**1. POTANSİYOMETRİK REDOKS TİTRASYONU**

**Fe+2'nin TİTRASYONUNA KOMPLEKS OLUİUMUNUN ETKİSİ**

**1.1. AMAÇ**

Bu deneyin amaci, Ce+4 ile Fe+2'nin potansiyometrik yükseltgeme-indirgeme reaksiyonu üzerine bir kompleksleştiricinin etkisini göstermektedir. Bu tip titrasyonlar için herhangi bir numunedeki demir miktarinin tayininde, inert bir elektrodun kullanimi da gösterilecektir. Hesaplamalar için, dönüm noktasinin türev metoduyla tayini yapilacaktir. Dönüm noktalarinin tayini için, deneysel titrasyon verilerinin değerlendirilmesinde kullanilan çeşitli metotlar ele alinacaktir.

**1.2. GENEL BİLGİLER:**

Titrant ilavesinin fonksiyonu olarak uygun bir indikatör elektrodun potansiyelini ölçme olayi **potansiyometrik titrasyon** olarak adlandirilir. Potansiyometrik titrasyonda elde edilen bilgiler direkt potansiyometrik ölçümlerden elde edilenlerle ayni değildir. Örneğin, 0,0100 M HCl ve CH3COOH çözeltilerinin hidrojen iyonlari konsantrasyonu direkt ölçümler sonucu birbirinden oldukça farkli bulunur. Çünkü CH3COOH kismen iyonlaşir. Aksine her iki asitin potansiyometrik titrasyonunda ayni miktarda standard baz kullanilir. Çünkü her iki asitteki titre edilebilir protonlarin sayisi aynidir. Potansiyometrik titrasyonlar indikatörlerin kullanildiği titrasyonlardan elde edilen verilerden daha makul sonuçlar verirler ve özellikle renkli veya bulanik çözeltilere de uygulanabilir. Potansiyometrik titrasyon fazla zaman almasi bakimindan, indikatörle yapilan titrasyonlara göre dezavantajlara sahiptir. İekil 1'de bir potansiyometrik titrasyonun yapilabileceği bir sistem görülmektedir. Bu cihazin kullanimi, her titre edici ilavesinden sonra hücre potansiyelinin ölçülmesi ve kaydedilmesine dayanir. Dönüm noktasindan önce titre edici fazla miktarda, dönüm noktasinda ise azar azar ilave edilir.

Potansiyometrik titrasyonun dönüm noktasini tayin etmek için birkaç metot kullanilir. Ençok tercih edileni İekil 2a'daki gibi titre edici hacmine karşi potansiyelin direkt işaretlenmesi ile ilgili olanidir ki, bu yolda S eğrisinin siçrama yaptiği bölgenin orta noktasi dönüm noktasi olarak alinir. Bu orta noktayi hesaplamak için çeşitli grafiksel metotlar teklif edilmiştir. Fakat bu işlemlerle dönüm noktasinin daha iyi bir şekilde tayin edilip edilmediği şüphelidir.

Dönüm noktasi tayini için ikinci yaklaşim Tablo 1'deki kolon 3'de verildiği gibi, birim titrant hacmine karşi potansiyeldeki değişimi hesaplamaktadir. Ortalama hacmin (V) bir fonksiyonu olarak bu verilerin grafiği, siçrama noktasina karşi gelen bir maksimumlu bir eğri verir (İekil 2b). Alternatif olarak, titrasyon esnasinda hesaplanabilir ve potansiyel yerine kaydedilir. Tablo 1'deki kolon 3'ün incelenmesi maksimumun 24,30 ve 24,40 ml arasinda olduğunu gösterir; bu maksatla 24,35 ml'nin seçilmesi uygun olacaktir.

Tablo 1'deki kolon 4 ve İekil 2c, veriler için ikinci türevi gösterir ki bu, dönüm noktasinda işaret değiştirir. Bu değişim bazi otomatik titratörlerde analitik sinyal olarak kullanilir.

Tablo 1: Bir potansiyometrik titrasyona ait veriler

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| AgNO3 hacmi, ml | E, DKE, V | E/ V, V/ml | 2E/ V2, V2/ml2 |
| 5,0  15,0  20,0  22,0  23,0  23,50  23,80  24,00  24,10  24,20  24,30  24,40  24,50  24,60  24,70  25,00  25,5  26,0  28,0 | 0,062  0,085  0,107  0,123  0,138  0,146  0,161  0,174  0,183  0,194  0,233  0,316  0,340  0,351  0,358  0,373  0,385  0,396  0,426 | 0,002  0,004  0,008  0,015  0,016  0,050  0,065  0,09  0,11  0,39  0,83  0,24  0,11  0,07  0,050  0,024  0,022  0,015 | 2,8  4,4  -5,9  -1,3  -0,4 |

**1.3. KULLANiLACAK CİHAZ VE MALZEMELER**

Büret, 50 ml

Beher, 250 ml

Pipet, 25 ml

Magnetik kariştirici

pH-İyonmetre

Kombine redoks elektrodu

**1.4. KULLANiLACAK KİMYASAL MADDELER**

**1)** % 5'lik civa(II) klorür (HgCl2) çözeltisi: 50 g HgCl2 1 l'lik bir balon jojeye konarak hacmi 1 l'ye tamamlanir.

**2)** Kalay(II) klorür (SnCl2.2H2O) çözeltisi: 90g SnCl2.2H2O, 200 ml derişik HCl'de çözülür ve hacmi su ile 400 ml'ye seyreltilir.

**3)** 0,1 M Demir(II) çözeltisi: Fe(NH4)2SO4.6H2O'dan uygun miktarlarda tartilarak, yaklaşik 0,1 M'lik 100 ml Fe+2 çözeltisi hazirlanir. Bu çözelti hazirlanirken ortamin H2SO4 ile asitlendirilmesi gerekmektedir.

**4)** 0,1 M Seryum(IV) çözeltisi: Ce(HSO4)4, Ce(OH)4, Ce(SO4)2(NH4)2SO4.2H2O ve Ce(NH4)2(NO3)6 'i gibi oldukça çok kullanilan seryum bileşiklerinden herhangi birinden uygun miktarlarda tartilarak 0,1 M'lik Ce+4 çözeltisi hazirlanir. Hazirlanan bu çözeltinin H2SO4 bakimindan konsantrasyonu ise 1 M olmalidir. Bu çözelti primer standard demir tel veya primer standard demir amonyum sülfata (Fe(NH4)2SO4.6H2O) karşi ayarlanir.

**1.5. TEORİ**

Fe+2 -Fe+3 sistemi, bir potansiyometrik titrasyon eğrisinin şekline kompleks oluşumu etkisinin gösterildiği iyi bir örnektir.

Bu sistem için Nernst eşitliği,

aFe+2

E = E° - 0,0592log-------- ........................(1)

aFe+3

şeklinde yazilir. Bu elektrot potansiyeline ait yari-reaksiyon

Fe+3 + e ======= Fe+2 E° = 0,771 V

şeklinde ifade edilir. H3PO4'in ilavesiyle,

Fe+3 + H3PO4 ====== Fe(HPO4)+ + 2H+

reaksiyona göre Fe+3, fosfat kompleksi oluşturur ve böylece de serbest Fe+3'ün konsantrasyonu düşer.

Fe+2, H3PO4 ile çok daha zayif kompleks oluşturduğundan [Fe+2] deki azalma, [Fe+3] deki azalmadan çok daha azdir. Böylece H3PO4'in etkisi [Fe+3] konsantrasyonunu düşürmek ve redoks elektrodun potansiyelini azaltmaktir.

H3PO4'in ilavesinin titrasyon eğrisini nasil etkileyeceğini inceleyelim:

**1.6. DENEYİN YAPILIİI**

Redoks elektrodu sicak derişik HNO3 içine daldirilip bir süre bekletilir, saf su ile iyice çalkalanir ve ondan sonra kullanilir.

Deneye başlamadan önce pH-iyonmetrenin belli bir süre isinmasi için beklenmelidir. Bütün cam malzemeler de mutlaka saf su ile çalkalanip temizlenmelidir.

Demir numunesinden 25mL ve derişik HCl den 10mL 250mL lik bir behere konur ve bek üzerinde isitilir (kaynatilmaz). Behere yavaş bir şekilde damla damla çözeltinin sari rengi kayboluncaya kadar SnCl2 çözeltisi ilave edilir ve daha sonra SnCl2 ile 2-3 damla fazla SnCl2 eklenir. Aşağidaki reaksiyona göre Fe+3, Fe+2 ye indirgenir.

2Fe+3 + Sn+2 =========2Fe+2 + Sn+4

Sari renk, Fe+3 ün Cl- ile verdiği kompleksden (FeCl4-) kaynaklanmaktadir. Çözelti yaklaşik 100 ml ye seyreltilir, üzerine hizli bir şekilde ve hepsi bir defada olmak üzere 10 ml % 5'lik HgCl2 çözeltisi ilave edilir. HgCl2 ortamda fazla Sn+2 yi Sn+4 e yükseltger.

2 Hg+2 + 2 Cl- + Sn+2 ------- Sn+4 + Hg2Cl2

Bu işlemde çözeltiden Sn+2 nin fazlasi uzaklaştirilir. Bu anda çözelti ipeksi görünümlü Hg2Cl2 çökeleği bulunmalidir. Çözelti serbest civadan dolayi siyah renk almiş ise, Sn+2 ortama çok fazla ilave edilmiş demektir. Böyle durumlarda çözeltinin kullanilmasi uygun değildir. Beyaz çökelek yoksa, Sn+2 nin fazlasi ortamda yok demektir. Böyle durumlarda da çözelti dökülür ve tekrar işlem yapilir. Çözelti uygun bir şekilde hazirlandiktan sonra aşağidaki işlemler uygulanir.

Deney çözeltisini içeren behere (İekil 1) redoks elektrodu daldirilir, magnetik kariştirici üzerine konur ve kariştirilir. Kariştiricinin hizi tam bir kariştirma sağlayacak pozisyona getirilir. pH-iyonmetre mV okunacak şekilde ayarlanir. Havada bulunan oksijen Fe+2'yi Fe+3'e yavaş bir şekilde yükseltgediğinden ve dolayisiyla da düşük neticeler bulunmasina sebep olduğundan böyle bir titrasyonun oldukça hizli yapilmasi gerekmektedir. Yükseltgenmeyi önlemek için çözeltiden azot veya karbondioksit geçirilebilir. Ayrica bir ayirma hunisinden damla damla sodyum bikarbonat (NaHCO3) çözeltisi ilave edilerek de yükseltgenme önlenebilir (Nasil?).

Titre edici Ce+4 çözeltisi ilave etmeden önce potansiyel okunur. Çözelti iyi bir şekilde kariştirilir. Başlangiçta fazla miktarlarda ve dönüm noktasi civarinda 0,1-0,2 ml olmak üzere her titre edici ilavesinden sonra potansiyeller kaydedilir. Dönüm noktasindan sonra birkaç ml daha ilave yapilir ve potansiyeller tekrar kaydedilir. Bu deney en az üç kere tekrarlanmalidir. Kompleks oluşumunun etkisini göstermek üzere, ikinci bir deney daha yapilir. Bu deneyde, Fe+3, Fe+2'ye indirgendikten sonra yapilan titrasyona başlamadan önce 25 ml lik Fe+2 içeren çözeltiye 5 ml derişik H2SO4 ve 15 ml derişik H3PO4 ilave edilir ve yukarida anlatildiği şekilde çözelti Ce+4 ile titre edilir.

**1.7. VERİLERİN DEªERLENDİRİLMESİ**

Ortamda H3PO4 varken ve yokken elde edilen titrasyon verilerden yararlanarak ilave edilen Ce+4 hacmine karşi okunan potansiyeller (E), grafiğe geçiriliir. Her iki sistem için E°Fe+3 ve E°Ce+3 ü hesaplayin ve iki E°' değerinin ortalamasi olan dönüm noktasi potansiyelini bulun. Dönüm noktasi potansiyelini teorik bölümde anlatilan grafik metotlarindan birisiyle de hesaplayiniz ve iki potansiyelin birbiriyle uyum içinde olup olmadiğini gösteriniz.

Titre edici Ce+4 ün hacmine (mL) karşi E/ V yi grafiğe geçiriniz ve dönüm noktasini tayin ediniz. Ayrica Ce+4 ün ortalama hacmina (mL) karşi 2E/ V2 yi grafiğe geçirerek de dönüm noktasini tayin ediniz. Farkli iki metotla tayin ettiğiniz titre edici miktarlarini kullanarak 100 mL lik balon jojedeki demirin kaç gram olduğunu hesaplayiniz.

**SORULAR**

**1)** E°Fe+3 ve E°Ce+4 ün ortalamasinin teorik eşdeğerlik noktasi potansiyelini verdiğini matematiksel olarak gösteriniz.

**2)** Cr2O7-2 ile Fe+2 nin titrasyonu için eşdeğerlik noktasindaki potansiyel ile E°Cr2O7-2 ve E°Fe+3 arasinda bir ilişki türetiniz.

**3)** Ortamdan Sn+2 iyonlarinin fazlasini HgCl2 ile uzaklaştirmazsak titrasyon eğrisinin şekli nasil olur?

**4)** Cr2O7-2 bakimindan 0,02 M, Cu+2 bakimindan 0,1 M, HCl bakimindan 6 M olan 25,0 ml lik bir çözelti, Cr+2 ile titre ediliyor. Titrasyonun her basamağina ait reaksiyon denklemlerini yaziniz ve dönüm noktalarinin her biri için eşdeğerlik noktasi potansiyelini hesaplayiniz.

Cu+2 + 2e ======= Cu(k) E°Cu+2 = 0,34

Cr2O7-2 + 14H+ + 6e ===== 2Cr+3 + 7H2O E°Cr2O7-2 = 1,33

Cr+3 + e ====== Cr+2 E°Cr+3 = -0,41

**5)** V+3 ve Fe+3 karişiminin 3 M H2SO4 li ortamda MnO4- ile titrasyonuna ait reaksiyon denklemlerini yazarak her bir eşdeğerlik noktasi potansiyelini hesaplayiniz.

MnO4- + 8 H+ + 5 e ====== Mn+2 + 4 H2O E°MnO4- = 0,54

Fe+3 + e ===== Fe+2 E°Fe+3 = 0,771

VO+2 + 2 H+ + e ====== V+3 + H2O E° = 0,337

VO2+2 + 2 H+ e ====== VO+2 + H2O E° = 1,000

**6)** Bu deneyde olduğu gibi Fe+3 çözeltisine H3PO4 ilavesinin pratik kullanimi ne olabilir?

**KAYNAKLAR**

**1)** J.J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry", 2nd ed., Interscience Newyork, 1958, chap.7.

**2)** D.A.Skoog, D.M.West and F.J.Holler, "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th Ed., Philadelphia, 1982, Chap 14

**3)** L.Meites and H.C.Thomas, "Advanced Analytical Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1958,pp. 56-64

**4)** E.H.Swift, "Introductory Quantitative Analysis", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1950,pp.506-510. An excellent table of formal potentials.

**5)** W.M.Latimer, "Oxidation Potentials", 2nd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1942

**6)** G.F. Smith, "Cerate Oxidimetry", The G. Frederic Smith Chemical Comp., Columbus, Ohio, 1942

**7)** F.R.Duke in "Treadise on Analytical Chemistry", I.M.Kolthoff, P.J. Elving, and E.B. Sandell (eds), part I, vol 1, Interscience, New York, 1959,p.661

**8)** Daniel C. Harris, "Analitik Kimya", Türkçe Çeviri, 1994