksiyonlarını kapsayan titrimetri yöntemine **nötralizasyon** denir. Bu reaksiyonların esasını incelemeyen asit ve baz kavramlarına kısaca bakılmasında yarar vardır.

İlk defa asit ve baz tanımı Arrhenius tarafından yapılmıştır. Buna göre uygun koşullar altında iyonlaştığında  $H^+$  iyonu veren madde asit,  $OH^-$  iyonu veren madde ise bazdır.



Bu teoriye aminler gibi bünyesinde  $OH^-$  taşımayan ancak su ile ortama  $OH^-$  veren maddeler de dahildir. Bu maddelere pseudo baz adı verilir.

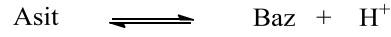




1923'de Brönsted asit baz reaksiyonlarında temel değişimin proton alış verişine dayandığını vurgulayarak proton veren maddelerin asit proton alan maddelerin ise baz olduğunu tanımlamıştır.



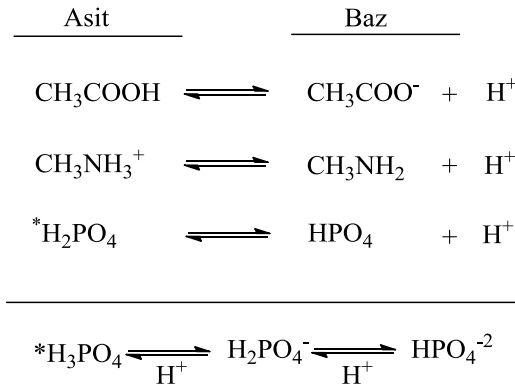
İki asit tanımı aynı olmakla beraber, baz tanımında farklılık vardır. Baz formülündeki  $BH^+$  asit gibi davranabilir. Buna göre;



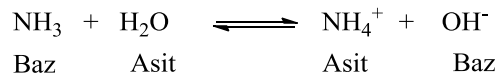
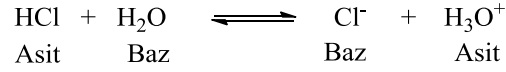
yazılabilir.

Klasik teoriye göre sulu çözeltide bir asit bir bazla reaksiyona girerek tuz ve su oluşturur. Brönsted'e göre ise asitin baz ile reaksiyonu yeni bir asit ve yeni bir baz meydana getirir. Yeni baz reaksiyona giren asidin konjuge bazıdır. Yeni asit ise reaksiyona giren bazın konjuge asididir.

Bazı maddelerin asit ve baz halleri aşağıda yer almaktadır.

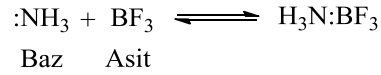


Aşağıda verilen iki örnekte; su bir baz veya bir asit olarak davranmıştır.



Bazı tepkimelerde asit bazı tepkimelerde baz olarak davranan bu tür bileşiklere amfoter (veya amfiprotik) bileşikler denir. Saf asetik asit sıvı amaonyak da amfoter bileşiklere örnek oluştururlar.

Üçüncü asit baz teorisi Lewis tarafından açıklanmıştır. Buna göre asit elektron çifti alabilen madde, baz ise elektron çifti verebilen maddedir. Örneğin :



Lewis'in bu teorisinden hareketle örnekteki gibi nonprotik asitlere LEWIS ASİTİ denir. Ortamda proton olmadığı halde oluşan asit-baz reaksiyonları da bu teori ile açıklanmaktadır.

### ASİT VE BAZ TEORİLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

TEORİ	ASİT	BAZ
Arrhenius	Proton verici	Hidroksil verici
Brönsted	Proton verici	Proton alıcı
Lewis	Elektron alıcı	Elektron verici

### 3.2.2.1.1 Asidimetrik ve Alkalimetrik Titrasyonlar (Nötralimetri)

Daha önce de bahsedildiği üzere, ayarlı bir asit ya da bazın reaksiyonlarını kapsayan titrimetri yöntemine nötralimetri denir. Farklı bilim adamları farklı asit-baz tanımları ileri sürmüşlerdir. Bunlardan nötralimetri açısından önemli olanı BRÖNSTED'in asit-baz tanımıdır. BRÖNSTED-LOWRY'e göre ortama proton verebilen maddeler asit, ortamdaki proton alabilen maddeler ise baz olarak tanımlanmaktadır.

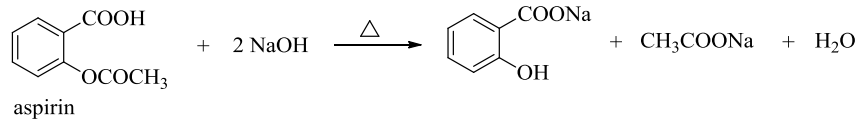
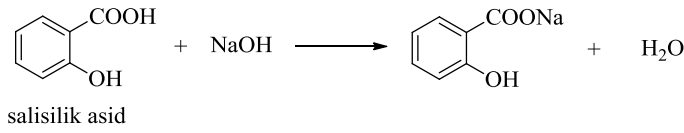
Yani;

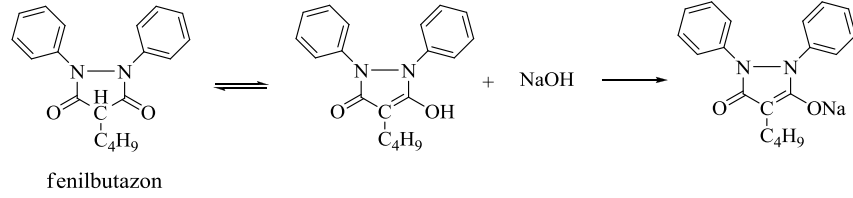
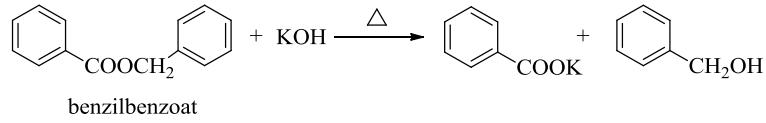


Buna göre asit-baz titrasyonları iki grupta incelenebilir.

**I- Asidimetri:** Asidik bir maddenin ayarlı bir baz çözeltisi (NaOH, KOH) ile titre edilerek miktar tayininin yapılmasıdır. Bu yöntem ile karboksilli asitler, sülfonik asitler gibi kuvvetli asitlerin, kuvvetli asit özellik gösteren bazı fenol bileşiklerinin, sulu çözeltide asit özellik gösteren tuzların, esterlerin, keto-enol dengesine sahip bileşiklerin miktar tayinleri yapılabilmektedir.

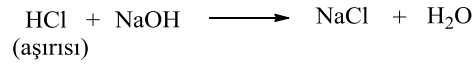
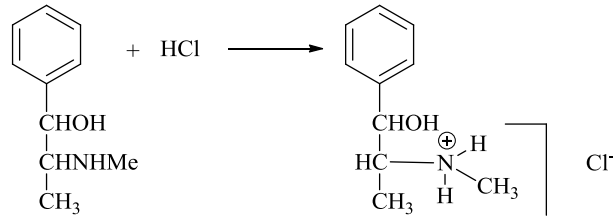
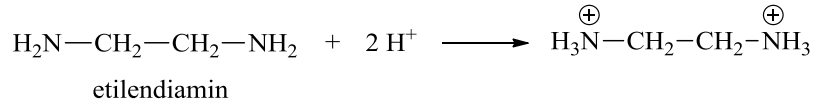
**Örnek:**

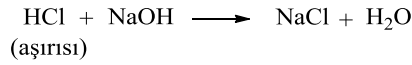
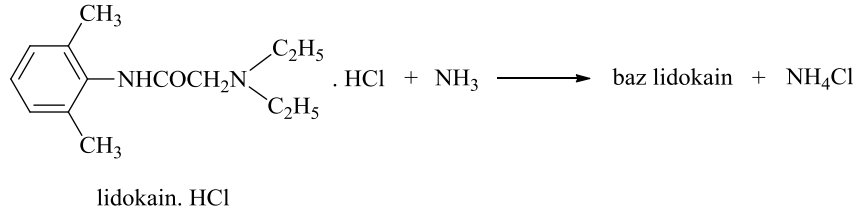




**II-Alkalimetri:** Bazik özellikteki bir maddenin HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli asidlerin ayarlı çözeltileri ile titre edilerek miktar tayininin yapılmasıdır. Bu yöntemle bazik maddeler (primer ve sekonder aminler) ve sudaki çözeltileri bazik özellik gösteren tuzların miktar tayini yapılabilir.

**Örnek:**





### Asid-Baz İndikatörleri

Nötralimetri titrasyonlarında asid-baz indikatörleri denilen maddeler kullanılır. Bunlar zayıf asid veya bazik maddelerdir. İndikatörü **In** şeklinde gösterirsek aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi iyonlaşır.



HIn proton vericisi olup asid şeklidir. In<sup>-</sup> ise proton alır yani bazik formudur. Asidik ve bazik formlarının renkleri değişiktir. Bu nedenle titrasyon sırasında ortamda gözle görülür bir renk değişikliği meydana getirirler.

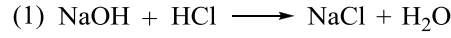
Koyu renkli ve pH renk değiştirme aralığı dar olan maddeler için karışık indikatörler kullanılır.

#### 3.2.2.1.2 Susuz Ortam Titrasyonları

Reaksiyona katılan asit ve bazların, asitlik ve bazlık kuvvetleri yani disosiyasyon sabiteleri  $10^{-7}$  den küçük ise sulu çözeltilerde titre edilemezler. Çünkü sulu ortamda disosiyasyon sabitesi küçüldükçe ekivalan nokta civarında pH değişimleri azalır ve kullanılan indikatörün renk değiştirdiği aralık çok kısa olur. Titrasyonun bitiş noktası kolay ve kesin teşhis edilemez. Reaksiyon kantitatif olmaz ve bu da hesaplamalarda hataya neden olur. Bu

nedenle disosiyasyon sabitesi  $10^{-7}$  den küçük olan yani zayıf asid ve zayıf bazları su yerine, başka uygun bir çözücünde çözüp titre etmek mümkündür. Bu zayıf asid ve bazları titre edecek çözeltiler; kuvvetli asid ya da bazların yine sudan farklı, uygun bir çözücünde çözülmüş formlarıdır. Titrasyon ortamında %1 oranında dahi su bulunursa önüm noktası tayin edilememektedir.

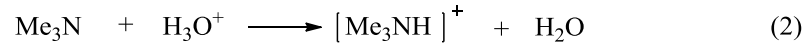
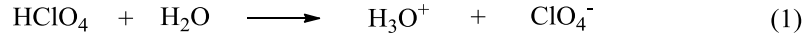
Asidik ve bazik maddelerin, çözücü olarak sudan farklı çözücüler kullanılarak miktar tayinlerinin gerçekleştirildiği titrimetrik yöntemeye **susuz ortam titrasyonları** denir. Esası yine asid-baz titrasyonlarına dayanır. Asid-baz reaksiyonlarında proton alışverişi sulu ortamda iyonlar (1), susuz ortamda ise moleküller (2) arasında olmaktadır.



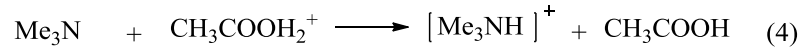
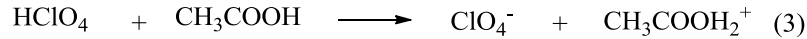
### Zayıf Bazların Susuz Ortam Titrasyonları

Zayıf bir baz olan trimetil aminin  $\text{HClO}_4$  ile sulu ve susuz ortamdaki reaksiyonları incelenirse;

Sulu ortamda:



Susuz ortamda:



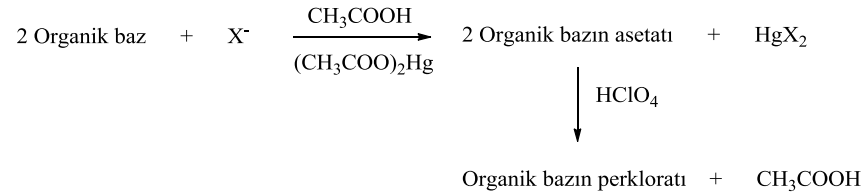
Suyun proton ilgisi fazla olduğundan trimetil amin gibi zayıf bir baz hidroksonyum iyonundan kolayca proton alamaz, dolayısı ile 2 nolu reaksiyon zor yürür. Halbuki asetik asidin proton ilgisi suya göre az olduğundan 3 nolu reaksiyonda oluşan (+) yüklü katyondan baz daha kolay proton koparır. Böylece 4 nolu reaksiyon 2 nolu reaksiyondan çok daha kolay yürür.

Kısaca özetlenecek olursa; sulu çözeltide zayıf bir baz olan trimetilamin, asetik asid gibi zayıf tesirli bir çözücüde çözüldüğünde daha kuvvetli baz özelliği gösterir ve reaksiyon daha kolay yürür.

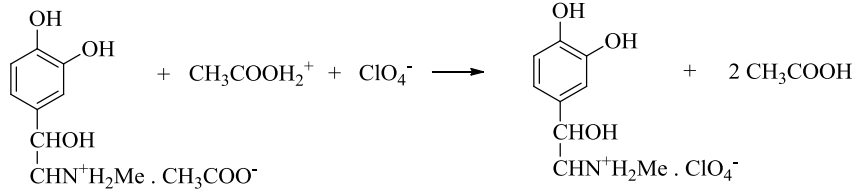
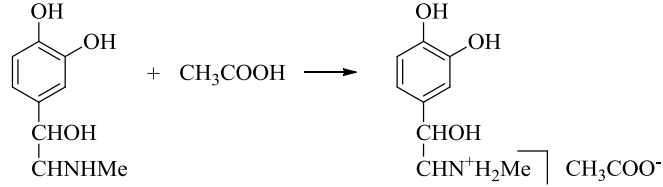
Zayıf bazların susuz ortam titrasyonlarında çözücü olarak: glasiyal asetik asid, asetik asid anhidriti, dioksan, benzen, kloroform; ayarlı çözelti olarak: HClO<sub>4</sub> (perklorik asid), *p*-toluensülfonik asid; primer standart olarak (HClO<sub>4</sub> için): K, H-ftalat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> veya difenilguanidin ve indikatör olarak ise: kristalviyole,  $\alpha$ -naftol, metil kırmızısı, bromkrezol yeşili kullanılmaktadır.

Eğer susuz ortamda organik bazların halojenür tuzları tayin edilecekse ortama merkürü asetat ilave etmek gerekir. Merkürü asetat, hafif bazik karakter gösteren halojenür iyonlarının glasiyal asetik asid ile reaksiyona girmesini önler.

Zayıf bazik karakterdeki aromatik aminlerin, aminoasidlerin, guanidin türevlerinin, morfolin, piridin, kinolin, pirazolon, oksazolin, purin ve sülfonamidlerin miktar tayini susuz ortamda HClO<sub>4</sub> ile yapılır.



### Örnek:

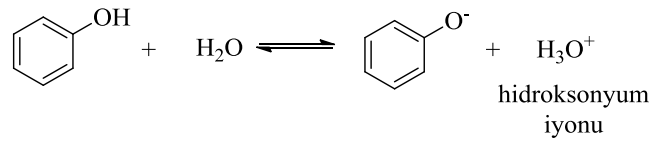


organik bazın perkloratı

### Zayıf Asitlerin Susuz Ortam Titrasyonları

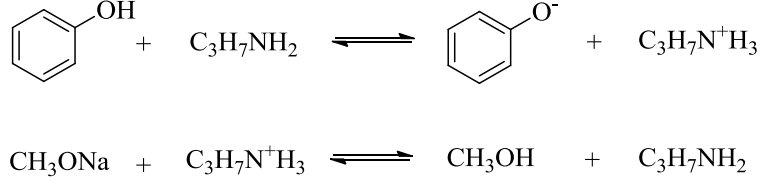
Öncelikle zayıf bir asid olan fenolün susuz ortamdaki reaksiyonları incelenecek olursa;

Fenol ile su arasında bir proton alışverişi olur.



Eğer fenol su yerine propilaminde çözülür ve kuvvetli bir baz olan **sodyum metilat** ile titre edilirse reaksiyonlar aşağıdaki şekilde oluşur.





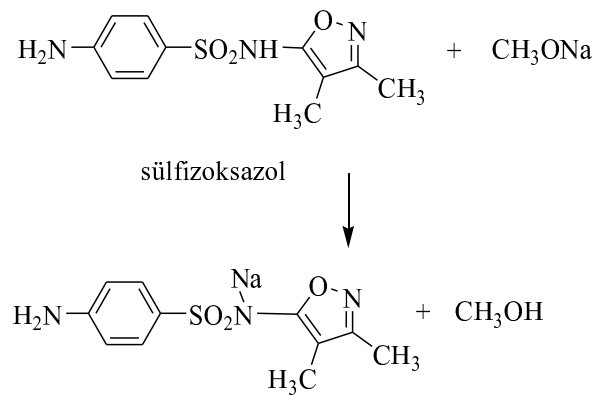
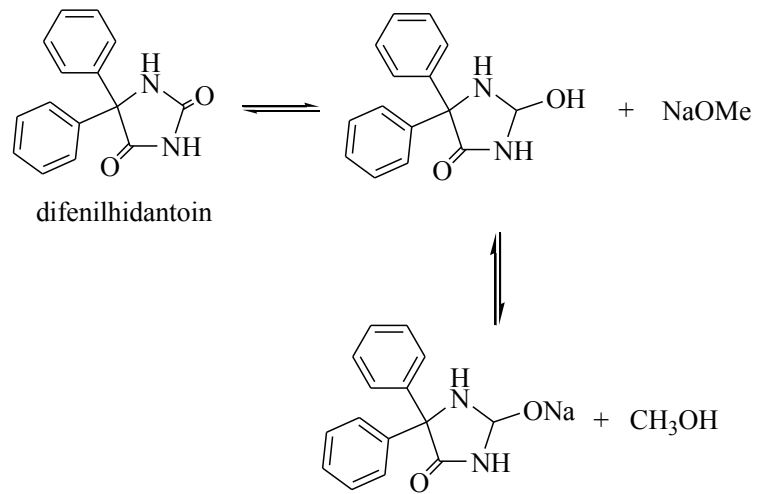
Propil amin gibi bazik çözücülerin proton afinitesi suyunkinden daha fazla olduğu için zayıf asidik maddeler bu çözücülerde daha fazla disosiyolurlar. Böylece fenol de daha kuvvetli asidmiş gibi davranır.

Sulu çözeltilerde titre edilemeyen zayıf asitler için çözücü olarak propilamin, bütülin, etilendiamin, *n*-bütülin, piridin, ayarlı çözelti olarak; Na-metilal, K-metilal, Li-etilat gibi kuvvetli bazın uygun çözücüdeki çözeltileri, indikatör olarak ise timol mavisi, azoviyole, *o*-nitroanilin, kinaldin kırmızısı kullanılmaktadır.

Na ve K metilat ile titrasyon sırasında jelimsi çökelek oluşur. Bu da titrasyonun bitiş noktasının gözlenmesini engeller. Li-etilat ile bu olaya rastlanmaz. Jel oluşumunu önlemek için ortama **tetraalkil amonyumhidroksit** ilave edilir.

Çok renkli çözeltiler ya da çok zayıf bazlarla çalışırken, aşırı duyarlılık isteyen tayinlerde indikatör kullanmak yerine analiz örneğinin miktar tayini, HClO<sub>4</sub> ile potansiyometrik olarak yapılır. Renkli çözeltilerde kolorimetrik olarak da tayin yapılabilir.

Keto-enol dengesi ile zayıf asidik karakter kazanan bileşiklerin, zayıf asidik yapıdaki fenollerin ve yine zayıf asidik özellikteki bazı sülfonamidlerin miktar tayini Na-metilal ile susuz ortamda yapılır.

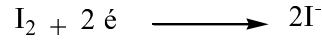


### 3.2.2.2 Oksido-Redüksiyon Titrasyonlari

#### 3.2.2.2.1 İyodometrik Titrasyonlar

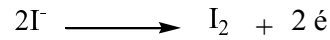
İyotla ilgili titrasyonlarda ya doğrudan doğruya ayarlı iyot çözeltisi kullanılır (İYODİMETRİ) ya da iyot, reaksiyon sırasında açığa çıkar. Açığa çıkan iyot, ayarlı tiyosülfatla titre edilir (İYODOMETRİ). Ancak bu iki terim (İYODİMETRİ, İYODOMETRİ) çoğu zaman karıştırılır ve genel olarak her ikisine birden İYODOMETRİ denir.

Elementel iyot bazı maddeleri yükseltger, kendisi de iyodür iyonuna indirgenir.



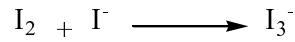
İyodu iyodür iyonuna indirgeyen maddeler:  $S_2O_3^{2-}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $H_2S$

İyot yumuşak bir oksidasyon ajanıdır. İyot ile çok az sayıda madde direkt olarak titre edilebilir. Yalnızca arsenit ve tiyosülfat, iyot ile direkt titrasyonda önemlidir. Birçok bileşik iyodürü iyota yükseltgeme kapasitesine sahiptir. Böylece bu bileşikler tiyosülfat ile iyot açığa çıkararak titrimetrik olarak analiz edilebilir. Bu yöntem indirek titrasyon olarak bilinir.



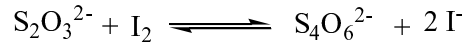
İyodürden iyot açığa çıkaran maddeler:  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $H_2O_2$ ,  $IO_3^-$

İyot suda çok az çözünür, fakat iyodür çözeltisi içinde triiyodüre dönüştüğünden suda çözünme özelliği kazanır.

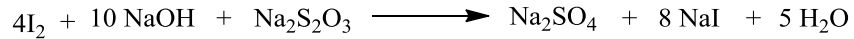


İyodür çözeltisinin çözücü olarak kullanılması çözünürlüğü artırdığı gibi iyodun buharlaşmasını da azaltır. Böylece iyot çözeltisinin stabilitesini de sağlamış olur.

Tüm indirekt iyodometrik titrasyonlar, iyotun tiyosülfat ile titrasyonuna dayanır. Stokiyometrik reaksiyon denklemi:



Reaksiyon en iyi pH<6 olduğunda yürür. Diğer bir deyişle ortam alkali olmamalıdır. Alkali ortamda iyot hipoyodit iyonuna dönüşüp tiyosülfat iyonunu sülfata okside eder ve dolayısı ile ortamda aynı miktar iyodun redüksiyonu için daha az tiyosülfat harcanır.

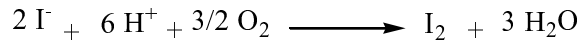


İyotun zayıf bazik çözeltide titre edilmesi gerekiyorsa ayarlı çözelti olarak tiyosülfat yerine arsenit çözeltisi kullanılması gerekir. pH=11'den büyük olan çözeltilerde ayarlı iyot çözeltisi ile titrasyon yapılamaz. Diğer taraftan tiyosülfatın standart çözeltileri asit pH'larda stabil değildir. En iyi stabiliteyi pH=9-10 arası verir. Oksijen tiyosülfatın dekompozisyonunu kolaylaştırır ve bu parçalanma suda eser miktarda bulunan bakır iyon safsızlığı ile katalize edilir. Bu nedenle suyun saf olması önemlidir.

İyodometri titrasyonlarında doğru sonuç alabilmek için,

- Asitlendirilmiş iyodür çözeltisinin havada okside olmasına engel olmak
- Elementel iyodun buharlaşma ile miktarının azalmasını önlemek gerekir.

İyodür iyonu asit ortamda havanın oksijeni tarafından yavaş yavaş okside olur.



Asit ortamda iyodür iyonu tarafından indirgenen maddeler ve ışık bu reaksiyonu katalize eder. Bu nedenle yükseltgenmenin iyodometrik tayininde tiyosülfat ile titre etmeden önce sistem, miktarı saptanacak yükseltgenle iyodür iyonu arasındaki reaksiyonun sona ermesi için gerekli zamandan fazla bekletilmemelidir ve bu esnada karanlıkta tutulmalıdır.

### **İyodometride Bitiş Noktasının Tayini**

İyodometride bitiş noktası, ayarlı iyot çözeltisi kullanıldığında iyodun aşırı duruma geçmesi ve karakteristik renginin belirlenmesi ile, tiyosülfat çözeltisi kullanıldığında ise iyot renginin kaybolması ile belli olur. İyot çözeltisi triiyodür iyonundan dolayı koyu renklidir. Bu nedenle 0.1 N iyot çözeltisinin bir damlası 100 ml soğuk suya soluk sarı bir renk verir. Renk değişiminin duyarlılığı ortama indikatör olarak nişasta konulması ile artırılabilir. İyodür varlığında iyot nişasta tarafından adsorbe edilerek karakteristik mavi renk verir. İyodür yokluğunda ise renk oluşmaz. Diğer taraftan ekstraksiyon indikatörleri (kloroform, karbontetraklorür) indikatör olarak kullanılabilir. İndikatörlerin duyarlılığı asit ile artırılırken organik bileşikler ve ısı bu duyarlılığı azaltır.

### **İyodometride Dikkat Edilecek Durumlar**

1. Titrasyon soğukta yapılmalıdır. Aksi takdirde;
  - a)  $I_2$  reaksiyon ortamından uçar.
  - b)  $O_2$  ile  $I^-$  arasındaki reaksiyon hızlanır.
  - c) Nişasta indikatörünün rengi zayıflar ve dönüm noktasının saptanması güçleşir.
2. Nişasta geri titrasyonda (iyodun tiyosülfatla titrasyonunda) iyodun büyük bir kısmı titre edildikten sonra ilave edilmelidir. Erken konulursa;
  - a) Nişasta uzun süre asit ortamda kalacağından hidroliz olur ve indikatör olarak etki göstermez.
  - b) Ortamda konsantriyot ile nişasta geri dönüşümsüz kompleks verir. Dönüm noktası belirlenemez.
3. Titrasyon devamlı çalkalayarak yapılmalıdır. Aksi halde  $S_2O_3^{2-}$  parçalanır.

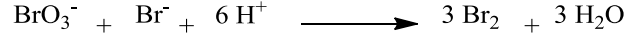
4. Titrasyonun yapıldığı kap karanlıkta bekletilmelidir. Bekletilmezse iyodürden ışığın etkisi ile I<sub>2</sub> açığa çıkar.
5. İyot, lastik, mantar gibi organik bileşiklerle temas ettirilmemelidir.
6. Titrasyonlar alkali ortamda yapılmamalıdır.

**İyodometrik olarak miktar tayini yapılan maddeler:**

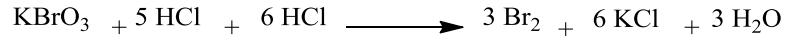
Askorbik asit, dimerkaprol, fenazon (antipirin), halazon, hidrojen peroksit, izoniyazid, nitrofurazon, novaljin, potasyum benzil penisilin, sefaleksim, sefaloridin vb.

**3.2.2.2.2 Bromometri (KBrO<sub>3</sub> Çözeltisi ile yapılan titrasyonlar)**

Bu tip titrasyonlar, organik maddelerin serbest brom ile verdiği katım ve süstitüsyon reaksiyonlarına dayanılarak yapılır. Brom da iyot gibi iyi bir yükseltgendir. Fakat ayarlı brom çözeltisi uzun süre dayanıklı halde kalmadığı için titrasyon için gerekli brom, KBrO<sub>3</sub> + KBr dan meydana getirilir.



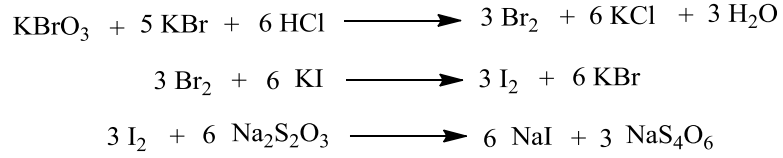
Oluşan bromun bir kısmı tayini yapılacak maddeyi oksitler, fazlası ise ortama KI ilave edilerek açığa çıkan iyodun (I<sub>2</sub>) ayarlı tiyosülfat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-2</sup>) çözeltisi ile nişasta kullanılarak titre edilmesi ile hesaplanır. Bu yöntemle fenol, salisilik asit, sülfamitler, rezorsinol, izoniazid gibi maddeler tayin edilebilir.



KBrO<sub>3</sub> in eşdeğer ağırlığı= KBrO<sub>3</sub> (167.02)/6 = 27.84

0.1 N brom çözeltisi için 2.784 g KBrO<sub>3</sub> tartılıp distile su ile 1000 ml' ye tamamlanır.

Toplu denklem:



### 3.2.2.2.3 Permanganimetri

Permanganat, kuvvetli yükseltgen bir bileşik ve kendi kendinin indikatörü (oto indikatör) olması nedeniyle, titrasyonlarda çok kullanılır. Ayarlı permanganat çözeltisi, indirgen maddelerin miktar tayininde kullanılır. Bu yöntem kullanılarak en çok  $\text{Fe}^{+2}$ , oksalat, arsenik, antimon, nitrit ve ferrosiyonür iyonları ile  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kalsiyum laktat ve kalsiyum glikonat numunelerinin miktar tayini yapılabilir.

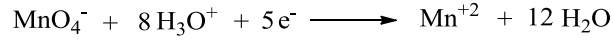
#### Permanganat çözeltisinin özellikleri:

Permanganimetrik titrasyonlarda 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi kullanılır. Çözeltinin hazırlanışı sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Permanganat çözeltisi, ısı ve sıcaktan kolaylıkla etkilenecek şekilde bozunur. Süzgeç kağıdı, lastik gibi maddeler ile temasında yükseltgenme reaksiyonu vererek bozunabilir. Bozunmayı önlemek için çözeltisinin ağzı kapalı renkli şişelerde, ısı ve ışıktan uzakta saklanmalıdır. Buna rağmen hazırlanan çözeltilerin uzun süre saklanmaması, taze çözeltilerin kullanılması önerilir.

Permanganat çözeltisi, ortamda safsızlık olarak bulunan klor iyonunu yükseltger. Ortamda bulunabilecek eser miktardaki demir iyonu reaksiyonu katalizler. Bu nedenle; Permanganat çözeltisi ile demir içeren preparatların titrasyon ortamında klor iyonu bulunmadığından emin olunmalı veya yükseltgenmeyi önleyecek tedbirler alınmalıdır.

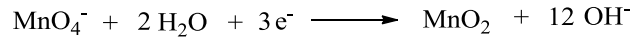
Permanganat ile yapılan titrasyonlarda en önemli noktalardan biri indikatör kullanılmamasıdır. Permanganat, ortamın asidik yada bazik olmasına göre iki farklı tepkime verir.

**1) Asit Ortam:** Bu ortamda yapılan titrasyonlarda  $\text{KMnO}_4$  karakteristik pembe rengi kaybolana kadar titrasyona devam edilir. Rengin kaybolduğu an ekivalan noktayı gösterir. Asit ortamda oluşan reaksiyon denklemi;



Mangan iyonu deđerliđi: 5

**2) Nötral ya da Bazik Ortam:** Bu ortamda yapılan titrasyonlarda pembe rengin oluştuğu an ekivalan noktayı belirler. Reaksiyon denklemi;



Mangan iyonu deđerliđi: 3

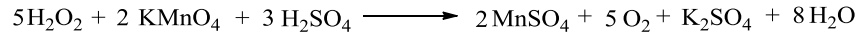
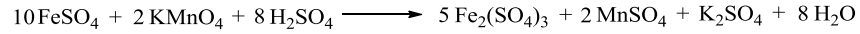
Permanganimetrik titrasyonlar iki kısımda incelenebilir.

**1) Direkt Titrasyon:** İndirgen madde içeren numune, ayarlı  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile doğrudan titre edilir.

**Örnek:**

$\text{FeSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  numunelerinin saflık tayini ayarlı  $\text{KMnO}_4$  çözeltisi ile yapılır.

Titrasyonlar sırasında oluşan reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.



Bu yöntem kullanılarak siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ferroamonyum sülfat ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), oksalik asit, sodyumperborat ( $\text{NaBO}_3$ ), miktar tayinleri yapılabilir.

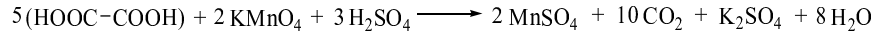


2) **İndirekt Titrasyon:** İndirgen madde, amonyum oksalat gibi bir madde ile reaksiyona sokularak oksalatı halinde çöktürülür. Bu çökelektan hareketle asit ortamda permanganat çözeltisi ile titrasyon yapılır.

**Örnek:**

Bu yöntem özellikle kalsiyum laktat ve kalsiyum glukonat miktar tayinlerinde kullanılır. Oksalatları halinde çöktürülen bu maddeler, süzülür ve çökelek  $H_2SO_4$  içinde çözülerek oluşan oksalat iyonu, ayarlı permanganat çözeltisi ile titre edilir.

Toplu reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Ayrıca nitrit ( $-NO_2$ ), 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.

