

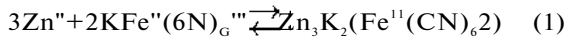
Çinkonun Kaliumferresiy anid mahlûlü vasıtasile Potensyometrik titrasyonu ve tarzı istimali

Titrasyon maddesi olarak Kaliumferrosiy anid (cyanoferrid de potasium) mahlûlü kullanıldığı takdirde mezkûr mahlûl ile olan potensyometrik Titrasyon, çinkonun diğer tayin metodlarma nazaran- gerek sıklet gerek toplu halde tahlil usulleri bakımından- aynı derecede itimat bahis olmakla beraber bazı tercih tarafları vardır.

Bu mevzubahis olan metod, M. T. A. Ens-titüsü laboratuvarlarında, Bolkardağ- cevherle-rindeki çinkonun kemmî tayininde kullanılmıştır.

Potensyometrik çinko tayin ameliyesini daha iyi anlıyabilmek için, önce bunun nazari esasla-rını kısaca gözden geçirmek doğrudur [1].

Bir çinko tuzunun mahlûlü ile Cyanoferride de Potasium mahlûlü bir araya gelince Zn veya $K Fe^{II} (CN)_6$ unsurlarının kesafetine ve ionla-rın miktarına göre muayyen bir muvazene hasıl oluncaya kadar ionlarda bir reaksiyon vücade gelir :



Bu ionların mevcudiyeti mayi içine batırıl-mış bir elektrot dan bir potansiyel yani muvaze-neli potansiyelini meydana getirir. Böyle bir sistem bir normal elektrodla birleştirildiği tak-dirdir bir ceyan dairesi vücade gelir ve o vakit bu unsurun yani yukarıdaki muvazeneli potosi-yelini (E M K) ölçmek mümkün olur [2].

[1] Daha mufassal malûmat için: E. Müllere Elek-trometrik (Potonsyometrik Kemmî Tahlil 5 inci tabı, 1932 Steinkop Dresden neşri.

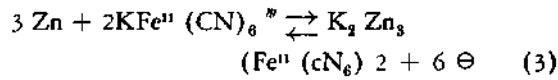
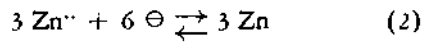
[2] Hakikatte tecrübe elektrodu ile normal elektrot arasındaki voltaj farkı ölçülür.

Bu muvazene potansiyeli Titrasyon devamı müddetince unsurların teksifini gayri münhal $Zn_3 K_2 (Fe^{II} (CN)_6)_2$ nin ayrılması dolayisile mütemadi bir değişikliğe tabidir. Fakat titrasyon'a maruz kalan çinko tuzu mahlûlüne, muadele 1 e göre 3 mol. çinko tam iki mol. Kaliumferroc-yanid ilâve edilirse titrasyon neticesi elde edilmiş demektir ve o zaman gayri münhal $Zn_3 K_2 (Fe^{II} (CN)_6)_2$ ye karıştırılarak kaybolan Zn ve $KFe^{II} (CN)_6$ ionlarının miktarı 3 : 2 nisbetinde olur. Fakat natamam reaksiyon neticesinde geri kalan $Zn_{..}$ veya $KFe^{II} (CN)_6$ ionlarında teksif nis-beti 3:2 dir. Buradan anlaşılıyor ki titrasyonun nihaî noktasındaki muvazene potansiyeli yani «Dünün tevettürü» daima muayyendir. Bu dünün tevettürü malûm olduğu takdirde; Titrasyon ameliyesi şu şekilde ceryan ettirilebilir : Titras-yon esnasında mütemadiyen, potansiyel ölçülme-sine devam edilir ve tesbit edilen potansiyele müteallik dönüm tevettüründeki kıymet elde edi-linceye kadar Kaliumferrocyanid cyanoferride de potansiyom mahlûlü ilâve edilir, ve yahutta Dö-nüm potansiyeline denk olan bir valtajın aksi-cereyanı tâ bütün sistem cereyansız kalmaya kadar titrasyon devam edilir.

Reaksiyonun dönüm tevettürü malûm değilse bile potansiyometrik titrasyon yapılabilir, çünkü muvazeneli potansiyel titrasyon nihayetinde ani ve kuvvetli bir tahavvülle karşılaşır yani bir potan-siyel hamle vuku bulur. Şimdi bir çinko tuzu mahlûlüne yavaş yavaş, müsavi ve az miktarda Kaliumferrocyanid mahlûlü ilâve edilirse, ve ilâve edilen Kaliumferricyanid mahlûlü ölçülen Potan-

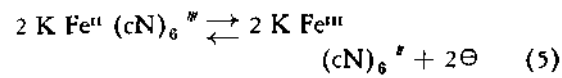
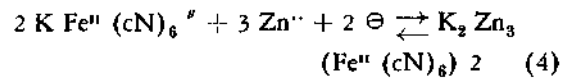
siyeler «Koordinat» sistemine kadedilirse bir münhani elde edilir. Bu da titrasyon neticesinde keskin bir kırıntı ve inhina noktasını arzeder. (Şekil: 1). Titrasyon nihaî noktasının bu şekilde elde edilmesinin şu mahzuru vardır ki, bu da: bir çinko tayini için hiç olmazsa 2 titrasyon ameliyesini icap ettirmesidir. Birincisi potansiyelin lakribi vaziyetine vukuf, ikincisi ise daha kat'i bir hüküm verebilmek içindir. Bu keyfiyette bir çok hallerde müşkilât göstermemiş olan bu usul, diğer faikiyetleri de nazarı itibara alındığından daha kullanışlı olanıdır.

Muadele (1) deki görülen Reaksiyon tabî reaksiyonlara bülünecek olursa aşağıdaki netice elde edilir [1].



Bu muadelelerde çinko fonlarından maada maden halinde çinko da vücade geldiği için, muadele (2) de husul bulan Potansiyel, bir çinko elektrodla ölçülebilir. Eakat tecrübe göstermiştir ki bu muadelede bir çinko elektrot, bilhassa Titrasyon nihayetine doğru vaki olan karışık tâli ameliyeler dolayısıyla elektrodların passifleşmesi hâdisesini iyice izah edemiyor. Bunun için muadele (2) deki potansiyelin bir çinko elektrodla ölçülmesi arzu edilen katiyeti haiz değildir.

Fakat muadele (1) deki reaksiyonu da şu şekilde tâli reaksiyon kısımlarına ayırmak mümkündür.



Burada reaksiyonlara maden dahil olmadığı için, muvazene Potansiyeli alâkadar olmıyan «indifferent» elektrodta meselâ bir Platin elektrodta Ferricyankalium ilâvesile tahallüle uğra-

tılabilir ve bu esnada da potansiyel tayini (5) muadelesile gösterilir.

Kolaylıkla isbat edilir ki, platin elektrodun potansiyeli tıpkı çinko elektrodun ki gibi, çinko ionları teksifinin bir fonksiyonudur [1].

Gayetle sarihdir ki, Zn^{++} ionunun $\text{KFe}^{III} (\text{CN})_6$ ionlarının teksifine tâbi olduğu nazarı itibare alınır, muamele (5) in yani bilâ vasıta yine sonuncuya bağlı olduğu neticesi çıkar.

Potansiyometrik Titrasyonun katiyetli aynı zamanda potansiyel atlamasının büyüklüğüne de tâbidir. Çinko titrationunda bu Potansiyel atlama «titrier» e başlayan mahlûlün «çinko konsantrasyon» una ve mezkûr çinko irtibatının tahallül kabiliyetine menuttur.

Kaliumferrocyanid oldukça az münhal olduğundan, bu cihetten Potansiyel atlamasının büyüklüğüne, menfi bir tesiri olmaz. Mükemmel bir Titrasyon için, bunun mücerret veya çok hafif bir asid mahlûlünde yapılmasına dikkat etmeli, zira kuvvetli bir asid hidroklorik mahlûlün de Kaliumferrocyanid'in bariz bir inhilâli görülür ki bu da Potansiyel atlamasının kapalı ve gayrı sarih olmasına sebebiyet verir.

Aşağıda izah edilen Titrasyon tecrübeleriyle hangi çinko koncentrationlarında daha pratik kullanışlı neticeler elde edilebildiği, başka tuzların bilhassa $\text{NH}_4 \text{Cl}$ gibi, ve hararetin netice üzerine tesiri olup olmadığı ve Titrasyon hâdisesi için umumiyetle pratik ve muvafık şartların hangileri olduğu tesbit edilmektedir.

Tecrübeler için takriben 35 g. kimyevî bakımdan temiz çinko sülfatın 1 litre sudaki mahlûlü kullanıldı. Bu mahlûlden sırasıyla aşağıda izah edilecek olan Titrasyonlara tam 25 cm^3 kullanıldı. 25 cm^3 daki çinko muhteviyatı ZnS e tenzil edilir ve ZnO olarak tartılırsa 0,1976 g. tutmuştur. Titrasyona kullanılan Kaliumferrocyanid mahlûlü 1 litre suda takriben 45 g. $\text{K}_4 \text{Fe} (\text{CN})_6$ ve bir miktarda Kaliumferrocyanid ihtiva ediyordu.

Normal eletrot olarak bir Hg/HgCl elektrodu kullanıldı. İndikator elektrod ise bir cam boruya eritilmiş 1 m/m kalınlığındaki bir platin

[1] E. Müllerde: Elektrometr. (Potantionmetr.) Kemmi tahliller S. 53

[1] E. MÜLLERDE : Elektrometr. (Potantronmetr) Kemmi tahliller. S. 53

telden ibaretti ki bu telin titrasyon edecek mayide bulunan ucunun uzunluđu 1_{1/2} cm. idi. Ceryan anahtarı daima bir kalium sülfat mahlûlü ile memlu idi. Potansiyel ölçülmesi ise bir «Borulu-Potansiyelmetre» ile oluyordu.

Titrasyon hâdisesindeki ameliye tarzı şöyle idi:

Çinko tuzu mahlûlü Titrasyonda kullanılan bir cam bardakta 350-400 cm³. kadar sulandırıldı, 2 damla methylorange (0,1%) vazedildi. Ve bir kaç damla amonyak ilâvesile hafif amonyaklaştırıldı. Karıştırıcının harekete getirilmesile, devamlı bir kırmızı renk vücade gelinciye kadar (1:10) üzere sulandırılmış sülfirik asid ilâve edildi. Sonra muayyen bir sühunete kadar ısıtıldı ve şu reagentlere konuldu: Kaliumferrocyanid mahlûlü önce fazla, Titrasyon nihayeti noktasına doğru daha az miktarda ve nihayet damla damla ilâve edildi. Her ilâveden sonra potansiyelin ayarı ve «millivoltmetre»nin sükûnet bulması beklenildi. Her ilâveden sonra millivoltmetrenin işareti tesbit edildi ve bu da ilâve edilen cm³. Kaliumferrocyanid mahlûlünün fonksiyonu olarak bir koordinat-sisteme tesbit edildi. Bu şekilde elde edilen Potansiel atlamanın ortası titrasyonun nihayet noktası olarak almıyordu.

Tecrübe şartları ve neticeleri (cetvel 1) de gösterilmiştir. Bu şartlara göre titrier olunan mahlûldeki çinko konsantrasyonu her 400 cm³ a 0,1976 g dır, yani 0,5 g/l (0,008 mol/l).

Cetvel I.

25cm ³ çinko sulfat mahlûlü=0,1976 Zn g. alınmıştır. - Çinko konsantrasyonu = 0,5 g/l (0,008 Mol/l)			
İlâveler	Suhunet	Ferrosianitli potasyum sarfiyatı cm ³ Vasatî olarak	
0.5 cm ³ HCl	65°	I. 18.70 II. 18.75	18.73
5g (NH ₄) ₂ So ₄	65°	I. 18.80 II. 18.80	18.80
5g (NH ₄) ₂ So ₄	20°	I. 18.98 II. 19.03	19.01
5g K ₂ So ₄	65°	I. 18.90 II. 18.95	18.93
5g NH ₄ Cl	65°	I. 18.88 II. 18.93	18.91

Elde olunan neticeleri daha güzel gösteren grafik (Şek. 1)de gösterilmiştir. Burada münhaninin sadece Potansiyel atlamanın yakındaki kısmı görülüyor.

2 münhani şeklinin mukayesesinden şu anlaşıyor :

Asid hidroklorik mahlûldeki Titrasyon (şekil 1 a) oldukça küçük bir potansiyel atlaması gösteriyor.

Aynı zamanda bu, mahlûl de bulunan ve göze çarpan K₂ Zns (Fe¹¹ (cN)₆)₂ yi halleden Asid hidroklorik dolayisile düz, silik olur ve vaktinden evvel gözükür.

Hafif asid hidroklorik mahlûlünde yapılan diğer Titrasyonlarda ise Potansiyel atlama çok daha kuvvetli seçilebilir. (Şekil 1 b) 65° de ve (NH₄)₂ SO₄ huzurundaki Titrasyonu gösteriyor. Buradaki Potansiyel atlaması pek büyük görünür, hakikatte ise diğer Titrasyonlardakinden daha büyük değildir, zira tevettür düşmesini davet eden Kaliumferrocyanid miktarı, diğer Titrasyonlardakinin (0,05 cm³) 2 misli idi (0,1 cm³).

(NH₄)₂ SO₄ huzurunda ve oda sühunetinde (şekil 1 c) K₂ SO₄ ve 65° de (şekil 1 d) ve NH₄ cl ve 65° de (şekil 1 e) yapılan Titrasyonlar Potansiyel adamının büyüklüğü ve sarıhlığı hakkında oldukça muntazam bir vaziyet arz ediyorlar. Kaliumferrocyanid mahlûlünün kullanış tarzında ehemmiyetsiz farklar vardır, fakat müteaddit defalar tatbik olunan Titrasyonların gösterdiği gibi, dikkatle tutulan aynı Titrasyon şartlarının kıymetleri kabili istihsalidir. Demek ki doğru ve oldukça hakikate uygun neticeler elde debilmek için gerek Kaliumferrocyanid mahlûlünün «Titerayarında» gerekse Analiz muamelesinde aynı Titration şartlarına bağlanmak elzemdir.

Oda sühunetinde tatbik edilen Titrasyonun (şekil 1 c) bir mahzuru Potansiyelin çok yavaş ayar olmasıdır. Bir miktar Kaliumferrocyanid mahlûlünün ilâvesinden sonra millivoltmetrenin işaretinin sabit durması ekseriyetle 3 - 5 dakika sürüyordu.

65° de ve bilhassa K₂ SO₄ huzurunda Potansiyel pek çabulc'ayar oluyor. İşte bu çalışma tarzı da en iyisidir.

$\text{NH}_4 \text{ cl}$ huzurunun, Titrasyon hâdisesine olduğu gibi neticeye de çok az tesir etmesi hasseten mühim bir ısbattır. Zira $\text{NH}_4 \text{ cl}$ ilâvesinde (müstakim 1 e) sarfolunan Kaliumferrocyanid mahlûlü 18,87 cm, $\text{K}_2 \text{ SO}_4$ ilâvesinde (mühani 1 d) sarfolunan ise 18,93 ccs dir; aradaki fark 0,06 ccs dirki bunun da pratik bakımdan pek kıymeti yoktur.

Bu usul, bir maden analizi esnasında elde olunan ve çinko titrasyonuna ait olan mayi, muadelesinde $\text{NH}_4 \text{ cl}$ ihtiva ettiği için, yine tercih edilir.

Çinko konsantrasyonunun neticeye ve Titrasyon hâdisesine olan tesirini mümkün kılabilmek için potansiyometrik-tayinlerinin daha geniş bir serisi yapıldı. Bunun için de yukarıda söylenilen şekilde teşkil olunan çinko sülfat mahlûlü tamam 10 misli sulandırıldı ve bu mahlûlden her seferinde tam 25 cm^3 kullanıldı. Kullanılan çinkonun miktarı 0,01976 gr. di, demekki Konsantrationda da (takriben 400 cm^3 Titrier mayiinde) yuvarlak 0,05 g/l ve dolayısıyla 0.0008 Mol/l kulladıldı. Titrasyona istimal edilen Kaliumferrocyanid mahlûlü 1 litresinde bir miktar Ferricyan kalium yanında takriben 4,5 g $\text{K}_4 \text{ Fe} (\text{cN})_6$ ihtiva ediyordu.

Titrasyon tarif olunduğu şekilde tatbik edildi. Cetvel 11 karakteristik vasıfları şekil 2 de grafikte gösterilen Titrasyon şartlarını ve neticeleri havidir.

Cetvel II.

25 cm^3 Çinko sülfat mahlûlü = 0,1976 Zn g. alınmıştır — Çinko konsantrasyonu = 0,5 g/l (0.008 Mol/l)			
İlâveler	Suhunet	Ferrosianitli potasyum sarfiyatı cm^3 Vasatı olarak	
İlâvesiz	65°	I. 19.00 II. 18.95 III. 18.98	18.98
5g $\text{K}_2 \text{ SO}_4$	65°	I. 18.90 II. 18.83 III. 18.95	18.89
5g $\text{K}_2 \text{ SO}_4$ + 5g $\text{NH}_4 \text{ Cl}$	65°	I. 19.00 II. 19.05 III. 18.95	19.00

Şekil 2 a hafif bir asit hidroklorik mahlûlünde, Titrasyon neticesi noktası yakınındaki münhaniyi, şekil 2 b Kalium sülfat huzurunda, şek. 2 c Kaliumsulfat + Ammoniumklorid huzurundakini gösterir.

Buradan anlaşılıyor ki, bu mayide de, neticenin ilâve edilen tuzların bilhassa $\text{NH}_4 \text{ cl}$ in tesiri altında kalışı pratik bakımdan ehemmiyetsizdir. Potansiyel atlama fakat, oldukça küçük, az kuvvetli ve çok düzdür. Lâkin dikkatli bir çalışma sayesinde vaziyeti gayrı mübhem bir şekilde anlaşılabilir. Potansiyel ayn kesafeti artmakta olan mahlûllerdeki kullanıştan daha uzun sürer (1 dakika kadar). Bu tecrübe serisinin neticesinde burada kullanılan konsantrasyon, yani 0,0008 Mol/l Zn, pratik bakımdan işe yarar bir netice elde edebilmenin en asgari haddi olduğu kabul edilmelidir.

Tecrübelerden şu çalışma kaidesi bulunuyor:

Titrasyon edilecek çinkoyu havi, ve kükürtlü hidrojen-ve kükürtlü amonyum grubunun diğer unsurlarından âri bulunması lâzım gelen mayi 600 cm^3 istiaabında bir cam bardağa 50 cm^3 soğuk halde meşbu Kalium sülfat mahlûlüne (= takriben 5 g. $\text{K}_2 \text{ SO}_4$) konur ve 350-400 cm^3 üzere sulandırılır. Bunun üzerine karıştırarak hafif bir kalevi reaksiyon görülünceye kadar Amonyak konur, 2 damla Metyhloranj (%0,1 nisbetinde) ve damla damla sulandırılmış 1:10 hamızı kibrit sabit bir kırmızı renk elde edilinceye kadar ilâve edilir ve 65° sabit bir harekette titrasyon ameliyesi yapılır.

Birinci Titrasyonla Potansiyel atlamanın takribi vaziyeti tesbit edilir, bu esnada da Kaliumferrocyanid (Cyanoferrid de Potasium) mahlûlü önce daha büyük porsiyonlarda (3-5 cm^3) ilâve edilir, sonra 1 er cm^3 veya daha münasib 0,5 er cm^3 olmak üzere, millivoltmetrenin işaretinin hareketi Titrasyonun nihayetini ve sonrada geçildiğini bildirinceye kadar ilâve edilir.

Bundan sonra ikinci bir titrasyonla potansiyel atlamanın vaziyeti, birinci titrasyonda elde olunan Kaliumferrocyanid miktarının 1 cm^3 ma kadar birden ilâve edilir ve sonradan da 0,05—0,1 cm^3 kadar hacımlarla damla şeklinde verilir.

Titrasyonu nihayî noktası olarak potansiyel hamleden evvelki en son ilâve ile bu hamleyi husule getiren ilâvenin vasatısı alınır fakat son damlatılmış titrasyon mahlûlünün porsiyonları ayn miktarda olmasına bilhassa dikkat edilmelidir.

Kaliumferrocyanid mahlûlünün titrasyon temini asıl tayindeki şartların aynı ile olur, ve

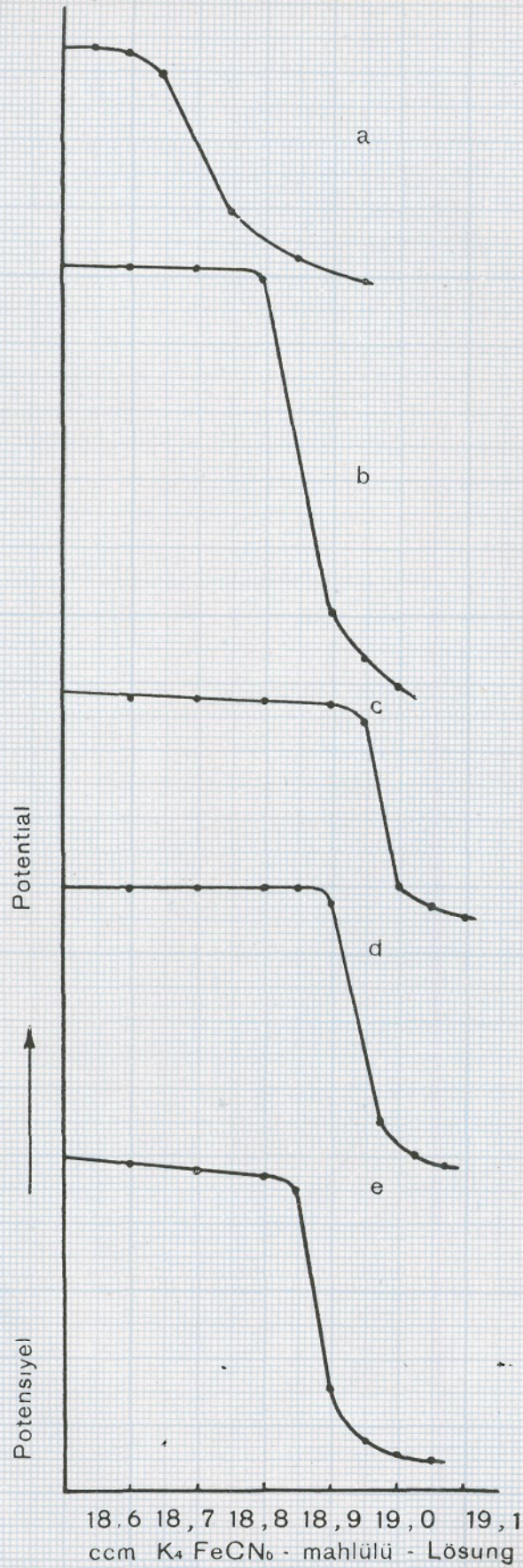
bu esnada istiabı katiyetle bilinen bir çinko tuzu mahlûlü kullanılır.

Bu husustaki tecrübeler hâlen -tatbik usul- lerini daha mükemmelleştirmek için- devam ediliyor.

Ankara, 12.IV.1938

Müh. Kimyager E. Thielmann

Şekil 1 — Abb. 1



Şekil 2 — Abb 2

