

## **ELEKTROGRAVİMETRİK VE KULOMETRİK METOTLAR**

### **Ref. Enstrümantal Analiz, Referans Elektrotlar, İndikatör Elektrotlar**

Bir analitin elektrolitik yükseltgenme veya indirgenmesine dayanan üç elektroanalitik metot vardır:

- Elektrogravimetrik analizler
- Sabit-potansiyel kulometresi (potansiyostatik kulometri)
- Sabit-akım kulometresi veya kulometrik titrasyon yöntemleri (amperostatik kulometri)

Bunların her biri, analitin kantitatif anlamda yükseltgenme veya indirgenmesine olanak verecek yeterli zaman aralığında yapılan elektroliz işlemleridir. Elektrogravimetride elektroliz sonunda elektrotlardan biri üzerinde toplanan madde tartılır. Diğer iki kulometrik yöntemde ise analitin miktarı, elektroliz için harcanan elektrik miktarından hesaplanır.

Bu üç metodun da seçiciliği, hassasiyeti ve hızı orta dereceldedir; yinede bir çok hallerde kimyacının başvurabileceği en doğru ve duyar analiz yöntemleridir. Diğer bazı metotların tersine bunlarda standartlarla kalibrasyon işlemine gereksinim olmaz; bu durum analitin ağırlığı ile ölçülen elektrik miktarı arasındaki fonksiyonel ilişkinin teoriden çıkarılabilmesinden dolayıdır.

### **Kulometrik ve Volumetrik Titrasyonların Kıyaslaması**

Klasik volumetrik titrasyonlarla kıyaslandığında, kulometrik titrasyonların bazı avantajları olduğu görülür. Bunların en başta geleni standart çözelti gereksiniminin olmamasıdır. Bu avantaj özellikle klorür, bromür veya titantum(3) iyonları standart çözeltilerin kararsız oluşları bakımından çok önemlidir. Oysa bunların kulometrik analizlerde kullanılması oluşmalarından hemen sonra analit ile reaksiyona girmeleri nedeniyle oldukça kolay ve olumludur.

Çok az miktarda madde kullanılması gerektiği hallerde kulometrik titrasyon çok avantajlıdır. Uygun bir akım seçilerek ortamda mikroseyevelerde madde oluşması sağlanır; oysa normal volumetrik analizde çok seyreltik çözültiden az miktarda kullanılması gerekir ki bu da sağlıklı sonuç alınmasını zorlaştırır.

Çökeltme, yükseltgenme-indirgenme veya nötralizasyon yapıcı maddelerin oluşturulmasında tek bir sabit akım kaynağından yararlanılır. Otomatik titrasyonda akım kolay kontrol edilebildiğinden kulometrik yöntemlerle çalışılabilir.

Kulometrik titrasyonlarda beş önemli hata kaynağı vardır:

- Elektroliz sırasında akımdaki değişiklikler,
- İşlemin %100 akım verimiyle gerçekleşmesinden sapma,
- Akım ölçümünden kaynaklanan hata,
- Zaman ölçümünden kaynaklanan hata,
- Eşdeğerlik noktası ile dönüm noktası arasındaki farktan ileri gelen hata

Bunlardan (5)deki konu volumetrik yöntemlerde hemen her zaman karşılaşılan bir hata kaynağıdır; İndikatör hatasının sınırlandırılmış olması halinde her iki yöntemin güvenilirliği hemen hemen aynıdır.

Sistemdeki akımın kararlılığı, basit cihazlarla relatif olarak %0.2 seviyelerinde sabit tutulabilir; daha gelişmiş cihazlar kullanılarak bu değer %0.01'e kadar düşürülebilir. Akım dalgalanmalarından kaynaklanan hata çoğunlukla önemli değildir.

Elektrot prosesi ile ilgili belirsizliğin büyüklüğünü genelleştirmek zordur, ancak literatürdeki kayıtlara göre akım verimleri %99.5 hatta %99.9 seviyelerindedir. Akımlar,  $\pm$  %0.1 bağıl yakınlıkla ölçülebilir. İyi bir zaman ölçer de zamanı aynı şekilde  $\pm$  %0.1 bağıl yakınlıkla ölçülebilir.

Sonuç olarak özetlenirse bir kulometrik titrasyondaki akım-zaman ölçümleri, özellikle çok az miktarlarda madde kullanılması gerektiği hallerde, klasik volumetrik bir analizdeki hacim-normalite ölçümlerine kıyasla çok daha doğru olur. Bir titrasyonun başarısı sadece bu ölçümlere değil daha çok dönüm noktasının hassasiyetine bağlı olduğundan, her iki yöntemde alınan sonuçların birbiriyle kıyaslanabilir seviyede olduğu söylenebilir.

## ELEKTROLİZDE AKIM-VOLTAJ İLİŞKİSİ

Bir elektrolitik hücre üç farklı konumda çalıştırılırken akım, voltaj ve zamandaki değişikliklere dikkat edilmelidir. Bu konumlar:

- Uygulanan hücre potansiyelinin sabit olması
- Hücre akımının sabit tutulması
- Elektrotlardan birisinin (analitle ilgili elektrot) potansiyelinin sabit tutulması

Her üç durumda da hücrenin davranışı aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{\text{uyg}} = E_k - E_a + \Pi_1 + \Pi_2 - IR \quad (1)$$

Burada  $E_{\text{uyg}}$ , dış kaynaklan uygulanan potansiyeli,  $E_k$  ve  $E_a$  ise katot ve anottaki dönüşümlü veya termodinamik potansiyelleri gösterir; bunların değerleri Nerst denklemi ile standart potansiyellerden hesaplanabilir.  $\Pi_1$  ve  $\Pi_2$  terimleri konsantrasyon ve kinetik polarizasyonla ilgili potansiyellerdir. Her ikisi de daima negatiftir ve bu nedenle etkilerini yenebilmek için ilave bir potansiyele gereksinim olur.  $\Pi_1$  ve  $\Pi_2$  ikişer terimden oluşur, a ve k, anot ve katodu gösterdiğine göre  $\Pi_1$  ve  $\Pi_2$  aşağıdaki ifadelerle verilir.

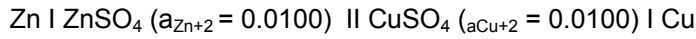
$$\Pi_1 = \Pi_{1k} + \Pi_{1a} \quad (2)$$

$$\Pi_2 = \Pi_{2k} + \Pi_{2a} \quad (3)$$

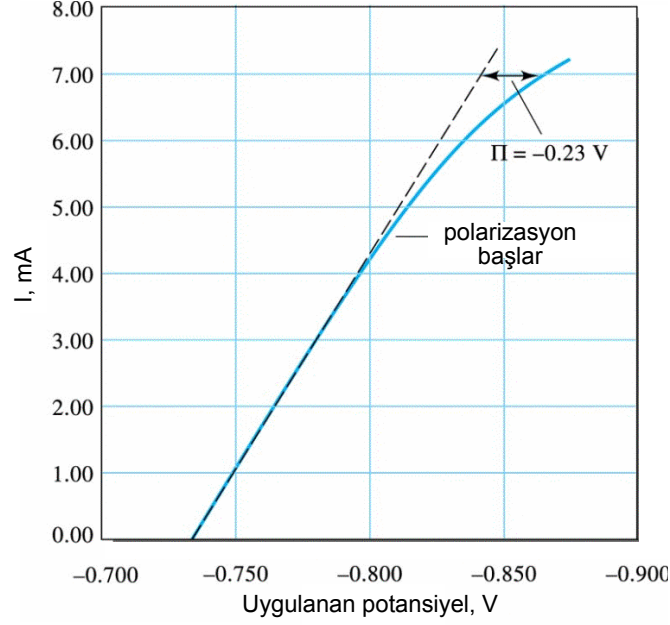
(1), (2) ve (3) denklemlerindeki 7 potansiyelden sadece  $E_k$  ve  $E_a$  teorik olarak saptanabilir; diğerleri ancak deneysel sonuçlara göre bulunabilir.

Polarizasyon, elektrot potansiyelinin Nernst eşitliğinden hesaplanan değerden sapmasını ifade eder; yüksek voltajlarda akım-voltaj eğrisinde doğrusallıktan sapma gözlenir. Polarizasyonun derecesi “aşırı voltaj”, veya “aşırı potansiyel” olarak tanımlanır.

Örneğin, hücre diyagramı,



Olan bir hücrenin çalışması için deneysel akım-voltaj eğrisi Şekil-1’de verilmiştir. Noktalı hat, polarizasyonun olmadığı durumdaki teorik eğriyi gösterir. Aşırı voltaj  $\Pi$ , teorik ve deneysel eğrilerin potansiyel farkıdır.



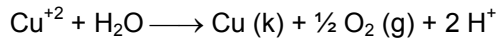
[http://mail.svnu.ac.kr/~cat/acc\\_skoog\\_8\\_08\\_21/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.svnu.ac.kr/~cat/acc_skoog_8_08_21/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-1: Deneysel akım-voltaj eğrisi

## 1. Bir Hücrenin Sabit Bir Uygulama Potansiyelinde Çalıştırılması

Bir elektrolitik hücre elektroliz süresince önceden belirlenen sabit uygulama potansiyeli ile çalıştırılabilir. Böyle bir çalışmada bazı sınırlamalarla karşılaşılır. Bu sınırlamaları anlayabilmek için akımın ve çalışan elektrotun (analitik reaksiyonun olduğu elektrot) potansiyelinin zamanla nasıl değiştiğini bilmek gerekir.

Sabit potansiyelde yapılan bir elektroliz sırasındaki akım-voltaj ilişkisi şöyle bir sistemle açıklanabilir: her birinin yüzey alanı  $150 \text{ cm}^2$  olan ve  $0.0220 \text{ M}$  bakır(2) iyonu ile  $1.00 \text{ M}$  hidrojen iyonu içeren bir çözeltiliye daldırılmış iki platin elektrotun bulunduğu bir hücreyi inceleyelim. Hücrenin direnci  $0.50 \text{ ohm}$ 'dur. Hücreye elektrik verildiğinde çözeltideki bakır katot üzerinde toplanırken anotta  $1.00 \text{ atm}$ . kısmi basınçla oksijen çıkar. Toplam hücre reaksiyonu:



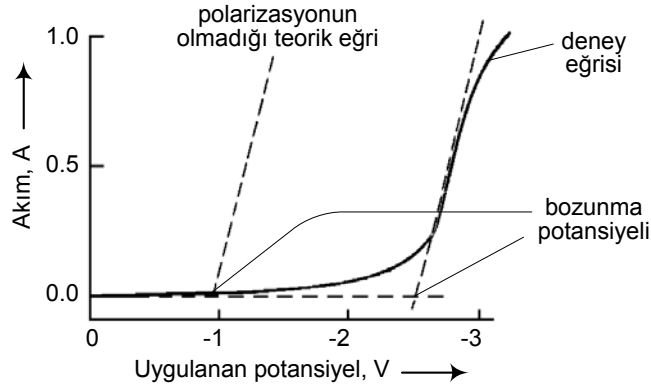
## Bozunma Potansiyeli

Dönüşümlü bozunma potansiyeli, yarı-reaksiyonları için standart potansiyellerinden hesaplanabilir.



Buna göre bozunma potansiyeli -0.94 V'dur. Daha düşük negatif potansiyelerde akım beklenmez; daha yüksek uygulama potansiyellerindeki akımı, teorik olarak hücre direncinin büyüklüğü saptar.

Şekil-2'de bir bakır(II) çözeltisinin elektrolizindeki akım-voltaj eğrisi verilmiştir. Noktalı çizgiler bu hücrenin teorik akım voltaj davranışını gösterir; bozunma potansiyeli iki doğrunun kesiştiği noktada bulunur.



Şekil-2: Bir bakır (II) çözeltisi elektrolizinin akım voltaj eğrisi

Bozunma potansiyelinden hemen sonra akımın doğrusal olarak yükselmesi Ohm kanununun bir göstergesidir. Bu sistemin deneysel akım-voltaj ilişkisi Şekil-2'deki noktasız eğriye daha çok benzer. Burada, anotta oksijen çıkışı aşırı-potansiyelin eğrinin daha çok negatif potansiyellere kaymasına neden olur. Ayrıca bu potansiyelin ilk uygulamasında küçük bir akım gözlenir. Bu akımın bir kısmı çözeltide bulunan oksijen ve demir(3) gibi eser miktarlardaki safsızlıkların indirgenmesinden

dolayıdır. Bundan başka bozunma potansiyelinden daha düşük potansiyelerde çok az miktarlarda bakır çökmesi de olur. Teorik akım-voltaj davranışından gözlenen bu tür sapmalar, bozunma potansiyeli hesaplamasında bakırın aktivitesinin 1 kabul edilmesinden kaynaklanır. Deneyler bir platin yüzeyi sadece kısmen kaplayan bir metalin aktivitesinin 1'den küçük olduğunu gösterir; bu durum dikkate alındığında Katodun davranışı aşağıdaki eşitlikle daha doğru olarak verilebilir.

$$E = E_{\text{Cu}^{+2}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}]}$$

[Cu], başlangıçta sonsuz küçük olan ve platin yüzeyin tamamıyla kaplanmasını sağlayacak yeterli derecede akım verildikten sonra 1'e ulaşan bir değerdir.

Deneysel eğri yüksek akımlarda doğrusallıktan sapar; bunun nedeni konsantrasyon polarizasyonunun başlamasıdır.

### Gerekli Potansiyelin Hesaplanması

İncelenen bu hücrede sadece oksijenin çıktığı anotta, kinetik polarizasyon olur; Katodik reaksiyon ise hızlı ve geri dönüşümlüdür. Bu durumda denklem (3)de  $\Pi_2 = \Pi_{2a}$  yazılabilir. Anottaki konsantrasyon polarizasyonu ise ihmal edilebilir bir seviyededir. Çünkü anotta reaksiyona giren maddeler ile oluşan ürünler, elektrolizdeki konsantrasyon değişiklikleri ile kıyaslandığında çok fazladır ve  $\Pi_{1a}$  sıfırdır. Bu durumda denklem (2),  $\Pi_1 = \Pi_{1c}$  şeklinde basitleşir. Son bir konu da, anodik reaksiyonlardaki hidrojen iyonu konsantrasyondaki artışın elektrot potansiyelinde önemli bir değişiklik yapmamasıdır ( $< 0.01V$ ); bu durumda anot potansiyeli elektroliz süresince 1.23V olarak kalır. Bu bilgilerden sonra, elektroliz işleminin herhangi bir anındaki gerekli potansiyel (denklem 1) aşağıdaki eşitlikle tarif edilir. Hücre direnci elektroliz süresince sabit kalır.

$$E_{\text{uyg}} = E_c - 1.23 + \Pi_{1c} + \Pi_{2a} - 0.50 I \quad (4)$$

Hücresinin başlangıçta 1.5A (akım yoğunluğu  $0.010 \text{ A/cm}^2$  demektir) akımda çalıştırılması istenir. Bu durumda oksijen aşırı gerilimi  $\Pi_{2a} = -0.85 \text{ V}$ 'dur (Tablo-3). Başlangıçta, bakır iyonları konsantrasyonu yüksek olduğundan, konsantrasyon polarizasyonu sıfırdır ve denklem(4) aşağıdaki şekilde yazılır.

$$E_{\text{uyg}} = 0.29 - 1.23 - 0.00 - 0.85 - 1.50 \times 0.50 = -2.54$$

Yani, 1.5A'lık başlangıç akımı elde edilmesi için gerekli potansiyel -2.5V dur.

### Sabit Uygulama Potansiyelinde Yapılan Bir Elektroliz Sırasındaki Akım Değişiklikleri

Elektroliz süresince hücredeki potansiyelin, örneğin 2.5V olarak sabit tutulması halinde hücre akımındaki değişiklikler incelenebilir. Elektroliz ilerledikçe çözeltideki bakır iyonları azalacağından akım da azalır, fakat konsantrasyon polarizasyonu artar. Gerçekte konsantrasyon polarizasyonun başlamasıyla akımda zamana göre eksponensiyel bir azalma gözlenir.  $I_t = I_0 e^{-kt}$ . Burada  $I_t$ , polarizasyonun başlamasından t dakika sonraki akımı,  $I_0$  ise polarizasyondan hemen önceki akımı gösterir k sabiti aşağıdaki denklemden hesaplanır.

$$k = \frac{25.8 D A}{V \delta}$$

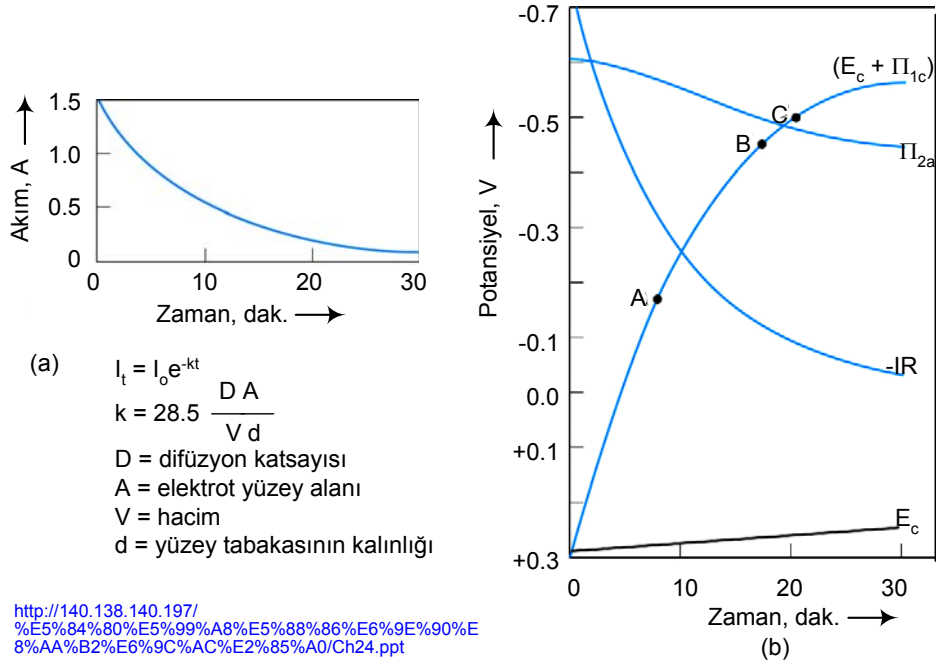
D, difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{saniye}$ ) veya reaksiyona giren maddenin (konsantrasyonun 1'in altında olması halinde) difüzyon hızıdır. A elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ), V çözeltinin hacmi ( $\text{cm}^3$ ),  $\delta$  konsantrasyon değişimini de içeren yüzey tabakası kalınlığıdır(cm).  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ve  $\delta = 2 \times 10^{-3} \text{ cm}$  tipik değerlerdir. (Formüldeki 28.5 sabiti, D 'yi  $\text{cm}^2/\text{dak.}$ ya çevirmek için kullanılan 60 faktörünü de içerir; k 'nın  $I_t$  denklemindeki t birimi ile uyumu için D 'nin  $\text{cm}^2/\text{dak.}$  olarak verilmesi gerekir).

Uygulanan başlangıç potansiyeli -2.5 V olduğunda, Potansiyel uygulamasından hemen sonra konsantrasyon polarizasyonu ve buna bağlı olarak da akımda eksponensiyel bir azalma saptanır. Şekil-3a, incelenen önceki iki eşitlikten çıkarılmış bu tip bir eğriyi göstermektedir. 30 dakika sonra akım başlangıçtaki 1.5 A değerinden 0.08 A 'e düşer; bu noktada bakırın yaklaşık % 96 sı çökmüştür.

### Sabit Uygulama Potansiyelinde Yapılan Bir Elektroliz Sırasındaki Potansiyel Değişiklikleri

Bir elektroliz ilerlerken denklem(4) deki potansiyellerden bazıları değişir. Şekil-3b'de bakır çökmesi süresince gözlenen potansiyel değişiklikleri çizilmiştir.

Termodinamik anot potansiyeli elektroliz süresince değişmeden sabit kalır. Diğer taraftan geri dönüşümlü katot potansiyeli  $E_c$ , bakır konsantrasyonu azaldıkça küçülür veya daha çok negatif olur. Şekil-3b'deki  $E_c$  eğrisi, Nerst denkleminde elektrolizin çeşitli periyotlarında hesaplanan bakır konsantrasyonları konularak çizilmiştir; potansiyeldeki azalma, zamanla doğrusal değişmiştir. Şekil-3b'deki IR azalması Şekil-3a'daki akım azalması ile bir paralellik içindedir. Negatif işaret denklem(4) ile uyumluluk sağlanması için kullanılmıştır.



Şekil-3:  $Cu^{+2}$  'nin elektrolitik çökme reaksiyonunda, (a) akım değişmesi, (b) potansiyel değişmesi, eğrileri

Şekil-3b'de en üstteki eğriden de görüldüğü gibi oksijen aşırı voltajı (akım gibi) daha az negatif olur ve böylece akım yoğunluğu da düşer.

Şekil-3b'deki en önemli eğri, toplam katot potansiyelini ( $E_c + \Pi_{1c}$ ) zamanın fonksiyonu olarak gösteren eğridir. IR ve  $\Pi_{2a}$  'nın daha az negatif olma eğilimine karşı denklem (4)'deki diğer potansiyeller (biri veya hepsi) daha çok negatif olurlar. Anotta reaksiyona giren ve üretilen maddelerin çok fazla olması nedeniyle, anot potansiyeli sabit kalır. Böylece potansiyel değişikliği sadece katottan ileri gelir;  $E_c$  ve  $E_c + \Pi_{1c}$  eğrilerin kıyaslanması, bu negatif eğilimin çoğunlukla konsantrasyon polarizasyonundaki ( $\Pi_{1c}$ ) hızlı artışa ait olduğunu gösterir. Hatta çözeltinin şiddetle karıştırılması bile, bakır iyonlarını polarizasyonu önleyecek hızda elektrot yüzeyine taşımaya kafi gelmez; sonuçta IR'de hızlı bir düşme olur ve buna uygun olarak da katot potansiyeli negatifleşir.



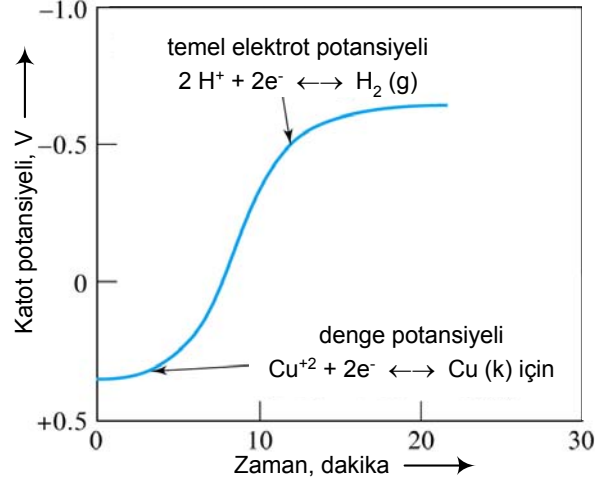
Konsantrasyon polarizasyonu ile bağıntılı katot potansiyelinin hızla kayması asıl madde dışındaki diğer maddelerin çökmesine neden olur ve yöntemin seçiciliği azalır. Örneğin, katot potansiyeli eğrisi üzerindeki A ve B noktaları, çözeltide bakır iyonları ile aynı konsantrasyonda kurşun ve kadmiyum iyonlarının da bulunması halinde bu iyonların çökmeye başladığı noktaları gösterir. Olabilecek başka bir olay da C noktası dolaylarında hidrojen çıkmasıdır (Şekil-3a' daki eğrinin çiziminde bu reaksiyon dikkate alınmamıştır). Bu tür engellemelerden uygulama potansiyelini bir voltun ondalık kesirlerine düşürerek kaçınılmalıdır; bu durumda katot potansiyelindeki negatifleşme, engelleyici iyonların çökebileceği seviyelere ulaşmaz. Bu koşullardaki çalışmada akımda azalma ve tabii olarak da analiz süresinde önemli derecede artma olur.

Hücre potansiyelinin sabit kaldığı bu tür bir elektroliz sadece, hidrojen iyonundan daha zor indirgenen katyonlardan, indirgenmesi daha kolay olan bir katyonu ayırmak için kullanılır. Elektrolizin sonuna doğru gerekli önlemler alınmazsa yine de hidrojen çıkışı olabilir.

## 2. Sabit Akımda Elektroliz

Elektrotta katı maddenin toplanmasında sabit akımda çalışma tercih edilir. Elektrolizin ilerlemesi uygulanan potansiyelin periyodik artmasıyla sağlanır.

Katottaki konsantrasyon polarizasyonu akımın düşmesine neden olur. Bu etki, başlangıçta uygulanan potansiyelin artırılmasıyla kısmen giderilebilir; artan elektrostatik çekim bakır iyonlarının daha hızlı göç etmesini sağlar ve böylece akım sabit kalır. Yine de çözeltide bakır iyonları azalacağından difüzyon ve elektrostatik çekim elektrot yüzeyinin yeteri kadar bakır ile kaplanmasını sağlayamayabilir. Böyle bir durumda E (uygulanan) potansiyelinin daha da artırılmasıyla  $\Pi_1$  ve katot potansiyeli hızla değişir ve hidrojen (veya diğer indirgenen maddeler) çıkışı başlar. Sonunda, katot potansiyeli standart potansiyel ve yeni elektrot reaksiyonu için gerekli aşırı voltaj ile belirlenen bir seviyede sabit duruma gelir. Bakır(2) iyonları elektrot yüzeyine ulaştıkça bakırın indirgenmesi devam eder; bu işlemin toplam akımı değiştirme etkisi, indirgenmenin tamamlanmasına yaklaşıldıkça yok denecek kadar azalır. Sabit akımdaki elektrolizde katot potansiyel değişimi Şekil-4'de görülmektedir.



<http://140.138.140.197/%E5%84%80%E5%99%A8%E5%88%86%E6%9E%90%E8%AA%B2%E6%9C%AC%E2%85%A0/Ch24.ppt>

Şekil-4: 1.5 A 'lık sabit akımda bakırın indirgenmesi anında katot potansiyelinin değişimi; burada katot potansiyeli  $E_c + \Pi_1$  'e eşittir

### 3. Sabit Katot Potansiyelinde Elektroliz

Nernst denkleminde görüldüğü gibi çökelen iyonun konsantrasyonunun 10 misli azalmasıyla potansiyel sadece  $0.0591/nV$  kadar düşer. Bu nedenle elektro gravimetrik yöntemlerin seçiciliği çok yüksektir. İncelenen örnekte, termodinamik katot potansiyeli  $E_c$ , başlangıç değeri olan  $+0.16 V$  'a değiştiğinde bakır konsantrasyonu  $0.02 M$  den  $10^{-6} M$  e düşer. Teorik olarak bakırı,  $0.13 V$  potansiyel arasında çökmeyen herhangi bir elementten ayırmak mümkündür.  $+0.29 V$  'dan daha pozitif potansiyelerde çökelen maddeler bir ön indirgeme işlemi ile uzaklaştırılır;  $+0.16 V$  'dan daha düşük potansiyellere gereksinimi olan iyonlar ise bakır çökmesini engellemezler. Bu durumda, analit konsantrasyonunu  $10^{-16} M$ 'e düşürecek derecede kantitatif bir ayırma yapılması istendiğinde, başlangıçtaki konsantrasyonları birbirine yakın olan iki değerlikli iyonların standart potansiyelleri arasında teorik olarak  $0.15 V$  veya daha fazla fark olması gerekir. Tek değerlikli iyonlar için bu fark  $0.3 V$ , üç değerlikli iyonlar için ise  $0.1 V$  dolayındadır.

Uygun bir elektroliz süresi içinde bu teorik ayırma değerlerine ulaşabilmek için çok karmaşık tekniklere gereksinim vardır. Çünkü katottaki konsantrasyon polarizas-

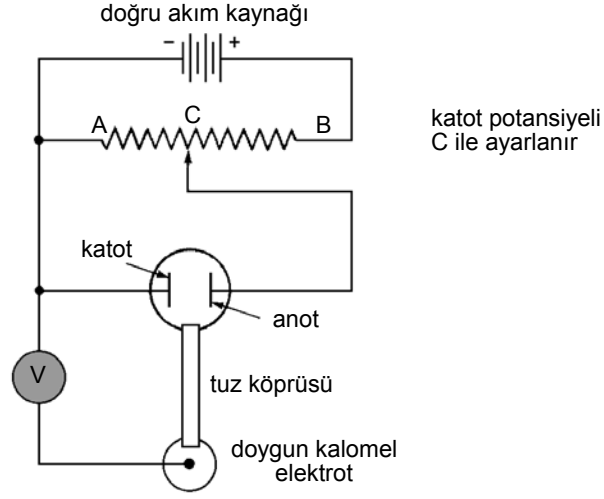
yonu (kontrol altında değilse) nedeniyle ancak kabaca bir ayırma yapılabilir. Katot potansiyelindeki değişiklik IR düşmesi ile artar( Şekil-3b). Başlangıçta yüksek akımların kullanıldığı durumlarda, katot potansiyelindeki artış sonuçla çok büyük olur. Diğer taraftan, eğer hücre düşük akım seviyelerinde çalıştırılırsa katot potansiyelindeki değişimler ve işlemin tamamlanması için gerekli süre oldukça uzar. Bu ikilemden kurtulmak için elektroliz, yeterli derecede akım verebilecek seviyede yüksek bir hücre potansiyeli ile başlatılır; uygulanan potansiyel, katot potansiyelini istenilen ayırmaı sağlayacak seviyede tutabilecek şekilde kademe kademe azaltılır. Azaltmanın ne miktarlarda yapılması gerektiğini gösteren teorik bir temel ne yazık ki yoktur; çünkü aşırı voltaj etkileri ve belki iletkenlik değişiklikleri gibi çökelmeyi etkileyen değişkenler düzensizdir.

Ayrıca çalışan elektrotlar arasındaki potansiyel de bilinemez; böyle bir ölçme ile sadece tüm hücre potansiyeli (E hücre ) elde edilir. Alternatif bir yöntemde katot potansiyeli, çözeltideki potansiyeli bilinen ve sabit olan üçüncü bir elektrota karşı ölçülebilir; bu bir referans elektrottur. Çalışan elektrotlar arasındaki potansiyel ayarlanarak, referans elektrota göre, katotta istenilen seviyede potansiyel oluşması sağlanır. Bu yöneme "kontrollü katot potansiyelinde elektroliz" denir.

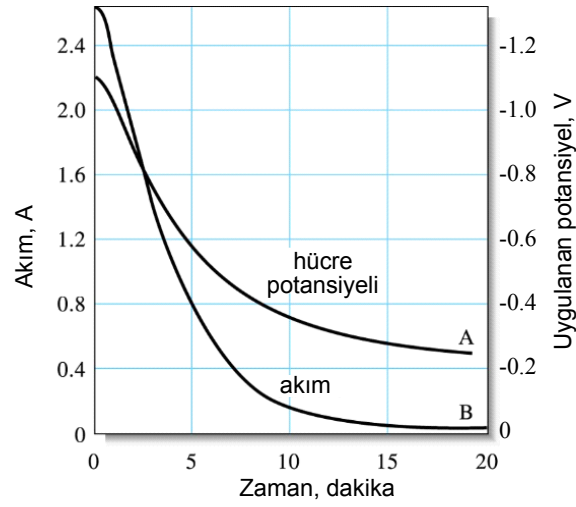
Kontrollü katot potansiyeli altında yapılan elektrolizde referans elektrot ve katot arasındaki potansiyel farkı bir potansiyometre veya elektronik voltmetre ile ölçülür. Çalışan elektrotlar arasında uygulanan potansiyel bir voltaj bölücü ile kontrol edilir; böylece katot potansiyeli, ayırma için gerekli seviyede tutulur. Bu konu ile ilgili detaylar daha sonra görülecektir. Şekil-5'de sabit katot potansiyelinde çalışmaya olanak veren bir sistemin şematik diyagramı görülmektedir.

Şekil-5'deki bir cihaz yüksek akımlar verebilmek için oldukça yüksek uygulama potansiyellerinde çalıştırılabilir. Elektroliz ilerledikçe uygulanan potansiyelde AC boyunca bir azalma istenilebilir. Bu azalma akımın da azalmasına yol açar. Elektroliz tamamlanıncaya kadar akım sıfır seviyesine iner.

Sabit katot potansiyelinde yapılan elektrolizlere tipik bir örnek Şekil-6'da verilmiştir. Daha önce görülen elektrolitik yöntemlerin tersine bu uygulamada işlem boyunca özel kontrol gerekir. Kontrol çoğunlukla, otomatik olarak yapılır.



Şekil-5: Kontrollü katot potansiyelinde elektroliz cihazı



Şekil-6: Kontrollü katot potansiyeli elektrolizinde (A) uygulanan potansiyel ve (B) akım değişiklikleri; katot (SCE 'a karşı)  $-0.36$  V'da tutulur, bakır çökelir

## ELEKTROGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Metallerin gravimetrik tayininde, yüz yılı aşkın bir süredir elektrolitik çökeltme yöntemi kullanılmaktadır. Uygulamaların çoğunda metal, tartımı bilinen bir katot üzerinde çöktürülerek Katodun ağırlığındaki artış saptanır. Bu yöntemde, kurşunun kurşun dioksit olarak platin üzerindeki ve klorürün gümüş klorür olarak gümüş üzerindeki anodik çökelmeleri önemli istisnai reaksiyonlarıdır.

Elektrogravimetrik analizlerde iki tip elektrolitik işlem uygulanabilir:

- Potansiyelin kontrol altında tutulmadığı elektrogravimetri
- Kontrollü-potansiyelde, potansiyostatik elektrogravimetri

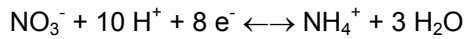
### 1. Elektrolitik Çökeltilerin Fiziksel Özellikleri

En ideal hal, bir elektrolitik çökeltinin yapışkan, kalın ve düzgün yüzeyli olmasıdır; böyle bir çökelti, yıkama, kurutma ve tartma işlemleri sırasında mekanik bir kayba uğramaz, veya atmosferle reaksiyona girmez. İyi metalik çökeltiler ince tanelidir ve metalik parlaklıkları vardır; süngerimsi, toz, veya pulcuklar halindeki çökeltilerin saflığı daha düşük, yapışkanlıkları zayıftır.

Çökeltilerin fiziksel özelliklerini etkileyen ana faktörler yoğunluk, sıcaklık ve ortamdaki kompleks yapıcı maddelerdir. En iyi çökeltiler  $0.1A/cm^2$  'den düşük akım yoğunluğunda oluşur. Karıştırma çökeltinin kalitesini olumlu yönde etkiler. Sıcaklığın etkisi önceden bilinemez, ancak deneysel olarak saptanmalıdır.

Pek çok metalin, iyonlarının kompleks halinde bulunduğu çözeltilerinden çöktürülmesinde daha yapışkan filmler elde edilir. Metallerin siyanür ve amonyaklı komplekslerinde en iyi metal çökeltiler oluşur; bu etkinin nedenleri tam olarak bilinmemektedir.

Elektroliz sırasında hidrojenin çıkması metal çökeltinin yapışma özelliğini bozar. Bu nedenle ortama hidrojen iyonu yerine indirgenebilen ve "katot depolarizeri" denilen bir madde ilave edilerek hidrojen çıkışı önlenir. Örneğin, nitrat böyle bir görev yaparak amonyum iyonuna indirgenirken hidrojen iyonu indirgenmeden kalır.

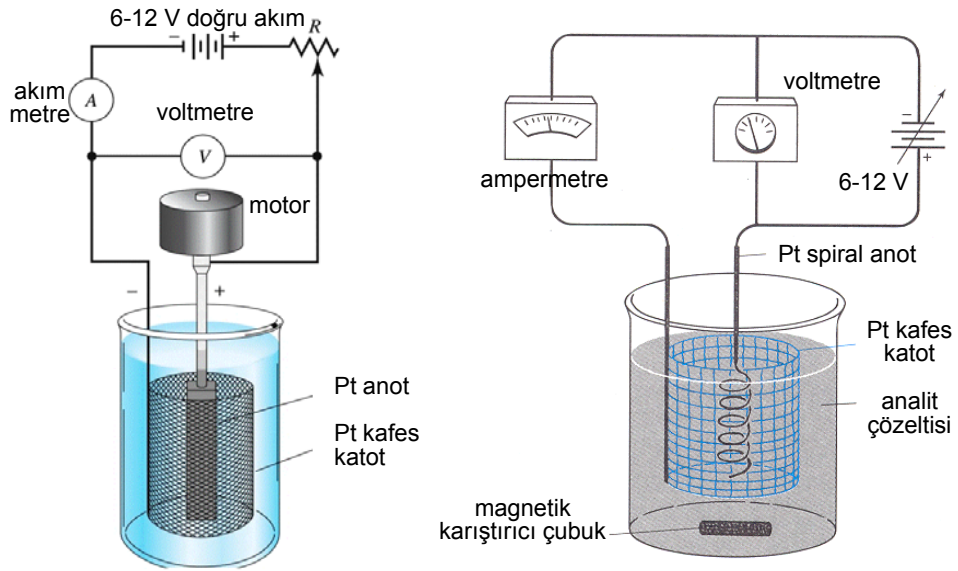


## 2. Cihaz

Bir elektrolitik indirgenme işleminde kullanılan cihaz uygun bir hücre ile bir doğru-akım vericiden oluşur.

### Hücreler

Şekil-7'da bir metalin katı bir elektrot üzerinde toplanmasında kullanılan tipik bir hücre görülmektedir. Hücre kabı olarak uzun tipte bir beher kullanılmıştır. Konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla mekanik bir karıştırıcı bulunur; anot bir elektrik motoru ile döndürülür.



[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_2/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-7: Metallerin elektro çökeltme işleminde kullanılan iki elektrotlu hücre örnekleri

## Elektrotlar

Elektrotlar platin, bakır, pirinç ve diğer metallere olabilir. En çok kullanılan platin elektrotlardır; bunlar reaktif olmama gibi bir avantaja sahiptir. Reaksiyona başlamadan önce platin elektrotlar alevde kızdırılarak üzerlerinde bulunabilecek yağ, organik madde veya gazlar uzaklaştırılır; bu gibi maddeler çökeltinin fiziksel özelliklerini bozan kirlerdir. Bazı metaller (Bi, Zn, Ga gibi) platinde kalıcı tahribatlar yaptığından doğrudan platin üzerinde çöktürülmez; deneyden önce platinin üzeri koruyucu bakır ile kaplanır.

## Civa Katot

Bir analizde kolaylıkla indirgenen elementler civa katot ile ayrılır. Örneğin bakır, nikel, kobalt, gümüş ve kadmiyum iyonları alüminyum, titanyum, alkali metaller ve fosfat iyonlarından kolaylıkla ayrılırlar. Çökelen elementler civa içinde çözünürler; yüksek uygulama potansiyellerinde büyük aşırı gerilim etkisi nedeniyle az miktarda hidrojen çıkışı da olabilir. Böyle bir uygulamadaki amaç sadece elementleri ortamdaki uzaklaştırmaktır; işlem ayrılan elementin analizine yönelik değildir. Şekil-7'de metal iyonlarını elektrolitik ayırmada kullanılan bir hücre görülmektedir.

## Enerji (Güç) Verilmesi

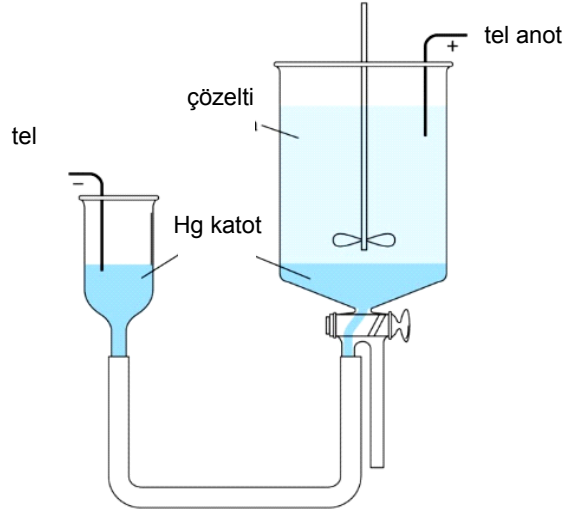
Şekil-7'da görülen cihaz, pek çok elektrolitik analizde kullanılabilen tipik bir cihazdır. Doğru akım bir bataryadan, bir jeneratörden, veya bir alternatif akım çeviriciden alınır. Uygulanan potansiyel bir reosta ile kontrol edilir; yaklaşık akım ve uygulanan voltaj bir ampermetre ve bir voltmeter ile izlenir.

Şekil-9'de çökeltmenin kontrollü katot (veya anot) potansiyelinde yapıldığı bir cihaz görülmektedir. İşlem amplifierinin sabit ucuna  $E_1$  voltajı uygulanır; bu amplifierin çıkışı elektroliz için gerekli büyük akımı yaratan yardımcı amplifiere beslenir. Doğru kalomel elektrot, işlem amplifierine geri besleme devresinde bulunur ve anoda giden akım çıkışını ( $I_1$ ) kontrol eder. katot toprağa bağlanır.

Bu sistemdeki katot potansiyeli kontrolünü anlamak için önce, yardımcı amplifier olmadan, devrenin çalışmasını inceleyelim. 1 amplifierinin sabit ucuna  $E_1$  girişi bağlanmıştır. Bu tip bir devrede iki giriş ucundaki potansiyeller daima eşittir, yani  $E_1 = E_2$  dir. Böylece kalomel elektrot ve çalışan elektrotun bulunduğu hücreye uygulanan potansiyel  $E_1$  dir.

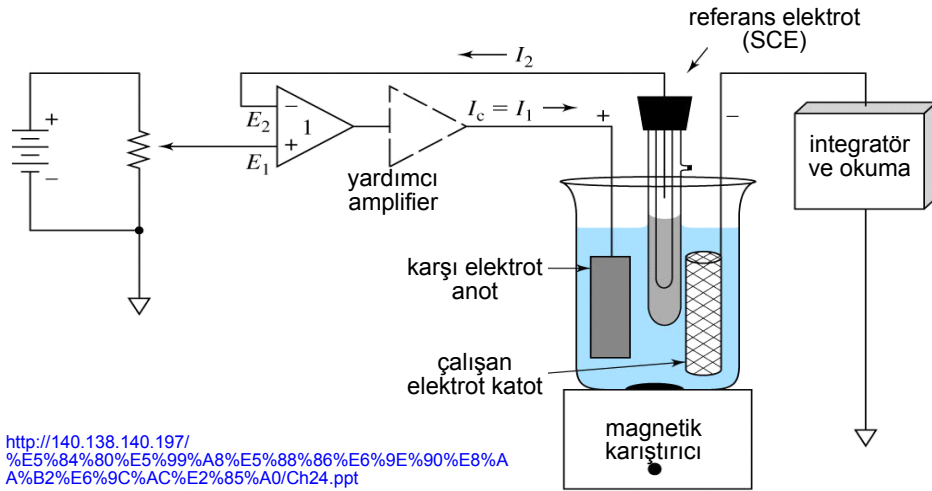
$$E_2 = E_1 = E_c - E_{SCE} - I_2 R_2 = E_c - E_{SCE}$$

Buradaki  $E_c$  ve  $E_{SCE}$  iki elektrotun geri dönüşümlü potansiyelleridir. Amplifierin iç direnci  $R_2$  yüksek olduğundan  $I_2 R_2$  ihmal edilir düzeydedir.



[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_2/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-8: Bir çözeltideki metal iyonlarının civa katotta elektrolitik olarak ayrılması



<http://140.138.140.197/%E5%84%80%E5%99%A8%E5%88%86%E6%9E%90%E8%AA%B2%E6%9C%AC%E2%85%A0/Ch24.ppt>

Şekil-9: Sabit katot potansiyelinde elektroliz için bir potansiyostat



Yardımcı elektrot ve katot bulunan hücrenin potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.

$$E_1 = E_c - E_{yard} - I_1 R_1$$

$R_1$  hücrenin iç direncidir. Konsantrasyon polarizasyonu veya hücre direncinin artması sonucu katot potansiyeli  $E_c$  yükselmeye başlarsa amplifier kendi çıkış akımı  $I_1$ ,  $E_1$  tekrar  $E_2$  'ye eşit oluncaya kadar düşürür.

Şekil-9'daki yardımcı amplifier sabit tipte bir amplifierdir ve ilk amplifierden algıladığından daha büyük bir akım verir. Varlığının katot kontrol devresine herhangi bir etkisi olmaz. Böyle bir elektronik cihaza "potansiyostat" denir.

### 3. Sabit-Akımlı Elektroliz Uygulamaları

Katot potansiyeli kontrol edilmeden yapılan elektrolitik analizler iyon seçiciliği olmayan kaba yöntemlerdir. Buna rağmen bazı uygulamalar yapılabilir. Analizi yapılan madde (analit). çoğunlukla, çözeltide hidrojenen daha kolay indirgenebilen tek madde özelliğinde olmalıdır. Engelleyici maddeler kimyasal çöktürme ile veya analitin elektrokimyasal davranışından etkilenmeyen bir ligand (kompleks yapıcı) ile kompleks haline getirilerek etkisiz kılınır.

Diğer yöntemlerle analiz yapılacak bir çözeltide bulunan ve kolaylıkla indirgenebilen safsızlık iyonlar da civa katot çökmesi ile uzaklaştırılabilirler. Alkali metallerin kantitatif analizlerinde, analize başlamadan önce, engelleyici ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılması buna bir örnektir. Tablo-1'de elektrogravimetrik yöntemle tayin edilebilen bazı elementlerin listesi verilmiştir; burada katot potansiyeli kontrolü yoktur.

**Tablo-1: Elektrogravimetrik Yöntemlerle Tayin Edilebilen Bazı Elementler**

İyon	Tartım şekli	Koşullar	İyon	Tartım şekli	Koşullar
$Cd^{+2}$	Cd	alkali siyanür çöz.	Ni+2	Ni	amonyaklı sülfat çöz.
$Co^{+2}$	Co	amonyaklı sülfat çöz.	Ag+2	Ag	siyanür çözeltisi
$Cu^{+2}$	Cu	$HNO_3 / H_2SO_4$ çöz.	Sn+2	Sn	$(NH_4)_2C_2O_4 / H_2C_2O_4$ çözeltisi
$Fe^{+3}$	Fe	$(NH_4)_2C_2O_4$ çözeltisi	Zn+2	Zn	amonyaklı veya kuvvetli NaOH çözeltisi
$Pb^{+2}$	$PbO_2$	amonyaklı sülfat çöz.			

#### 4. Kontrollü Elektrot Potansiyeli Elektroliz Uygulamaları

Bu yöntem metalik elementlerin karışımı olan bir çözeltinin doğrudan analizinin yapılmasına olanak verir. Böyle bir kontrol ile standart potansiyelleri sadece onda birkaç farklılık gösteren elementler birbirinden kantitatif olarak ayrılabilirler.

Lingane ve Jones aynı karışım içindeki bakır, bizmut, kurşun ve kalayı sıra ile tayin edebilmişlerdir. Bunlardan ilk üçü nötral bir tartarat çözeltisinden çöktürülür. Katot potansiyeli doygun kalomel elektrota karşı  $-0.2\text{ V}$  'da tutularak önce kantitatif olarak bakır çöktürülür. Bakır ile kaplanan katot tartılır ve tekrar çözeltiye daldırılır. Sonra potansiyel  $-0.4\text{V}$ 'a çıkarılır ve bizmut çöktürülür. Daha sonra katot potansiyeli  $-0.6\text{ V}$  'a yükseltilerek kurşunun çökmesi sağlanır. Bu çökme işlemleri süresince kalay çok kararlı tartarat kompleksi şeklinde çözelti içinde kalır. Kurşun çökmesinin tamamlanmasından sonra çözelti asitlendirilerek kompleks bozulur; bu durumda tartarat iyonu ayrışmamış asit şekline dönüşür; sonra  $-0.65\text{V}$  potansiyel uygulayarak tüm kalay çöktürülür.

Bu yöntem ortamda ayrıca çinko ve kadmiyumun varlığında da uygulanabilir. Bu durumda bakır, bizmut ve kurşunun çöktürülmesinden sonra çözeltiye amonyak ilave edilir. Kadmiyum ve çinko amonyaklı ortamda çöktürülür, sonra asitlendirilerek kalayın tayini yapılır.

Yöntem, komple bir analizin çok kısa bir sürede yapılabilmesine olanak verir. Tablo-2'de Bu yöntemle yapılan bazı ayırma işlemleri verilmiştir.

**Tablo-2: Bazı Kontrollü Katot Potansiyeli Elektrolizi Uygulamaları**

Tayin edilen element	Ortamda bulunabilecek diğer elementler	Tayin edilen element	Ortamda bulunabilecek diğer elementler
Au	Cu ve ağır metaller	Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn	Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn	Cd	Zn, Al, Fe
Sb	Pb, Sn		

## KULOMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Kulometre, analiti kantitatif olarak başka bir oksidasyon durumuna geçirmek için gerekli elektriği (kulon olarak) ölçen bir grup analitik yöntemleri içine alır. Ölçülen kulon ile analitin ağırlığı arasında bilinen fiziksel sabitlerden çıkarılan bir orantı sabiti vardır; bu nedenle bir kalibrasyona ve standartizasyon kademesine gerek olmaz. Kulometrik yöntemler gravimetrik veya volumetrik işlemler kadar doğrudur; ayrıca daha hızlıdır ve gravimetrik tayinlere göre daha kullanışlıdır.

### Elektrik Yük Miktarı Birimleri

Elektrik yük miktarının Coulomb (C) ve Faraday (F) ile ölçülür. Coulomb, bir amperlik (sabit) akımın bir saniyede geçmesi sırasında akan elektrik miktarıdır. Buna göre I amperlik sabit bir akımın t saniye süre ile akması halinde Q Coulomb elektrik elde edilir.

$$Q = I t \quad (5)$$

Değişken bir akım için Coulomb sayısı integral bir ifade ile verilir.

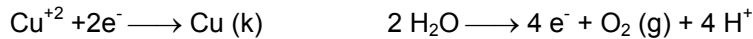
$$Q = \int_0^t I dt \quad (6)$$

Faraday bir elektrotta bir eşdeğer kimyasal değişiklik oluşturan elektrik miktarıdır. Bir oksitlenme-indirgenme reaksiyonundaki ekivalan, bir mol elektronların değişimi demek olduğundan, Faraday  $6.02 \times 10^{23}$  elektrona eşittir. Bir Faraday aynı zamanda 96491 Coulombdur.

### ÖRNEK

Bir çözeltiden 15.2 dakika süre ile sabit 0.800 A'lık akım geçiriliyor. Oluşan ürünlerin sadece bakır ve oksijen olduğu varsayılarak katotta biriken bakır ile anotta çıkan  $O_2$  'in gram olarak miktarlarının hesaplanması.

Eşdeğer ağırlıklar iki yarı-reaksiyondan hesaplanır.



Elektrik miktarı =  $Q = I.t$  (denklem 5)

$$Q = 0.800 A \times 15.2 \text{ dak} \times 60 \text{ sn/dak} \quad Q = 729.6 A \text{ sn} = 729.6 C$$

veya,

$$\frac{729.6 \text{ C}}{96491 \text{ C/F}} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ F}$$

Faradayın tanımına göre katotda  $7.56 \times 10^{-3}$  eşdeğer gram bakır birikir; anotda ise aynı miktarda oksijen çıkar. Buna göre

$$m_{\text{Cu}} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ eş. Cu} \times \frac{63.5 \text{ g Cu/mol}}{2 \text{ ek Cu/mol}} = 0.240 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}_2} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ eq O}_2 \times \frac{32.0 \text{ g O}_2/\text{mol}}{4 \text{ ek O}_2/\text{mol}} = 0.0605 \text{ g}$$

## Kulometrik Yöntemler

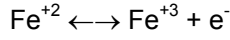
Kulometrik analizlerde iki genel teknik uygulanır.

- Sabit-potansiyel kulometresi (potansiyostatik kulometri)
- Sabit-akım kulometrisi veya kulometrik titrasyon yöntemleri (amperostatik kulometri)

Birincisinde, çalışan elektrotun potansiyeli, analitin kantitatif olarak yükseltgenme veya indirgenmesi sırasında çözeltideki daha az reaktif tanecikleri etkilemeyecek bir seviyede tutulur. Burada akım başlangıçta yüksektir, fakat hızla düşer ve analitin çözeltiden ayrılmasıyla sıfıra iner (Şekil-6). Gereken enerji bir kimyasal kulometre ile ölçülür.

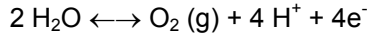
İkinci teknikte, gösterge sinyalinin reaksiyonun tamamlandığını gösterdiği ana kadar sabit akım uygulanır. Eşdeğerlik noktasına ulaşıldığında, akımın miktarından elektrik miktarı hesaplanır. Bu ikinci tekniğe "kulometrik titrasyon" denir, uygulama alanı, birinci yönteme kıyasla daha geniştir.

Tüm kulometrik yöntemlerde temel ilke, tayin edilen analit taneciklerinin %100 akım verimiyle reaksiyona girmesidir. Bunun anlamı, her bir Faraday elektriğin bir eşdeğer analitin kimyasal değişimini sağlamasıdır. Bu tarif analite, elektrottaki elektron değişimi reaksiyonuna doğrudan katılma zorunluluğu yüklenmez. Nadiren de olsa analit tümüyle veya kısmen, elektrot reaksiyonunun dışında ikinci bir reaksiyona girebilir. Örneğin, demir(2)'nin platin bir elektrotta yükseltgenmesinde başlangıçta akımın tümü, aşağıdaki,

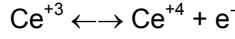


reaksiyonunu verir.

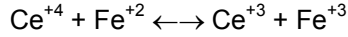
Demir(II) konsantrasyonu azaldıkça, konsantrasyon polarizasyonu anot potansiyelinin artmasına yol açar ve bu artış suyun bozunması reaksiyonuna kadar devam eder (bu reaksiyon, yukarıdaki reaksiyona rakiptir).



Demir(II) nin yükseltgenmesi tamamlanıncaya dek akım teoride istenilen seviyeye kadar yükselir. Bu hatadan kaçınmak için elektrolizin başlangıcında ortama bir miktar (tartılmamış) seryum(III) iyonu konur. Bu iyon sudan daha düşük bir anot potansiyelinde yükseltgenir.



Oluşan seryum(4) elektrot yüzeyinden hızla difüzenir ve sonra eşdeğer miktarda demir(2) iyonlarını yükseltir.



Bu örnekte, elektrot yüzeyinde doğrudan oksitlenen demir(II) iyonları tüm analitin sadece küçük bir kısmıdır. Ancak işlemin tamamından alınan net sonuç iyonlarının tümünün elektrokimyasal yükseltgenmesinin (büyük kısmı dolaylı olarak) %100 akım verimiyle gerçekleşmiş olmasıdır.

Dolaylı elektrokimyasal yükseltgenme işlemine bir başka örnek de klorür tayinidir. İşlemden anod gümüş elektrottur ve akım verildiğinde elektrottan gümüş iyonları oluşur. Bu iyonlar çözeltinin içine difüzenerek ortamdaki klorür iyonlarını gümüş klorür halinde çöktürürler. Klorür iyonları hücrede herhangi bir yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonuna girmemesine rağmen miktarına eşdeğer miktarda akım harcanarak, yani %100 akım verimi ile tayin edilmiş olur.

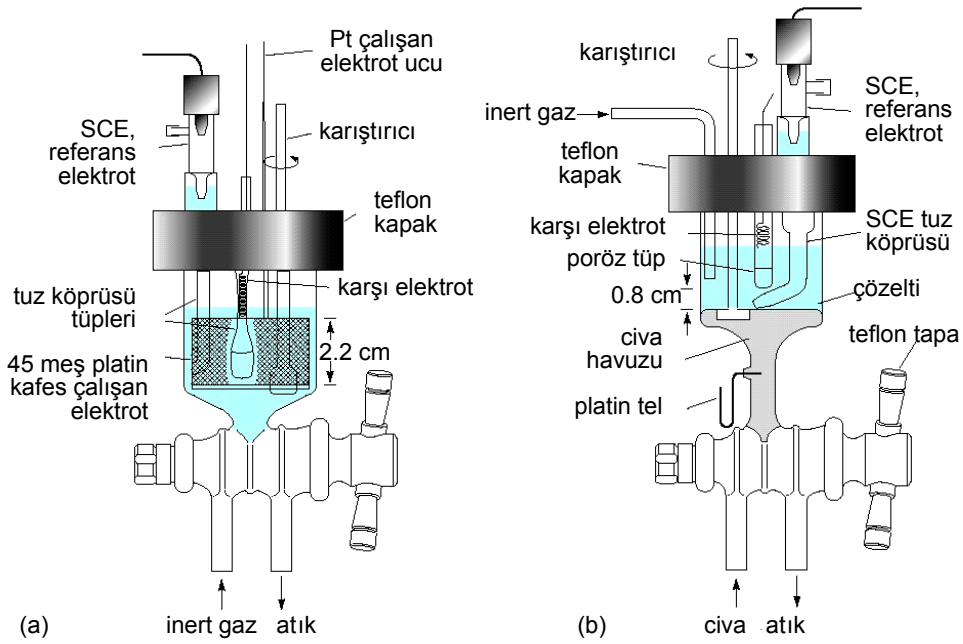
## 1. Sabit-Potansiyel Kulometresi (Potansiyostatik Kulometri)

Değişken akımlı kulometrede, çalışan elektrotun potansiyeli analitin kantitatif olarak reaksiyon verebileceği, fakat çözeltideki diğer maddelerin reaksiyona katılmayacağı bir değerde tutulur. Bu tip işlemler (elektrot potansiyelinin sabit veya akımın değişken olması) elektrogravimetrik bir yöntemin tüm avantajlarına sahiptir ve tartılabilir bir ürün elde edilme zorunluluğu da yoktur. Örneğin kulometrik yöntemle

arsenik tayininde arsenöz asit ( $H_3AsO_3$ ) elektrolitik oksidasyon reaksiyonu ile platin bir anotta arsenik aside ( $H_3AsO_4$ ) yükseltgenir. Benzer şekilde, demir(II) 'nin demir(III)e dönüşümü de anot potansiyelinin kontrol altında tutulmasıyla gerçekleştirilebilir.

## Cihaz

Bir sabit elektrot potansiyelli kulometrik analiz, Şekil-9'de görülen tipte bir cihaz ile yapılır; cihazda akım zamanının fonksiyonu olarak ölçülür ve elektrik miktarını denklem(6)ya göre hesaplayan bir integratör bulunur. Şekil-10'da Çalışan elektrodun Pt ve civa havuzu olduğu ik potansiyostatik elektroliz hücreleri görülmektedir.



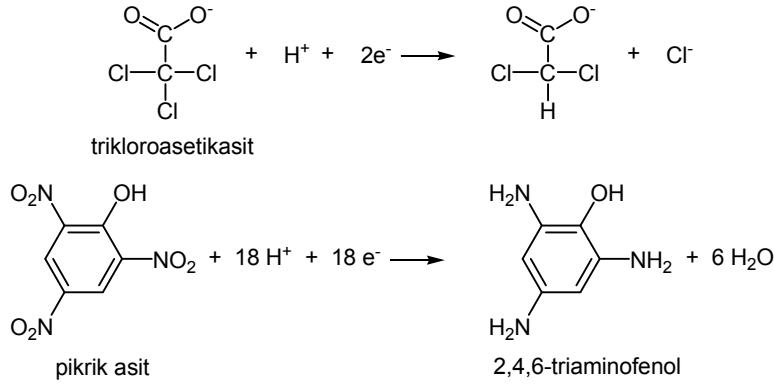
[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_2/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-10: (a) Çalışan elektrodun Pt, (b) çalışan elektrodun civa havuzu olduğu, potansiyostatik elektroliz hücreleri

## Uygulama

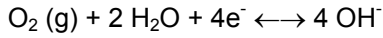
Kontrollü potansiyelde yapılan kulometrik yöntemler çeşitli metal iyonları tayininde çok yaygındır. En çok kullanılan katot civadır ve bu elektrotta iki düzine kadar metal çöktürülebilir. Yöntem nükleer enerji sahasında (uranyum ve plutonyum tayininde) çok kullanılır.

Kontrollü potansiyelde yapılan kulometrik işlem organik bileşiklerin elektrolitik tayinlerine (ve sentezlerine) de olanak verir. Örneğin, Meites, potansiyeli kontrol altında tutulan bir civa katotta trikloroasetik asit ve pikrik asidin kantitatif olarak indirgeniğini göstermişlerdir.

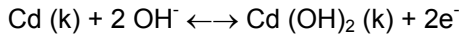


Bu bileşiklerin kulometrik analizleri binde birkaç duyarlıkla yapılabilir.

Değişken akımlı kulometrik yöntemlerle gaz veya sıvı akımındaki maddelerin konsantrasyonu otomatik ve sürekli olarak izlenebilir. Önemli bir örnek az miktardaki oksijen konsantrasyonunun tayinidir. Cihazın şematik diyagramı Şekil-11'de verilmiştir. Poröz gümüş katot gelen gazı küçük kabarcıklar şekline dönüştürür; oksijen gözeneklerde kantitatif olarak indirgenir.

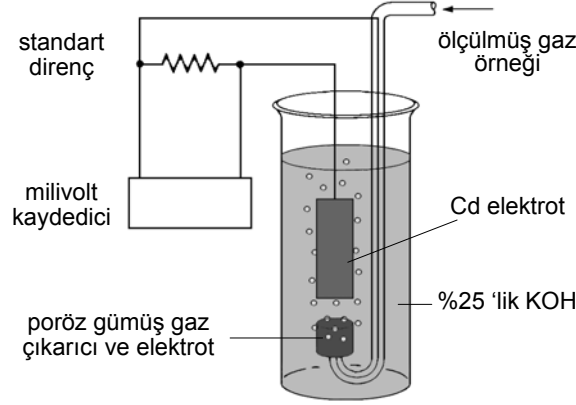


Anot ağır kadmiyum bir levhadır; aşağıdaki yarı-reaksiyon meydana gelir.



Burada galvanik bir hücre oluşmuştur ve dışardan enerji verilmesine gerek duyulmaz. Üretilen elektrik standart bir dirençten geçer ve bir milivolt kaydedicide

potansiyel kaydedilir. Oksijen konsantrasyonu kaydedilen potansiyelle orantılıdır ve kaydedici kağıt oksijen konsantrasyonu değişikliğini aynı anda gösterir. Cihaz %1 ile 1 ppm aralığındaki oksijen konsantrasyonunu ölçmeye uygundur.



Şekil-11: Bir gaz akımındaki  $O_2$  konsantrasyonunu sürekli olarak kaydeden bir cihaz

## 2. Sabit-Akım Kulometrisi veya Kulometrik Titrasyon Yöntemleri (Amperostatik Kulometri)

Kulometrik bir titrasyonda analiti titre edecek titrant, elektrolitik olarak oluşturulur. Bazı analizlerde, aktif elektrot işlemi ile sadece titrantın oluşturulması sağlanır; örneğin, klorür iyonlarını titre eden gümüş iyonlarının gümüş bir katottan elektrolitik olarak çıkması gibi. Diğer titrasyonlarda analit jeneratör elektrotla doğrudan ilişkide de olabilir. Demir(II)'nin kulometrik oksidasyonu buna örnektir; demir(II) nin bir kısmı elektrokimyasal olarak oluşan seryum(IV) ile yükseltgenirken bir kısmı da doğrudan elektrot reaksiyonu ile yükseltgenir. Hangi şekilde olursa olsun net işlem analitteki tek bir kimyasal değişiklik bakımından %100 akım verimine ulaşır.

Kulometrik titrasyonda akım istenilen seviyede olmalı ve titrasyon boyunca sabit tutulmalıdır; elektroliz sonunda sonucun kulon sayısı (dolayısıyla eşdeğer sayısı) olarak alınabilmesi için akımın amper, zamanın da saniye cinsinden saptanması gerekir. İşlemin sabit akım altında yapılmasıyla, istenmeyen taneciklerin jeneratör



elektrotta oksitlenme veya indirgenmesine engel olunur; çözeltildeki analit biterken konsantrasyon polarizasyonu başlar. Sabit akım uygulanıyorsa, bu durumda elektrot potansiyeli artmalıdır. Bu potansiyel artışı analit ile reaksiyon verebilecek bir madde oluşturmazsa akım verimi %100 ün altına iner. Kulometrik titrasyonda analitik reaksiyonun çok küçük bir kısmı çalışan elektrot yüzeyinden uzakta bir yerde olur. Kulometrik bir titrasyonda normal volumetrik titrasyonlarda olduğu gibi, kimyasal eşdeğerliğe ulaşılan dönüm noktasının saptanması gerekir. Volumetrik analizlerde kullanılan dönüm noktası belirleme yöntemlerin çoğu burada da uygulanabilir; indikatörün renk değiştirmesi, potansiyometrik, amperometrik, ve iletkenlik ölçümleri gibi.

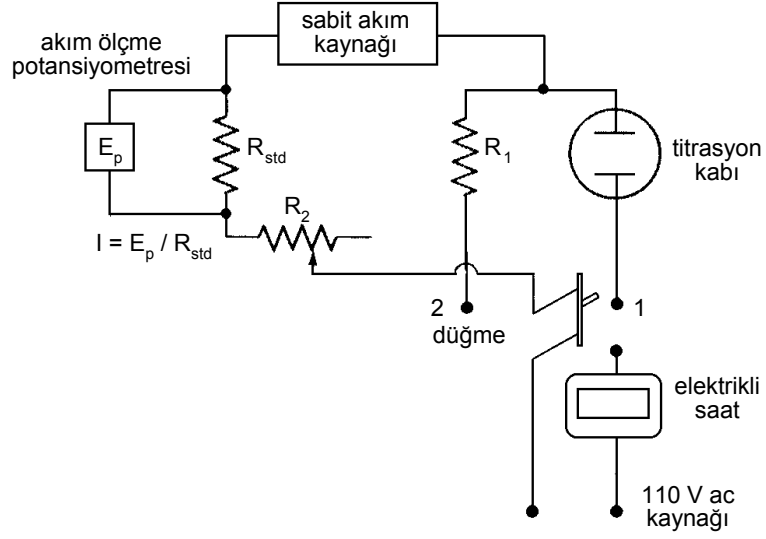
Volumetrik ve kulometrik titrasyon, dönüm noktası tayininden başka benzerlikler de gösterir. Her ikisinde de tayini yapılacak analitin reaksiyon kapasitesi saptanır; bu kapasite birinde standart bir çözelti ile, değerinde elektrik miktarı ile belirlenir. Keza, her iki yöntemde de ana reaksiyonun hızlı, tam ve yan reaksiyonlardan bağımsız olması gerekir.

### **Kulometri Cihazı**

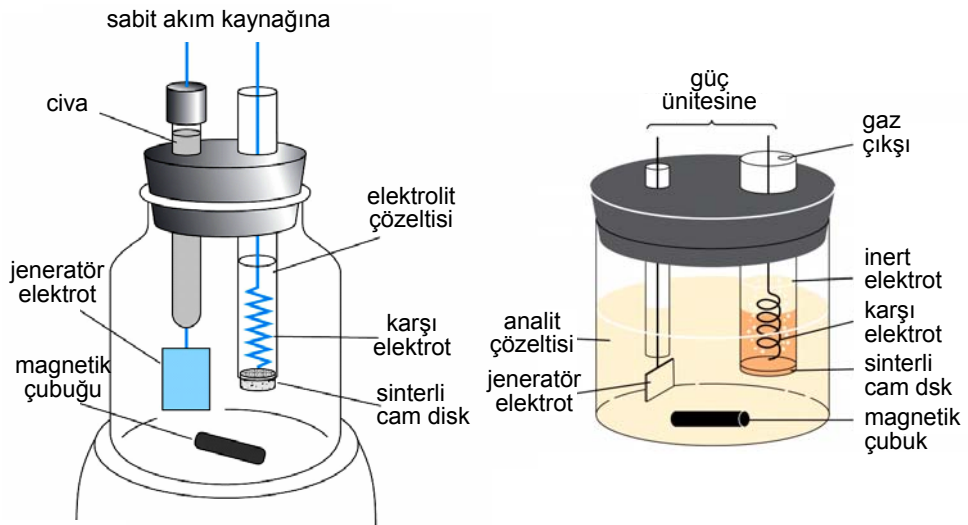
Tipik bir kulometrik titratörün şeması Şekil-12'da verilmiştir. Sistemde bir sabit akım kaynağı ile akımı başlatan ve elektrikli saati aynı anda çalıştıran bir açma kapama düğmesi bulunur. Akımın doğru olarak ölçülmesi de çok önemlidir; bu işlem standart dirençteki potansiyel düşmesi ( $R_{std}$ ) ile yapılır.

Literatürde pek çok elektronik veya elektromekanik sabit akım kaynağı tanımlanmıştır. Ucuz ve hazır amplifierler bu amaçla kullanılabilen kolay sistemler olduğundan tercih edilirler.

Toplam elektroliz zamanının saptanmasında alelade bir elektrikli saat kullanılması uygun olmaz. Bu tip saatlerin moturu, durdurulduğunda ve çalıştırıldığında anında değil de biraz gecikmeyle devreye girerler; sonuçta önemli derecede hataya neden olunur. Senoidle çalıştırılan saatler veya elektronik zaman ölçerlerde böyle bir sorunla karşılaşılmaz. Şekil-12'de görülen sistemin çeşitli kısımları ile normal volumetrik analizlerde kullanılan çözeltiler arasındaki benzerlikleri belirtmekte yarar vardır. Bilinen büyüklükteki sabit akım kaynağı, volumetrik bir yöntemdeki standart çözelti ile aynı fonksiyondadır. Elektrik saati ve açma- kapama düğmesi büret görevindedir; düğme büretin musluğu vazifesini yapar. Kulometrik bir titrasyonun başlarında düğme uzun süre kapalıdır; dönüm noktasına yaklaşıırken çok kısa zaman aralıkları ile açılıp kapanır. Büret ile de benzer şekilde çalışır.

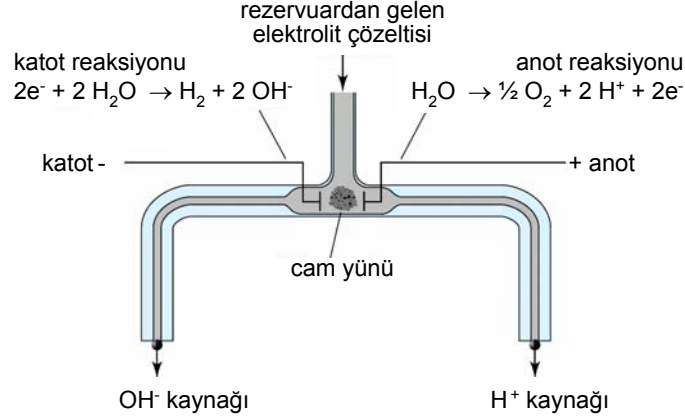


Şekil-12: Kulometrik bir titrasyon cihazının şematik diyagramı



[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_2/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-13: Tipik kulometrik titrasyon hücreleri



[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_21/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_21/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

Şekil-14: Asit ve bazın dışarıda oluşturulduğu bir hücre

### Kulometrik Titrasyon Hücreleri

Tipik bir kulometrik titrasyon hücresi Şekil-13'de görülmektedir. Hücrede, maddenin oluştuğu bir jeneratör elektrot ile devreyi tamamlayan yardımcı bir elektrot bulunur. Jeneratör elektrot yüzeyi oldukça büyük, dikdörtgen şerit veya tel bir sarım şeklinde bir platindir (veya Şekil-7 'daki gibi bir kafestir).

İkinci elektrotta oluşan ürünler engelleyici maddelerden ileri gelir. Örneğin anotda oksitlenen maddelerin oluşumu sırasında katotta da çoğunlukla hidrojen çıkar; bu gazın ortamdan uzaklaşmaması halinde oksitlenmiş madde ile reaksiyona girme olasılığı vardır. Bu sıkıntılı durumu gidermek için ikinci elektrot gözenekli bir disk ile çözeltiden ayrılır.

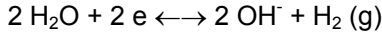
Yardımcı elektrotu çözeltiden ayırmak için uygulanan bir başka yöntem de Şekil-14'deki gibi bir sistem kullanılarak maddeyi dışarıda oluşturmaktır. Böyle bir sistemde akım kesildikten sonra kısa bir süre elektrolit akışı devam eder, böylece kalan madde de titrasyon kabına alınır. Şekil-14'deki cihaz, kullanılan kola bağlı olarak, hidrojen veya hidroksil iyonu verebilir. Aynı sistem, iyodürün anotta yükseltgenmesiyle iyodür vermesi gibi, başka maddeler için de kullanılabilir.

### 3. Kulometrik Titrasyon Uygulamaları

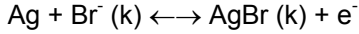
Kulometrik titrasyonlar her tür volumetrik reaksiyona uygulanabilir. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

#### a. Nötralizasyon Titrasyonları

Zayıf ve kuvvetli asitler, aşağıdaki reaksiyona göre oluşan hidroksit iyonlarıyla hassas olarak tayin edilebilirler.



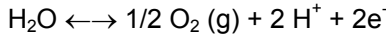
Burada Şekil-13 ve Şekil-14'deki hücreler kullanılabilir. Ancak anot olarak gümüş tel kullanılır ve analitin bulunduğu çözeltiliye klorür veya bromür iyonları ilave edilir. Bu koşullar altında anot reaksiyonu aşağıdaki şekilde olur.



Gümüş bromür, çoğunlukla anotta açığa çıkan hidrojen iyonunda olduğu gibi nötralizasyon reaksiyonunu etkilemez.

Bu titrasyonlarda hem potansiyometrik hem de indikatör dönüm noktası yöntemleri kullanılabilir. Eşdeğerlik noktasının saptanmasında karşılaşılan sorunlar normal volumetrik analizlerde olduğu gibidir. Kulometrik yöntemin asıl avantajlı tarafı karbonat iyonlarınca yapılan engelleme daha zayıf olmasıdır; karbon dioksitin ortamdan uzaklaştırılmasının tek yolu, deneye başlamadan önce çözeltinin karbon dioksit içermeyen bir gaz ile havalandırılmasıdır.

Kuvvetli ve zayıf bazların kulometrik titrasyonları, platin bir anotta oluşturulan hidrojen iyonları ile yapılır.

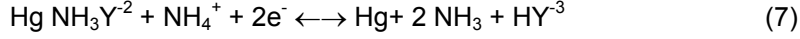


Burada Katodun çözeltiden ayrılması veya reaksiyonun çözelti dışında oluşturulması gerekir; aksi halde aynı elektrotta meydana gelen  $\text{OH}^-$  reaksiyonu engeller.

#### b. Çökeltme ve Kompleks Oluşumu Titrasyonları

Anotta gümüş veya başka iyonlar oluşturarak çeşitli kulometrik titrasyonlar yapılabilir (Tablo-3). Şekil-13'deki gibi bir hücreye ağır gümüş telden yapılmış bir jeneratör elektrot takılır. Dönüm noktaları potansiyometrik veya kimyasal indikatör yöntemiyle izlenir. Anodun civa olması halinde civa iyonları oluşturularak da benzer analizler yapılabilir.

İlginç bir kulometrik titrasyonda etilendiamin-tetraasetik asitin ( $H_4Y$ ) amin civa(2) kompleksi çözeltisi kullanılır. Kompleks yapıcı madde, aşağıdaki reaksiyonla katta oluşur.



Civa şelatı, kalsiyum, çinko, kurşun veya bakır komplekslerinden daha kararlı olduğundan elektrot reaksiyonu tamamlanıncaya kadar bu iyonların kompleksleri oluşmaz.

**Tablo-3: Nötralizasyon, Çökeltme ve Kompleks Oluşumu Reaksiyonlarının Kulometrik Titrasyon Uygulamaları**

Saptanan madde	Oluşan elektrot potansiyeli	İkincil analitik reaksiyon
Asitler	$2 H_2O + 2e^- \longleftrightarrow 2 OH^- + H_2$	$OH^- + H^+ \longleftrightarrow H_2O$
Bazlar	$H_2O \longleftrightarrow 2 H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$	$H^+ + OH^- \longleftrightarrow H_2O$
$Cl^-, Br^-, I^-$	$Ag \longleftrightarrow Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + Cl^- \longleftrightarrow Ag (k), v.s.$
Merkaptanlar	$Ag \longleftrightarrow Ag^+ + e^-$	$Ag^+ + R SH \longleftrightarrow Ag SR (k) + H^+$
$Cl^-, Br^-, I^-$	$2 Hg \longleftrightarrow Hg_2^{+2} + 2e^-$	$Hg_2^{+2} + 2 Cl^- \longleftrightarrow Hg_2Cl_2 (k), v.s.$
$Zn^{+2}$	$Fe (CN)_6^{-3} + e^- \longleftrightarrow (CN)_6^{-4}$	$3 Zn^{+2} + 2 K^+ + 2 Fe (CN)_6^{-4} \longleftrightarrow K_2Zn_3 [Fe (CN)_6]_2 (k)$
$Ca^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}$	$Hg NH_3Y^{-2} + NH_4^+ + 2e^- \longleftrightarrow Hg + 2 NH_3 + HY^{-3}$	$HY^{-3} Ca^{+2} \longleftrightarrow CaY^{-2} + H^+$

### c. Yükseltgenme - İndirgenme Titrasyonları

Tablo-4'de kulometrik olarak oluşturulan çeşitli maddeler görülmektedir. Oksitleyici maddeler arasında en çok uygulama alanı olan madde bromdur. +2 değerli gümüş iyonu, +3 değerli mangan iyonu ve +1 değerli bakır klorür kompleksi de bu tür maddelerdir, ancak bunların çözeltileri kararsız olduğundan tercih edilmezler.

**Tablo-4: Yükseltgenme –İndirgenme Reaksiyonlarının Kulometrik Titrasyon Uygulamaları**

Madde	Oluşan elektrot reaksiyonu	Saptanan madde
Br <sub>2</sub>	$2 \text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Ti <sup>+</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH, fenol, anilin, hardal gazı, 8-hidroksikinolin
Cl <sub>2</sub>	$2 \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), I <sup>-</sup>
I <sub>2</sub>	$2 \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , H <sub>2</sub> S
Ce <sup>+4</sup>	$\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4} + \text{e}^-$	Fe(III), Ti(III), U(IV), As(III), I <sup>-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>
Mn <sup>+3</sup>	$\text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{Mn}^{+3} + \text{e}^-$	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe(II), As(III)
Ag <sup>+2</sup>	$\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^{+2} + \text{e}^-$	Ce(III), V(IV), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , As(III)
Fe <sup>+2</sup>	$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$	Cr(IV), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti <sup>+3</sup>	$\text{TiO}^{+2} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	$\text{Cu}^{+2} + 3 \text{Cl}^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_3^{-2}$	V(V), Cr(VI), IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
U <sup>+4</sup>	$\text{UO}_2^{+2} + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{U}^{+4} + \text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV)

#### 4. Otomatik Kulometrik Titratörler

Otomatik kulometrik titratör üreten pek çok firma vardır. Bunlardan çoğunda potansiyometrik dönüm noktası tayin yöntemi kullanılır ve otomatik titratörlere benzer şekilde dizayn edilmişlerdir. Bu tip cihazlarda hata sinyali sıvı madde akışını (otomatik titratör) değil elektrik akımını kontrol eder. Bazı cihazlar çok amaçlıdır ve çeşitli maddelerin tayininde kullanılabilir. Bazıları ise tek bir analize yöneliktir; bu tip cihazlara örnek olarak gümüş iyonlarının kulometrik olarak oluşturulduğu klorür titratörleri, anotik olarak oluşturulan bromun analiti sülfat iyonlarına yükseltgendiği kükürt dioksit monitörleri ve Karl Fischer maddesinin elektrolitik olarak hazırlandığı su tayin titratörleri gösterilebilir.

#### Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981

[http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac\\_skoog\\_8\\_08\\_2/F\\_AC\\_22\\_08\\_electrogravimetry.ppt#1](http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_8_08_2/F_AC_22_08_electrogravimetry.ppt#1)

<http://140.138.140.197/%E5%84%80%E5%99%A8%E5%88%86%E6%9E%90%E8%AA%B2%E6%9C%AC%E2%85%A0/Ch24.ppt>

