

# ANALİTİK KİMYADA AKTİF EĞİTİM:ASİT-BAZ İNDİKATÖRLERİNİN KARIŞIK ÇÖZGENLERDE ÖĞRENCİ TASARIMLI TİTRASYON UYGULAMALARI

Hüsamettin Akçay, Sibel Kılınç Alpat, Özlem Öter, Deniz Demir, Özge Özbayrak, Ebru Kaya,  
Burçin Acar, Zehra Bekçi

D.E.Ü.Buca Eğitim Fakültesi  
35150 Buca/İzmir

## ÖZET

Asit-baz titrasyonları bilinmeyen asit-baz numunelerinin derişimlerinin ölçülmesi, yüzde bileşimlerinin belirlenmesi ve eşdeğer ağırlıkların saptanması için son derece elverişli ve eğitici deneylerdir. Sulu ortam asit-baz titrasyonlarında dönüm noktası tayininde renk değişimi gösteren pH indikatörlerinin kullanılması yaygın ve ucuz bir yol olmakla birlikte günlük yaşamda ve özellikle eczacılıkta kullanılan zayıf asit-bazların pek çoğu sulu ortamda çok zayıf çözünürler. Bu tür asit ve bazların analitik incelemesi karışık sulu-organik çözgenlerde, organik-surfaktant sistemlerde ve susuz ortamlarda gerçekleştirilebilir. Öğrenci tasarımı deneylerde bazı zayıf asit-bazların değişik indikatörlerle (salisilik asit, barbitürik asit, asetik asit, bütirik asit, Na-benzoat, Na-salisilat, sülfanilik asit, metil kırmızısı, timol ftaleyn, nötral kırmızı, alizarin sarısı, fenol ftaleyn, kristal viyole, metil oranj) sulu ortam,%50 metanol + %50 su ve %30 asetonitril + %70 su karışık çözeltilerinin titrasyonunda karışık çözücülerin kullanılabilme olanağı ve pH indikatörlerin renk değiştirme özellikleri incelendi. Amaç pH indikatörünün karışık çözücülerde kullanılabilirliğinin, renk değişimlerinin ve pH aralıklarının belirlenmesidir. Bu çalışmada öğrencilere, basit analitik gereçlerle kimya sorunlarına yaklaşımı öğrenmek, keşif yapmak ve karışık çözgenlerde asit-baz titrasyonu hipotezini test etmek olanağı sağlanmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Zayıf asit-baz, asit-baz indikatörü, pH, su-organik karışık çözelti, titrasyon

## ABSTRACT

Acid-base titrations provide a very convenient experimental means for determining solution concentrations, percent compositions and equivalent weights of unknown acid-base samples. The use of pH indicators for end point determination in aqueous acid-base titrations ensure an inexpensive and widespread analytical method. However many acids-bases that are used in the daily life and the pharmaceutical industry have little solubilities in water. They can be examined in mixed aqueous-organic solvents, organic-surfactant systems and non- aqueous solvents. In these student - designed laboratory experiments, the use of mixed aqueous-organic solvents and the color change of the pH indicators solutions were carried out for such acids and bases using different indicators( butiric acid, salicylic acid ,acetic acid,sodium salicylate,sodium benzoate,barbituric acid , sulfanilic acid, methyl red, thymolphthalein, neutral red, alizarin yellow, phenol phthalein, crystal violet, methyl orange) in the aqueous, mixed aqueous-methanol (%50-%50) and mixed aqueous -acetonitrile (%70-%30) systems. The aim is to point out the uses of pH indicators in mixed solvents and to determinate their pH ranges and the color changes. This laboratory work provides students learning to approach chemical problems by using common laboratory tools, discovering and testing the acid-base titration hypothesis in mixed solvents.

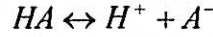
**Key words:** Weak acid-base, acid-base indicators, pH, water-organic mixed solution, titration

## GİRİŞ

Sulu ortam asit-baz titrasyonlarının dönüm noktası tayininde pH indikatörlerinin kullanılması yaygın ve ekonomik bir yöntemdir. Böylece analitik özellikleri bilinmeyen zayıf asit ve bazların eşdeğer ağırlıkları , yüzde bileşimleri ve derişimlerinin saptanmasına olanak sağlayan deneysel tasarımlar gerçekleştirilebilir. Analitik kimya öğretiminde kullanılan birçok titrasyon yöntemi ve deneysel çalışma literatürde yer almıştır (Harris, W.E. and Kratochvil, B.,1974; Sawyer, D.T. et al., 1984; Fritz, J.S., 1973; Westcott, C.C., 1978; Skoog, D.A., 1992; Latinen, H.A. and Harris W.E., 1960). Bu konuyla ilgili olarak Tucker ve Acree sulu ve karışık ortamlarda bazı asit ve bazların titrasyonunu yapmışlar ve uygun indikatör seçimi için çalışmışlardır (Tucker, S.A. and Acree, Jr., W.E., 1994). Sawyer at al. nikotinin donar asetik asitte titrasyonunu yapmıştır (Tucker, S.A. et al. 1993). Harris ve Kratochvil oksinin p-toluen -sulfonik asit ile susuz ortam fotometrik titrasyonunu yapmıştır (Kennedy, J.H., 1984). Bu çalışmalar genelde tehlikeli olduğundan (plastik eldiven ve maske kullanma, çeker ocakta çalışma, patlama ve yangına karşı önlem vb.) ve aşırı önlem gerektirmesi nedeniyle öğrenci çalışması açısından güçlük göstermektedir. Oysa bu çalışmada öğrenciler sınıfta öğrendikleri kuramsal bilgileri gerçek

yaşam sorunlarına uygularken, tehlikesiz ve güvenli ortamda pahalı olmayan laboratuvar gereçleri kullanarak çalışma olanağına sahiptir.

Sulu ortamda yeterince çözünen asit ve bazların bazıları için birçok bilinmeyen suyun pH aralığında (0-14) çözüme kavuşturulabilir. Ancak özellikle sulu ortamda çözünmeyen ya da  $K_a$  veya  $K_b < 10^{-9}$  olan çok zayıf asit ve bazlar durumunda dönüm aralığının 0-14 bölgesinde gözlenmesi olanaksızdır. Bu gibi durumlarda otoprotoliz sabiti  $10^{-14}$  den daha küçük olan yani pH aralığı su ortamına göre daha geniş olan çözücülerden yararlanılabilir. Örneğin pH dönüm aralığı metanolde 0-16,7 ve asetonitrilde 0-28,6 dır. Bu çözümlerin suyla oluşturdukları karışımlarda ise üst pH değeri suyunkinin yani 14' ün üzerinde olacaktır. Analitik kimya kaynaklarında bu tür asit ve bazlar için piridin, t-bütülamın, etilendiamin vb. susuz ortam çözücülerini önerilir. Moleküler bir asidin karışık ortamlarda ayrışması



(1)

biçiminde olup HA'nın sulu ve organik faz arasında dağılması  $H^+$  derişimini azaltır ve buna bağlı olarak HA gerçek  $K_a$ ' sından daha zayıfmış gibi davranır.

Titrasyon eğrisinin oluşturulmasında sulu fazda çözülmüş olan organik çözümlerin asit-baz dengesini nasıl etkilediği önemlidir. Titrant hacmi ve pH'ın fonksiyonu olarak titrasyon eğrisinin oluşturulmasında üç seçenek söz konusudur: İlki sulu fazdaki asit- baz dengesinin organik faz tarafından etkilenmesinin kuramsal ve kalitatif tanımıdır. İkincisi asidin sulu fazda kısmen iyonlaştığı ve molekül halinin sulu ve organik fazlar arasında dağıldığı yani birbirinde çözünmeyen iki faz varlığında titrasyon eğrisinin her noktası için sulu fazda iyonlaşma, sulu ve organik fazlar arasında dağılma dengeleri ile yük ve kütle korunumu dengelerinden yararlanılarak ve titrant olarak KOH çözeltisi kullanılarak titrasyon eğrisinin oluşturulmasıdır;

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^- \text{ için } K_a = \frac{[H^+]_{aq} [A^-]_{aq}}{[HA]_{aq}} \quad (2)$$

$$HA_{aq} \leftrightarrow HA_{org} \text{ için } K_p = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad (3)$$

$$C_1 ([H^+]_{aq})^3 + C_2 ([H^+]_{aq})^2 + C_3 ([H^+]_{aq}) + C_4 = 0 \quad (4)$$

Buradan  $K_p = [A^-]_{org} / [A^-]_{aq}$ ,  $V_{aq}$  sulu ve  $V_{org}$  organik fazların başlangıç hacimleri olmak üzere,

$$C_1 = \frac{V_{aq} + V_{KOH}}{V_{aq} + V_{KOH} + K_p V_{org}} \quad (5)$$

$$C_2 = K_a + \frac{V_{KOH} C_{KOH}^o}{V_{aq} + V_{KOH} + K_p V_{org}} \quad (6)$$

$$C_3 = \frac{K_a C_{KOH}^o V_{KOH}}{V_{aq} + V_{KOH}} - \frac{K_a C_{A^-}^o V_{aq}}{V_{aq} + V_{KOH}} - \frac{K_w (V_{aq} + V_{KOH})}{V_{aq} + V_{KOH} + K_p V_{org}} \quad (7)$$

$$C_4 = -K_a K_b \quad (8)$$

Üçüncüsü ise, karışık çözümlerin veya susuz ortamın otoprotoliz sabiti ya da pH aralığının bilinmesini gerektirmeyen kombine cam elektrotlu pH metre ile potansiyometrik yöntemle aşağıdaki denklem kullanılarak bilinmeyen pH'ın doğrudan hesaplanmasına dayanır (11-14);

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_x - E_s)}{S} \quad (9)$$

Burada  $pH_x$  numunenin pH'ı,  $pH_s$  standartın pH'ı,  $E_x$  numune için pH metrede okunan mV değeri,  $E_s$  standart çözelti için pH metrede okunan mV değeri, S ise eğim olup değeri  $25^\circ C$  de  $59,16 \text{ mV/pH}$  birimi'dir. Karışık su-organik çözümlerde karışımın derişimine bağlı olarak standart pH değeri

değişebilir. Örneğin; %50 su-%50 metanol ortamında 0,05 m potasyum hidrojen ftalat çözeltisi için 25 °C de pH=5,131 verilmiştir (Linde, D.R., 1990).

## MATERYAL VE METOT

pH indikatör çözeltileri, titrasyonu yapılacak (analit) zayıf asit ve/veya zayıf baz çözeltileri ve standart (titrant) asit ve/veya baz çözeltileri öğrenciler ve öğretim elemanları tarafından CRC ye göre hazırlandı (Linde, D.R., 1990). Aşağıda kullanılan kimyasal malzemeler analitik saflıktadır (Merck, Riedel vb.). Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve indikatörler şunlardır; Salisilik asit, barbitürik asit, asetik asit, bütirik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, Na-benzoat, Na-salisilat, potasyum hidrojen ftalat (KHP);metil kırmızısı, timol ftaleyn, nötral kırmızı, alizarin sarısı, fenol ftaleyn, kristal viyole, metil oranj.

Herbir titrasyon işlemi, tartışma ortamı yaratmak ve ortaya çıkabilecek sorunları çözebilmek düşüncesiyle biri öğrenci diğeri öğretim elemanı iki kişi tarafından ortak yürütüldü. pH indikatörlerinin sulu ortamdaki renkleri ve dönüm aralığı "CRC" de bulunduğu gibi kombine cam elektrotlu bir pH-metre (WTW-pH 320) ile okundu. pH- metre standart tampon çözeltiler kullanılarak ayarlandı (pH tamponları; 4-7-10). Titrasyon işlemi sulu çözelti, %50 metanol-%50 su karışık ve %30 asetonitril-%70 su karışık çözeltilerinde yapıldı. %50 metanol-%50 su karışımı çözeltilisinde 0,05 molal potasyum hidrojen ftalatın pH ı 25 °C de 5,01 okundu. Potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisi ile okunan milivolt değeri ayar alınarak karışık su-organik çözeltileri için değişik asit, baz ve indikatör kullanılarak pH-metre ile titrasyon değerleri (ml-titranta karşılık okunan pH değeri) okundu. Bu değerler 9 nolu eşitliğe göre pH a dönüştürüldü.

Su-organik karışık çözeltilerinde titrasyon denemesi yapılan zayıf asit ve bazlar bu sistemlerdeki çözünürlükleri gözetilerek seçildi.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1 de 0,01 M asetik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile, şekil 2 de 0,02 M Na-salisilatın 0,1 M HCl ile ve şekil 3 te 0,02 M barbitürik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile sulu, %50metanol-%50 su ve %30asetonitril-%70 su karışık çözeltilerde titrasyon eğrileri görülmektedir. Şekillerin incelenmesi sonucu bu titrasyonların su-organik karışık ortamlarında yapılabileceğini göstermektedir. Kuramsal verilerle uyumlu olarak karışık ortamlarda otoprotoliz sabitinin suyunkinden daha küçük olmasına bağlı olarak dönüm aralığı genişlemekte, bu ise dönüm noktasının gözlenmesini kolaylaştırmaktadır. Gerçekten şekil 1 de %30 asetonitril-%70 su karışık çözeltilisinde dönüm aralığı 5 pH birimi iken, sulu çözeltilisinde 2,5 pH birimidir.

Şekil 5 te 0,01 M Na-benzoatın 0,1 M HCl ile, sulu ve %50metanol-%50 su karışık çözeltilerinde titrasyon eğrileri görülmektedir. Burada çok zayıf bir baz olan Na-benzoatın sulu ortamda titrasyonunda dönüm noktasının belirlenmesi oldukça zor görünmektedir. Oysa %50 metanol-%50 su karışık çözeltilisinde gerek dönüm aralığının yeterince geniş olması, gerekse değişik indikatörlerle gösterdiği renk farklılığı titrasyonun yapılabilirliğini kanıtlamaktadır. Benzer durum şekil 4 te 0,01 M bütirik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile titrasyonunda gözlenmektedir. Bu titrasyonun dönüm aralığı su ortamında oldukça zor gözlenmektedir. Oysa %30 asetonitril-%70 su ortamında yaklaşık 5 pH birimi dönüm aralığında net bir biçimde gözlenebilmektedir.

Şekil 6 da 0,02 M salisilik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile %30 asetonitril-%70 su ortamında titrasyon eğrisi görülmektedir. Salisilik asitin bu ortamda titrasyonu son derece rahat yapılabilir. Dönüm noktası öncesi ve sonrası görülen düzensizlikler muhtemelen salisilik asitin sulu ve organik fazlardaki davranış farklılığından kaynaklanmaktadır.

Şekil 7 de 0,02 M sülfanilik asitin 0,1 M sodyum hidroksit ile %50 metanol-%50 su ortamında titrasyon eğrisi görülmektedir. Şekil 8 de bu titrasyonun ikinci diferansiyeli ( $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$  -ml titrant) alınarak dönüm noktası ve dönüm aralığı oldukça iyi bir şekilde belirlenebilmektedir.

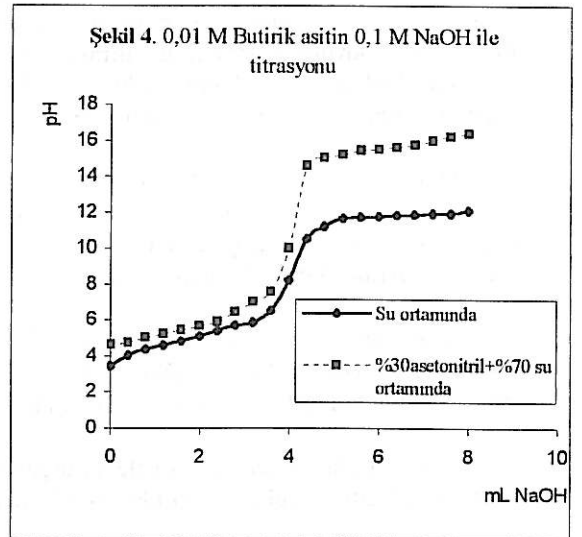
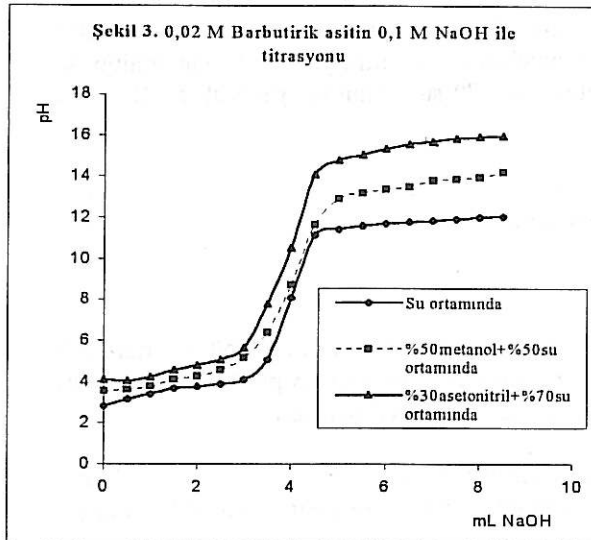
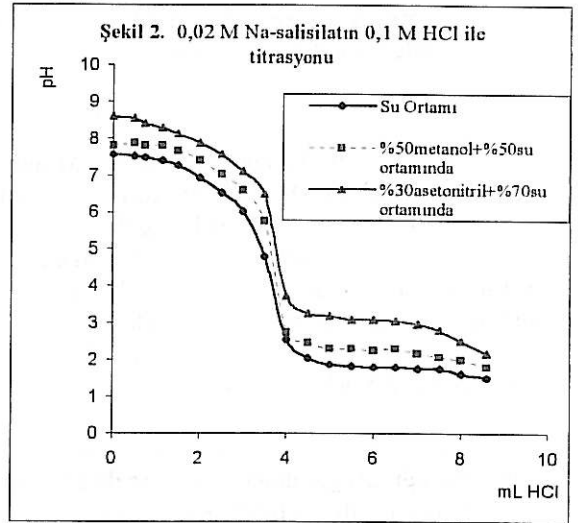
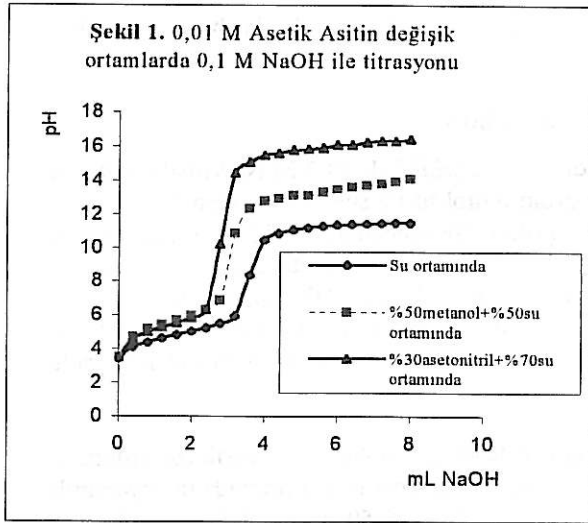
Deneyssel olarak sulu çözelti ile su-organik karışık çözeltilerinde asit-baz değerlerinin farklılığı gözlenebilmektedir. Sulu çözeltilerde iyonlaşma derecesinin yüksek olmasına karşılık, karışık

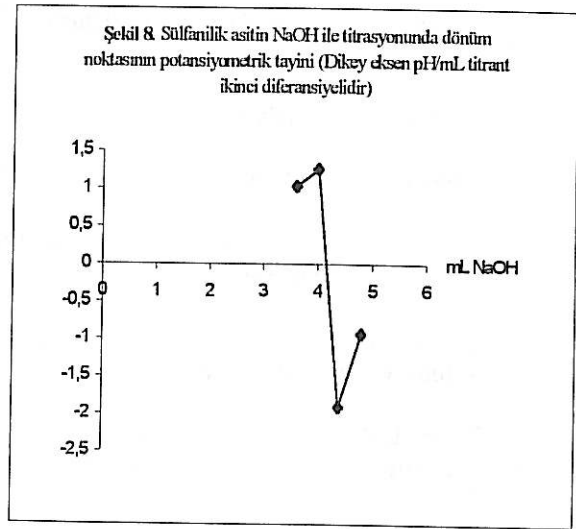
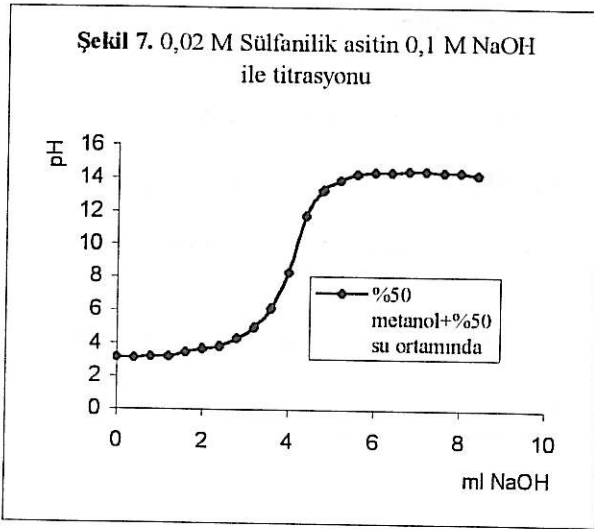
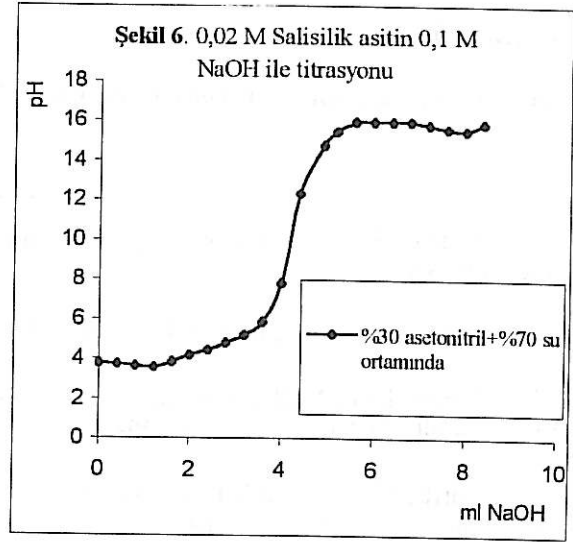
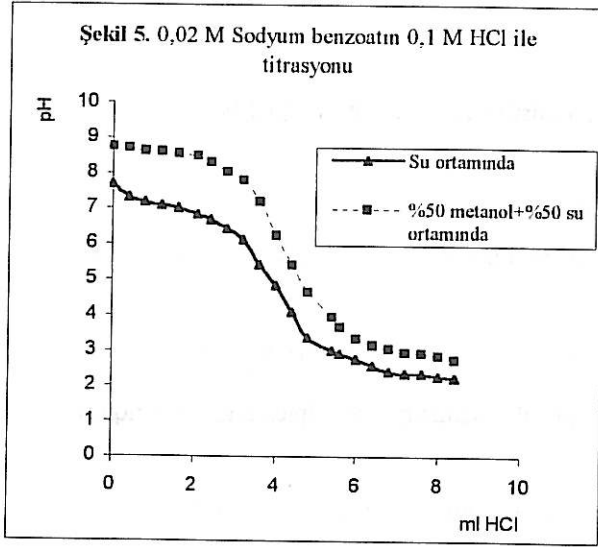
çözeltilerinde özellikle bazı asit-bazlar için bu değer oldukça zayıflamaktadır. Bu ise titrasyon eğrisinin bükümünde eğimi azaltmakta yani titrasyonun yapılabilirliğini güçleştirmektedir.

DeneySEL çalışmaların matematiksel irdelemesi, denge sabitlerinin kullanılması, yük ve kütle eşitliklerinin oluşturulması bakımından öğrenci açısından son derece önemlidir.

Çeşitli indikatörlerin değişik ortam ve asit-baz için pH aralıkları ve/veya renk değişimleri tablo 1 de görülmektedir. İndikatörlerin pH aralıkları ve renk değişimleri çözücü ortama bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Burada pH indikatörleri için elde edilen veriler su ve su-organik karışık sistemlerinde gerek pH aralığı gerekse renk olarak belirgin farklılık göstermektedir. Örneğin kristal viyole sulu ortamda sarıdan maviye renk dönüşümü gösterirken %50 metanol-%50 su ve %30 asetonitril-%70 su ortamlarında sarıdan mora, metil oranj ve %30 asetonitril-%70 su ortamında koyu turuncudan açık turuncuya, alizarin sarısı sulu ortamda açık sarıdan kahverengimsi sarıya renk değiştirirken %50 metanol-%50 su ve %30 asetonitril-%70 su ortamlarında sarıdan pembeye dönüşmektedir.

Öğrenci-öğretim elemanı birlikteliğinde gerçekleştirilen bu çalışmada sadece klasik analitik araç ve gereçlerinin kullanılması yeterlidir. Öğrenciye doğru yönlendirme ile kısa sürede sorun çözme becerisi kazandırılabilir. Öğrenci, analitik kimya öğrenmenin yanında, ilaç (barbiturik asit) ve gıda sanayiinde (bütrik asit, salisilik asit) yaygın kullanılan asit ve bazlarla ilgili bilgi türetme ve keşif yapma hazzına ulaşmaktadır.





Tablo 1. Çeşitli indikatörlerin değişik ortamlardaki dönüm aralıkları ve renkleri

İndikatör	Sulu çözeltide dönüm aralığı ve rengi [15]	Sulu çözeltide dönüm aralığı ve rengi (DeneySEL)	%50 metanol-%50 su ortamında dönüm aralığı ve rengi (DeneySEL)	%30 asetonitril-%70 su ortamında dönüm aralığı ve rengi (DeneySEL)
Kristal viyole	Sarı<0,8-2,6>mavi viyole	Sarı<1,1-2,8>mavi viyole	Sarı<1,6-3,4>Mor viyole	Sarı<2,2-3,55>mor
Metil oranj	Kırmızı<3,1-4,4>sarı/turuncu	Kırmızı<3,4-4,45>sarı/turuncu	Kırmızı<3,5-turuncu-4,2>sarı	Koyu turuncu<4,9-turuncu-5,2>açık turuncu
Metil kırmızısı	Kırmızı<4,4-6,2>turuncu/sarı	Kırmızı<4,6-6,2>turuncu/sarı	Pembe<6-turuncu-7,4>sarı	Pembe<4,36-kırmızı-6,3>sarı
Nötral kırmızı	Mavi/kırmızı<6,8-8>turuncu/sarı	Mavi/kırmızı<6,85-8,09>turuncu/sarı	Koyu turuncu<7,2-9,9>turuncu/sarı	Pembe<5,9-turuncu-7,9>sarı
Fenol ftalein	Renksiz<8,2-9,8>kırmızı/viyole	Renksiz<8,16-9,82>kırmızı/viyole	Renksiz<9,6-10,6> pembe	Renksiz<9,5-9,9> pembe
Timol ftalein	Renksiz<9,3-10,5>mavi	Renksiz<7,7-8,9>mavi	Renksiz<9,8-10,9>mavi	Renksiz<9,9-11,2>mavi
Alizarin sarısı	Açık sarı<10-12,1>kahverengi/sarı	Açık sarı<9,8-12>kahverengi/sarı	Açık sarı<11,5-12,76>pembe	Açık sarı<11,10-11,90>pembe

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma DEÜ Araştırma Fon Saymanlığınca desteklenmiştir ( Proje no: 0901.99.01.04)

## KAYNAKLAR

Boikess, R.S., Edelson, E., Chemical Principles in the Laboratory, 1985, 3 rd ed., Harper and Row: New York, NY, 323-328.

Fritz, J.S., 1973, Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents; Allyn and Bacon: Boston, 35.

Hargis, L.G., 1988, Laboratory Manual for Analytical Chemistry; Principles and Techniques; Prentice-Hall; Englewood Cliffs, NJ, 29-33.

Harris, W.E., Kratochvil, B., 1974, *Chemical Separations and Measurements*; Saunders College Publishing: Philadelphia, 158-164.

Kennedy, J.H., 1984, Analytical Chemistry; Practise; Harcourt Brace Jovanovich: New York, NY, 66-71.

Latinen, H.A., Harris W.E., 1960, Chemical Analysis; McGraw-Hill: New York, 84-88

Linde, D.R., Ed., 1990, CRC, Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press, Boston, 71, 6-38.

Sawyer, D.T., Heineman, W.R., Beebe, J.M., 1984, Chemistry Experiments for Instrumental Methods; John Wiley and Sons: New York, NY, 24-28.

Sawyer, D.T., Heineman, W.R., Beebe, J.M., 1984, Chemistry Experiments for Instrumental Methods, John Wiley&Sons: New York, 36-42.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1992, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6 th ed: Saunders College Publishing: New York, 430-432.

Tucker, S.A., Acree, Jr., W.E., 1994, A Student-designed Analytical Laboratory Method, J.Chem.Educ., 71(1), 71-74.

Tucker, S.A., Amszi, V.L., Acree, Jr., W.E., 1993, Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media, J.Chem.Educ., 70 (1), 80-82.

Westcott, C.C., 1978, pH Measurements; Academic Press: New York, 112-123.