



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Sodyum tuzlu çöz. peşni asitli
asitlendirilmesi

Doktora Tezi

Eyüp Altun

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : ~~Fen Bil. Enst.~~ 66
Tarih : 11.12.1990
Fatura :
Fiatı : 4500 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No : 47389
UDC : 54 378.242
Ek :



SODYUM TUNGSTAT ÇÖZELTİLERİNİN ÇEŞİTLİ ASİTLERLE
ASİTLENDİRİLMESİNDE VE DEĞİŞİK pH'LERDE OLUŞAN
POLİTUNGSTAT İYONLARI VE POLİTUNGSTATLARIN
İNCELENMESİ

66

(DOKTORA TEZİ)

EYÜP ALTUN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	I
SUMMARY	IV

GİRİŞ

BÖLÜM I

I.1.	Tungstatların volumetrik doza j yöntemleri.....	1
I.2.	Klasik volümetrik yöntem.....	2
I.2.1.	Çözeltilerin asitliği ve redüksiyon süresi.....	3
I.2.2.	Çinko miktarı.....	4
I.3.	Önerilen yöntem.....	5
I.4.	Alkali tungstatların kondüktometrik doza jları.....	8
I.4.1.	Deneyin yapılışı.....	9

MATERYAL VE YÖNTEM

BÖLÜM II

II.1.	Tungstatların sulu gözeltillerde elde edilmeleri.....	14
II.2.	Politungstat çeşitleri.....	15
II.2.1.	Normal tungstatlar.....	15
II.2.2.	Ditungstat.....	15
II.2.3.	Paratungstatlar.....	16
II.2.4.	Tritungstat.....	17
II.2.5.	Tetratungstat.....	17
II.3.	Sulu gözeltillerde tungstatların iyonik halleri.....	18

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

BÖLÜM III

III.1.	Deneylerde kullanılan madde, malzeme ve cihazlar.....	22
III.1.1.	pH metre.....	22
III.1.2.	Kondüktometre.....	22
III.1.3.	Termo Gravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA).....	23
III.1.3.1.	TG-DTA deneyleri.....	24
III.1.4.	Alev fotometresi.....	25
III.1.5.	Su banyosu.....	25
III.2.	Denemelerden elde edilen sonuçlar...	26

III.2.1. Potansiyometrik titrasyon eğrileri...	26
III.2.1.1. Nitrik asitle titrasyon.....	26
III.2.1.2. Hidroklorik asitle titrasyon.....	27
III.2.1.3. Sülfürik asitle titrasyon.....	27
III.2.1.4. Perklorik asitle titrasyon.....	28
III.2.1.5. Asetik asitle titrasyon	28
III.2.1.6. Formik asitle titrasyon.....	28
III.2.2. Kondüktometrik titrasyon	
eğrileri.....	30
III.2.2.1. Nitrik asitle titrasyon.....	30
III.2.2.2. Hidroklorik asitle titrasyon.....	30
III.2.2.3. Sülfürik asitle titrasyon.....	31
III.2.2.4. Perklorik asitle titrasyon.....	32
III.2.2.5. Asetik asitle titrasyon.....	32

BÖLÜM IV

IV.1.	Sodyum tungstatların asitli ortamda pH'nin fonksiyonu olarak kristallendirme ile elde edilişi.....	75
IV.2.	Sodyum tungstat örneğinin analiz yöntemi.....	76
IV.2.1.	H ₂ O miktarının tayini.....	76
IV.2.2.	Na ₂ O miktarının tayini.....	77
IV.2.3.	WO ₃ miktarının tayini.....	78
IV.3.	Politungstatların elde edilmeleri....	79
IV.4.	Politungstatların analiz sonuçları ve formülleri.....	80

IV.5.	Kristalizasyonla elde edilen politungstatların, Baryum klorürle çöktürülmesiyle oluşan politungstat- lar.....	81
-------	--	----

TARTIŞMA VE SONUÇ

BÖLÜM V	100
TEŞEKKÜR.....	103
KAYNAKLAR.....	104
ÖZGEÇMİŞ.....	106
ÇİZELGE LİSTESİ.....	107
ŞEKİL LİSTESİ.....	111
EK.1.....	117

SODYUM TUNGSTAT ÇÖZELTİLERİNİN ÇEŞİTLİ ASİDLERLE ASİDLENDİRİLMESİNDE OLUŞAN POLYTUNGSTATLARIN İNCELENMESİ

Ö Z E T

Sulu tungstat çözeltilerinin çeşitli asitlerle asitlendirilmesinde tungstat anyonlarının polimerizasyonu konusu bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Monotungstat sulu çözeltisine bir kuvvetli asid ilâve edildiğinde monotungstat iyonunun polimerizasyonu başlar ve gerek H^+ iyonları, gerekse tungstat iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak değişik polytungstat iyonları oluşur. Bu iyonlar arasında belli dengeler vardır. Fakat oluşan iyonlar arasında hangi iyonların hakim durumda oldukları hususunda araştırmacılar arasında görüş farkları vardır.

Bu çalışmada, elektrometrik ve kondüktometrik titrasyon yöntemleri kullanılmak suretiyle oluşan politungstate iyonları belirlenmeğe çalışılmıştır. Elektrometrik yöntemle elde edilen $\Delta pH/\Delta V$ eğrilerindeki maksimumlarla kondüktometrik yöntemle elde edilen kesişme noktalarına tekabül eden H^+/WO_4^{2-} oranlarının tam uyarlıkta oldukları bulunmuştur. Çözeltide hakim olan iyonların H^+/WO_4^{2-} oranı 7/6 ve 9/6 olan $(HW_6O_{21})^{5-}$ ve $(H_3W_6O_{21})^{3-}$ hegzamer iyonlar olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma beş bölüme ayrılmıştır.

Birinci Bölümde, tungstatların volümetrik dozaj yöntemleri incelenmiştir. Önceden hidroklorik asid ve çinko ile

redüklenmiş olan tungstatların potasyum permanganatla oksidasyonuna dayanan bir volümetrik dozaj yöntemi önerilmiştir.

Aynı şekilde, tungstat çözeltilerin çözünmeyen tungstat halinde çöktürülmelerinin kondüktometrik olarak incelenmesi suretiyle dozajları için de yöntem önerilmiştir.

İkinci Bölümde, çeşitli tungstatların sulu çözeltilerde elde edilmeleri ve oluşan çeşitli politungstat iyonlarının genel bir incelenmesi yapılmıştır.

Üçüncü Bölümde sodyum monotungstat çözeltilerin çeşitli asitlerle elektrometrik ve kondüktometrik titrasyonları yapılmak suretiyle oluşan politungstat iyonları belirlenmiştir. Nitrik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik asidler halinde benzer sonuçlar elde edilmiştir. Zayıf bir asid olan asetik asid halinde ise farklı sonuç elde edilmiştir.

Dördüncü Bölümde, sodyum monotungstat çözeltilerinin çeşitli asid ve pH'lerle kristallendirilmesi suretiyle oluşan tungstatların, diferansiyel termik analiz yöntemiyle kristalizasyon su mol sayısı ve alev fotometre ile de sodyum miktarı tayin edilmek suretiyle bileşimleri tespit edilmiştir. Asetik asid halinde $5,96 < \text{pH} < 8,00$ arasında $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bitungstat, $5,00 < \text{pH} < 5,48$ arasında $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ paratungstat; $3,50 < \text{pH} < 4,00$ arasında ise $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tritungstat olduğu bulunmuştur.

Hidroklorik ve nitrik asidler halinde ise $4,95 < \text{pH} < 6,81$ arasında $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bitungstat oluşur.

Elde edilen tungstatlar baryum klorür ile çöktürülerek oluşan baryum tungstatın bileşimi kondüktometrik yöntemle tayin edilmiştir. Kristalizasyonla elde edilen tungstatın,



çökelmede elde edilenin aynı olmadığı ve genellikle karşılık tungstat yerine en az çözünen tungstat türünün meydana geldiği tespit edilmiştir.

Beşinci Bölümde, tartışma ve sonuç verilmiştir.

SUMMARY

The polymerization of tungstic acid in aqueous solutions by the addition of strong acids has been previously studied. The polymerization rates are shown depending on the hydrogen ion and tungstic acid concentrations. There are certain similarities between these data. The polymerization curves have been plotted along the results obtained. There is no a general agreement among various workers concerning which ions are predominant in the polymerization.

In this work careful observations and measurements have been made to determine the polymerization rates. There is a good agreement between the electrolytic and the gravimetric rates of polymerization. It was found that the H^+ and HSO_4^- ions have the same effect on the polymerization of tungstic acid in the solution.

The results are similar to the literature.

In the third chapter, the effects of the volume of the solution on the polymerization are studied. A new volumetric design method is used to study the concentration of the polymerized tungstic acid in the solution.



THE INVESTIGATION OF THE FORMATION OF THE POLYTUNGSTATES IN THE ACIDIC SODIUM TUNGSTATES SOLUTIONS

S U M M A R Y

The polymerization of tungstates anions in aqueous solutions by the addition of strong acids has been frequently studied. The polytungstate ions are formed depending on the hydrogen ions and tungstate ions concentrations. There are certain equilibrium between these ions. But divergent interpretation have been placed upon the results obtained. There is no a general agreement among various workers concerning which ions are predominant in the formed ions.

In this work careful electrometric and conductometric titration methods are used to determine the polytungstate spicious. There is a good agreement between the electrometric and conductometric values of H^+/WO_4^{2-} ratios. It has been found that the $(H_6WO_{21})^{5-}$ and $(H_2W_6O_{21})^{3-}$ ions having ratios of 7/6 and 9/6 are more stable in the solutions.

This studie is divided to five chapters.

In the first chapter, the methods of the volumetric dosage of the tungstates are studied. A new volumetric dosage methode which is based on the reoxidation of the reduced tungstates has been proposed.

Also, conductometric method is given for the dosage of soluble tungstates.

In the second chapter, a resume of the different kind of the tungstates and their preparation from the aqueous solutions and the spicious of tungstates ions in aqueous solutions are given.

In the third chapter, polytungstate ions have been charaterized which are obtained by the electrometric and conductometric titration of sodium monotungstate solutions by various acids.

In the fourth chapter, at various acids and pH different polytungstates are obtained by crystalization. The crystal water of these polytungstates were determinated by D T A methode and the amount sodium by flame photometer. When acetic acid is used, at the $5,96 < \text{pH} < 8,00$ is formed bitungstate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, at the $5,00 < \text{pH} < 5,48$ paratungstate $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ and at the $3,50 < \text{pH} < 4,00$ tritungstate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ are formed.

When nitric acid and hydrochloric acid are used sodium bitungstate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is formed at $4,95 < \text{pH} < 6,81$

The polytungstates obtained by cristallization are precipitated by BaCl_2 . The composition of the barium tungstate formed is determined conductometrically. It is founded that the composition of the barium tungstate formed is not the same of the corresponding sodium polytungstate.

The results are given in the fifth chapter.

G İ R İ Ő

BÖLÜM I

I.1. TUNGSTATLARIN VOLÜMETRİK DOZAJ YÖNTEMLERİ

Tungstatlar, gravimetrik ve volümetrik yöntemlerle kantitatif olarak tayin edilebilirler.

Gravimetrik yöntemde, tungstatlar ya anhidrik tungstik (WO_3) halinde, ya da çözünmeyen tungstatlar halinde tayin edilirler.

Alkali tungstatlar gibi suda çözünen tungstatlar halinde, Berzelius yönteminde (1) olduğu gibi cıva tungstat halinde, Knorr yönteminde (2) ine benzinin tungstat halinde çöktürölüp kavrularak anhidrid tungstik (WO_3) haline dönüştürölerek tartılır.

Belli pH'lerde, suda çözünen alkali tungstatlar; suda çözünen beryum, stransiyum, kalsiyum ve kurşun tuzları ile çözünmeyen tungstatlar halinde çökerler. Bu çözünmeyen tungstatların tartımından, çözünen tungstatın miktarı bulunabilir (3).

Çözünmeyen tungstatların dozajı ise, Margueritte yönteminde (4) sülfat asidi veya klorür asidi, Scheele, (5) E. Carriere ve A.R.Berkem yönteminde (3) ise nitrat asidi ile çözünür hale getirilerek yapılır.

I.2. KLÂSİK VOLÜMETRİK YÖNTEM

Anhidrid tungstik'in dozajı için çeşitli volümetrik yöntemler önerilmiştir. Bunlardan en ilgi çeken önce reduklenmiş olan tungstatların, tekrar oksidasyonuna dayanan yöntemdir.

O.Von der Pfordten (6) tungstik asidin, klorür asidi ve

çinko ile redüksiyonu ve potasyum permanganatla tekrar oksidasyonu ile tungstenin dozağı için bir volümetrik yöntemi incelemiştir.

Bu araştıracı; gözeltiyi redükledikten sonra, bunu bir porselen kapsül içindeki potasyum permanganat, mangan sülfat ve seyreltik sülfirik asit karışımı içine aktarır, gözelti litreye tamamlanır. Demir sülfat ve amonyum sülfat gözeltilerinin ilâvesinden sonra potasyum permanganat gözeltisiyle titre eder.

Bu araştıracı, tungstik asidin, hidroklorik asit ve çinko ile redüksiyonunun tungstat dioksit (WO_2) verdiğini gözlemiştir.

Kinichi Someya redüktör etkeni olarak çinko yerine likid çinko malgamarı kullanmış ve redüksiyon işlemini karbon dioksit ortamında yapmıştır.

Tungstenin redüksiyon derecesinin likid malgamadaki metale bağılı olduğu, bizmut - cıva alaşımı halinde tungsten, pentavalan; çinko, kadmiyum ve kurşun malgamaları halinde tungsten trivalan redüksiyon derecesine varıldığı bildirilmiştir.

Dotreppe (7), alkali tungstat gözeltisini takriben 5 cm^3 e indirdikten sonra 60 cm^3 derişik hidroklorik asit ilâve eder. Bu gözeltiye üç kez 9'ar gram çinko ilâve eder. Çinkonun tamamen çözünmesinden sonra, % 30 luk demir III şapı gözeltisinden 10 cm^3 ilave edilir. Demir III, demir II'ye indirgenir, gözelti açık sarı renk alır. Gözelti 700 cm^3 su, 190 cm^3 6 N sülfirik asit, 20 cm^3 % 30 luk mangan sülfat ve 5 g. disodyum fosfat içeren gözeltiye aktarılır. N/10 luk potasyum permanganat gözeltisi ile açık pembe renge kadar titre edilir. Tungstik asidin redüksiyon derecesi bir W_4O_7 kompleks okside erişir ki, bu W_2O_3 ve W_2O_4 karışımı olan bir komplekse karşılık olur.

M.L. Holt (8), Dotreppa gibi hareket eder ve çözeltiye bir miktar fosforik asit ilâve eder ve demir II iyonları, indikatör olarak sülfonik asit (Sarver ve Kolthoff yöntemiyle hazırlanmış) temasında potasyum bileromatla titre edilir. Elde edilen sonuçlar çok farklıdır. Araştıracıya göre, anhidrid tungstikin tamamen W_4O_{11} 'ye redüksiyonu mümkün değildir.

Yukarıda sözünü ettiğimiz yöntemler ayrı ayrı denenmiş, hiçbirisinin tatmin edici olmadığı görülmüştür, sonuç olarak belli bir redüksiyon derecesi elde edilememiştir; Ayrıca, titrasyon sonucunun da net olmadığı gözlenmiştir.

Tungstatların dozajı için doğru olacak bir volümetrik yöntemin bulunması araştırılmıştır. Önce, redüksiyon sülfürik asit ve çinko ile yapılmış, bulduğumuz sonuçlar umut verici olmamıştır. Redüksiyon süresi uzun olduğu gibi belli bir redüksiyon derecesi elde edilememiştir.

Deha sonra, yukarıda sözünü ettiğimiz yöntemlerden de esinlenerek uygun bir yöntem bulunmuştur.

Önce, redüksiyon üzerine etki eden esas faktörler ayrı ayrı incelenmiştir. Bu faktörler : Çözeltinin asitliği ve redüksiyon süresi, kullanılan çinkonun tabiatı ve miktarıdır.

I.2.1. ÇÖZELTİNİN ASİTLİĞİ VE REDÜKSİYON SÜRESİ

Çözeltinin asitliği redüksiyonda büyük bir rol oynar. Çözeltinin konsantrasyonu değiştiği zaman, etki süresi de değişir. 5 cm^3 M/20 sodyum tungstat, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltisi + 5 cm^3 su ve 8 g. tanecikli çinko ile yapılan denemelerde bulunan sonuçlar çizelge I.1.'de verilmiştir. Kullanılan hidroklorik asit % 36,5 'luk $1,19 \text{ g/cm}^3$ 'lük tür.

ÇİZELGE I.1. Asit miktarının redüksiyon süresine etkisi

Hidroklorik asit miktarı (cm^3)	30	40	50	60	70	80
Zaman	36 dak.	18 dak.	5 dak. 34 s.	4 dak. 34 s.	1 dak. 51 s.	1 dak. 50 s.

Bu çizelgeye göre, tam redüksiyon için gerekli olan 8 g. çinko ile minimum süre için, $1,16 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğundaki hidroklorik asitten 70 cm^3 gerekmektedir.

I.2.2. ÇİNKO MİKTARI

Çinko miktarı ve çinkonun tabiatına göre tel ve granül halindeki çinkolarla iki seri deney yapılmıştır. Her bir deneme için 5 cm^3 M/20 sodyum tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi kullanılmıştır. Redüklenen çözelti N/10 potasyum permanganat ile titre edilmiştir. Titrasyondan önce çözeltiye 50 cm^3 MnSO_4 (70 g/dm^3), 70 cm^3 H_3PO_4 ($d=1,71 \text{ g/cm}^3$) ve 70 cm^3 derişik H_2SO_4 ($d=1,84 \text{ g/cm}^3$) ilâve edilir. Granül halinde çinko ile elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

ÇİZELGE I.2. Granül Çinko miktarının redüksiyon süresine etkisi

Granül çinko miktarı, g	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HCl, cm^3 ($d=1,19 \text{ g/cm}^3$)	50	50	50	50	50	50	70	70	70	70
N/10 KMnO_4 , cm^3	0,6	1,3	2,0	2,6	3,1	3,8	4,2	5,1	5,2	5,1

Çizelge I.2. de görüldüğü gibi granül halindeki çinkodan 8 g. dan sonra bir redüksiyon düzlüğü elde edilmektedir. Tel halindeki çinkoya nazaran granül halindeki çinkodan daha fazla miktarda alınmasının gerekmesine rağmen granül halindeki çinko, tel halindeki çinkoya tercih edilir. Granül halindeki çinko redüksiyon sırasında dipte kalmakta, buna karşılık tel halindeki çinko gaz çıkışı ile birlikte çözeltinin yüzüne sürüklenmektedir. Çözelti redüksiyon sırasında devamlı karıştırılır. Tel halindeki çinko ile reaksiyon çok hızlı olmakta ve reaksiyon bir iki dakikada olmaktadır.

Kullanılan çinkonun çok saf olması gereklidir. Denemelerimizde kullandığımız çinkodan 10 g. ile yapılan şahit denemede $N/10 \text{ KMnO}_4$ çözeltisinden $0,3 \text{ cm}^3$ harcanmıştır.

I.3. ÖNERİLEN YÖNTEM

Yapılan denemelerden sonra, kabul edilebilir sonuç elde etmek için aşağıda açıklandığı şekilde hareket edilmesini öneriyoruz.

Tungstat çözeltisinden alınan bir miktar örnek, 500 cm^3 lük bir payrex erlene konur, ısıtılarak hacmi $5-10 \text{ cm}^3$ e indirilir, sıcak haldeki çözeltiye $1,16$ yoğunluğundaki hidroklorik asitten bir defada $70-80 \text{ cm}^3$ ilâve edilir. Tungstik asitten ibaret olan beyaz bir çökelti oluşur, çözelti çalkalanarak çökeltinin çözünmesi sağlanır. Eğer 5 cm^3 tungstat çözeltisinde konsantrasyon $0,5 \text{ g WO}_3$ ü aşarsa sarı renkli tungstik asit oluşur ki bu çözünmez. Bu halde tungstik asit konsantrasyonunu azaltmak gereklidir.

Hidroklorik asitli tungstat çözeltisine $15-16 \text{ g}$ granül haldeki çinkodan ilâve edilir ve erlenmeyer $70-80^\circ\text{C}$ daki bir su banyosunun içine yerleştirilir. Reaksiyon halindeki çözelti



karıştırılır. Reaksiyon sırasında çözeltide şu renk değişimleri gözlenir : mavi, siyah, gri siyah ve kırmızı kahve renk. Son renk erişilebilen redüksiyonun son aşamasına tekabül eder. Gaz çıkışı yavaşladığında erlenmeyer üç delikli bir mantarla kapatılır. Deliklerden birisinden gaz çıkışı için bir cam boru, ikinci delikten çözelti atmosferine karbon dioksit göndermek için cam boru geçirilir. Çözeltiden karbon dioksit geçişine redüksiyon ve titrasyon süresince devam edilir. Üçüncü delikten ise, önce çözelti konulması için bir cam huni, titrasyonda ise büretin ucu takılır. Bütün çinko çözüldükten sonra çözelti soğutulur, cam huniden litrede 70 g mangan sülfat içeren çözeltiden 100 cm³, yoğunluğu 1,7 g/cm³ olan fosforik asitten 140 cm³ ve 130 cm³ derişik sülfirik asit ilâve edilerek karıştırılır. Cam huni çıkarılıp yerine büret yerleştirilir ve N/10 potasyum permanganatla çözelti renksiz olana kadar titre edilir, çözeltinin renksiz olması oksidasyonun sonunu gösterir, bundan sonra potasyum permanganat ilâvesi ile çözeltinin rengi pembeye döner. Titrasyonun doğruluğunu kanıtlamak için hafif pembe renk almış olan çözeltiye ilâve edilen fazla potasyum permanganat demir amonyum sülfat tuzu ile geri titrasyon yapıldı.

Net bir oksidasyon sonucunu belirlemek için fosforik asit ilâvesi şarttır. Fosforik asit redüksiyondan önce veya sonra ilâve edilebilir. Derişik tungstat çözeltisi halinde, tungstik asidin çökmesini önlemek için hidroklorik asit ilâvesinden önce birkaç cm³ fosforik asit konulması gereklidir.

M/20 Na₂WO₄ · 2H₂O çözeltisi ile yukarıda açıklanan yöntemle yapılan denemelerden elde edilen sonuçlardan bazıları çizelge I.3. de verilmiştir.

ÇİZELGE I.3. M/20 Na₂ WO₄• 2H₂O gözelttilerinin redüksiyonu sonucu, deneysel ve teorik N/10 KMnO₄ sarf.

M/20 Na ₂ WO ₄ • 2H ₂ O cm ³	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20	30	30
N/10 KMnO ₄ , cm ³ (Deneydeki sarfiyat)	5,2	5,1	5,2	5,0	5,1	5,0	5,1	5,0	10,0	10,1	10,0	10,1	19,8	20,2	20,1	20,3	30,2	30,2
N/10 KMnO ₄ , cm ³ (Teorik sarfiyat)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0	30,0	30,0

Çizelge I.3 deki sonuçlara göre uygulanan yöntemle erişilen redüksiyon derecesi WO_2 dir . Potasyum permanganatla oksidasyon aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır:



Reaksiyona göre 5 x 232 g WO_3 veya 5 x 20 x 1000 cm^3 M/20 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 2 x 5 x 10000 cm^3 N/10 $KMnO_4$ 'a tekabül eder. O halde 5 cm^3 M/20 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ için 5 cm^3 N/10 $KMnO_4$ gereklidir.

Dotreppe'nin iddia ettiği gibi redüksiyon derecesi W_4O_7 halinde, 5 cm^3 M/20 sodyum tungstat için 6,25 cm^3 N/10 $KMnO_4$ gereklidir ki yaptığımız denemelerde bu redüksiyon derecesine erişilememiştir.

Tungstatların volümetrik analizleri için önerdiğimiz yöntem basit, karışık cihazlar gerektirmeyen, birkaç dakika da yapılabilen ve ortalama % 2 yaklaşımla netice veren bir yöntemdir.

I.4. ALKALİ TUNGSTATLARIN KONDÜKTİMETRİK DOZAJLARI

Bir sodyum tungstat çözeltisine; baryum, stransiyum, kalsiyum klorür, kurşun nitrat veya kurşun asetat çözeltisi ilâvesi ile çözeltinin iletkenlik değişmesi kesişen iki doğru parçasıdır. Kesişme noktası net ve belirgindir. İki reaktifin karıştırılması ile; baryum ve kurşun tungstat halinde derhal beyaz bir çökelti oluşur. Stransiyum ve kalsiyum tungstatlar halinde ise, $pH > 7,3$ olan çözeltilerde âni bir çökeltme olur, diğer çökeltiler için etil alkol ilâvesi gereklidir. $pH > 7,3$ olan çözeltilerde kesişme noktası; baryum, stransiyum ve kalsiyum normal tungstatlarına, $pH > 3,9$ için ise normal kurşun tungstata tekabül eder.

Bu tungstatların 25°C'deki çözünürlükleri şöyledir:

$$\text{CaWO}_4 : 3,23 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3, \quad \text{SrWO}_4 : 2,71 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3,$$

$$\text{BaWO}_4 : 0,96 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3, \quad \text{PbWO}_4 : 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$$

Bütün hallerde pratik olarak çözünmeyen tungstatlar oluşur. Reaksiyon âni ve tamdır, kesişme noktası sabit olup belirgindir.

M/20 ve M/4 konsantrasyonlarındaki sodyum tungstat çözeltileriyle yapılan denemelerde bulunan kesişme noktalarının sabit olduğu ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlı olmadığı ve normal tungstat, MWO_4 , bileşiminde olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar; kondüktimetrik yöntemin alkali tungstatların dozağında kullanılabileceğini göstermektedir. Baryum ve kurşun tungstatların çözünürlüklerinin daha az olmasından, stransiyum ve kalsiyum tungstatlara tercih edilirler.

Kesişme noktasındaki açının darlığı oranında kesişme yeri o kadar belirgindir. Çözeltiye etil alkol ilâvesiyle çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ekvivalans noktasından önceki ve sonraki doğruların eğimi ilâve edilen alkol miktarı ile orantılıdır.

I.4.1. DENEYİN YAPILIŞI

Dozağı yapılacak çözeltinin 100 cm³ ü, 250 cm³ lük bir behere konulur ve elektrod sistemi yerleştirilir. Elektrodlar daha önce elektroliz ile plâtin süngeriyile kaplanmıştır. Bütün sistem bir termostata yerleştirilir. Çözeltinin iletkenliği ölçülür ve bir mikrobüret yardımıyla belli miktarlarda reaktif ilâve edilir ve manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti karıştırılır, her reaktif ilâvesinden sonra iletken-



lik ölçülür. Titrasyon sabit sıcaklıkta yapılır.

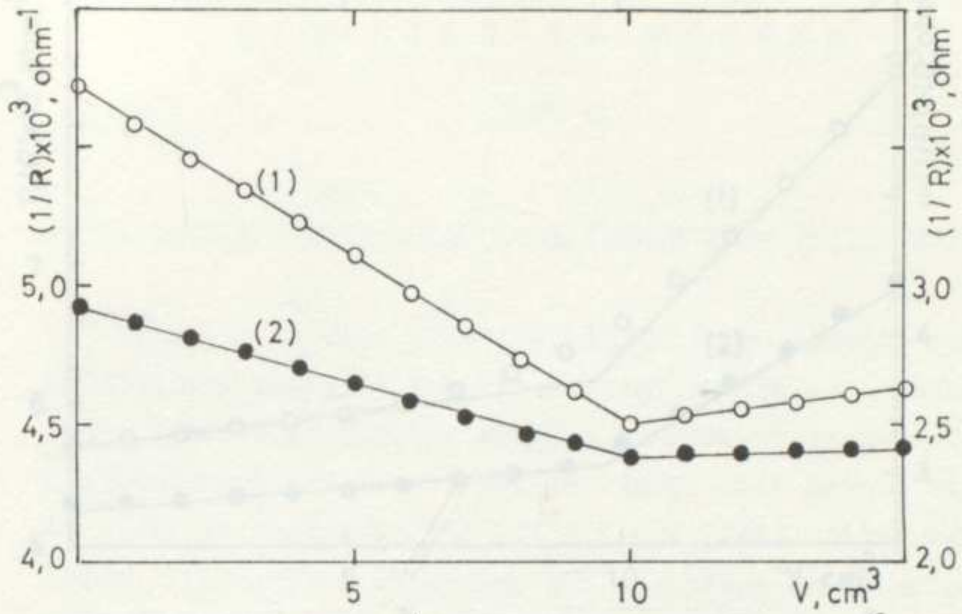
Gözettilerin iletkenlik tayinleri için kullanılan kon-
dükto metre, GB4 - 527 - Metrohm'dur.

Etil alkol ilâvesi ve iyi bir karıştırma ile kısa bir sürede çok iyi sonuçlar elde edilir.

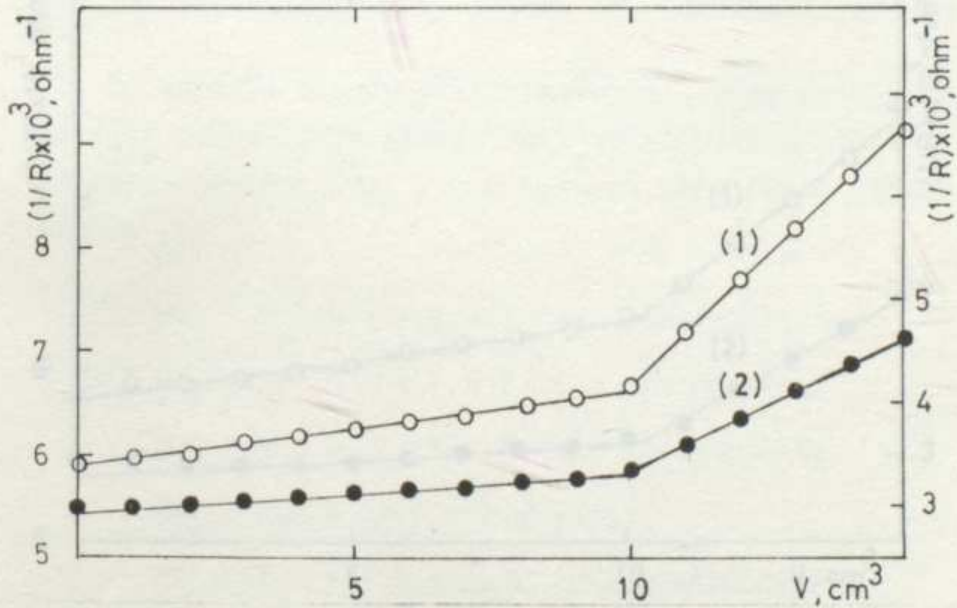
Çeşitli reaktiflerle elde edilen sonuçlar çizelge I.4 ve Şekil I.1., Şekil I.2., Şekil I.3. ve Şekil I.4.de verilmiştir.

ÇİZELGE I.4. (1) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, (2) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O + 30 cm³ C₂H₅OH çözeltisinin; (A) M/2 Pb(CH₃CO₂)₂, (B) M/2 BaCl₂, (C) M/2 SrCl₂ ve (D) M/2 CaCl₂ çözeltileri ile konduktometrik titrasyon sonuçları

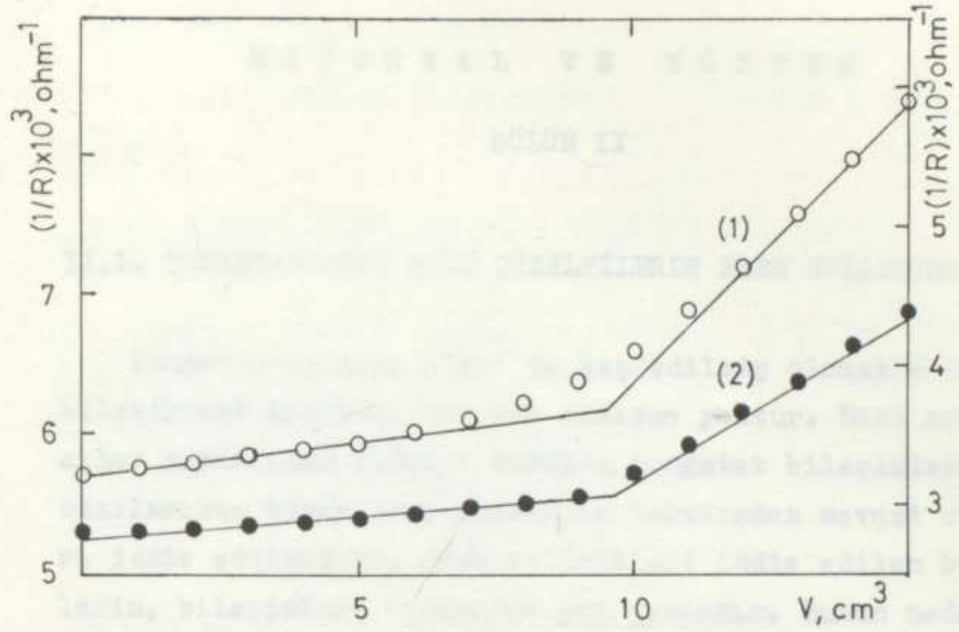
V, cm ³	(A)		(B)		(C)		(D)	
	(1) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(2) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(1) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(2) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(1) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(2) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(1) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹	(2) (1/R) x 10 ³ ohm ⁻¹
0	5,72	2,92	5,90	2,95	5,68	2,80	5,85	2,98
1	5,57	2,86	5,96	2,96	5,74	2,80	5,92	2,97
2	5,48	2,80	6,00	2,99	5,78	2,82	5,91	2,96
3	5,35	2,76	6,10	3,02	5,83	2,84	5,94	2,95
4	5,22	2,70	6,16	3,06	5,88	2,86	5,98	2,95
5	5,10	2,63	6,23	3,10	5,93	2,89	6,02	2,96
6	4,98	2,58	6,31	3,14	6,00	2,92	6,09	2,98
7	4,86	2,52	6,36	3,18	6,10	2,96	6,13	3,01
8	4,73	2,46	6,45	3,23	6,21	3,00	6,18	3,03
9	4,61	2,43	6,53	3,27	6,37	3,05	6,22	3,06
10	4,50	2,38	6,64	3,34	6,58	3,21	6,30	3,09
11	4,53	2,39	7,16	3,60	6,88	3,43	6,48	3,18
12	4,55	2,39	7,66	3,83	7,20	3,66	6,72	3,38
13	4,58	2,40	8,16	4,10	7,59	3,89	6,96	3,54
14	4,60	2,41	8,68	4,36	7,99	4,14	7,20	3,72
15	4,63	2,42	9,14	4,60	8,38	4,37	7,50	3,90



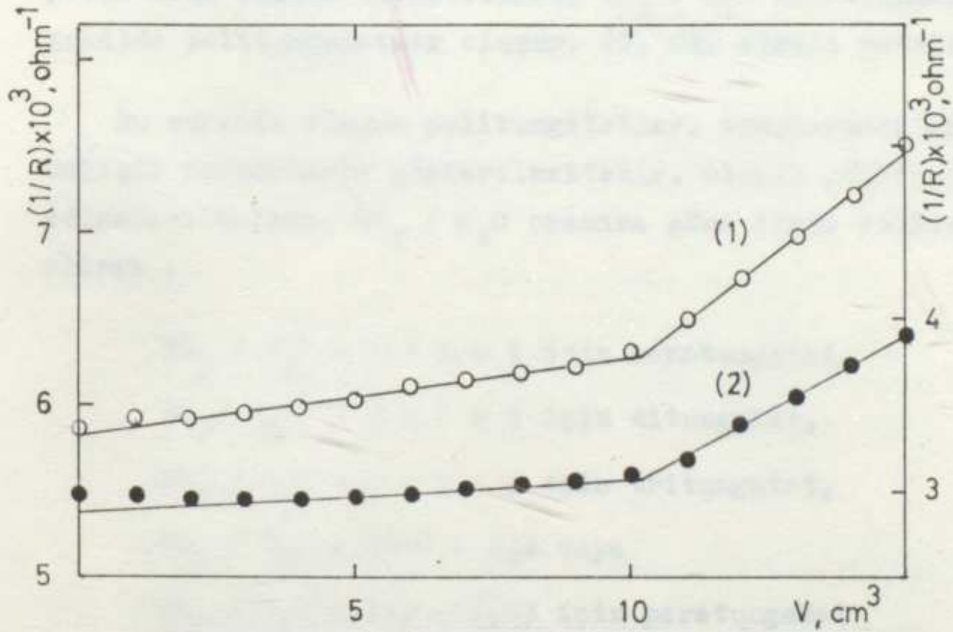
Şekil I.1. (1) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O, (2) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O + 30 cm³ C₂H₅OH gözeltilerinin; M/2 Pb(CH₃CO₂)₂ gözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.



Şekil I.2. (1) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O, (2) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O + 30 cm³ C₂H₅OH gözeltilerinin; M/2 BaCl₂ gözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.



Şekil I.3. (1) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O, (2) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O + 30 cm³ C₂H₅OH çözeltilerinin; M/2 SrCl₂ çözeltisiyle konduktometrik titrasyon eğrileri.



Şekil I.4. (1) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O, (2) 100 cm³ M/20 Na₂WO₄·2H₂O + 30 cm³ C₂H₅OH çözeltilerinin; M/2 CaCl₂ çözeltisiyle konduktometrik titrasyon eğrileri.

M A T E R Y A L V E Y Ö N T E M

BÖLÜM II

II.1. TUNGSTATLARIN SULU ÇÖZELTİLERDE ELDE EDİLMELERİ

Tungsten'in daha 1783' te keşfedilmiş olmasına rağmen bileşikleri hakkında tam bir anlaşma yoktur. Bazı araştırmacılar tarafından ileriye sürülen tungstat bileşiklerinden bazılarının başka araştırmacılar tarafından mevcut olmadıkları iddia edilmiştir. Elde edildikleri iddia edilen bileşiklerin, bileşimleri birbirine çok yakındır. Bunun nedeni tungsten kimyasının çok kompleks olmasıdır.

Politungstatların sulu çözeltilerden elde edilmeleri için iki genel yöntem vardır: Normal bir tungstat çözeltisine asit veya tungstat trioksit (anhidrik tungstik) ilâve etmek. Bu yolla elde edilen tungstatlarda WO_3 / R_2O mol oranları artacak şekilde politungstatlar oluşur. (R, bir alkali metaldir.)

Bu suretle oluşan politungstatlar, araştırmacılara göre değişik formüllerle gösterilmektedir. Oluşan politungstatların adlandırılmaları, WO_3 / R_2O oranına göre ifade edilir. Örnek olarak ;

$WO_3 / R_2O = 1 : 1 = 1$ için monotungstat,

$WO_3 / R_2O = 2 : 1 = 2$ için ditungstat,

$WO_3 / R_2O = 3 : 1 = 3$ için tritungstat,

$WO_3 / R_2O = 12:5 = 2,4$ veya

$WO_3 / R_2O = 7:3 = 2,33$ için paratungstat

$WO_3 / R_2O = 4$ için tetratungstat (metatungstat)

terimleri kullanılır.

II.2. POLİTUNGSTAT ÇEŞİTLERİ

İleriye sürülen politungstatlar arasında şunları sayabiliriz:

II.2.1. NORMAL TUNGSTATLAR : $WO_3/R_2O = 1 : 1 = 1$

Sodyum tungstat, tungstat trioksit (WO_3) in sodyum karbonatla eritilmesi veya sodyum hidroksitte çözündürülmesiyle elde edilir, iki molekül su içerir, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ formülü yapısındadır. Kuvvetli mineral asitlerle hidrat tungstik verir.

II.2.2. DİTUNGSTAT : $WO_3/R_2O = 2 : 1 = 2$

Lefort (10), bir normal tungstat çözeltisine, mavi turnorolun renginin kırmızıya dönünceye kadar asetik asit ilâve etmek suretiyle elde etmiştir.

Walcoot Gibbs (11), Lefort'un önerdiği yöntemi uygulamak suretiyle WO_3/R_2O oranı $12:5 = 2,4$ olan bir paratungstat elde etmiştir. C. Van Knorr (12), ditungstat elde etmeğe muvaffak olamamıştır. Gonzales (13) de, Knorr gibi başarısız olmuştur.

Smith (14), kristallendirme veya WO_3/R_2O oranı 2'ye eşit olacak şekilde sodyum tungstat, Na_2WO_4 , ile anhidrit tungstik (WO_3) i karıştırmak suretiyle ditungstat elde edememiştir, buna karşılık WO_3/R_2O oranı $12/5 = 2,4$ olan bir paratungstat elde etmiştir.

A.R. Berkem (15), asetik asitli çözeltilerde 8,9 - 5,3 pH aralığında, formik asitli çözeltilerde 8,0 - 4,9 pH aralığında, hidroklorik asitli çözeltilerde 7,2 - 6,8 pH aralığında kristalizasyon yolu ile ditungstatın oluştuğunu ileri sürmüştür.

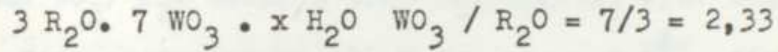
II.2.3. PARATUNGSTATLAR

Paratungstatlar, sodyum tungstat gözeltilerine net bir asit ortam elde edilinceye kadar mineral bir asit ilâvesi ve kristallendirme ile elde edilirler.

Leurent (16), paratungstatlar için şu formülü vermiştir:



Lotz (17) ve Schreiber (17') ise şu formülü önermişlerdir:

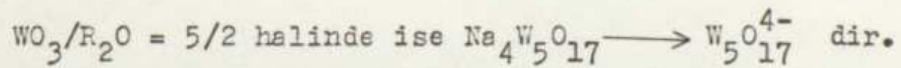
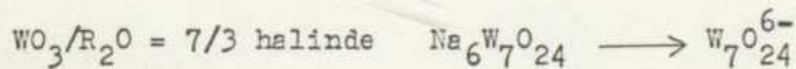


Marignac (18), tungstatların bileşiminin her iki formüle uyduğunu ileriye sürmüştür.

A.R. Berkem (15) asetik asitli gözeltielerde 5,36 - 4,47 pH aralığında $WO_3/R_2O = 5/2 = 2,50$ olan $2 Na_2O \cdot 5 WO_3$, formik asitli gözeltielerde 3,6 - 3,3 pH aralığında $WO_3/R_2O = 7/3 = 2,33$ olan $3 R_2O \cdot 7 WO_3$, hidroklorik asitli gözeltielerde 6,1 - 4,3 pH aralığında $WO_3/R_2O = 7/3 = 2,33$ olan $3 R_2O \cdot 7 WO_3$ oluştuğunu bulmuştur.

Görüldüğü gibi asetik asit halinde $WO_3/R_2O = 5/2 = 2,50$ olan paratungstat, formik asit halinde $WO_3/R_2O = 7/3 = 2,33$ olan paratungstat oluşmaktadır.

Paratungstat iyonu;



II.2.4. TRİTUNGSTAT: $WO_3/R_2O = 3$

Laurent (16), sodyum bitungstatın derişik çözeltilisini kaynar haldeki asetik asit içine ilâve etmek suretiyle tritungstat elde ettiğini bildirmiştir.

Smith (14), WO_3/R_2O oranı 3'e eşit olacak şekilde kristallendirme ve Na_2WO_4 ile WO_3 i karıştırmak suretiyle tritungstat elde etmiştir.

A.R.Berkem (15), asetik asitli çözeltilerde 3,8-2,6 pH aralığında, formik asitli çözeltilerde ise 2,8-2,6 pH aralığında WO_3/R_2O oranı 3 olan tritungstat elde etmiştir.

Tritungstat iyonu, $Na_2W_3O_{10} \longrightarrow W_3O_{10}^{2-}$ dir.

II.2.5. TETRATUNGSTAT : $WO_3/R_2O = 4$

Bu tungstat, sarı tungstik hidrat süspansiyonun seyreltik bir alkali tungstat içinde, alınan numunenin hidroklorik asitle bir çökelti vermeyinceye kadar, kaynatılmasıyla elde edilir. Copeaux (19)'ya göre tetratungstat iyonu,

$Na_2W_4O_{13} \longrightarrow W_4O_{13}^{2-}$ dir.

Yukarıda sözü edilen politungstatlar dışında;

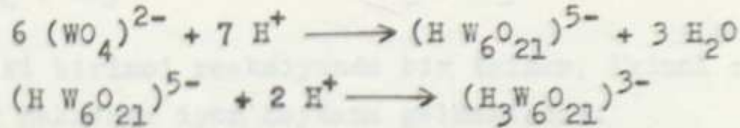
hekza ($Na_2O \cdot 6 WO_3$), okto ($Na_2O \cdot 8 WO_3$), deka ($Na_2O \cdot 10 WO_3$), dodeka ($Na_2O \cdot 12 WO_3$) gibi paratungstatların da bulunduğu ileriye sürülmüştür.

II.3. SULU ÇÖZELTİLERDE TUNGSTATLARIN İYONİK HALLERİ

Birçok araştırmacı sulu çözeltielerde tungstat iyonlarının varlığını incelemişlerdir. Araştırmaların esasını, alkali tungstat çözeltilerin kuvvetli asitlerle asitlendirilmelerinde polimerizasyon sonucu oluşan politungstat iyonlarının türünü tayin etmek teşkil etmektedir. Bu hususta çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar : spektrofotometrik (20,21-23), kondüktometrik (21,22,23), kriyoskopi (23-25), isopiestic (26), termometrik (21), potansiyometrik (23,25,27,28,19,29), difüzyon katsayısı tayini (33), türbitimetri (34) gibi yöntemlerdir.

Tungstat çözeltilerin kuvvetli asitlerle asitlendirilmelerinin kondüktometrik ve potansiyometrik olarak incelenmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Bunlar arasında : Britton ve German (29), Dumanski ve arkadaşları (33), Rosenheim ve Wolt (32), Britzinger ve Ratanarat (25), Jander ve arkadaşları (21,26), Souchay ve arkadaşları (23), P.Cannon (34), D.J. Bettinger ve Ratanarat (25), D.J. Bettinger ve S.Y. Tyree (31), Anderson ve Saddington (35), Dewan J.C. Kepert (37), Glemser ve Hoettje (36) biraz farklı şartlarda ve farklı teknikler kullanmışlardır.

Bir normal tungstat çözeltisinin hidroklorik asitle kondüktometrik titrasyon eğrisinde iki kesişme noktası bulunmuştur. Jander ve Heukeshoven (21) 'e göre, bu noktalar 6 tungstatik anyona 7 H⁺ ve 9 H⁺ iyonu ilâvesine tekabül eder :



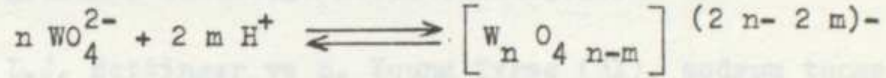
(H₆W₆O₂₁)⁵⁻ anyonu paratungstatlara, (H₈W₆O₂₁)³⁻ anyonu da

metatungstatlara tekabül edecektir.

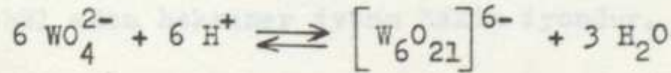
Bu sonuçlara göre, paratungstatlar ve metatungstatlar iki hekzatungstik asitin tuzlarıdır.

Britton ve German (29), normal sodyum tungstat üzerine hidroklorik asit ilâvesiyle elde ettikleri paratungstat ve metatungstatları çeşitli tuzlarla çöktürülmesini kondüktometrik yöntemle incelemişler ve elde ettikleri çökeltilerin para ve metatungstata tekabül etmediklerini ve değişik olduğunu bulmuşlar ve sonunda para ve metatungstik iyonların bulunmadığını iddia etmişlerdir.

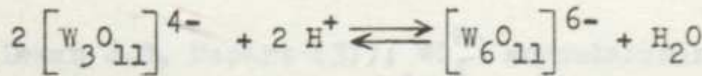
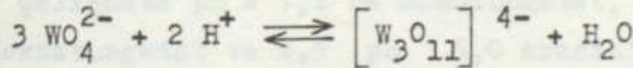
Anderson ve Saddington (35), tungstat çökeltilerinde iyonların diffüzyonunu radyoaktif izotop kullanarak incelemişler ve,



genel denklemine göre politungstat bir veya daha fazla reversibil kondansasyon reaksiyonu meydana geldiği ifade edilmiştir. Jander ve Souchay'a göre, $n = 2m = 6$ alınmak suretiyle :



veya,

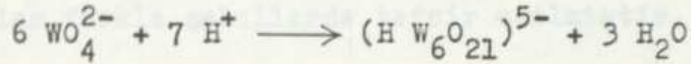


oluşur ki birinci reaksiyonda bir trimer, ikinci reaksiyonda ise bir hekzamer iyon meydana gelmektedir.

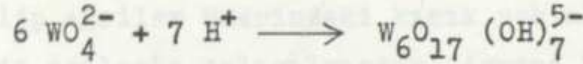
P. Cannon (34), kondüktometrik ve potansiyometrik yöntem-

lerle kararsız bir "para" iyonu ile kararlı bir "meta " iyonunun bulunduğunu ileri sürmüştür. Potansiyometrik eğrinin iki infleksiyon noktası gösterdiği ve bunların H^+/WO_4^{2-} oranının 1,14 ve 1,5' e tekabül ettiğini ifade etmiştir.

O.Glemser ve Hoettje, temperatur değişmesi yöntemiyle, başka araştırmacıların ileriye sürdükleri,



reaksiyonu yerine,



politungstat türünün meydana geldiğini bildirmiştir ki bir OH^- grubunun bulunduğu kabul edilmiştir.

D.J. Bettinger ve S. Young Tyree (31), sodyum tungstat çözeltilerini perklorat asit ile asitlendirilmesinde dağılan ışık yöntemini kullanmışlar ve H^+/WO_4^{2-} oranı 2/3 ve 7/6 ya eşit $(W_3O_{11})^{4-}$ bir trimer ve bir $(H W_6O_{21})^{5-}$ hekzamer iyonun oluştuğunu ileriye sürmüşlerdir. Her bir halde 7/6 oranına tekabül eden hekzamer iyonu hakim iyondur.

Brintzinger ve Ratanarat (25), diyaliz yöntemiyle yaptıkları çalışmada pH = 7,2 de monotungstat, 5,2 pH 7,2 arasın-
da hekzatangstat ve 4,5 pH 5,0 arasında da dodekatungstat'ın varlığını iddia etmişlerdir.

Dewan J.C, Kepert (37); WO_4^{2-} anyonlarının asitle titrasyonunda başlangıçta $(H W_6O_{21})^{5-}$ paratangstat veya bir başka ara ürünün meydana gelmediğini, fakat çeşitli iyonların bir karışımının meydana geldiğini ileriye sürmüşlerdir. İlk damlalarda yüksek asit konsantrasyonu kolloidal bir W (VI) oksidini mey-

dana getirir ve kısa bir süre sonra ilk oluşan iyon kararlı $(H W_6O_{21})^{5-}$ iyonuna dönüşür.

Görülüyor ki tungstat çözeltilerini kuvvetli asitlerin ilâvesiyle tungstat anyonlarının polimerizasyonu bir çok araştırmacı tarafından incelenmiş ise de çözeltideki iyonların türü hakkında kesin bir sonuca varılamamış ve bulunan sonuçlar farklı şekillerde tefsir edilmiştir.

Bu çalışmada çeşitli asitlerle sodyum tungstat çözeltilerinin kondüktometrik ve potansiyometrik titrasyon eğrileri çizilip eğriler üzerindeki kırık noktalardan iyon türleri tesbit edilmeğe çalışılmıştır. Ayrıca bir iyon türünün varlığını gösteren noktalara tekabül eden pH'lerde kristalleştirme ile elde edilen tungstatlar analiz edilerek oluşan tungstat türü tesbit edilmeğe de çalışılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

BÖLÜM III

III.1. DENEYLERDE KULLANILAN MADDE, MALZEME VE CİHAZLAR

Deneylerde, Merck malı pure analiz sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nitrik asit, HNO_3 , hidroklorik asit, HCl , sülfürik asit, H_2SO_4 , perklorik asit, HClO_4 , asetik asit, CH_3COOH , formik asit, HCOOH , kullanıldı. Kullanılan diğer kimyasal maddelerde pure analiz Merck malıdır. Çözeltiler bidistile su ile hazırlandı.

Deneylerde meydana gelen politungsttaklar; potansiyometre (pH-metre), kondüktometre, termo gravimetrik-diferansiyel termal analiz (TG-DTA) ve alev fotometresi ile incelendi.

III.1.1. pH METRE

Çözeltilerin potansiyometrik titrasyonlarında pH ölçümleri; $\pm 0,01$ hassasiyetle ölçüm yapılabilen "Beckman pH-Meter H3" model pH metre ile yapıldı. Tompon sistem olarak, İngiliz "Pye Unicam Ltd Cambridge" malı 4 pH, 7 pH ve 9 pH kapalı ambalajları kullanıldı. Elektrod olarak, "Instrumentation Laboratory inc" yapısı doymuş KCl'li kombine cam elektrod kullanıldı.

III.1.2. KONDÜKTOMETRE

Çözeltilerin iletkenlikleri; 1.10^{-2} - 1.10^{-6} ohm⁻¹ aralığında, $\pm 0,01$ hassasiyetle ölçüm yapılabilen "Metrohm GB4-E527" kondüktometre ile tayin edildi.

Kullandığımız platin elektrod, "Mullard Conductivity,

E. 7591/B" dir.

III.1.3. TERMO GRAVİMETRİK-DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (TG-DTA)

Elde edilen politungstatların kristal suyu analizleri Termo Gravimetrik yöntemle, Batı Alman Linseis firmasının "Termowage L 81" cihazıyla yapıldı. Cihaz başlıca dört kısımdan meydana gelmiştir:

- 1.- 170/116 Güç Ünitesi: Temperatur kontrol ünitesinden aldığı kumandaya göre TG-DTA fırınını besler.
- 2.- Temperatur Kontrol Ünitesi: TG-DTA fırınının seçilen hızlarda kontrollu ısıtılmasını sağlar, ısıtma hızları; 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50°C/dak. olarak ayarlanabilir.
- 3.- L1040 Potansiyometrik Kaydedici: Dört kanallı olup 250 mm'lik bir skalaya sahiptir. Kâğıt hızı, ısıtma hızına ve maksada göre ayarlanabilir.
- 4.- Termal Terazî: Sıfır ayarlı tiptir. Kompensasyon esasına dayanarak çalışır. Numunedeki ağırlık değişimi terazi kolunda bir sapmaya sebep olur. Bu sapma, bir "induktif açî transduceri" tarafından tesbit edilir. Bir amplifikatör tarafından kuvvetlendirilerek akım haline getirilen sinyal, elektro manyetik bir sistem vasıtasıyla terazi kolunu yine ilk sıfır noktasına getirir. Bu akım, aynı zamanda ağırlık değişimi ile orantılı bir sinyal haline getirilerek kaydediciye verilir ve ağırlık azalmaları grafikte tespit edilir.

Termal terazi gaz geçirmeyi veya vakum tatbikini sağlayacak şekilde yapılmıştır. Terazî kolu etrafına

kuartz bir muhafaza takılmakta ve 1000°C a ısıtılabilen bir fırın, yatay olan bu kol ve muhafaza etrafına geçerek ısıtmayı sağlamaktadır. Terazî koluna bağılı bulunan termokuplların uç tarafı, içine kroze yerleştirilecek birer yuva haline getirilmiş olup, bunlarda terazi kolu ucundaki yuvalarına yerleştirilmiştir. İncelenecek numune ve referans maddesini havi krozeler, bu yuvalara yerleştirilmekte, böylece termogravimetrik inceleme esnasında aynı zamanda DTA eğriside çizilebilmektedir. Krozelerin hemen altında ise ortamın temperaturünü ölçmeye yarayan termokupl bulunmaktadır.

- 5.- Termal Terazî Amplifikatörü: Yukarıda anlatılan görevine bağılı ve ek olarak, yazıcının 250 mm'lik skalasını 2,20, 200, 2000 mg'lık ağırlık değişimlerine tekabül edecek şekilde değiştirmeye, yazıcı kalemını başlangıçta istenen yere getirmeye ve ağırlık değişim sinyalinin yazıcıya intikal hızını da ayarlamaya yaramaktadır. Amplifikatör devreleri ve yazıcı vasıtasıyla 2 g ağırlığındaki bir numune $20 \text{ mg} \pm \% 1$ hassasiyetle doğrudan doğruya termal terazide tartılabilmektedir.

III.1.3.1. TG-DTA DENEYLERİ

Deneylerde ; öğütülerek toz haline getirilmiş 50 mg numunelerle havada çalışıldı. $10^{\circ}\text{C} / \text{dak.}$ ısıtma hızı, 100 mm/saat kağıt hızı seçildi. Termogravimetrik terazi amplifikatörü, 20 mg'lık ağırlık değişimi 250 mm'lik skalaya tekabül edecek şekilde ayarlandı. DTA için referans olarak Al_2O_3 kullanılarak, numune ve inert referans arasındaki temperatur farkı $t = 0,1 \text{ mv}/250 \text{ mm'lik skala}$ seçildi.

III.1.4. ALEV FOTOMETRESİ

Elde edilen politungstatların sodyum miktarlarının tayini " Eppendorf " alev fotometresi ile yapıldı.

Alev fotometresiyle alkali ve toprak alkali elementlerin kantitatif analizleri yapılabilmektedir. Enerji verilerek uyarılmış olan bir atomun elektronları, yükselmiş oldukları enerji seviyelerinden eski durumlarına dönerken bir ışın demeti yayarlar. Belirli bir atomun enerji durumları arasındaki farklar kuantlaşmışlardır. Yayınlanmış bir kuantın dalga boyunu yada frekansını ölçmek "Kalitatif analiz" ve bu frekansa karşı gelen kuantların bağıl sayısını tespit etmek ise " Kantitatif analiz " in temelini oluşturur.

Biz alev fotometresinde propan-bütan gazını hava akımıyla yakarak 1925°C sıcaklık elde edilen alevle, numunemizdeki sodyum miktarının $5890 \text{ \AA}$ dalga boylu spektrumlarının şiddetini ölçmek suretiyle miktar tayini yaptık.

Fotometreye kompresör yardımıyla hava basıp, hava-propan gaz karışımını, alevde "diş" olarak isimlendirilen renklenme olmayacak şekilde propan gazı debisini ayarladık ve numune kabına saf su konularak fotometrenin sıfır ayarı yapıldı, sonra standart çözelti olarak 144 (1/20) m.val/1 sodyum içeren numune ile fotometrede "Na" seçilerek 144'e kalibre edildi, kalibrasyon işlemi birkaç defa tekrarlandıktan sonra, numunemizde çalışma yapılarak ölçümler alındı.

III.1.5. SU BANYOSU

Sabit sıcaklıklardaki çalışmalar, "Nüve SB 600 " marka Türk malı $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle çalışan termostatlı su banyosunda yapıldı.

III.2. DENEMELERDEN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

III.2.1. POTANSİYOMETRİK TİTRASYON EĞRİLERİ

Potansiyometrik eğriler genel olarak birbirine benzer eğrilerdir. Birden fazla infleksiyon noktası gösterirler. Birincisi başlangıçta olup monotungstata, ikinci ve üçüncü infleksiyon noktalarının teğeti dikeye yakındır, asite göre bir ionu belirler.

Değişik asitlerle, değişik konsantrasyonlardaki tungstat çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları yapılmış ve potansiyometrik titrasyon eğrileri ile potansiyometrik titrasyon türev eğrileri çizilmiştir.

III.2.1.1. NİTRİK ASİTLE TİTRASYON

Kullanılan nitrik asitin konsantrasyonu 5 M'dır. Sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, konsantrasyonları ise 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M'dır.

Elde edilen sonuçlar, Çizelge III.1. de, potansiyometrik eğriler Şekil III.1., potansiyometrik türev eğrileri de Şekil III.2., Şekil III.3. ve Şekil III.4. de verilmiştir. 0,05 M Sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, çözeltilisinin, 5 M HNO_3 ile potansiyometrik türev eğrisi $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranının 1,20 ve 1,60 olduğu yerlerde maksimum göstermektedir. 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halinde 1,20 ve 1,50 de, 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ halinde ise 1,16 ve 1,48 de maksimum göstermektedir.

III.2.1.2. HİDROKLORİK ASİTLE TİTRASYON

Kullanılan asit 3 M'dır. Sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, konsantrasyonları ise 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M'dır.

Elde edilen sonuçlar, Çizelge III.2.de, potansiyometrik eğriler, şekil III.5 de, türev eğriler de, Şekil III.6., Şekil III.7. ve Şekil III.8. de verilmiştir.

0,05 M sodyum tungstat çözeltisinin, 3 M HCl ile potansiyometrik türev eğrisi $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranının 1,20 ve 1,56 olduğu yerlerde maksimum gösterir. 0,10 M sodyum tungstat halinde 1,20 ve 1,50 de ve 0,25 M sodyum tungstat halinde ise 1,20 ve 1,49 da maksimum göstermektedir.

III.2.1.3. SÜLFÜRİK ASİTLE TİTRASYON

Kullanılan asit 5 M'dır. Sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, konsantrasyonları ise 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M'dır.

Elde edilen sonuçlar, Çizelge III.3.de, potansiyometrik eğriler Şekil III.9. da türev eğriler ise, Şekil III. 11., Şekil III.12, Şekil III.13. de verilmiştir.

0,05 M sodyum tungstat çözeltisinin 5 M H_2SO_4 ile potansiyometrik türev eğrisi $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranının 1,60 da, 0,10 M sodyum tungstat çözeltisi halinde 1,60 da, 0,25 M sodyum tungstat çözeltisi halinde 1,28 ve 1,60 da maksimum gösterir.

0,05 M sodyum tungstatın 2,493 N H_2SO_4 ile potansiyometrik titrasyonunda elde edilen sonuçlar çizelge III.4.de, potansiyometrik eğri Şekil III.10. da, potansiyometrik türev eğri de Şekil III. 14 de verilmiştir.

Bu halde H^+ / WO_4^{2-} oranı 1,50 olan bir tek maksimum elde edilmiştir. Bu nokta 6 tungstik anyonuna karşı 9 hid-rojen iyonuna tekabül eder.

III.2.1.4. PERKLORİK ASİTLE TİTRASYON

Perklorik asitin konsantrasyonunu 5 M'dır. Sodyum tungst-tat, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltilerinin konsantrasyonları 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M'dır.

Elde edilen sonuçlar Çizelge III.5.de, potansiyometrik eğriler Şekil III.15., potansiyometrik türev eğriler de Şekil III.16., Şekil III.17 ve Şekil III.18. de verilmiştir.

0,05 M sodyum tungstat çözeltisinin 5 M $HClO_4$ ile potan-siyometrik türev eğrisi 1,40 ve 1,80 de, 0,10 M sodyum tungst-tat halinde 1,30 ve 1,60, 0,25 M sodyum tungstat halinde ise 1,28 ve 1,60 da maksimum gösterir.

III.2.1.5. ASETİK ASİTLE TİTRASYON

Sodyum tungstat, $M/20 Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltisinin 10 M asetik asit ile potansiyometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.6.da, potansiyometrik eğri Şekil III.19. da verilmiştir. Görüldüğü üzere bu eğri iki infleksiyon noktası göstermekte-dir. Biri, başlangıçta olup monotungstata, ikincisi ise, ki çok net değildir, 5,75 pH'ye tekabül eder.

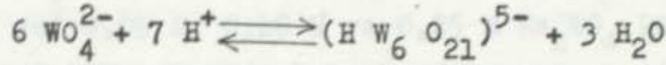
III.2.1.6. FORMİK ASİTLE TİTRASYON

Sodyum tungstat, $M/20 Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltisinin, 1 M formik asitle potansiyometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.7.de, potansiyometrik eğri Şekil III.20.de verilmiştir.

B eri asetik asit ile elde edilene benzemektedir. İkinci infleksiyon noktası 5,5 pH'ye tekabül etmektedir.

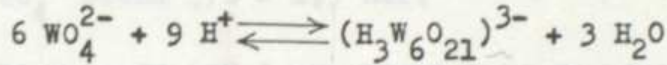
Değişik asitlerle elde edilen H^+ / WO_4^{2-} oranları  izelge III.8. de toplanmıştır.

HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 halinde $\Delta pH / \Delta V$ türev grafiklerindeki birinci maksimumlar için H^+ / WO_4^{2-} oranı 1,20 olup 7/6'ya yani 7 H^+ iyonuna karşılık 6 WO_4^{2-} iyonu tekabül eder, ki bu noktada,

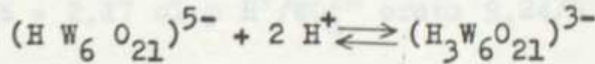


reaksiyonuna göre $(H_7W_6O_{21})^{5-}$ iyonu oluşur.

Türev eğrilerde ikinci maksimum için H^+ / WO_4^{2-} oranı 1,5 yani 9/6 ya karşılıktır. Bir başka deyişle 9 H^+ iyonuna karşılık 6 WO_4^{2-} iyonu tekabül eder. Bu noktada reaksiyon şöyledir:



veya,



dır.



III.2.2. KONDÜKTOMETRİK TİTRASYON EĞRİLERİ

Kuvvetli asitlerle elde edilen kondüktometrik eğriler genel olarak birbirine benzer eğrilerdir. İki kesişme noktası gösterirler. Bu kesişme noktaları bir iyon türünün oluşumunu gösterir.

III.2.2.1. NİTRİK ASİTLE TİTRASYON

50 cm³ 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilerinin 5 M HNO₃ çözeltilisiyle kondüktometrik titrasyon sonuçları Çizelge III. 9. da, eğrileri de Şekil III.21. de verilmiştir.

0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilisiyle elde edilen kondüktometrik eğride birinci kesişme noktasında pH = 6,16 ve H^+/WO_4^{2-} oranı $6,48/6 = 1,08$, ikinci kesişme noktasında ise pH = 2,58 ve H^+/WO_4^{2-} oranı $9/6 = 1,5$ dir.

0,10 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilisi halinde birinci kesişme noktasında pH = 6,09, H^+/WO_4^{2-} oranı $6,84/6 = 1,14$, ikinci noktada pH = 2,17 olup H^+/WO_4^{2-} oranı $9,24/6 = 1,54$ dür.

0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilisi halinde birinci kesişme noktasında pH = 6,16, H^+/WO_4^{2-} oranı $6,72/6 = 1,12$, ikinci noktada pH = 2,25 ve H^+/WO_4^{2-} oranı $9,00/6 = 1,50$ dir.

III.2.2.2. HİDROKLORİK ASİTLE TİTRASYON

50 cm³ 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilerinin 3 M HCl çözeltilisiyle elde edilen kondüktometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.10.da, eğrileri Şekil III.22.de verilmiştir.

0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle elde edilen eğride birinci kesişme noktasında $\text{pH} = 6,20$, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,48/6 = 1,08$, ikinci noktada $\text{pH} = 2,60$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $0,06/6 = 1,51$ dir.

0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle elde edilen eğride, birinci kesişme noktasında $\text{pH} = 6,25$, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,48/6 = 1,08$, ikinci kesişme noktasında $\text{pH} = 2,50$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $9,06/6 = 1,51$ dir.

0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle elde edilen eğride birinci kesişme noktasında $\text{pH} = 6,40$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,60/6 = 1,10$, ikinci kesişme noktasında ise $\text{pH} = 2,25$, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $9,06/6 = 1,51$ dir.

III.2.2.3. SÜLFÜRİK ASİTLE TİTRASYON

50 cm^3 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 5 M H_2SO_4 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.11.de, eğrileri Şekil III.23. de verilmiştir.

0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile elde edilen eğride birinci kesişme noktasının pH 'si 6,40, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,60/6 = 1,10$, ikinci noktada $\text{pH} = 2,75$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $9,84/6 = 1,64$ dür.

0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile elde edilen eğride birinci kesişme noktasının pH 'si 6,30, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,72/6 = 1,12$, ikinci noktada $\text{pH} = 2,75$, $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $9,60/6 = 1,60$ dir.

0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle elde edilen eğride, birinci noktada $\text{pH} = 6,50$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $6,66/6 = 1,11$, ikinci noktada $\text{pH} = 2,75$ ve $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı $9,24/6 = 1,54$ dür.

III.2.2.4. PERKLORİK ASİTLE TİTRASYON

50 cm³ 0,05 M, 0,10 M ve 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.12. de, eğrileri de Şekil III.24. de verilmiştir.

0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisiyle elde edilen birinci kesişme noktasında pH = 6,20, H⁺/WO₄²⁻ oranı 7,20/6 = 1,20, ikinci kesişme noktasında pH = 2,75, H⁺/WO₄²⁻ oranı 9,90/6=1,65 dir.

0,10 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisiyle elde edilen birinci kesişme noktasında pH = 6,50, H⁺/WO₄²⁻ oranı 6,72/6 = 1,12, ikinci noktada ise pH = 2,65, H⁺/WO₄²⁻ oranı ise 9,72/6=1,62 dir.

0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisiyle elde edilen birinci kesişme noktasında pH = 6,20 , H⁺/WO₄²⁻ oranı 7,20/6 = 1,20, ikinci kesişme noktasında ise pH = 2,30 ve H⁺/WO₄²⁻ oranı 9,78/6 = 1,63 dür.

Farklı konsantrasyonlardaki sodyum tungstat çözeltilerinin nitrik, hidroklorik, sülfürik ve perklorat asitleriyle yapılan kondüktometrik titrasyonları ile elde edilen eğrilerin kesişme noktalarının asit - tungstat mol oranları Çizelge III.13.de verilmiştir.

III.2.2.5. ASETİK ASİT İLE TİTRASYON

50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisi Şekil III.19. da verilmişti. Potansiyometrik eğri iki infleksiyon noktası göstermektedir. Birinci baş-

langıçta olup monotungstata, ikinci pH = 5,75'e tekabül etmektedir.

50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O gözeltisinin 10 M asetik asit ile kondüktometrik titrasyon sonuçları Çizelge III.14.de, eğrisi Şekil III.25. de verilmiştir. Eğri, kuvvetli asitlerle elde edilen kondüktometrik eğrilerden çok farklı bir görünümündedir. Kuvvetli asitler halindeki iki kesişme noktası yerine, asetik asit halinde daha fazla kesişme noktası verir. Birinci kesişme noktası, (B), 0,6 cm³ asetik asit ve pH = 5,75'e tekabül eder. İkinci kesişme noktası, (C), 0,88 cm³ asetik asit ve pH = 5,20'ye tekabül eder. Üçüncü kesişme noktası, (D), 2,40 cm³ asetik asit ve pH = 4,25'e tekabül eder.

Denemeye başladığımız (A) noktasından (B) noktasına kadar olan A B bölgesinde monotungstat ve bitungstat, B C aralığında bitungstat ve paratungstat, C D bölgesinde paratungstat ve tritungstat oluşur. (D) noktasından sonra tritungstat ve diğer politungstatlar meydana gelir.

Eğer potansiyometrik ve kondüktometrik eğriler karşılaştırılacak olursa; zayıf asitler halinde, kuvvetli asitler halinden daha farklı ara politungstat iyonların oluştuğu görülmektedir.



Çizelge III.1. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
 5 M HNO₃ çözeltisi ile potansiyometrik titras-
 yon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçla-
 rı

V. cm ³ (5 M HNO ₃)	(1)		(2)		(3)	
	pH	ΔpH/ΔV	pH	ΔpH/ΔV	pH	ΔpH/ΔV
0	9,23		9,60		9,71	
0,1	7,43	18,0	7,72	18,8	8,09	16,2
0,2	7,26	1,7	7,63	0,9	8,04	0,5
0,3	7,08	1,8	7,54	0,9	7,99	0,5
0,4	6,83	2,5	7,47	0,7	7,93	0,6
0,5	6,43	4,0	7,37	1,0	7,89	0,4
0,6	4,70	17,3	7,28	0,9	7,85	0,4
0,7	3,75	9,5	7,18	1,0	7,81	0,4
0,8	2,24	15,1	7,06	1,2	7,78	0,3
0,9	1,84	4,0	6,89	1,7	7,73	0,5
1,0	1,63	2,1	6,68	2,1	7,70	0,3
1,1			6,09	5,9	7,67	0,3
1,2			4,80	12,9	7,63	0,5
1,3			4,00	5,5	7,60	0,2
1,4			3,73	5,2	7,57	0,3
1,5	1,21	0,8	2,60	11,3	7,52	0,5
1,6			1,97	6,3	7,48	0,4
1,7			1,66	3,1	7,44	0,4
1,8			1,47	1,9	7,40	0,4
1,9			1,35	1,2	7,34	0,6
2,0	1,04	0,3	1,26	0,9	7,29	0,5
2,1					7,23	0,6
2,2					7,17	0,6
2,3					7,10	0,7

Çizelge III.1. Devamı

V. cm ³ (5 M HNO ₃)	(1)		(2)		(3)	
	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$
2,4					7,01	0,9
2,5	0,90	0,3	1,02	0,5	6,91	1,0
2,6					6,74	1,7
2,7					6,52	2,2
2,8					6,09	4,3
2,9					5,22	8,8
3,0			0,88	0,3	4,75	4,7
3,1					4,41	3,4
3,2					4,16	2,5
3,3					4,00	1,6
3,4					3,83	1,7
3,5			0,77	0,2	3,43	4,0
3,6					3,00	4,3
3,7					2,50	5,0
3,8					2,16	3,4
3,9					1,83	3,3
4,0			0,70	0,1	1,70	1,3
4,5					1,10	1,2
5,0					0,87	0,5
5,5					0,72	0,3
6,0					0,62	0,2

Çizelge III.2. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gözeltilerinin;
 3 M HCl gözeltisi ile potansiyometrik titras-
 yon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuç-
 ları.

V, cm ³ (3 M HCl)	(1)		(2)		(3)	
	pH	Δ pH/ Δ V	pH	Δ pH/ Δ V	pH	Δ pH/ Δ V
0	9,27		9,70		9,80	
0,1	7,60	16,7	8,00	17,0		
0,2	7,50	1,0	7,88	1,2	8,23	7,9
0,3	7,40	1,0	7,80	0,8		
0,4	7,30	1,0	7,73	0,7	8,15	0,4
0,5	7,20	1,0	7,69	0,4		
0,6	7,08	1,2	7,62	0,7	8,10	0,3
0,7	6,88	2,0	7,58	0,4		
0,8	6,68	2,0	7,52	0,6	8,05	0,3
0,9	6,20	4,8	7,47	0,5		
1,0	4,98	12,2	7,41	0,6	8,00	0,3
1,1	4,45	5,3	7,35	0,6		
1,2	3,50	9,5	7,29	0,6	7,95	0,3
1,3	2,47	10,3	7,21	0,8		
1,4	2,10	3,7	7,12	0,9	7,91	0,2
1,5	1,88	2,2	7,02	1,0		
1,6	1,76	1,2	6,85	1,7	7,88	0,2
1,7	1,65	1,1	6,65	2,0		
1,8	1,57	0,8	6,30	3,5	7,83	0,3
1,9	1,50	0,7	5,58	7,2		
2,0	1,44	0,6	4,83	7,5	7,80	0,2
2,1			4,45	3,8		
2,2			4,15	3,0	7,75	0,3
2,3			3,75	4,0		

Çizelge III.2. Devamı

V, cm ³ (3 M HCl)	(1)		(2)		(3)	
	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$
2,4			3,38	3,7	7,70	0,3
2,5			2,63	7,5		
2,6			2,21	4,2	7,65	0,3
2,7			1,96	2,5		
2,8			1,77	1,9	7,60	0,3
2,9			1,63	1,4		
3,0			1,55	0,8	7,55	0,3
3,2					7,49	0,3
3,4					7,42	0,4
3,6					7,35	0,4
3,8					7,28	0,4
4,0					7,17	0,6
4,2					7,02	0,8
4,4					6,81	1,1
4,6					6,46	1,8
4,8					5,60	4,3
5,0					4,73	4,4
5,2					4,45	1,4
5,4					4,20	1,3
5,6					3,98	1,1
5,8					3,80	0,9
6,0					3,27	2,7
6,2					2,70	2,9
6,4					2,13	2,9
6,6					1,79	1,7
6,8					1,56	1,2
7,0					1,41	0,8

Çizelge III.3. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
5 M H₂SO₄ çözeltisi ile potansiyometrik tit-
rasyon ve potansiyometrik titrasyon türev so-
nuçları.

V, cm ³ (5 M H ₂ SO ₄)	(1)		(2)		(3)	
	pH	ΔpH/ΔV	pH	ΔpH / ΔV	pH	ΔpH/ΔV
0	9,22		9,62		9,79	
0,1	7,44	17,8	7,78	18,4		
0,2	7,09	3,5	7,60	1,8	8,12	8,3
0,3	5,57	15,2	7,43	1,7		
0,4	2,80	27,7	7,24	1,9	7,98	0,7
0,5	2,17	6,3	6,90	3,4		
0,6	1,86	3,1	5,57	13,3	7,84	0,7
0,7	1,68	1,8	4,20	13,7		
0,8	1,52	1,6	2,77	14,3	7,70	0,7
0,9	1,46	0,6	2,10	6,7		
1,0	1,38	0,8	1,86	2,4	7,52	0,9
1,1	1,32	0,6	1,70	1,6		
1,2	1,27	0,5	1,57	1,3	7,26	1,3
1,3	1,23	0,4	1,47	1,0		
1,4	1,17	0,6	1,38	0,9	6,65	3,0
1,5	1,12	0,5	1,30	0,8		
1,6	1,09	0,3	1,23	0,7	4,55	10,5
1,7	1,06	0,3	1,18	0,5		
1,8	1,03	0,3	1,14	0,4	3,26	6,5
1,9	1,00	0,3	1,10	0,4		
2,0	0,98	0,2	1,06	0,4	2,45	4,0
2,2					1,91	2,7
2,4					1,63	1,4

Çizelge III.3. Devamı

V, cm ³ (5 M H ₂ SO ₄)	(1)		(2)		(3)	
	pH	Δ pH/ Δ V	pH	Δ pH/ Δ V	pH	Δ pH/ Δ V
2,6					1,48	0,7
2,8					1,35	0,6
3,0					1,25	0,5
3,2					1,17	0,4
3,4					1,09	0,4
3,6					1,03	0,3
3,8					0,98	0,3
4,0					0,94	0,2

Çizelge III.4. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 2,493 N H₂SO₄ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları

V, cm ³	pH	Δ pH/ Δ V
0	7,65	
0,2	7,19	2,3
0,4	6,67	2,6
0,55	5,74	6,2
0,6	4,10	32,8
0,7	2,40	17,0
0,8	2,14	2,6
1,0	1,79	1,8
1,2	1,59	1,0
1,4	1,45	0,7
1,6	1,43	0,1
1,8	1,33	0,5
2,0	1,22	0,6

Çizelge III.5. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
 (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
 5 M HClO₄ çözeltisi ile potansiyometrik tit-
 rasyon ve potansiyometrik titrasyon türev so-
 nuçları.

V, cm ³ (5 M HClO ₄)	(1)		(2)		(3)	
	pH	Δ pH / Δ V	pH	Δ pH / Δ V	pH	Δ pH / Δ V
0	9,47		9,67		9,79	
0,1	7,58	18,9	7,83	18,4		
0,2	7,39	1,9	7,72	1,1	8,17	8,1
0,3	7,22	1,7	7,64	0,8		
0,4	7,00	2,2	7,56	0,8	8,06	0,6
0,5	6,81	1,9	7,48	0,8		
0,6	6,12	6,9	7,40	0,8	7,98	0,4
0,7	4,49	16,3	7,31	0,9		
0,8	3,35	11,4	7,20	1,1	7,92	0,3
0,9	2,18	11,7	7,09	1,1		
1,0	1,85	3,3	6,91	1,8	7,87	0,3
1,1	1,67	1,8	6,77	1,4		
1,2	1,53	1,4	6,17	6,0	7,80	0,4
1,3	1,44	0,9	4,80	13,7		
1,4	1,35	0,9	4,25	5,5	7,71	0,5
1,5	1,28	0,7	3,65	6,0		
1,6	1,22	0,6	2,85	8,0	7,63	0,4
1,7	1,17	0,5	2,13	7,2		
1,8	1,13	0,4	1,82	3,1	7,57	0,3
1,9	1,09	0,4	1,59	2,3		
2,0	1,05	0,4	1,44	1,5	7,48	0,5
2,2					7,38	0,5
2,4					7,25	0,7

Çizelge III.5. Devamı

V, cm ³ (5 M HClO ₄)	(1)		(2)		(3)	
	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$	pH	$\Delta \text{pH} / \Delta V$
2,6					7,09	0,8
2,8					6,78	1,6
3,0					6,17	3,0
3,2					4,70	7,4
3,4					4,25	2,3
3,6					3,90	1,8
3,8					3,37	2,7
4,0					2,60	3,9
4,2					1,84	3,8
4,4					1,47	1,8
4,6					1,24	1,1
4,8					1,11	0,6
5,0					1,01	0,5

Çizelge III.6. 100 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin,
10 M CH₃COOH çözeltisi ile potansiyometrik
titrasyon sonuçları.

V, cm ³	pH	V, cm ³	pH	V, cm ³	pH
0	9,43	3,4	4,04	6,8	3,60
0,2	7,44	3,6	4,00	7,0	3,58
0,4	7,10	3,8	3,96	7,2	3,57
0,6	6,22	4,0	3,93	7,4	3,55
0,8	5,34	4,2	3,90	7,6	3,54
1,0	5,03	4,4	3,87	7,8	3,53
1,2	4,82	4,6	3,84	8,0	3,52
1,4	4,68	4,8	3,81	8,2	3,50
1,6	4,57	5,0	3,78	8,4	3,49
1,8	4,48	5,2	3,76	8,6	3,48
2,0	4,41	5,4	3,73	8,8	3,46
2,2	4,33	5,6	3,71	9,0	4,45
2,4	4,27	5,8	3,69	9,2	3,44
2,6	4,22	6,0	3,67	9,4	3,43
2,8	4,17	6,2	3,66	9,6	3,42
3,0	4,12	6,4	3,64	9,8	3,41
3,2	4,08	6,6	3,62	10,0	3,40



Çizelge III.7. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin
1,0 M HCOOH çözeltisi ile potansiyometrik
titrasyon sonuçları

V, cm ³ (HCOOH)	pH	V, cm ³ (HCOOH)	pH	V, cm ³ (HCOOH)	pH
0	9,53	7,0	3,65	14,0	3,00
0,5	7,12	7,5	3,60	14,5	2,96
1,0	6,88	8,0	3,50	15,0	2,92
1,5	6,68	8,5	3,46	15,5	2,89
2,0	6,58	9,0	3,40	16,0	2,87
2,5	6,30	9,5	3,33	16,5	2,85
3,0	6,00	10,0	3,30	17,0	2,83
3,5	5,40	10,5	3,26	17,5	2,82
4,0	4,60	11,0	3,22	18,0	2,80
4,5	4,30	11,5	3,17	18,5	2,78
5,0	4,07	12,0	3,13	19,0	2,76
5,5	3,93	12,5	3,09	19,5	2,74
6,0	3,80	13,0	3,06	20,0	2,73
6,5	3,70	13,5	3,03		

Çizelge III.8. 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin;
5 M HNO_3 , 3 M HCl , 5 M H_2SO_4 ve 5 M HClO_4 çözeltileriyle potansiyometrik
titrasyon türev eğrilerindeki birinci ve ikinci maksimum noktalarındaki
 $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranları.

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Konsantrasyonu	5 M HNO_3		3 M HCl		5 M H_2SO_4		5 M HClO_4	
	1. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Maks. noktada $\text{H}^+ / \text{WO}_4^{2-}$ oranı
0,05 M	1,20	1,60	1,20	1,56		1,60	1,40	1,80
0,10 M	1,20	1,50	1,20	1,50		1,60	1,30	1,60
0,25 M	1,16	1,48	1,20	1,49	1,28	1,60	1,28	1,60

Çizelge III.9. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
5 M HNO₃ çözeltisi ile kondüktometrik titras-
yon sonuçları.

V, cm ³ (5 M HNO ₃)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
0	0,548	1,022	2,144
0,1	0,541	1,020	
0,2	0,537	1,018	2,140
0,3	0,533	1,015	
0,4	0,529	1,010	2,135
0,5	0,526	1,005	
0,6	0,544	1,000	2,130
0,7	0,581	0,999	
0,8	0,698	0,993	2,126
0,9	0,903	0,988	
1,0	1,105	0,987	2,122
1,1	1,325	0,986	
1,2	1,570	1,000	2,119
1,3	1,750	1,024	
1,4	1,950	1,060	2,117
1,5	2,140	1,100	
1,6		1,220	2,108
1,7		1,390	
1,8		1,590	2,100
1,9		1,790	
2,0	3,050	1,990	2,095
2,1		2,190	
2,2		2,370	2,090
2,3		2,560	

Çizelge III.9. Devamı

V, cm ³ (5 M HNO ₃)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
2,4		2,720	2,085
2,5	3,920	2,970	
2,6		3,130	2,082
2,7		3,320	
2,8		3,520	2,080
2,9		3,700	
3,0	4,700	3,840	2,142
3,2			2,185
3,4			2,228
3,6			2,275
3,8			2,375
4,0			2,585
4,2			2,790
4,4			3,000
4,6			3,220
4,8			3,420
5,0			3,630

Çizelge III.10. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gözeltilerinin;
3 M HCl gözeltisi ile kondüktometrik titras-
yon sonuçları

V, cm ³ (3 M HCl)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
0	0,580	1,040	2,165
0,1	0,578		
0,2	0,576	1,039	2,162
0,3	0,574		
0,4	0,572	1,037	2,162
0,5	0,571		
0,6	0,570	1,035	2,161
0,7	0,569		
0,8	0,568	1,033	2,160
0,9	0,570		
1,0	0,586	1,030	2,160
1,1	0,615		
1,2	0,640	1,028	2,160
1,3	0,713		
1,4	0,820	1,025	2,160
1,5	0,964		
1,6	1,094	1,023	2,160
1,7	1,235		
1,8	1,375	1,025	2,160
1,9	1,500		
2,0	1,630	1,060	2,160
2,2		1,110	2,160
2,4		1,143	2,160

Çizelge III.10. Devamı

V, cm ³ (3 M HCl)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
2,6		1,255	2,160
2,8		1,460	2,160
3,0		1,680	2,160
3,2			2,160
3,4			2,160
3,6			2,160
3,8			2,160
4,0			2,160
4,2			2,160
4,4			2,160
4,6			2,160
4,8			2,190
5,0			2,240
5,2			2,275
5,4			2,300
5,6			2,320
5,8			2,350
6,0			2,390
6,2			2,450
6,4			2,540
6,6			2,690
6,8			2,860
7,0			3,020

Çizelge III.11. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
5 M H₂SO₄ çözeltisi ile kondüktometrik titras-
yon sonuçları.

V, cm ³ (5 M H ₂ SO ₄)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
0	0,559	1,035	2,140
0,1	0,537	1,010	
0,2	0,519	0,994	2,105
0,3	0,519	0,972	
0,4	0,590	0,954	2,080
0,5	0,802	0,938	
0,6	1,040	0,948	2,055
0,7	1,268	0,990	
0,8	1,505	1,073	2,025
0,9	1,740	1,240	
1,0	1,980	1,418	2,000
1,1	2,205	1,610	
1,2	2,465	1,808	1,970
1,3	2,700	2,010	
1,4	2,910	2,175	1,945
1,5	3,140	2,400	
1,6	3,340	2,555	2,020
1,7	3,570	2,795	
1,8	3,790	2,970	2,085
1,9	3,980	3,170	
2,0	4,220	3,390	2,200
2,2			2,420
2,4			2,660

Çizelge III.11. Devamı

V, cm ³ (5 M H ₂ SO ₄)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ⁻¹ , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
2,6	0,310	1,015	2,945
2,8	0,328	1,006	3,210
3,0	0,341	1,000	3,470
3,2	1,142	0,999	3,750
3,4	1,197	1,000	4,040
3,6	1,234	1,000	4,380
3,8	1,777	1,000	4,700
4,0	1,998	1,000	5,000

Çizelge III.12. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin;
5 M HClO₄ çözeltisi ile kondüktometrik tit-
rasyon sonuçları.

V, cm ³ (5 M HClO ₄)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
0	0,572	1,060	2,202
0,1	0,565	1,052	
0,2	0,559	1,048	2,195
0,3	0,553	1,040	
0,4	0,545	1,037	2,187
0,5	0,539	1,030	
0,6	0,538	1,025	2,180
0,7	0,574	1,020	

Çizelge III.12. Devamı

V, cm^3 (5 M HClO_4)	(1) $(1/R) \times 10^2, \text{ohm}^{-1}$	(2) $(1/R) \times 10^2, \text{ohm}^{-1}$	(3) $(1/R) \times 10^2, \text{ohm}^{-1}$
0,8	0,610	1,015	2,174
0,9	0,758	1,008	
1,0	0,942	1,000	2,164
1,1	1,142	0,999	
1,2	1,367	1,000	2,160
1,3	1,594	1,040	
1,4	1,797	1,072	2,157
1,5	1,998	1,092	
1,6	2,185	1,134	2,150
1,7	2,400	1,258	
1,8	2,595	1,440	2,145
1,9	2,805	1,628	
2,0	2,985	1,815	2,140
2,1	3,180	2,020	
2,2	3,360	2,190	2,128
2,3	3,550	2,390	
2,4	3,720	2,580	2,122
2,5	3,840	2,780	
2,6		2,955	2,116
2,7		3,140	
2,8		3,320	2,110
2,9		3,500	
3,0		3,640	2,108
3,2			2,180
3,4			2,220
3,6			2,265
3,8			2,315
4,0			2,380

Çizelge III.12. Devamı

V, cm ³ (5 M HClO ₄)	(1) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(2) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹	(3) (1/R)x10 ² , ohm ⁻¹
4,2			2,580
4,4			2,840
4,6			3,140
4,8			3,440
5,0			3,740
5,2			4,060
5,4			4,360
5,6			4,660
5,8			4,970
6,0			5,230

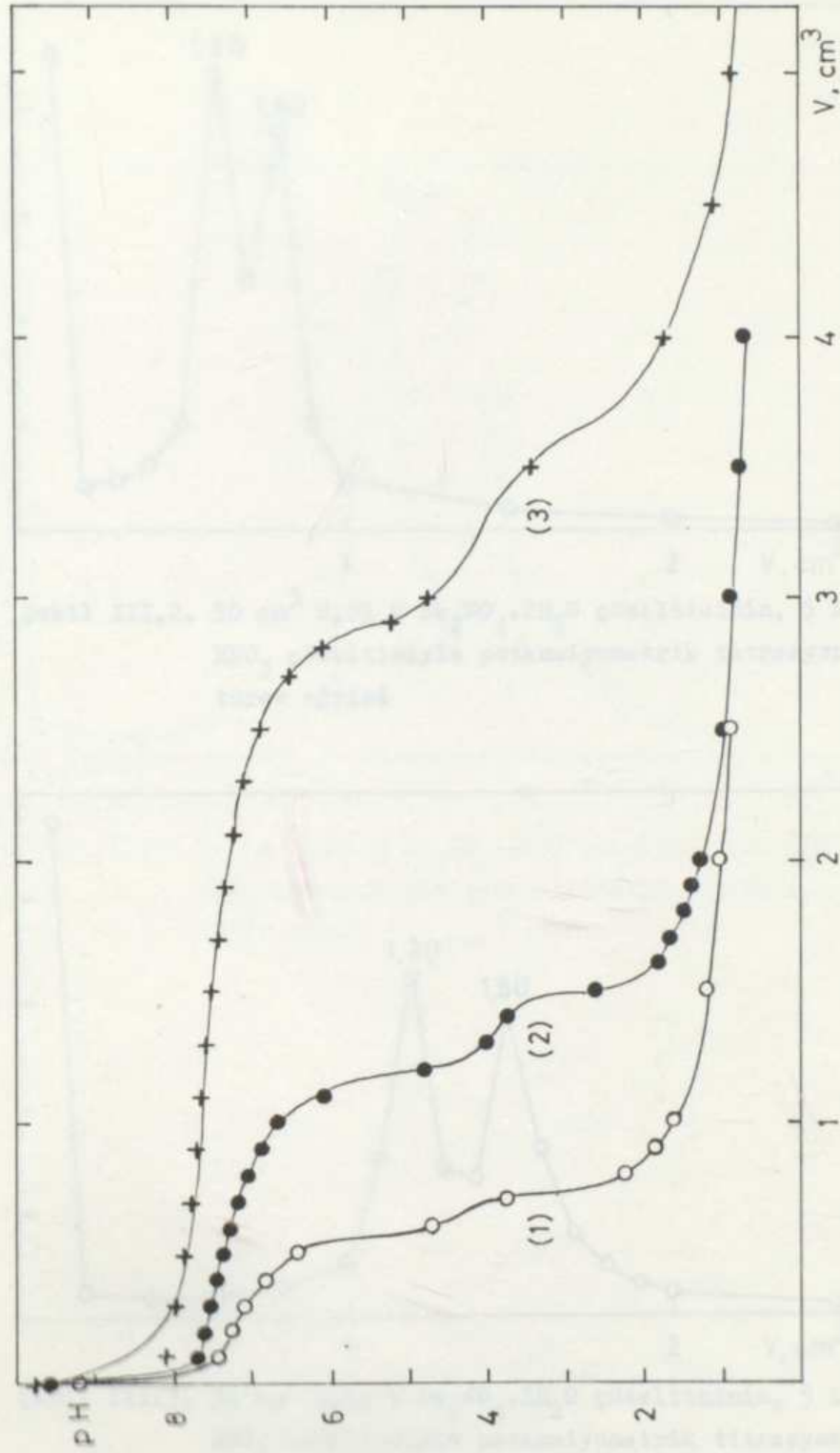


Çizelge III.13. 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin;
5 M HNO_3 , 3 M HCl , 5 M H_2SO_4 ve 5 M HClO_4 çözeltileriyle konduktometrik
titrasyon eğrilerindeki birinci ve ikinci kesime noktalarındaki $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$
oranları.

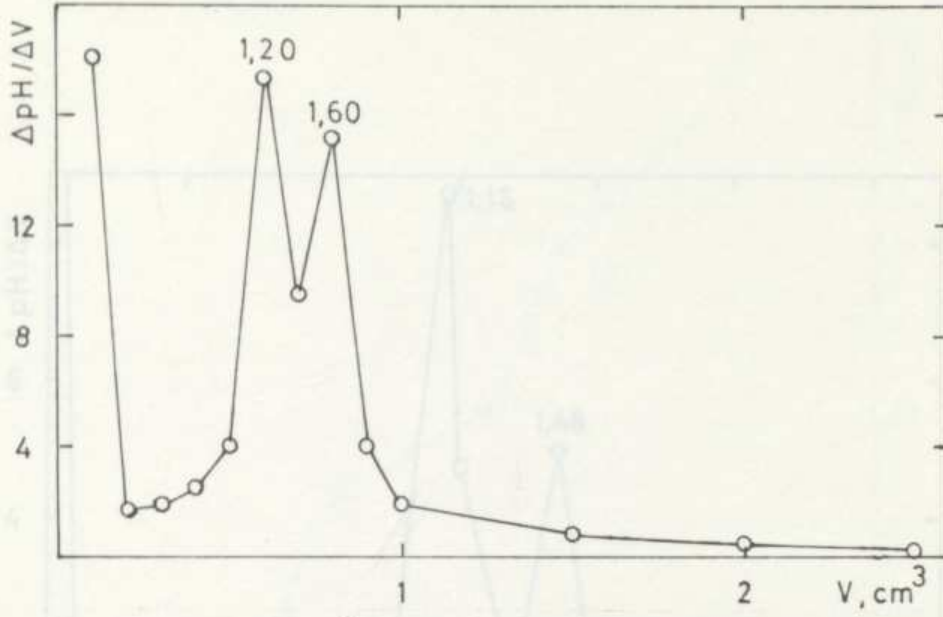
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Konsantrasyonu	5 M HNO_3		3 M HCl		5 M H_2SO_4		5 M HClO_4	
	1. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	1. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı	2. Kesim noktası $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ oranı
0,05 M	1,08	1,50	1,08	1,51	1,10	1,64	1,20	1,65
0,10 M	1,14	1,54	1,08	1,51	1,12	1,60	1,12	1,62
0,25 M	1,12	1,50	1,10	1,51	1,11	1,54	1,20	1,63

Çizelge III.14. 100 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 10 M CH₃COOH çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon sonuçları.

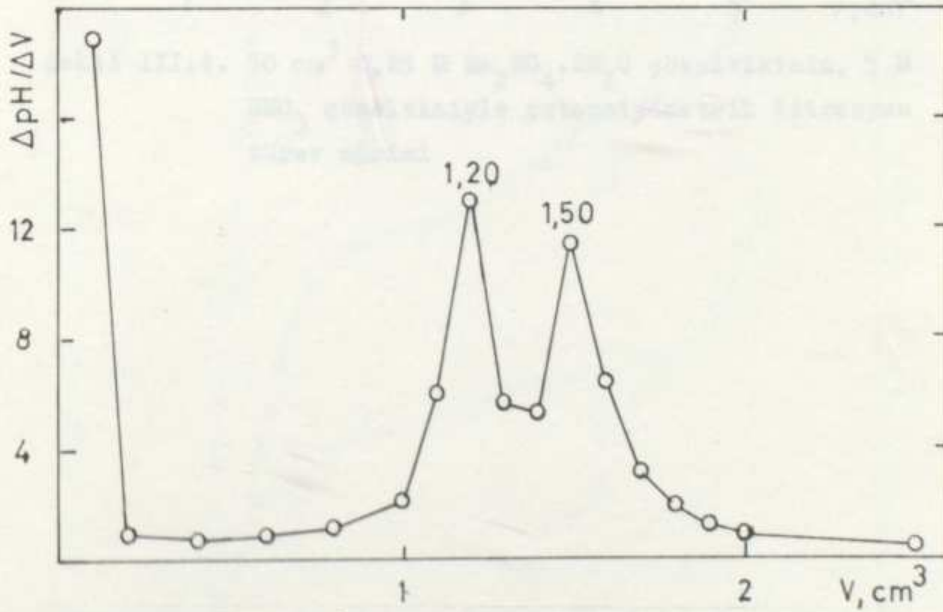
V, cm ³	(1/R) × 10 ³ , ohm ⁻¹	V, cm ³	(1/R) × 10 ³ , ohm ⁻¹
0	11,44	3,0	9,01
0,1	10,97	3,1	9,00
0,2	10,50	3,2	8,98
0,3	10,07	3,3	8,97
0,4	9,65	3,4	8,96
0,5	9,28	3,5	8,96
0,6	8,97	3,6	8,95
0,7	9,01	3,7	8,94
0,8	9,08	3,8	8,93
0,9	9,11	3,9	8,92
1,0	9,09	4,0	8,90
1,1	9,10	4,1	8,89
1,2	9,10	4,2	8,89
1,3	9,09	4,3	8,88
1,4	9,09	4,4	8,87
1,5	9,09	4,5	8,86
1,6	9,08	4,6	8,85
1,7	9,08	4,7	8,84
1,8	9,08	4,8	8,83
1,9	9,08	4,9	8,82
2,0	9,07	5,0	8,81
2,1	9,07	5,1	8,80
2,2	9,07	5,2	8,80
2,3	9,06	5,3	8,79
2,4	9,06	5,4	8,78
2,5	9,05	5,5	8,77
2,6	9,05	5,6	8,75
2,7	9,04	5,7	8,74
2,8	9,03	5,8	8,73
2,9	9,02	5,9	8,72
		6,0	8,71



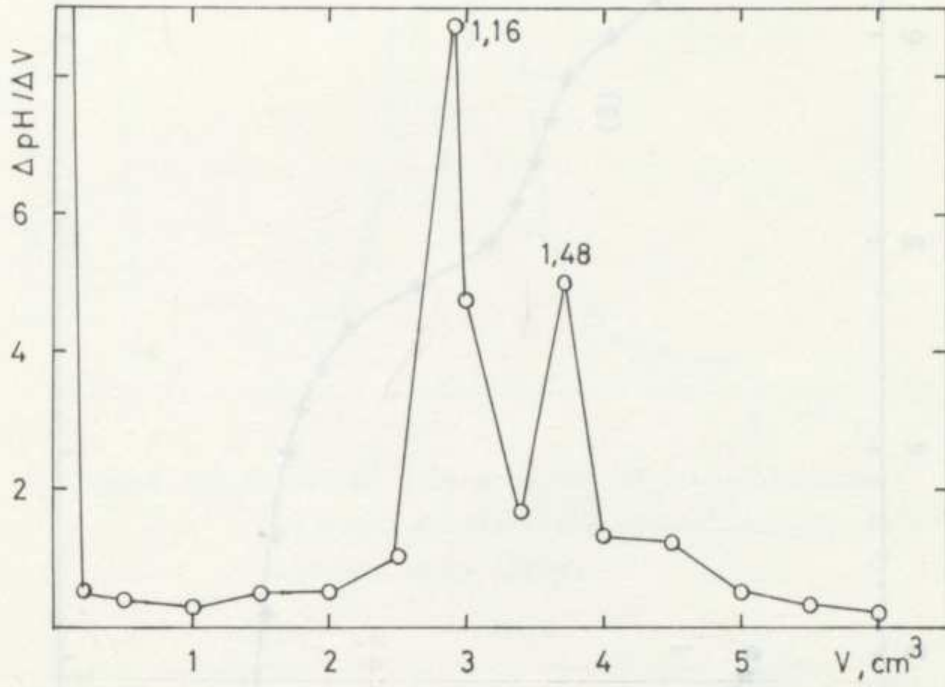
Şekil III.1. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄ · 2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄ · 2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄ · 2H₂O çözeltilerinin; 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri.



Şekil III.2. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi

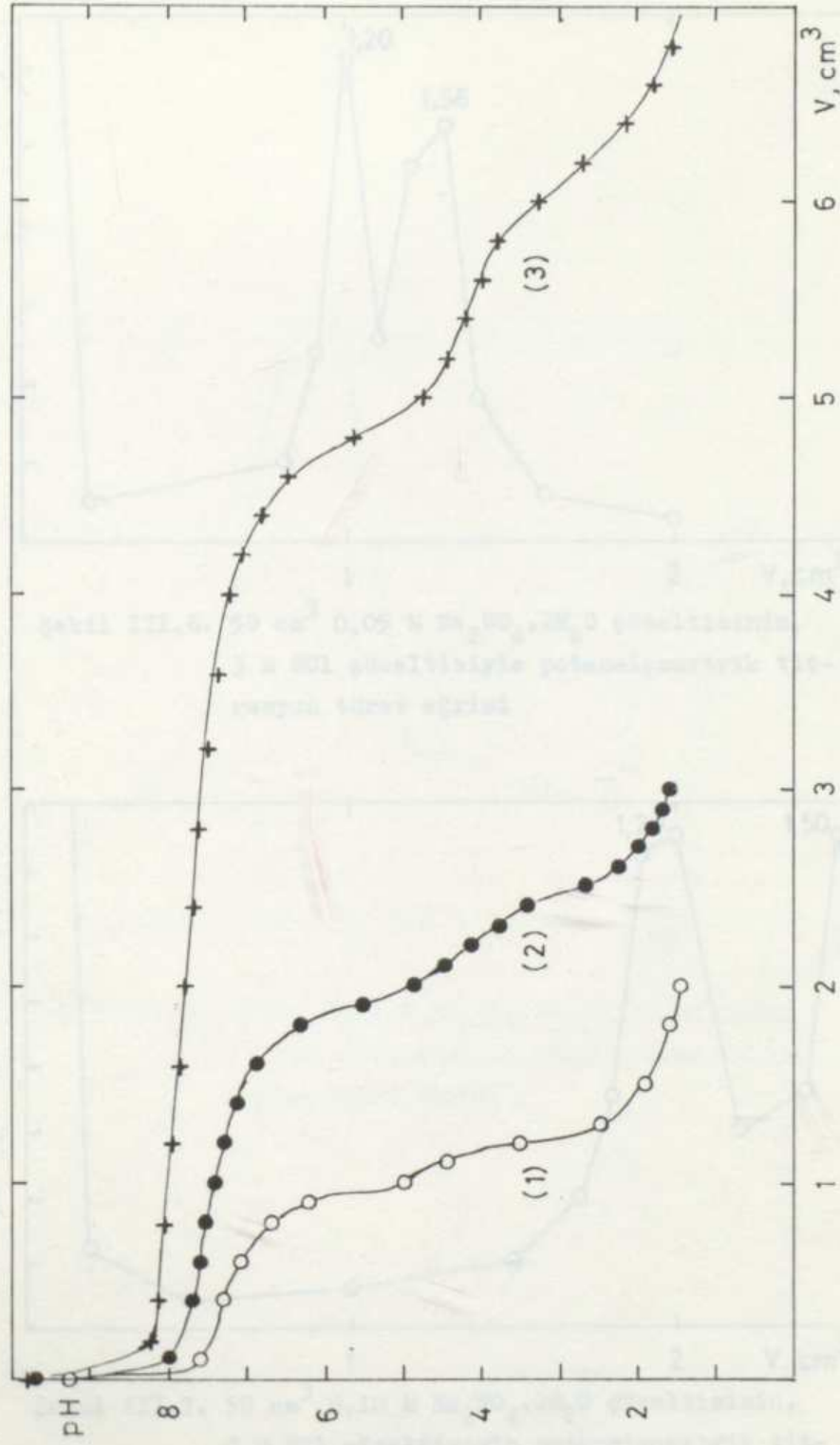


Şekil III.3. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi

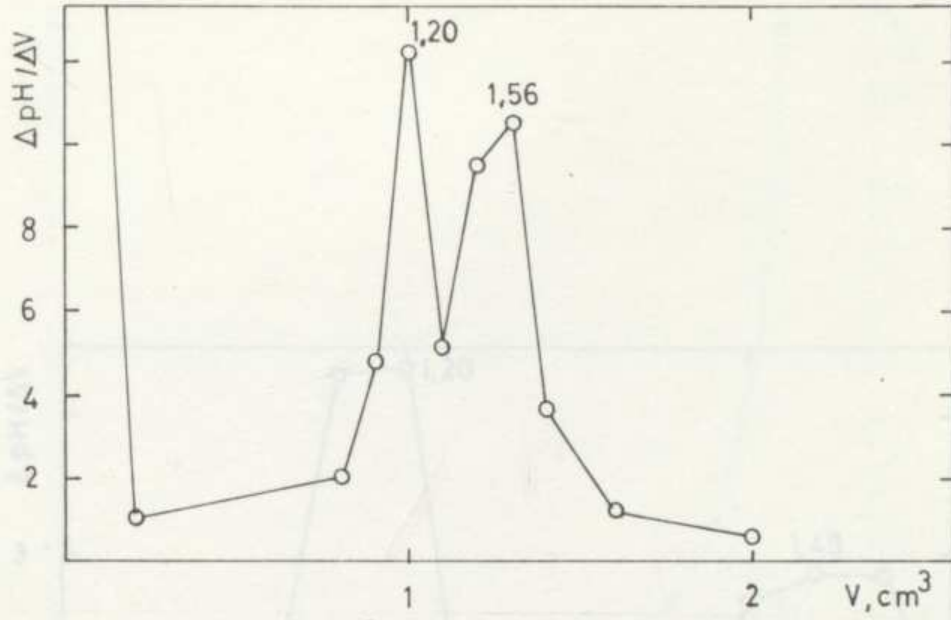


Şekil III.4. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi

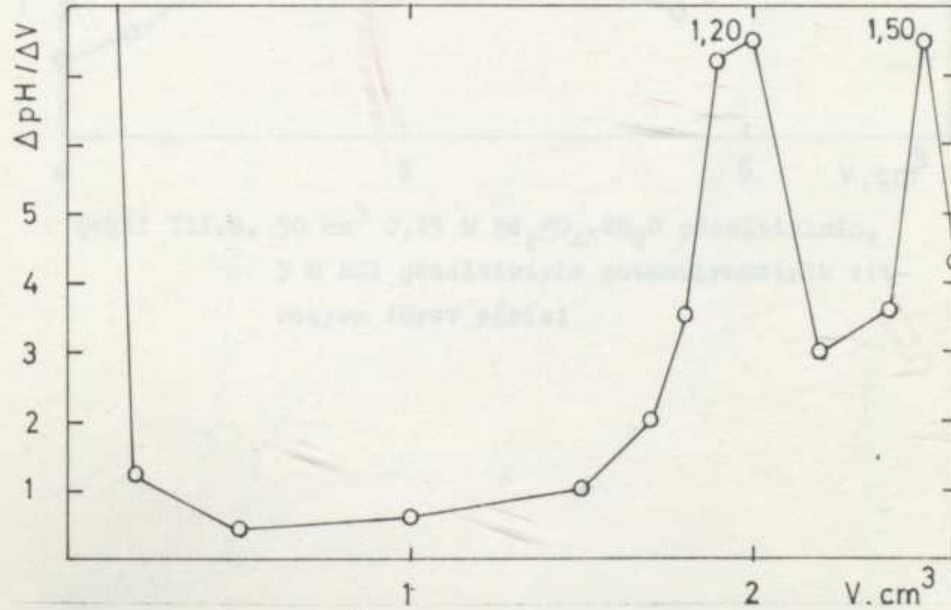




Şekil III.5. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin; 3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri.

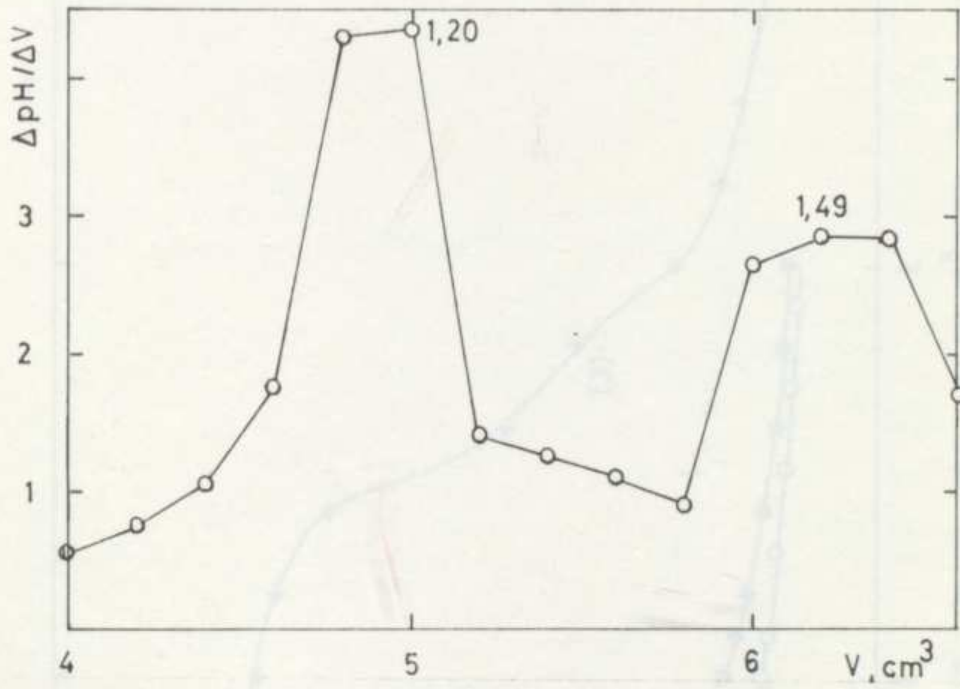


Şekil III.6. 50 cm³ 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gözeltisinin, 3 M HCl gözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi



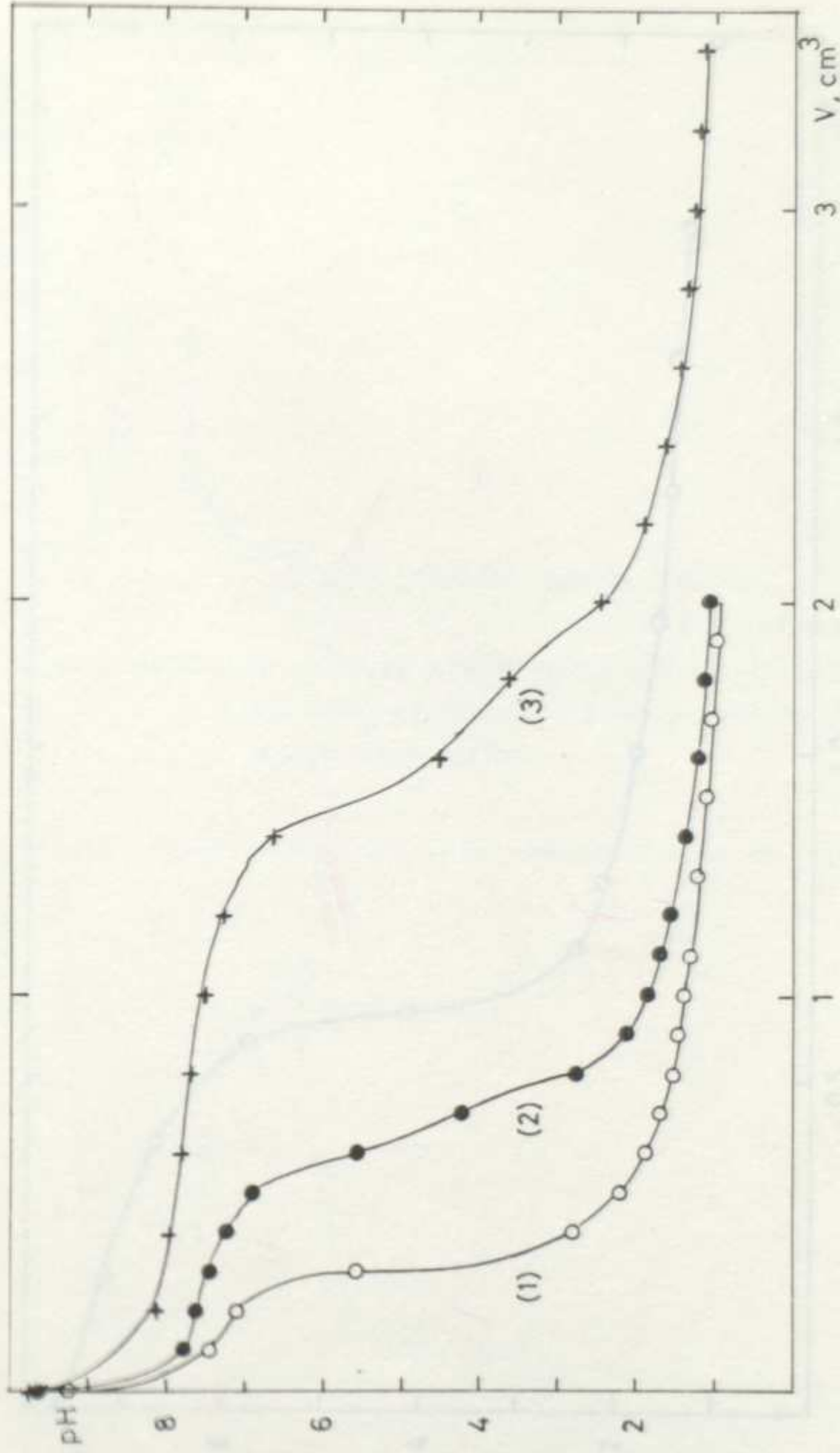
Şekil III.7. 50 cm³ 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gözeltisinin, 3 M HCl gözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi



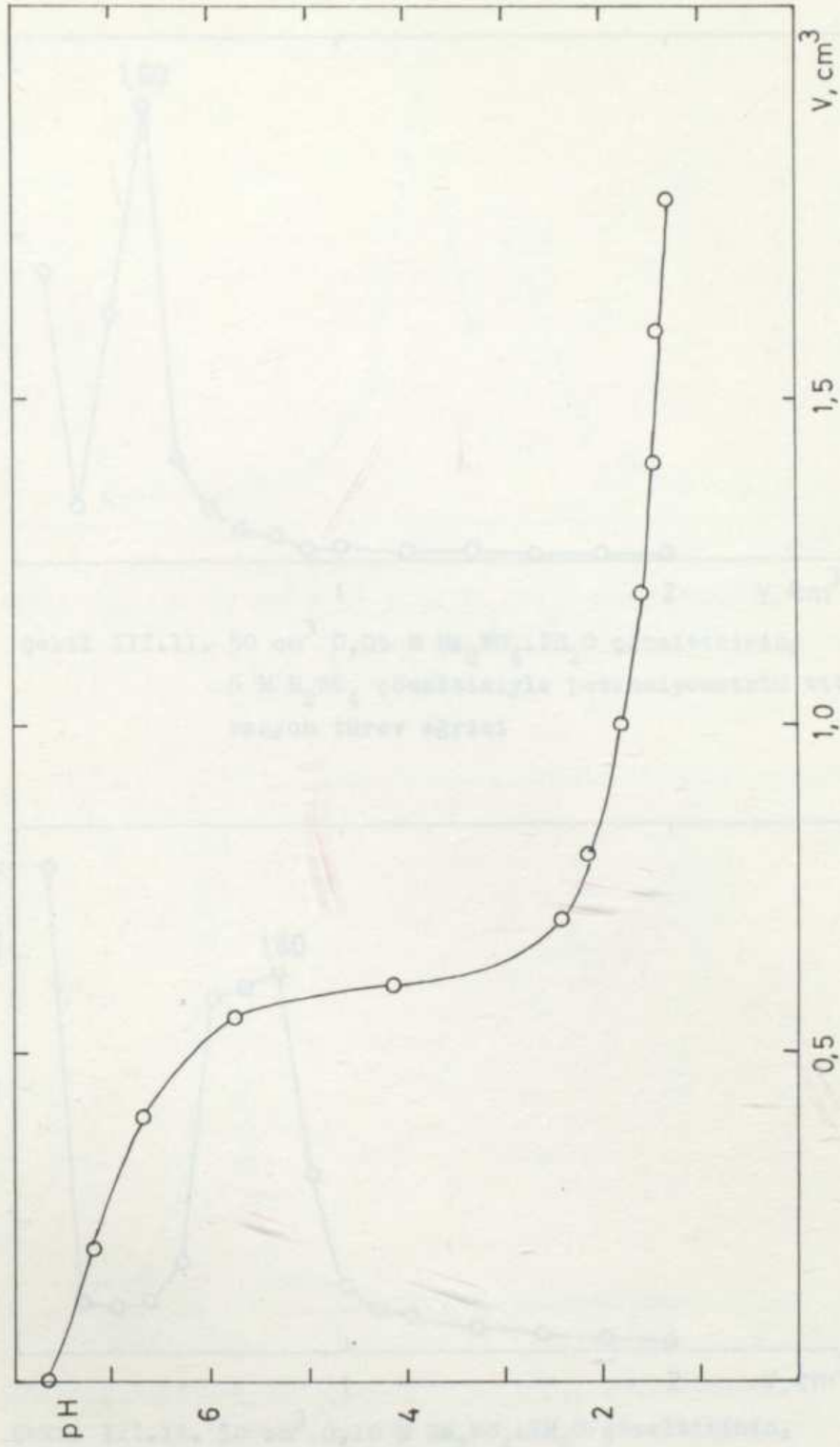


Şekil III.8. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin,
3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik tit-
rasyon türev eğrisi

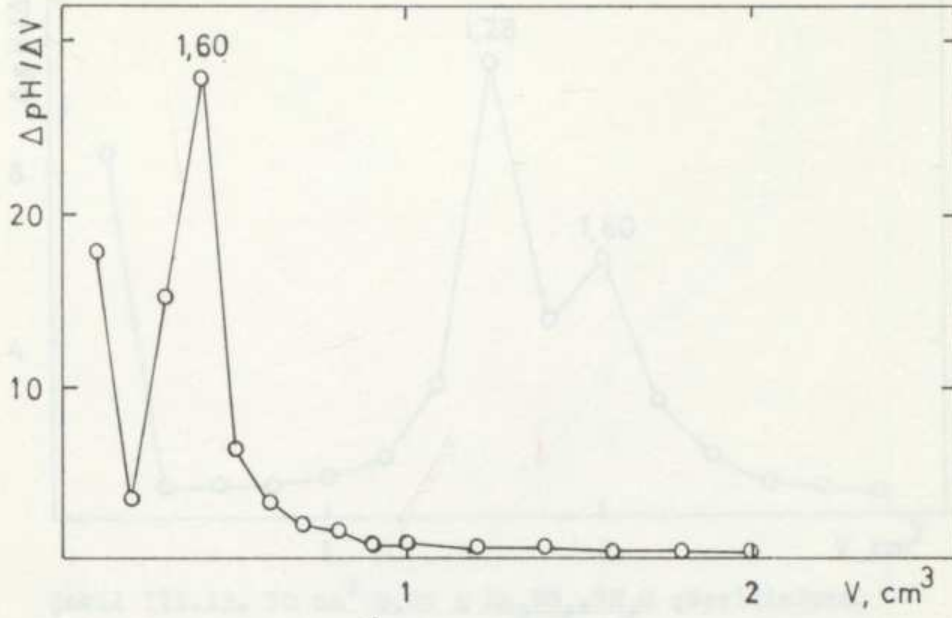




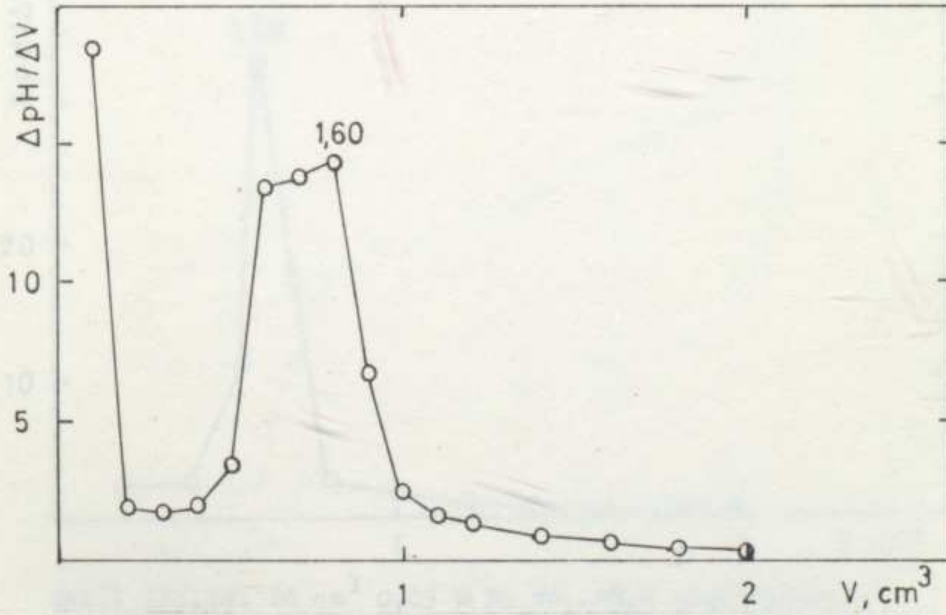
Şekil III.9. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gözelttilerinin; 5 M H₂SO₄ gözelttilisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri.



Şekil III.10. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O gözeltisinin, 2,493 N H₂SO₄ gözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi

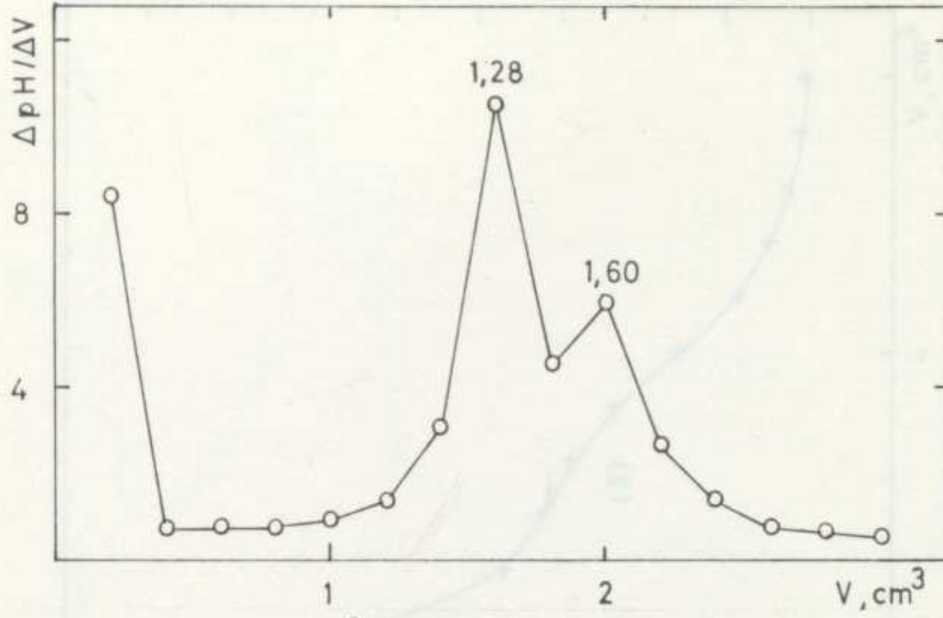


Şekil III.11. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi

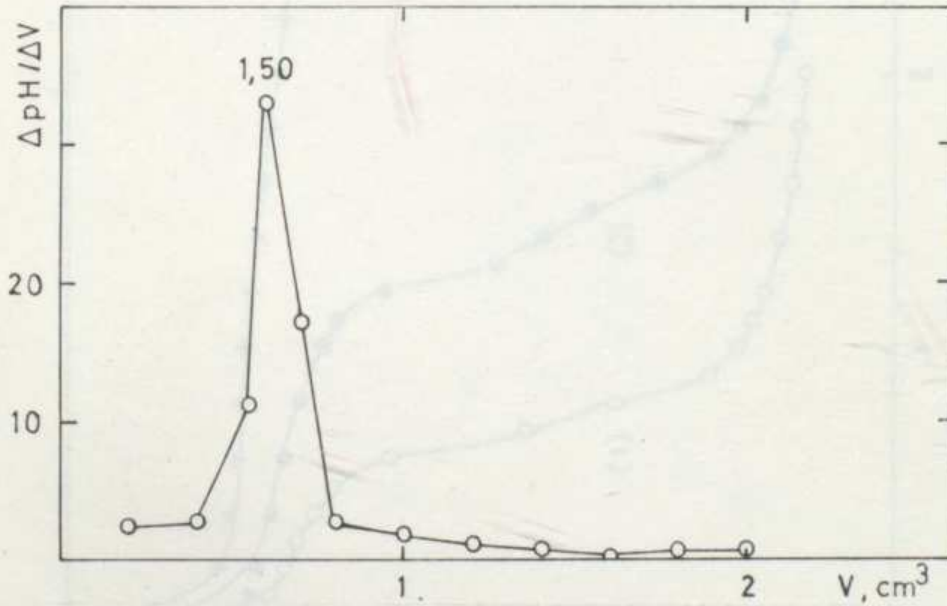


Şekil III.12. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi



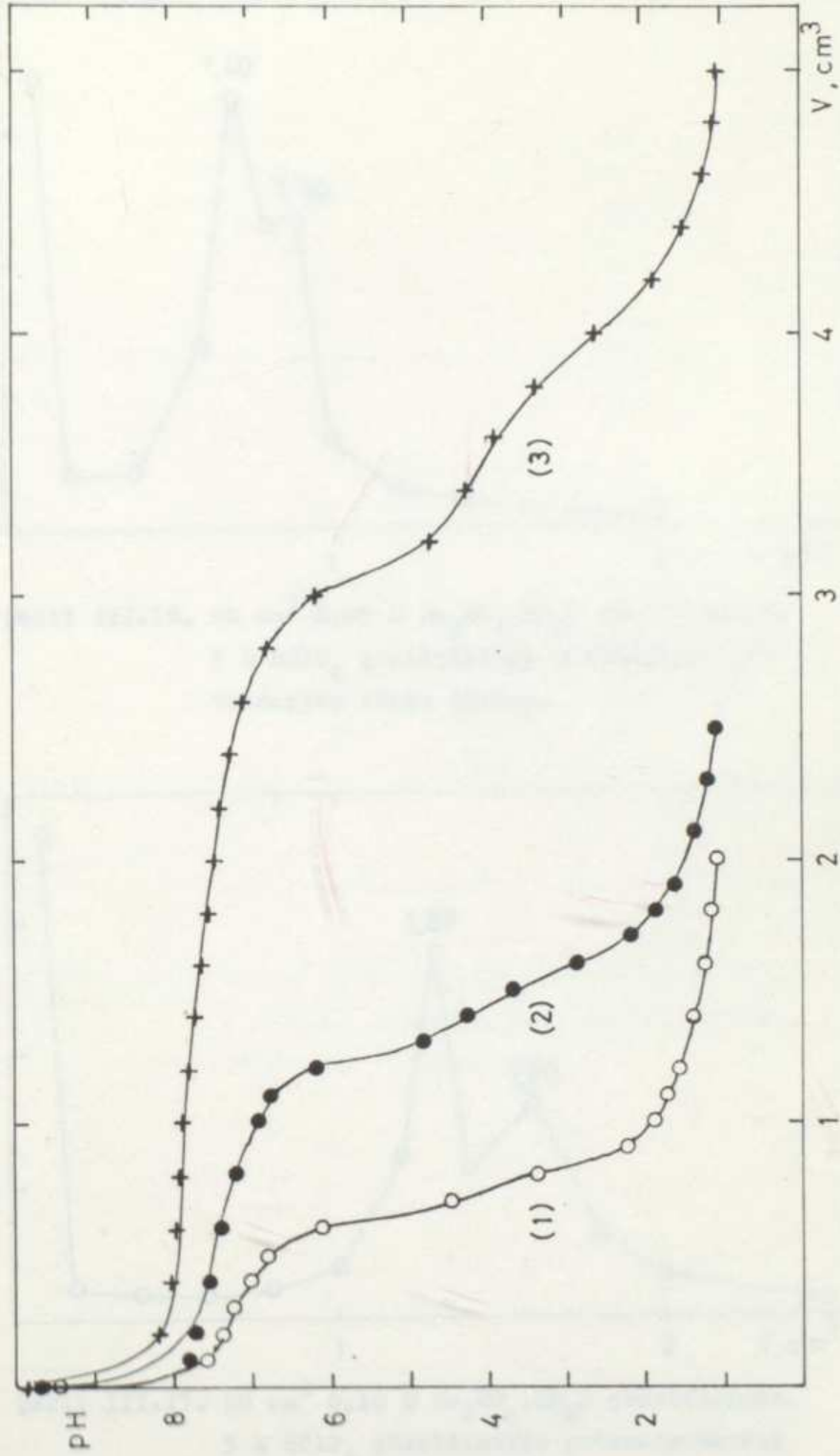


Şekil III.13. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi



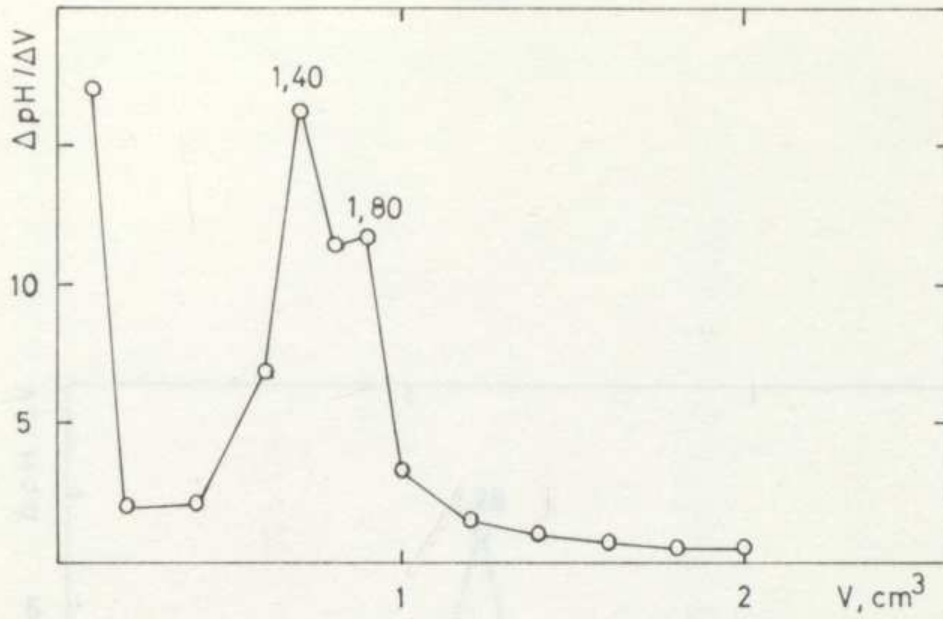
Şekil III.14. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 2,493 N H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi



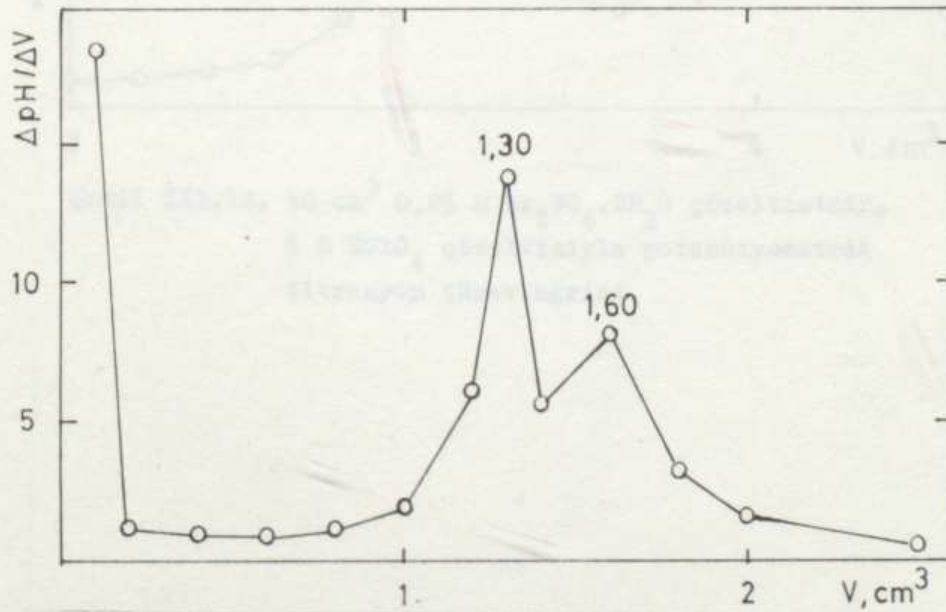


Şekil III.15. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gözelttilerinin; 5 M HClO₄ gözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri.

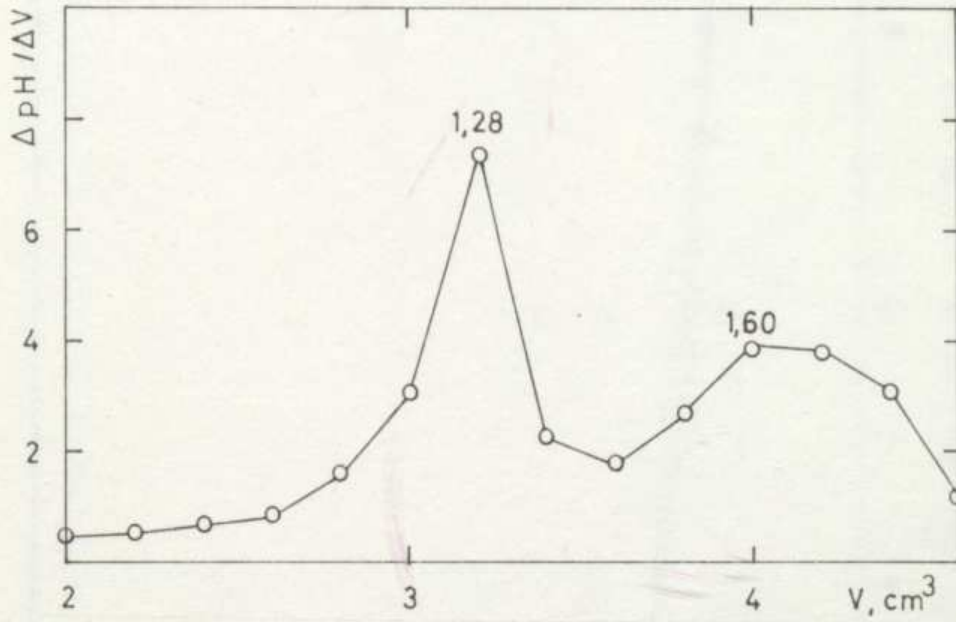




Şekil III.16. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi.

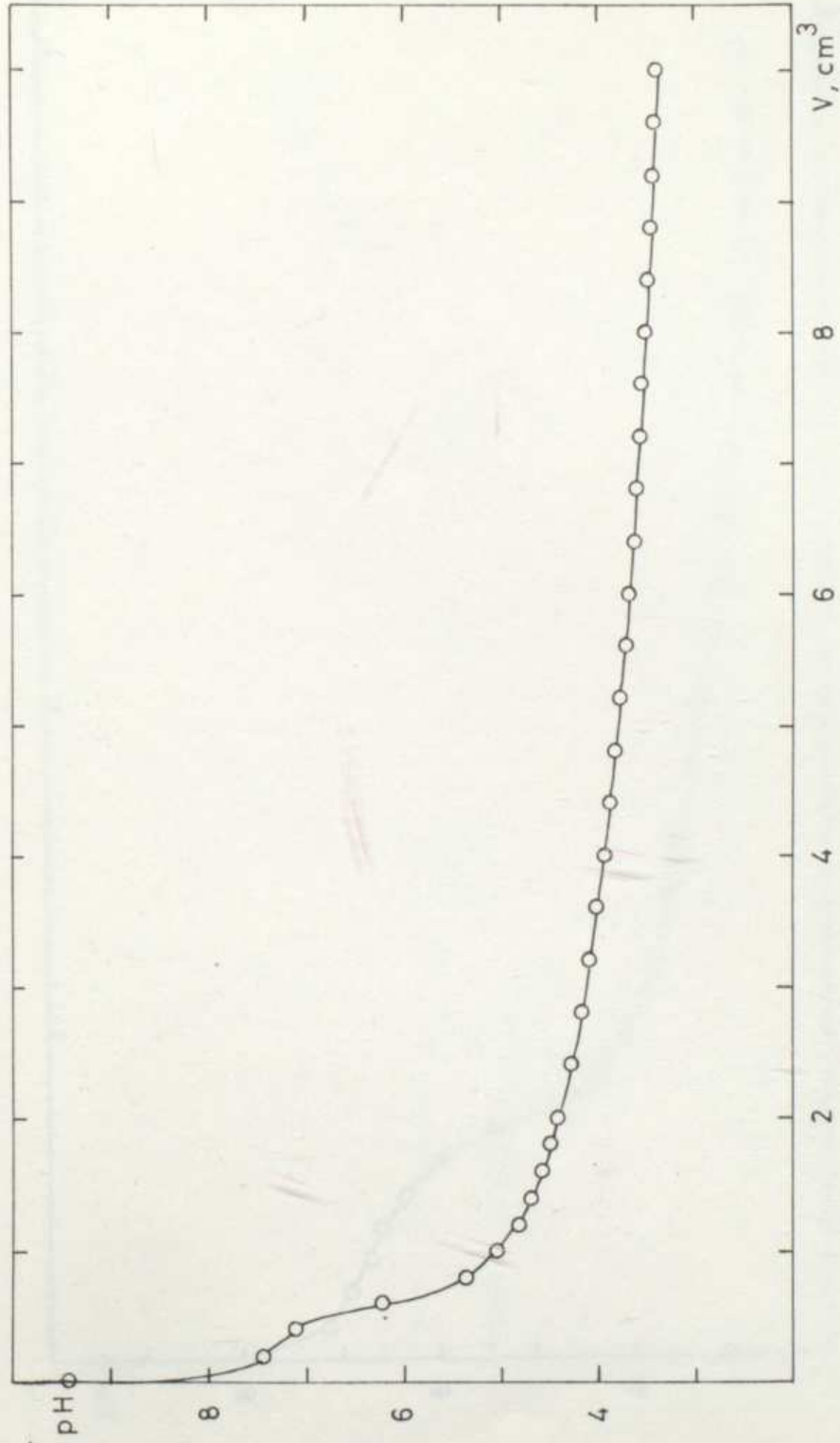


Şekil III.17. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi.

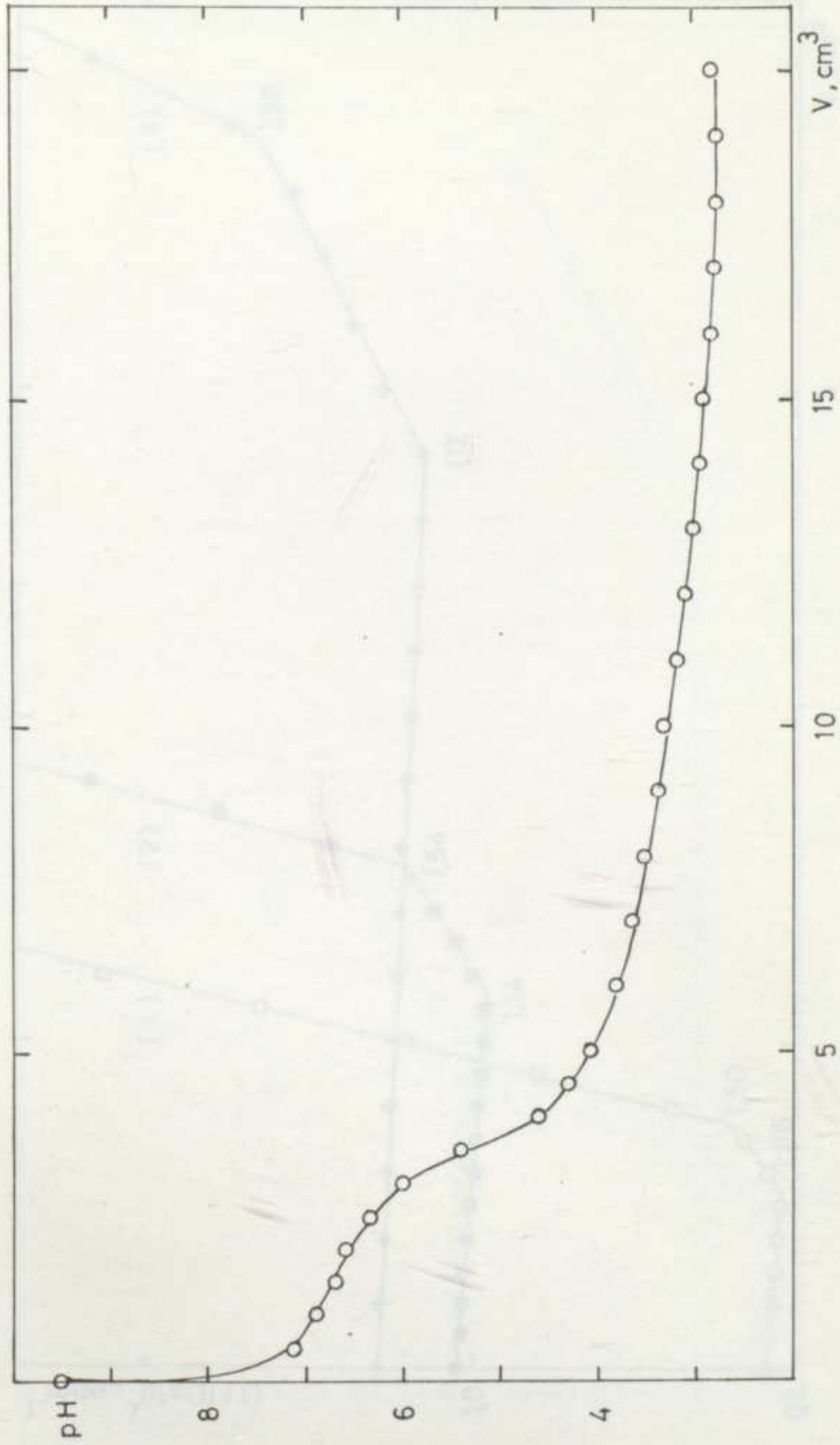


Şekil III.18. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi.

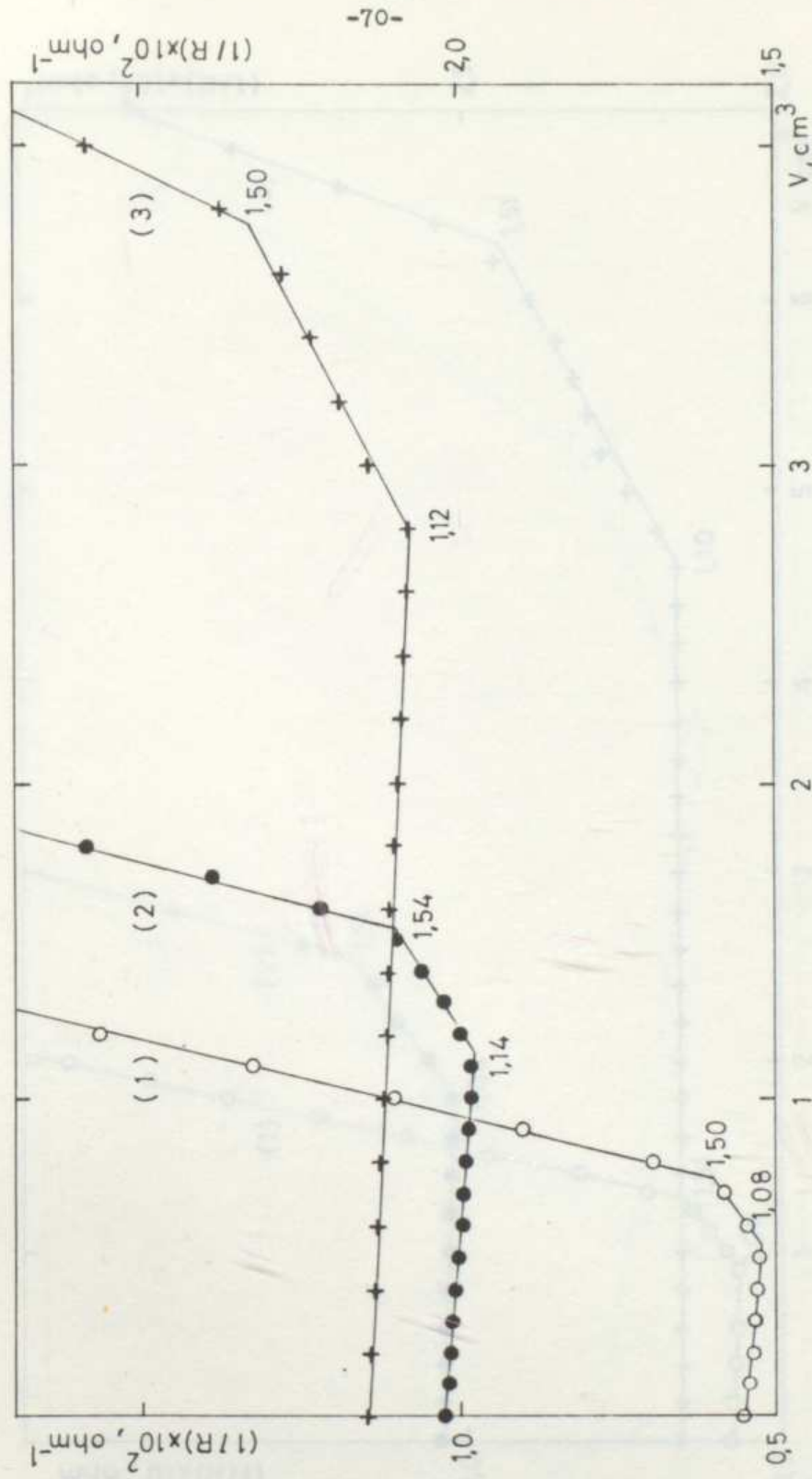




Şekil III. 19. 100 cm^3 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gözeltisinin, 10 M CH_3COOH gözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi.

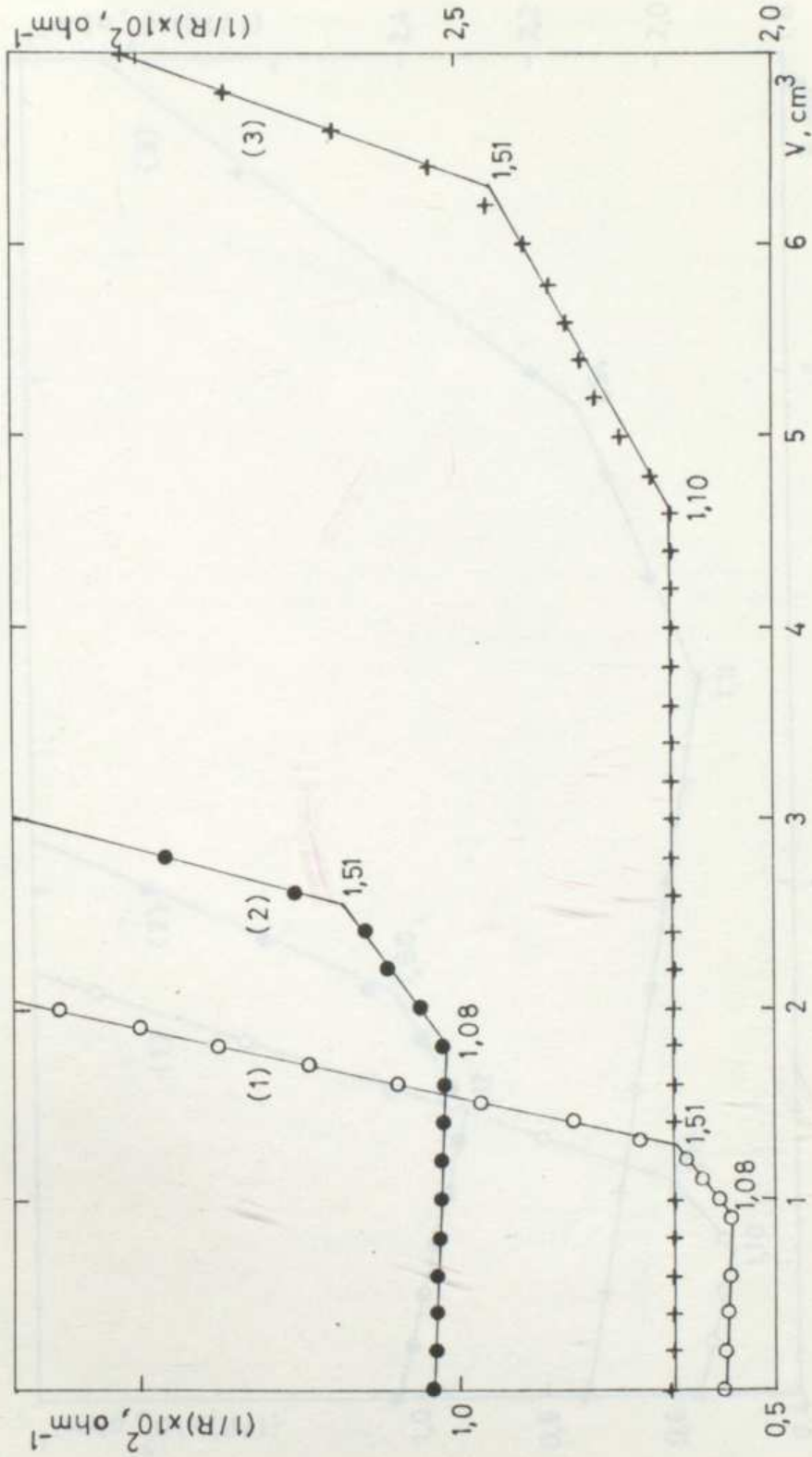


Şekil III.20. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 1 M HCOOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi.

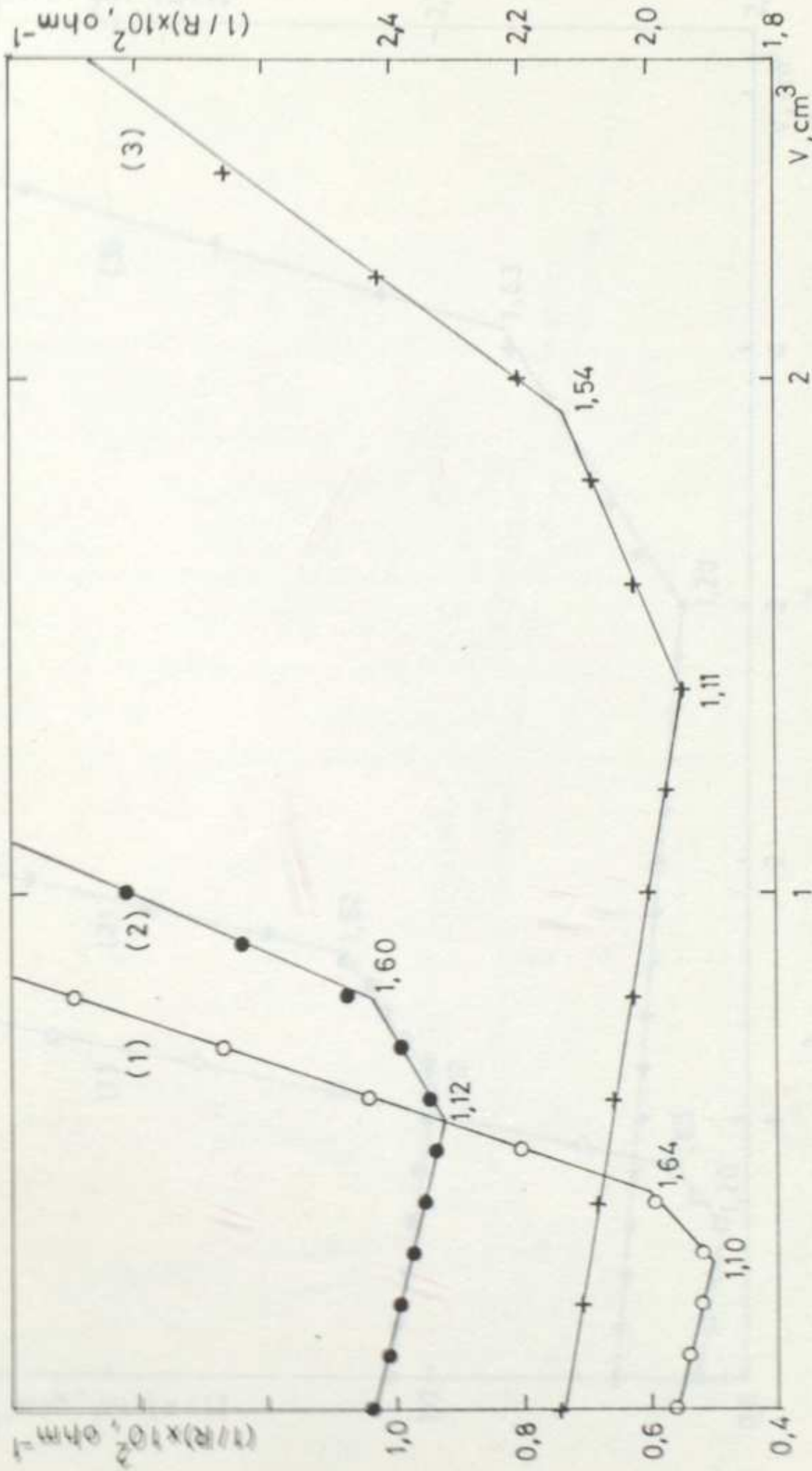


Şekil III.21. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gözelttilerinin; 5 M HNO_3 gözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.

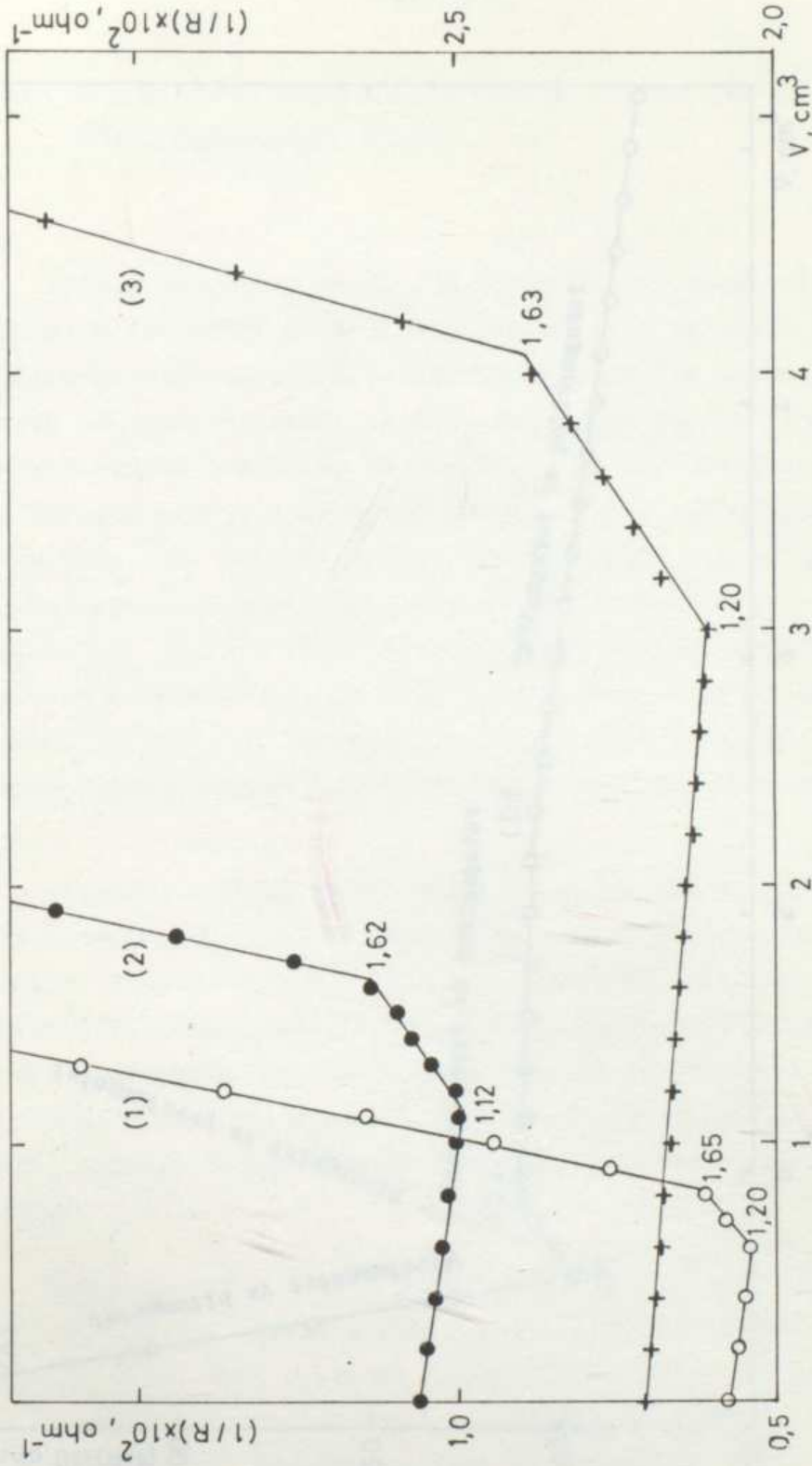




Şekil III.22. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gözelttilerinin; 3 M HCl gözeltisiyle kordüktometrik titrasyon eğrileri.

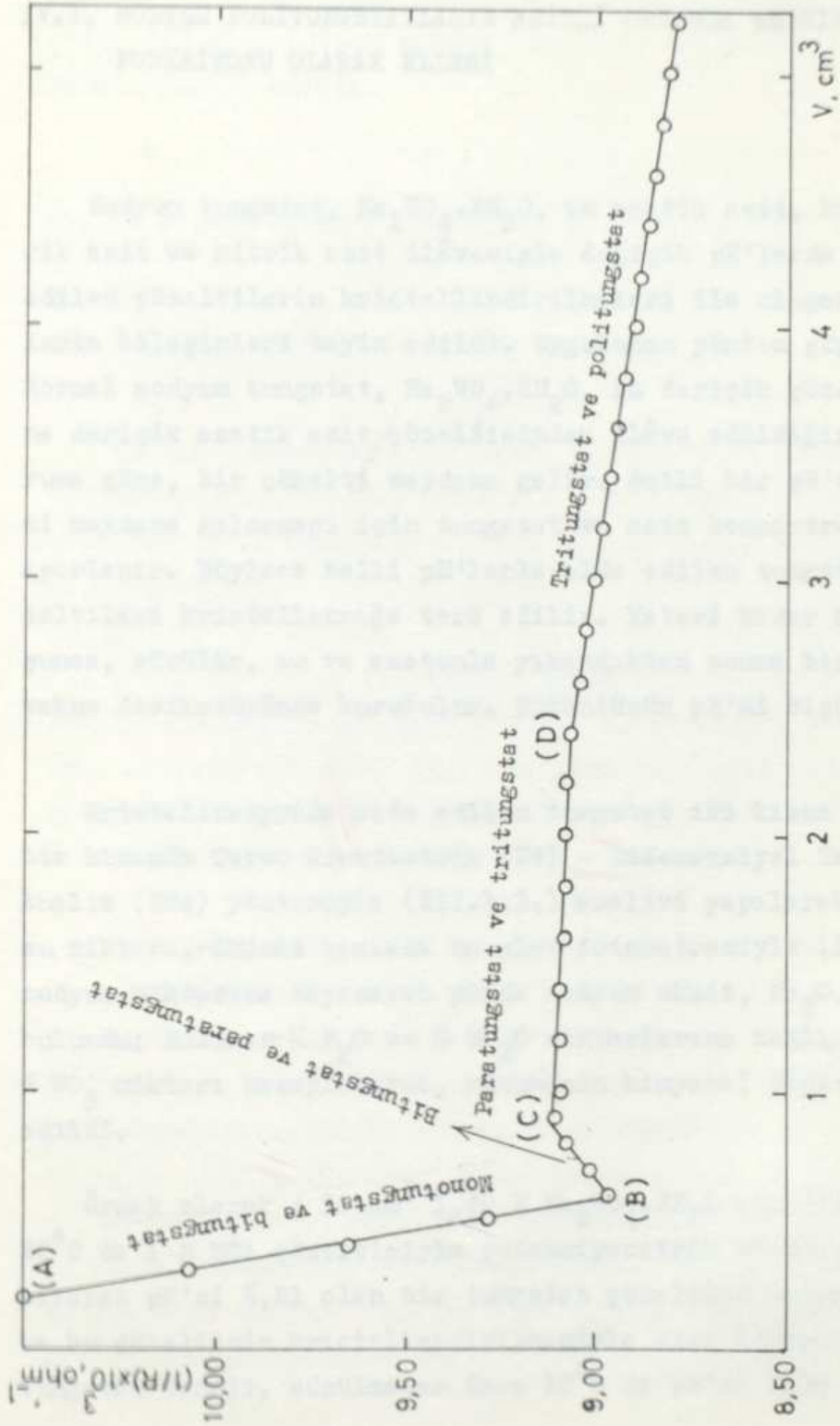


Şekil III.23. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gőzlettilerinin; 5 M H₂SO₄ gőzlettilisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.



Şekil III.24. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O gözelttilerinin; 5 M HClO₄ gözelttilisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.





Şekil III.25. 100 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin, 10 M CH₃COOH çözeltisiyle konduktometrik titrasyon eğrisi.



BÖLÜM IV

IV.1. SODYUM POLİTUNGSTATLARIN ASİTLİ ORTAMDA pH'NİN FONKSİYONU OLARAK ELDESİ

Sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ın asetik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit ilâvesiyle değişik pH'lerde elde edilen çözeltilerin kristallendirilmeleri ile oluşan ürünlerin bileşimleri tayin edildi. Uygulanan yöntem şöyledir: Normal sodyum tungstat, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ın derişik çözeltisine derişik asetik asit çözeltisinden ilâve edildiğinde, duruma göre, bir çökelti meydana gelir. Belli bir pH'de çökelti meydana gelmemesi için tungstat ve asit konsantrasyonları ayarlanır. Böylece belli pH'lerle elde edilen tungstat çözeltileri kristallenmeğe terk edilir. Yeteri kadar madde oluşunca, süzülür, su ve asetonla yıkandıktan sonra bir süre vakum desikatöründe kurutulur. Süzüntünün pH'si ölçülür.

Kristalizasyonla elde edilen tungstat iki kısma ayrılıp, bir kısımda Termo Gravimetrik (TG) - Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemiyle (III.1.3.) analizi yapılarak yüzde su miktarı, ikinci kısımda da alev fotometresiyle (III.1.4.) sodyum miktarına dayanarak yüzde sodyum oksit, Na_2O , miktarı bulundu; Bulunan % H_2O ve % Na_2O miktarlarına bağlı olarak % WO_3 miktarı hesaplanarak, numunenin kimyasal yapısı tayin edildi.

Örnek olarak ; 50 cm^3 1,40 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin 22°C da 1 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyonu yapılarak pH'si 6,81 olan bir tungstat çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltinin kristallendirilmesiyle elde edilen sodyum tungstat örneği, süzülmeden önce 19°C da pH'si 7,39 olarak

bulundu. Meydana gelen kristaller çözültiden süzülerek alındı, su ve asetonla yıkanarak, vakum desikatöründe kurutularak elde edilen sodyum tungstat, $xNa_2O.yWO_3.zH_2O$ örneği analiz edildi.

IV. 2. SODYUM TUNGSTAT ÖRNEĞİNİN ANALİZ YÖNTEMİ

IV. 2.1. H_2O MİKTARININ TAYİNİ

Yukarıda hazırlanan örnekten alınan 50 mg sodyum tungstat örneğinin, TG-DTA yöntemiyle (III.1.3.) yapılan analizi sonucu elde edilen grafikten (Şekil IV.1.) % H_2O miktarı bulunmuştur.

Şekil IV. 1. de (1) eğrisi kütle kaybına göstermektedir, tüm skala 20 mg kütle kaybına karşılıktır, örneğimizdeki kütle kaybı Şekil IV.1. de görüldüğü gibi $(36/100) \times 20 = 7,20$ mg'dır. Bu kütle kaybı alınan 50 mg örnek için olduğundan, % kütle kaybı; $(7,20/50) \times 100 = 14,40$ dır.

Bu analiz sonucundan örneğimizin kristal suyunun % 14,40 olduğu bulunmuştur. Yukarıda % kristal suyu miktarını hesapladığımız örneğimizin, Termo Gravimetrik-Diferansiyel Termik Analiz cihazıyla çalışmamız sonucu elde ettiğimiz eğrileri değerlendirirsek; deneme sırasında örneğimizin kütle kaybıyla ilgili bilgileri elde ederken, değişik aşamalarda ki deneme sıcaklıklarını da bulabiliriz. Bunun için "Pt-Pt, Rh (% 10) Sıcaklık-Mv cetveli" (EK.1) yardımıyla, mili-volt'a göre kalibre edilmiş olan TG-DTA grafiklerindeki (2) eğrisinden yararlanıyoruz.

TG-DTA grafiklerinde (3) ile gösterdiğimiz eğrinin yorumlanmasıyla da, reaksiyonun gidişinde endotermik veya ekzotermik oluşunu takip edebiliyor, ancak reaksiyon ısısının miktarı hakkında bilgi sahibi olamıyoruz.

Kristal suyu miktarını hesapladığımız örneğin TG-DTA grafiği Şekil IV.1. de verilmişti, denememizin değişik aşamalarındaki sıcaklıkları ve reaksiyonun ısı absorpladığı veya yayınladığı yerleri şu şekilde özetleyebiliriz.

33°C da başlayan denememizde örneğimiz 48°C da ısı absorplamaya ve aynı sıcaklıkta kütle kaybetmeye başlıyor. 114°C da duran ısı absorpsiyonu 121°C da tekrar başlayıp 133°C da kadar devam ediyor, kütle kaybı devam eden reaksiyon 158°C da yine ısı almaya başlayıp, 168°C da ısı absorpsiyonu sona eriyor. Yavaşlayarak devam eden kütle kaybı 331°C da son buluyor. Bu sıcaklıktan sonra ısı yaymaya başlayan örneğimiz 344°C tekrar ısı almaya başlıyor ve 565°C da denememizi bitiriyoruz.

Diğer örneklerin TG-DTA eğrileri Şekil IV.2.-12 de verildiği

IV.2.2. Na₂O MİKTARININ TAYİNİ

Yukarıda % H₂O miktarı bulunan örnekten alınan 0,2404 g'lık miktar ile 100 cm³ çözelti hazırlandı 144 x (1/20) miliekiyalan 1 l sodyum klorür, NaCl, çözeltisiyle kalibre edilmiş alev fotometresiyle (III.1.4.) 1/1 seyrelme ile yapılan ölçümde, 156,20 değeri bulundu.

Hesaplamalarımızı Na₂O = 61,979 g.mol⁻¹, e göre yaparak, hazırladığımız 100 cm³ çözeltideki % Na₂O miktarı aşağıdaki şekilde bulunmuştur:



$$\frac{1}{20} \times \frac{61,979}{2} \times 156,20 = 242,028 \text{ mg Na}_2\text{O}/1000 \text{ cm}^3 \text{ çözeltide}$$

$$242,028/1000 = 0,242028 \text{ g Na}_2\text{O}/1000 \text{ cm}^3 \text{ çözeltide}$$

$$0,242028/10 = 0,0242028 \text{ g Na}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3 \text{ çözeltide}$$

Aldığımız 0,2404 g numunede 0,0242028 g Na₂O olduğu bulunmuştur. % Na₂O miktarını hesaplırsak;

$$\frac{0,0242028}{0,2404} \times 100 = 10,06772 \% \text{ Na}_2\text{O}$$

bulunur.

IV.2.3. WO₃ MİKTARININ TAYİNİ

Yukarıda % H₂O ve % Na₂O miktarı bulunan örneğin kalan kısmı % WO₃'i verir. Buna göre;

$$100 - (14,40 + 10,06772) = 75,53228 \% \text{ WO}_3 \text{ bulunur.}$$

IV2.4. SODYUM TUNGSTATIN FORMÜLÜNÜN BULUNMASI

Bileşimi bilinmeyen sodyum tungstatın yapısındaki; Na₂O, WO₃ ve H₂O miktarları yüzde olarsak hesapladıktan sonra mol kesirleri;

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{10,06772}{61,979} = 0,1624375$$



$$x_{\text{WO}_3} = \frac{75,53228}{231,6482} = 0,3260646$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,40}{18,0152} = 0,799325$$

olur.

bulunan bu mol kesirlerinden sodyum tungstatın formülündeki Na_2O , WO_3 ve H_2O 'yun mol sayılarını da bulabiliriz;

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,1624375}{0,1624375} = 1,00 \text{ mol Na}_2\text{O}$$

$$n_{\text{WO}_3} = \frac{0,3260646}{0,1624375} = 2,01 \text{ mol WO}_3$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,799325}{0,1624375} = 4,92 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Bu sonuçlardan sonra numunemizin formülünün 1 mol Na_2O , 2 mol WO_3 ve 5 mol H_2O içerdği ve yapısının $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ olan bitungstat olduğu bulundu.

IV. 3. POLİTUNGSTATLARIN ELDE EDİLMELERİ

1 M hidroklorik asit, 2 M nitrik asit, 10 M ve 14 M asetik asit ile, değişik konsantrasyonlardaki sodyum tungstat çözeltilerinin potansiyometrik titrasyonları ile

elde edilmelerindeki sonuçlar Çizelge IV.1. de verildi.

IV.4. POLİTUNGSTATLARIN ANALİZ SONUÇLARI VE FORMÜLLERİ

Kristalizasyonla elde edilen (IV.3.) ve analizleri yapılan (IV.2.) politungstatların sonuçları Çizelge IV.2.de verildi.

Çizelge IV.1. ve Çizelge IV.2. nin incelenmesinden de görüldüğü gibi, asetik asitli ortamda $5,96 < \text{pH} < 8,00$ arasında sodyum bitungstat, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $5,00 < \text{pH} < 5,50$ arasında sodyum paratungstat, $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $3,50 < \text{pH} < 4,00$ arasında sodyum tritungstat, $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, oluşmaktadır.

Hidroklorik asit ve nitrik asit kullanılarak, $4,95 < \text{pH} < 6,81$ arasında sodyum bitungstat oluşmaktadır.

IV.5. KRİSTALİZASYONLA ELDE EDİLEN POLİTUNGSTATLARIN, BARYUM KLORÜRLE ÇÖKTÜRÜLMESİYLE OLUŞAN POLİTUNGSTATLAR

Değişik pH'lerle hazırlanan sodyum tungstat çözeltileri baryum klorürle çöktürülmeleri kondüktometrik titrasyonla incelenmiş ve oluşan tungstat türleri araştırılmıştır. Bunun için iki ayrı yol izlenmiştir.

Değişik pH'lerde kristalizasyonla elde edilen ve bileşimi bilinen tungstatlardan belli miktarlarda alınarak suda çözülmüş ve baryum klorürle kondüktometrik titrasyonu yapılmıştır. İkinci yol olarak; normal sodyum tungstat çözeltisine belli bir politungstat oluşması için pH'si ayarlanmış ve sonra baryum klorürle kondüktometrik titrasyonu yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge IV.3., şekil IV. 13. ve şekil IV. 14.de verilmiştir.

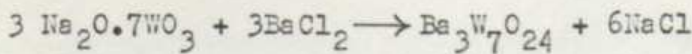
Bitungstat olduğu bilinen ve kristal suyu giderilmiş maddeden 1,315 g alınıp hazırlanan çözelti M/2 BaCl₂ ile titre edilmiştir. Eğride kesişme noktası (şekil IV.13) 3,75 cm³ M/2 BaCl₂.2H₂O veya 0,456 g BaCl₂.2H₂O'e tekabül eder.

Baryum bitungstat'ın oluşumu halinde :



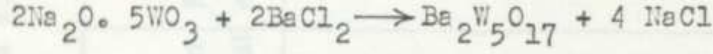
teorik değer 0,609 g BaCl₂.2H₂O dür. Bu değer yukarıdaki değerden farklıdır.

Eğer çöktürmede $\text{WO}_3/\text{Na}_2\text{O} = 7/3$ tungstatın olduğu düşünülürse;



pratik değer 0,456 g BaCl₂.2H₂O, teorik değer ise 0,530 g BaCl₂.2H₂O dür.

Eğer çöktürmede $WO_3/Na_2O = 5/2$ tungstatın olduğu düşünülürse;



pratik değer 0,456 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, teorik değer 0,486 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ dür.

O halde çökelmede $WO_3/Na_2O = 5/2$ tungstatın baryum tuzu oluşmaktadır. Buna göre, bir tungstat çözeltisinin az çözünen bir tungstat halinde çöktürülmesinde, çözeltide bulunan iyonlara tekabül eden tungstat değil, genellikle daha az çözünen bir tungstat türü çökmektedir. Çöktürme, çözünürlük çarpımı ile düzenlenir ve o halde çökelme, çözeltideki bileşimde bir değişiklik meydana getirebilir ki bunun sonucu olarak pH'de değişir.

Sonuç olarak, aynı pH aralığında kristallendirme ve çökelme ile elde edilen tungstatlar aynı değildir.

Çizelge IV.1.1. Değişik konsantrasyonlardaki $50 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin; değişik konsantrasyonlardaki çeşitli asitlerle potansiyometrik titrasyonlarıyla farklı pH'lerde elde edilen politungstat kristallerinin elde edilme şartları.

Örnek No	$50 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu, M	Titrasyon çözeltilisi ve konsantrasyonu	Titrasyon Çizeltisi sarfiyatı, cm^3	Titrasyon sonunda pH	Kristallendirme sonunda pH
1	1,80	10 M CH_3COOH	9,0	8,00	8,78
2	1,70	10 M CH_3COOH	9,2	7,49	8,42
3	1,50	10 M CH_3COOH	8,6	6,49	7,61
4	1,40	10 M CH_3COOH	8,4	5,96	6,33
5	1,30	10 M CH_3COOH	8,9	5,48	5,77
6	1,15	10 M CH_3COOH	10,4	5,00	5,39
7	0,50	14 M CH_3COOH	28,9	4,00	4,19
8	0,40	14 M CH_3COOH	23,3	3,50	3,72
9	1,40	1 M HCl	67,6	6,81	7,39
10	1,00	2 M HCl	29,0	5,50	5,98
11	1,40	2 M HNO_3	39,6	6,81	7,40
12	1,00	2 M HNO_3	29,6	4,95	5,99

Çizelge IV. 2. Değişik konsantrasyonlardaki 50 cm³ Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin; değişik konsantrasyonlardaki çeşitli asitlerle potansiyometrik titrasyonlarıyla farklı pH'lerde elde edilen politungstatların analiz sonuçları ve formülleri.

Örnek No	Analiz sonuçları			Örneğin formülü
	n _{Na₂O}	n _{WO₃}	n _{H₂O}	
1	1,00	2,01	4,92	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
2	1,00	1,98	5,26	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
3	1,00	1,99	5,16	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
4	1,00	1,98	5,21	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
5	1,00	2,33	4,99	Na ₆ W ₇ O ₂₄ ·15H ₂ O
6	1,00	2,36	4,61	Na ₆ W ₇ O ₂₄ ·15H ₂ O
7	1,00	3,09	4,37	Na ₂ W ₃ O ₁₀ ·5H ₂ O
8	1,00	2,95	5,56	Na ₂ W ₃ O ₁₀ ·5H ₂ O
9	1,00	2,01	4,88	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
10	1,00	2,12	4,80	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
11	1,00	2,06	4,91	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O
12	1,00	2,12	4,86	Na ₂ W ₂ O ₇ ·5H ₂ O

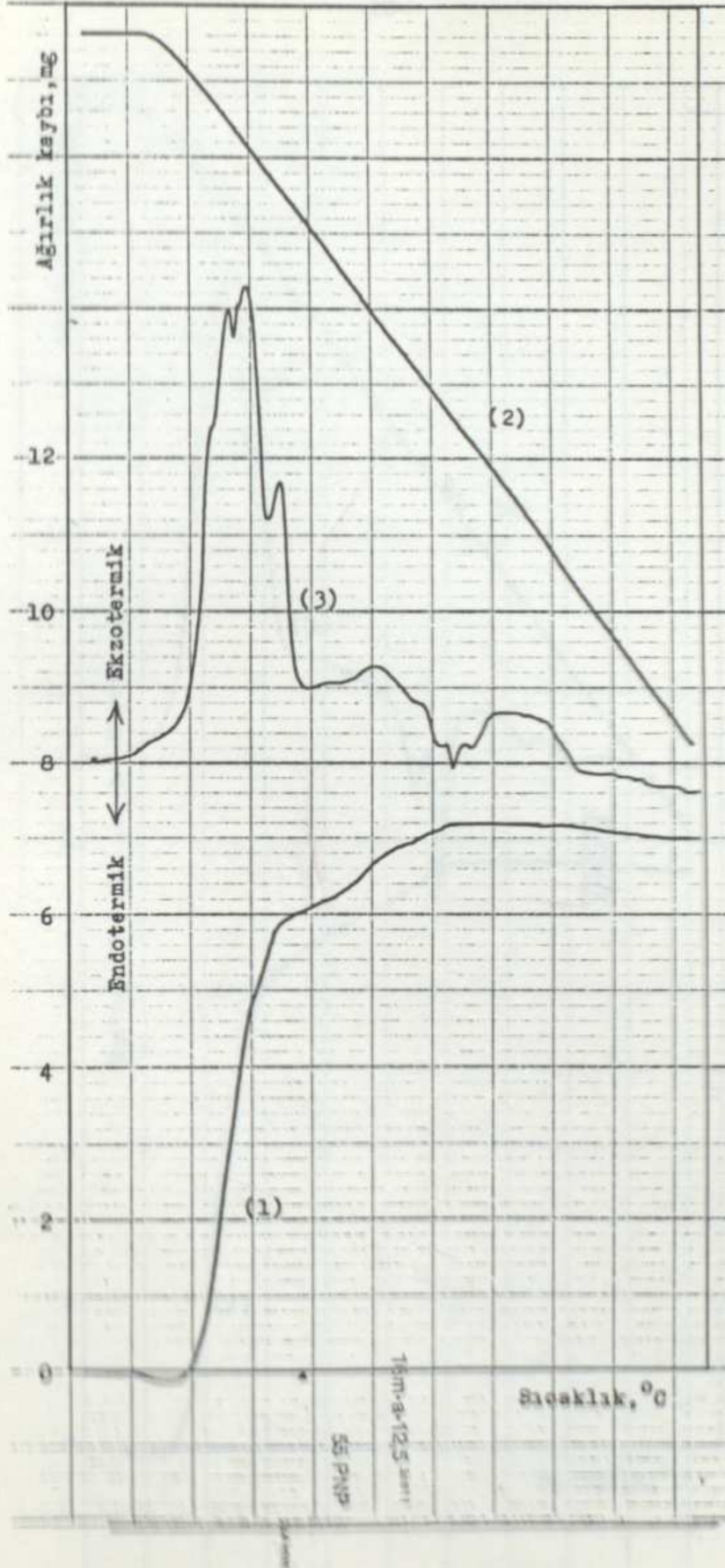
Çizelge IV.3. 50 cm³ çözeltide 1,315 g Na₂W₂O₇ içeren örneğin, (1) M/2 BaCl₂·2H₂O ve (2) M/4 BaCl₂·2H₂O çözeltileriyle kondüktometrik titrasyon sonuçları.

V, cm ³	(1) (1/R)×10 ³ , ohm ⁻¹	(2) (1/R)×10 ³ , ohm ⁻¹	V, cm ³	(1) (1/R)×10 ³ , ohm ⁻¹	(2) (1/R)×10 ³ , ohm ⁻¹
0	3,87	3,88	5,0	6,12	
0,2	3,90		5,2	6,28	4,58
0,4	3,95	3,92	5,4	6,44	
0,6	4,01		5,6	6,60	4,65
0,8	4,07	3,97	5,8	6,76	
1,0	4,15		6,0	6,92	4,70
1,2	4,22	4,02	6,2	7,08	
1,4	4,27		6,4	7,25	4,78
1,6	4,35	4,07	6,6	7,41	
1,8	4,42		6,8	7,58	4,84
2,0	4,50	4,12	7,0	7,75	
2,2	4,57		7,2	7,91	4,90
2,4	4,65	4,18	7,4	8,07	
2,6	4,73		7,6	8,23	4,98
2,8	4,80	4,24	7,8	8,39	
3,0	4,85		8,0	8,55	5,14
3,2	4,93	4,30	8,2	8,71	
3,4	4,99		8,4	8,88	5,28
3,6	5,05	4,35	8,6	9,05	
3,8	5,15		8,8	9,22	5,42
4,0	5,32	4,40	9,0	9,39	
4,2	5,48		9,2	9,56	5,58
4,4	5,65	4,46	9,4	9,73	
4,6	5,81		9,6	9,90	5,75
4,8	5,95	4,52	9,8	10,07	

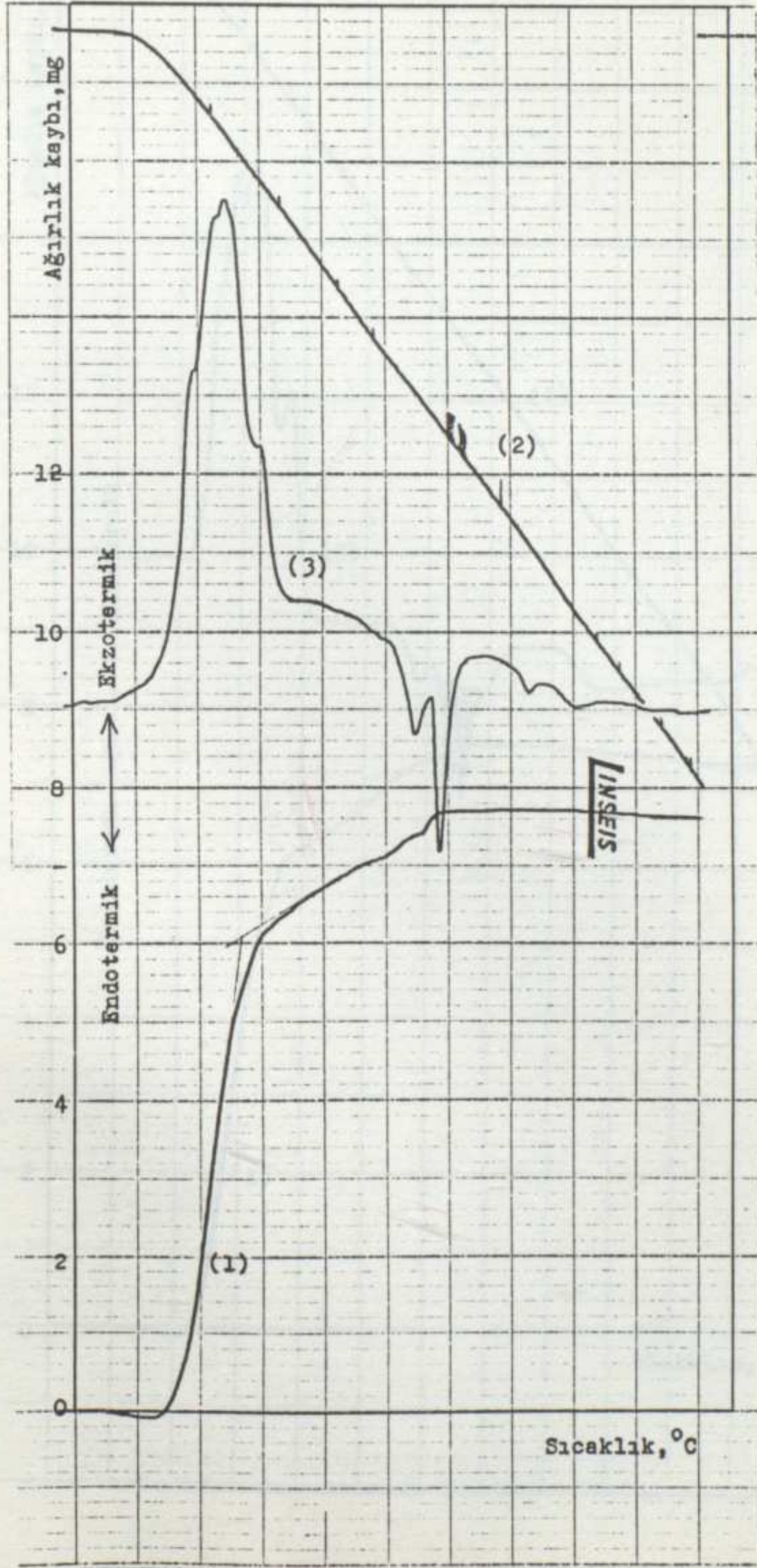
Çizelge IV.3. Devam

V, cm^3	$(1/R) \times 10^3, \text{ohm}^{-1}$	$(1/R) \times 10^3, \text{ohm}^{-1}$
10,0	10,24	5,90
10,4		6,05
10,8		6,21
11,2		6,37
11,6		6,53
12,0		6,70
12,4		6,85
12,8		7,00
13,2		7,16
13,6		7,32
14,0		7,48
14,4		7,65
14,8		7,82
15,2		7,98

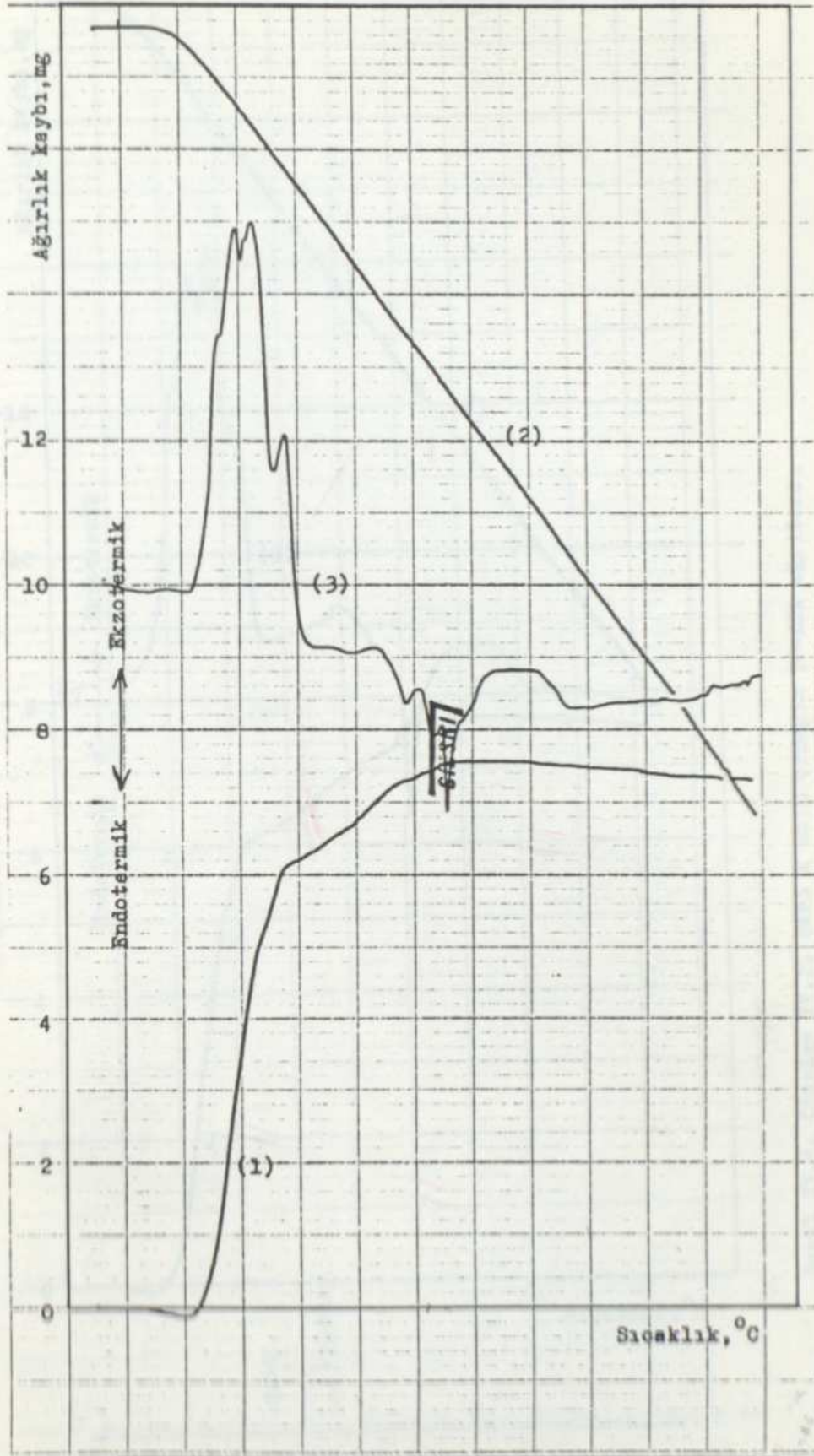




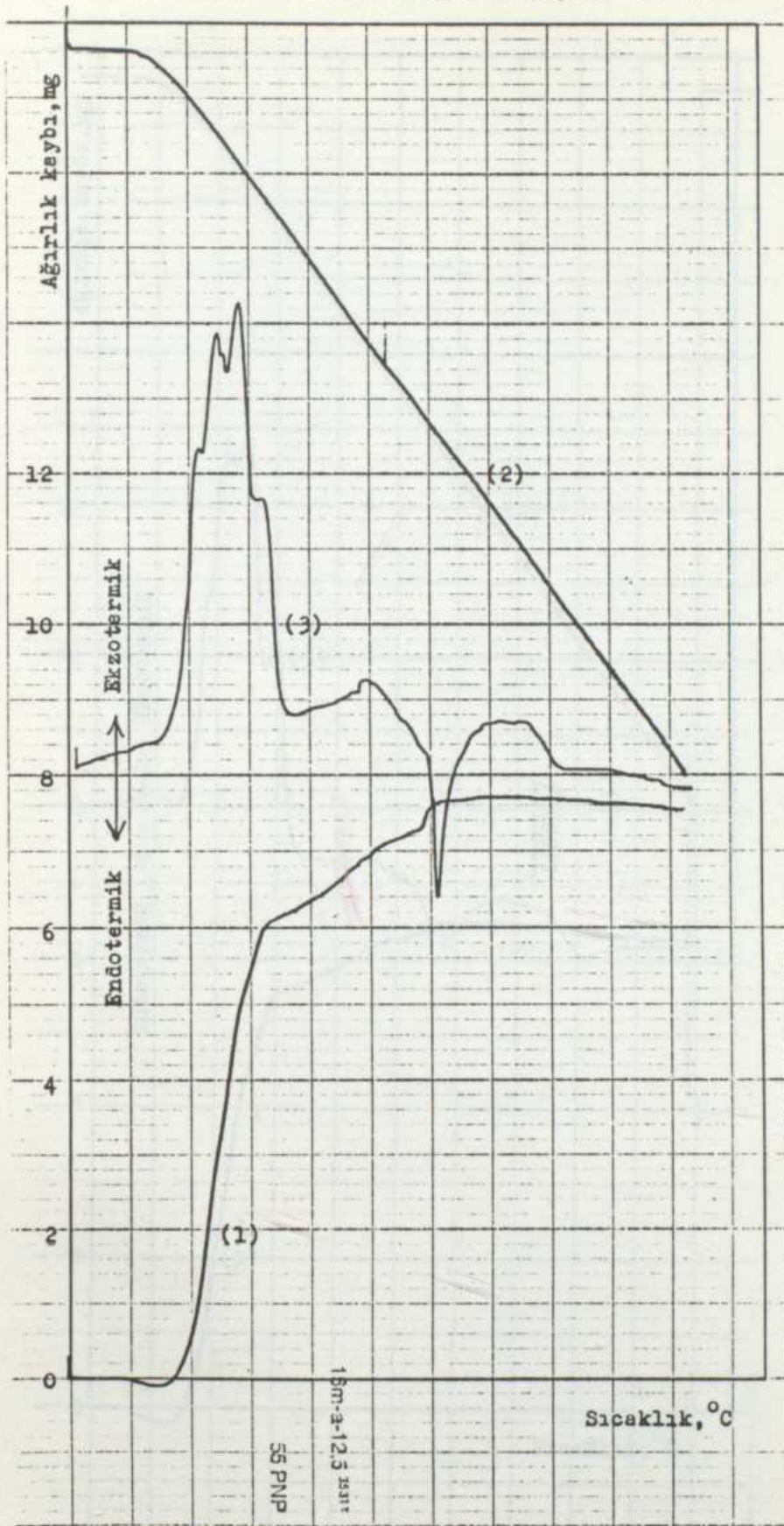
Şekil IV.1. Çizelge IV.2. deki 1 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



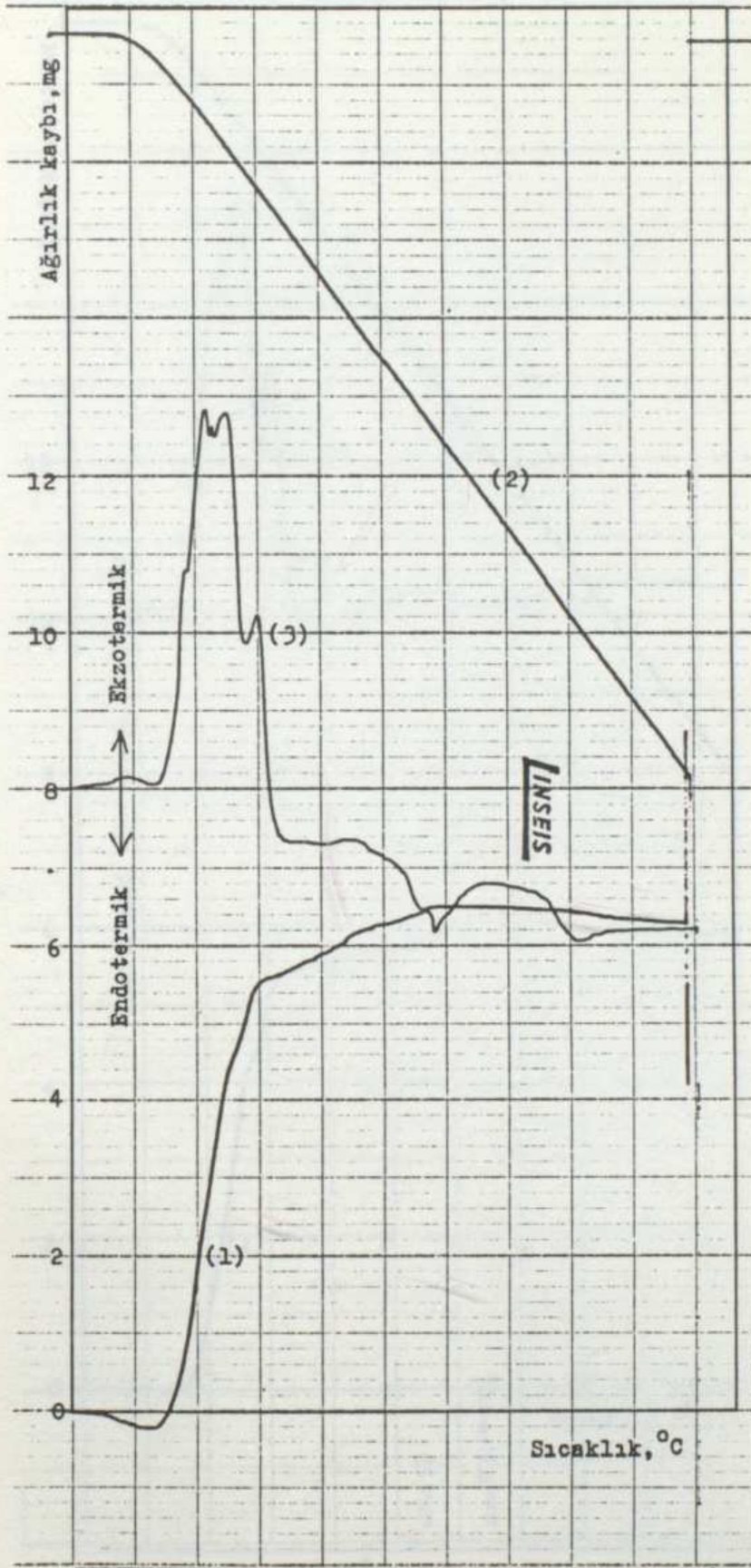
Şekil IV.2. Çizelge IV.2. deki 2 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



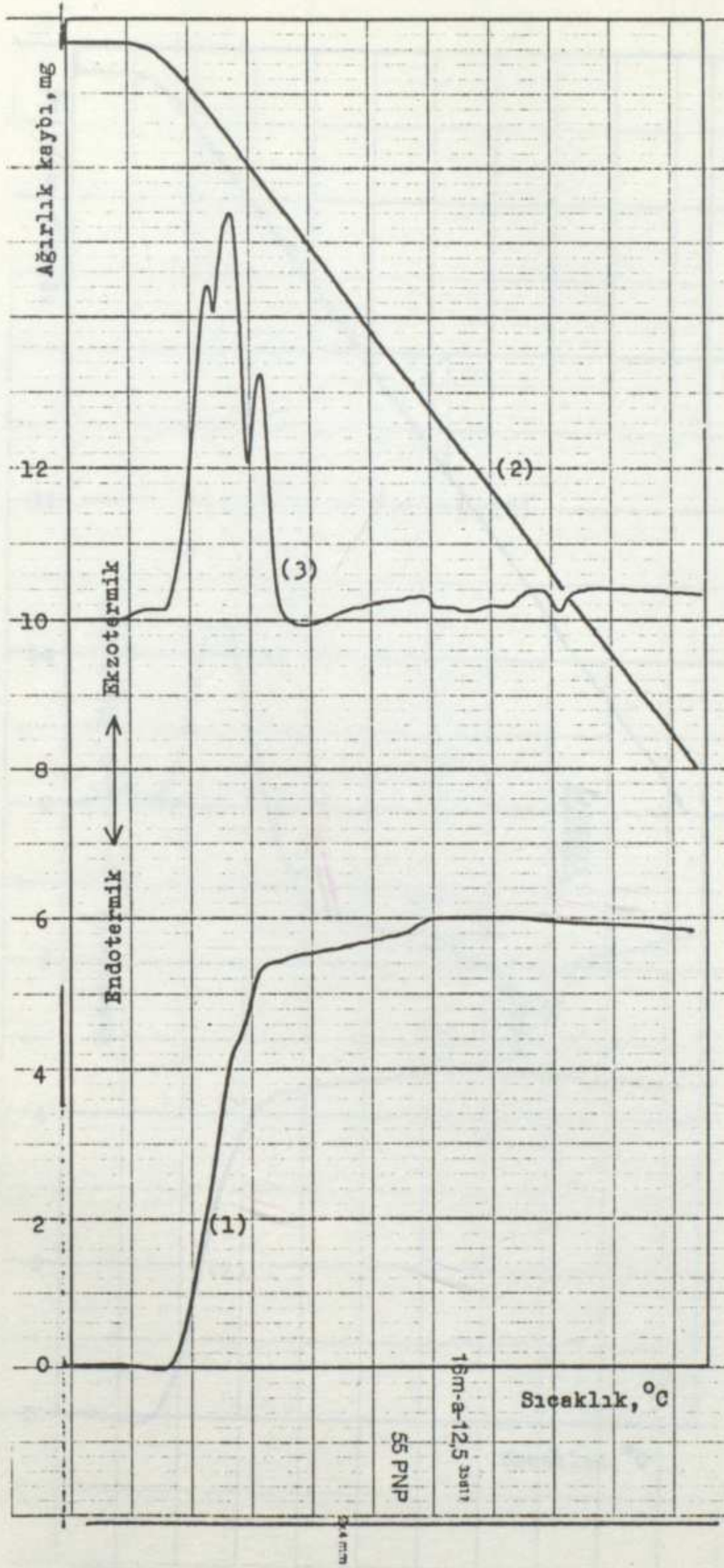
Şekil IV.3. Çizelge IV.2. deki 3 nolu örneğin TG-DTA eğrileri



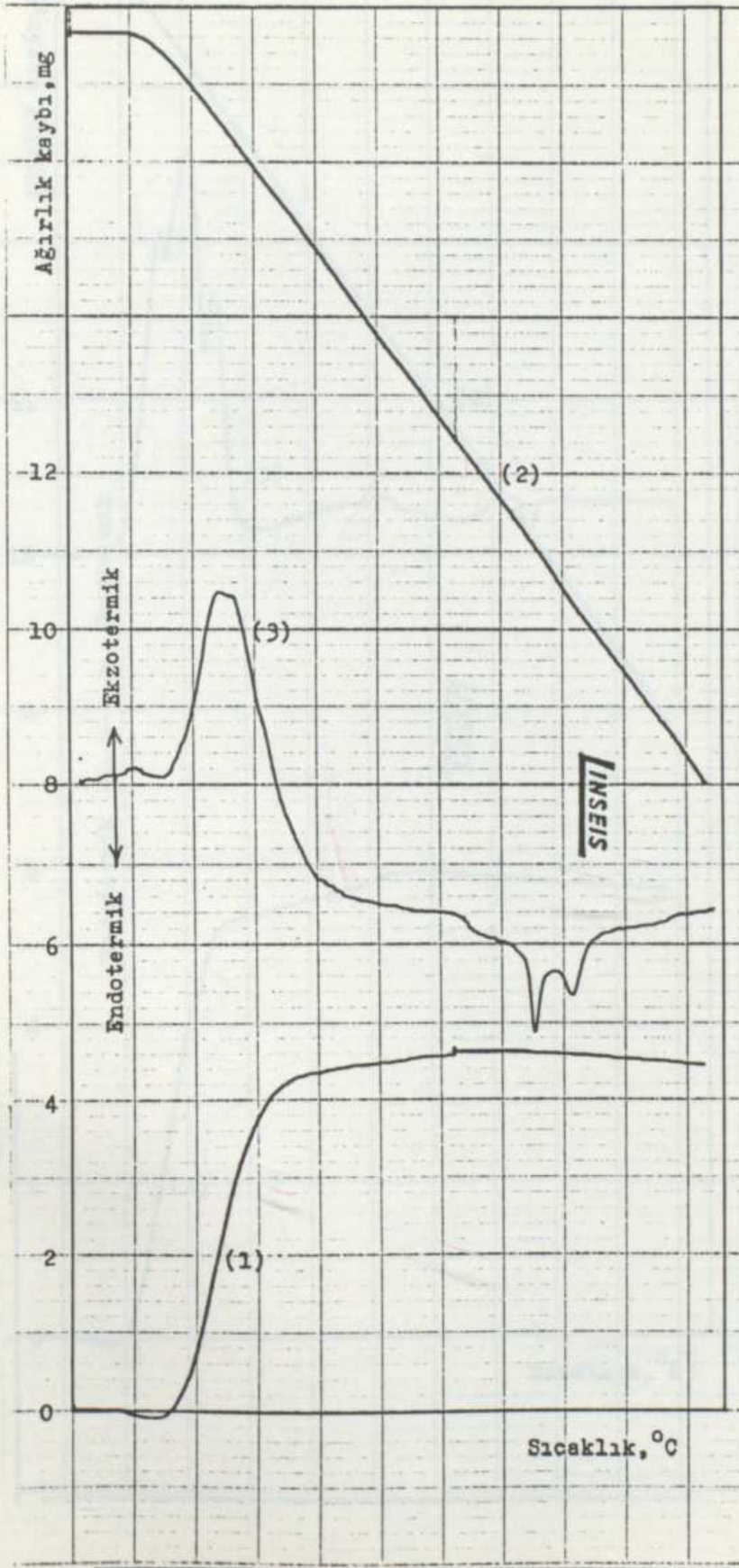
Şekil IV.4. Çizelge IV.2. deki 4 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



Şekil IV.5. Çizelge IV.2. deki 5 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.

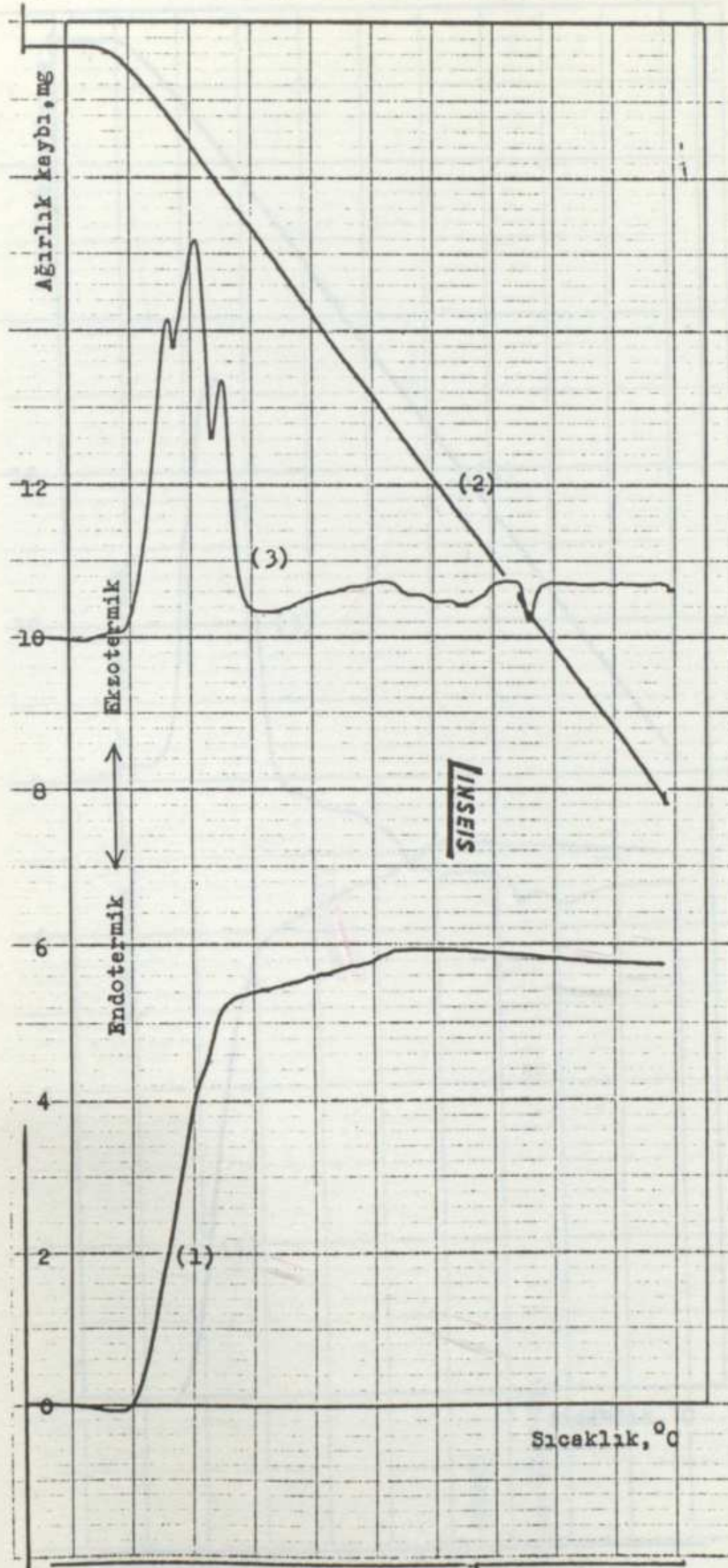


Şekil IV.6. Çizelge IV.2. deki 6 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



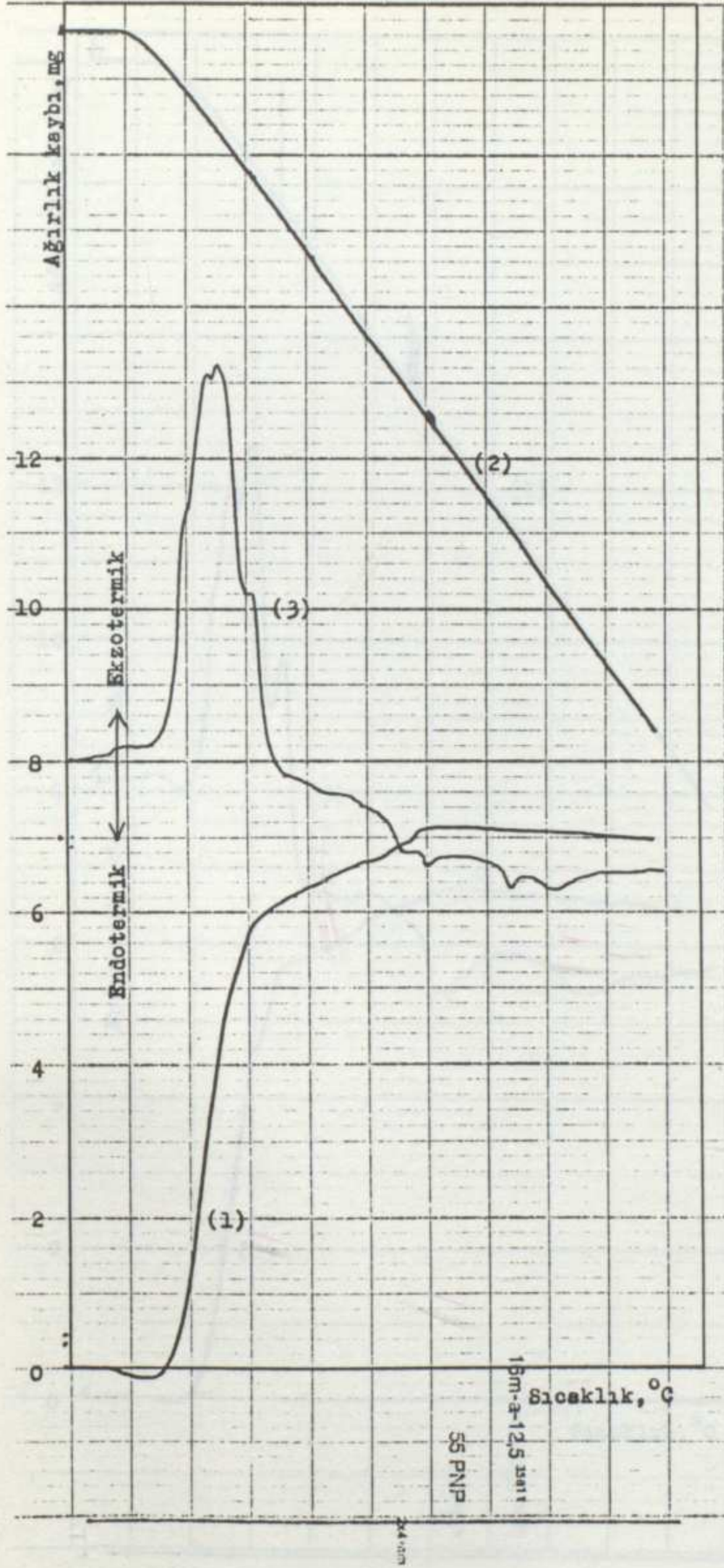
Şekil IV.7. Çizelge IV.2. deki 7 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.





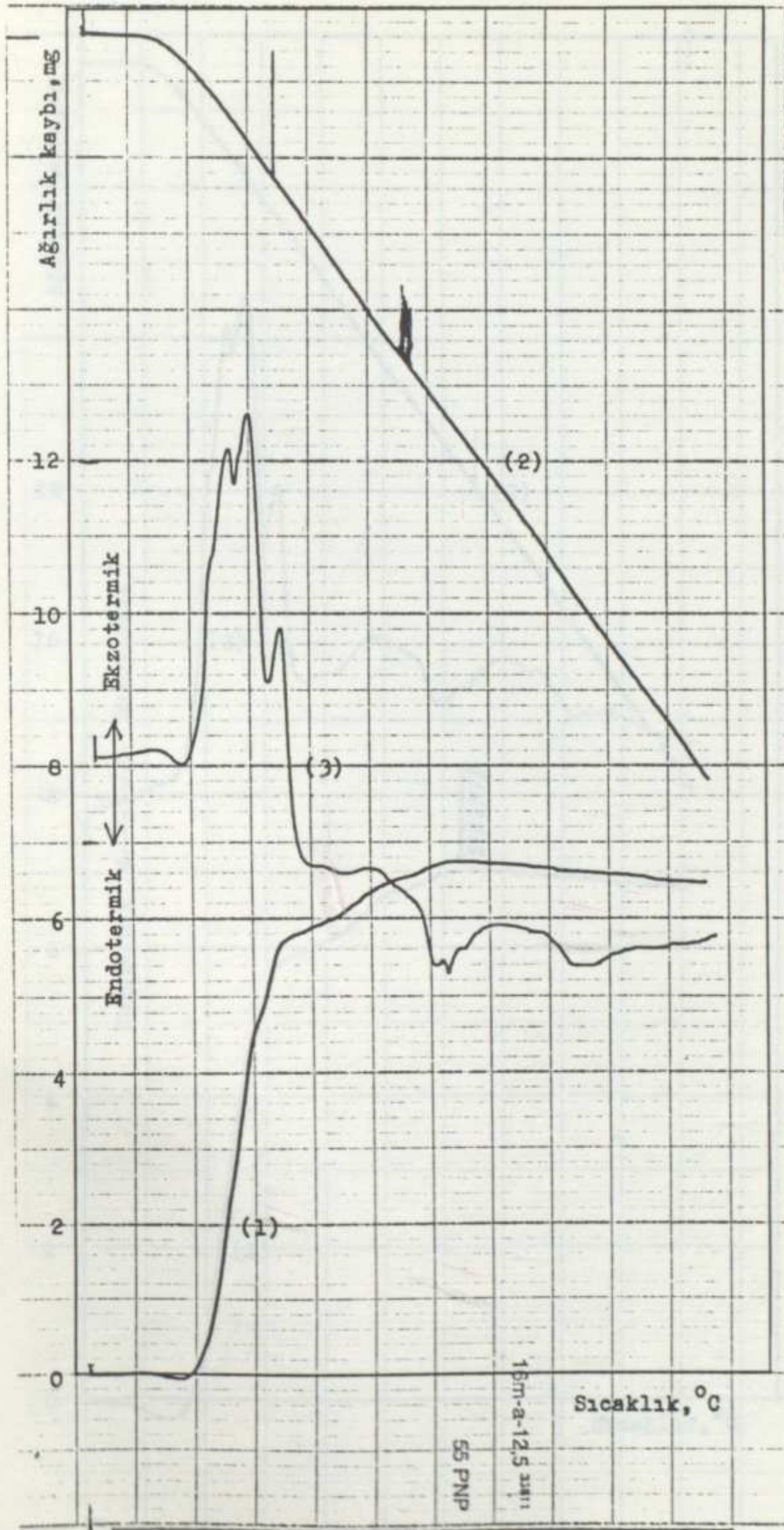
Şekil IV.8. Çizelge IV.2. deki 8 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



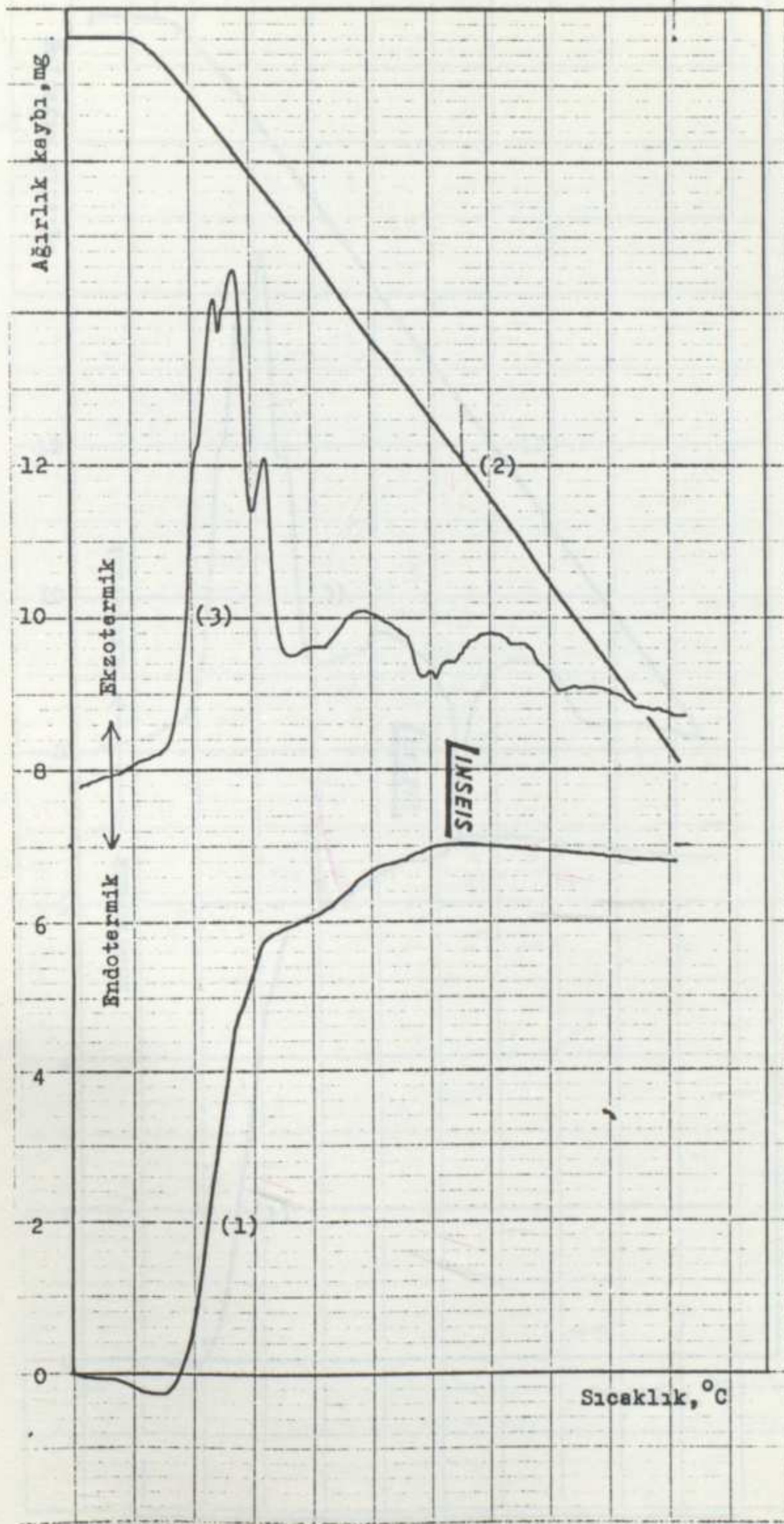


Şekil IV.9. Çizelge IV.2. deki 9 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.

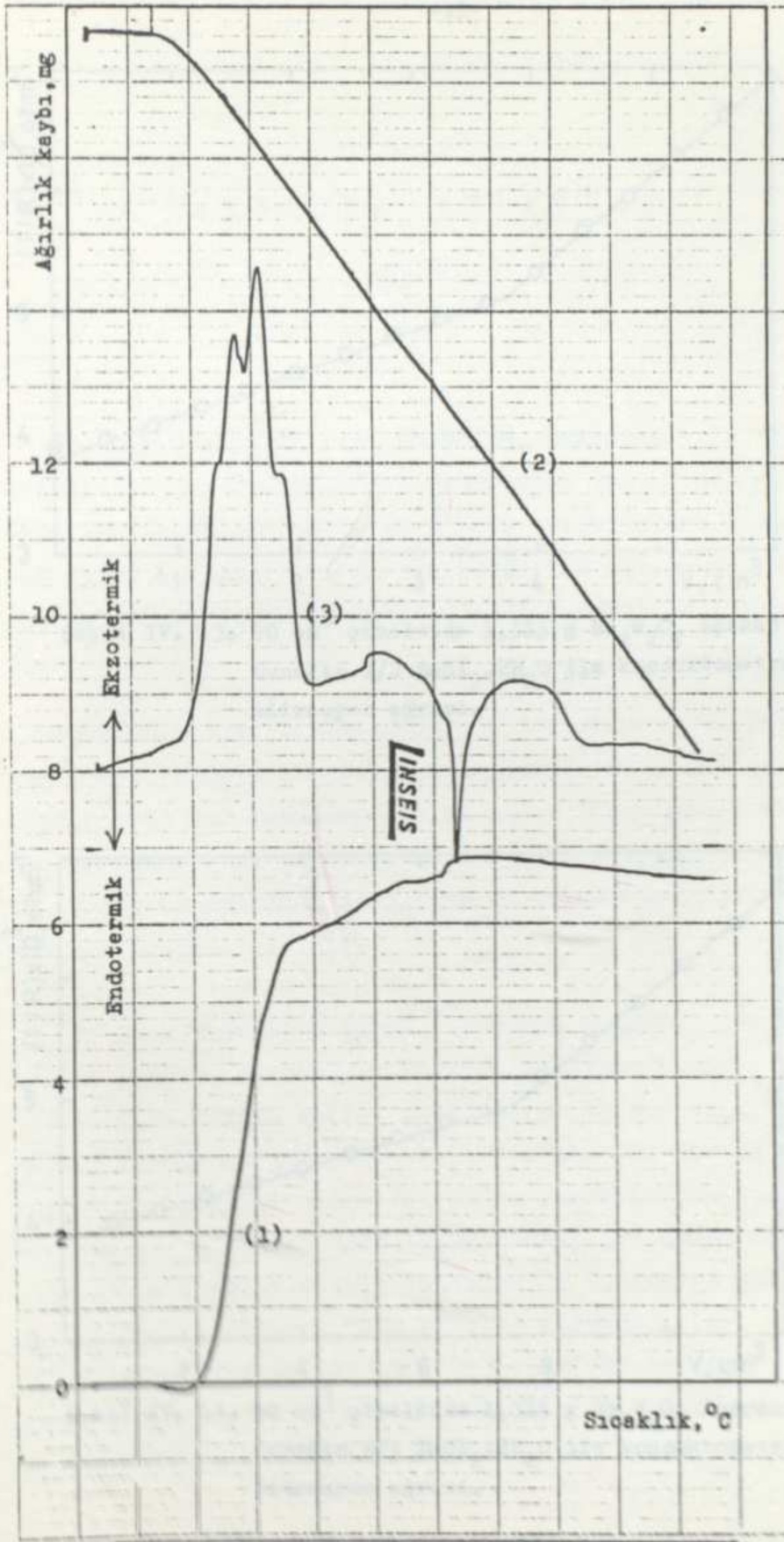




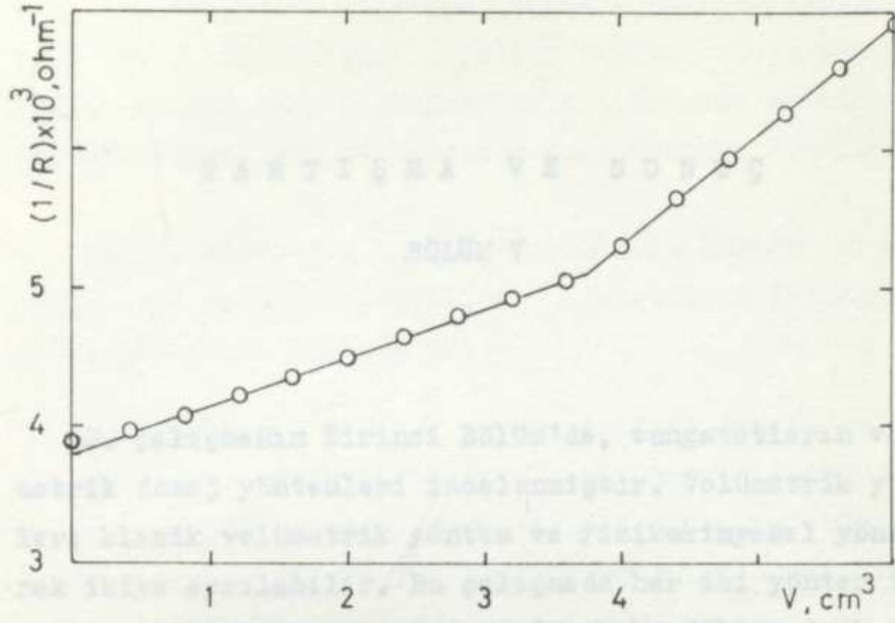
Şekil IV.10. Çizelge IV.2. deki 10 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



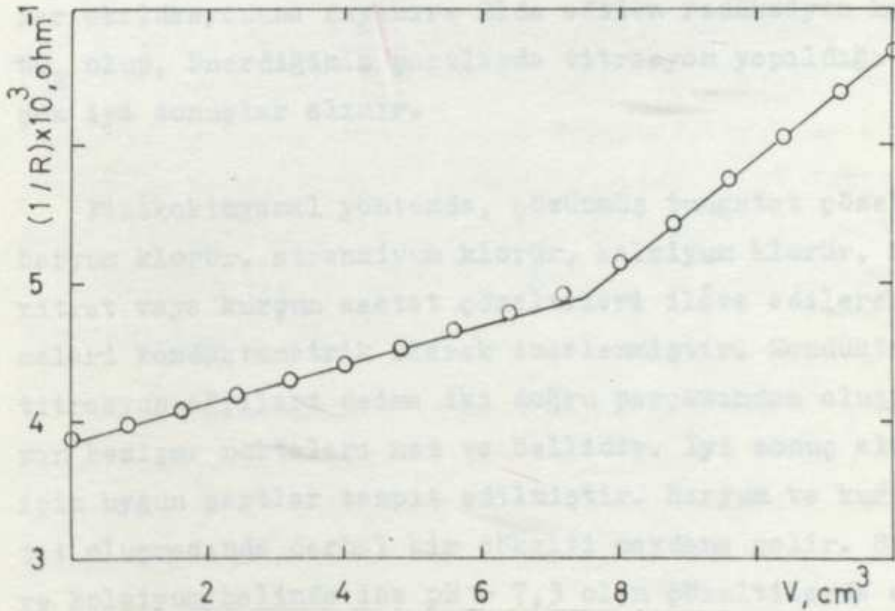
Şekil IV.11. Çizelge IV.2.deki 11 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



Şekil IV.12. Çizelge IV.2. deki 12 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.



Şekil IV. 13. 50 cm³ çözeltide 1,315 g Na₂W₂O₇ içeren
örneğin M/2 BaCl₂.2H₂O ile kondüktometrik
titrasyon eğrisi.



Şekil IV. 14. 50 cm³ çözeltide 1,315 g Na₂W₂O₇ içeren
örneğin M/4 BaCl₂.2H₂O ile kondüktometrik
titrasyon eğrisi.

TARTIŞMA VE SONUÇ

BÖLÜM V

Bu çalışmanın Birinci Bölüm'de, tungstatların volümetrik dozaj yöntemleri incelenmiştir. Volümetrik yöntemler; klasik volümetrik yöntem ve fizikokimyasal yöntem olarak ikiye ayrılabilir. Bu çalışmada her iki yöntem incelenmiş ve fizikokimyasal yöntem olarak kondüktometrik yöntem incelenmiştir.

Çözünmüş tungstatların dozajı için bir volümetrik yöntem önerilmiştir. Bu yöntem, tungstatların çinko ve hidroklorik asit ile redüklenerek potasyum permanganat ile tekrar oksidasyonuna dayanır. Elde edilen redüksiyon kademesi WO_2 olup, önerdiğimiz şartlarda titrasyon yapıldığı takdirde çok iyi sonuçlar alınır.

Fizikokimyasal yöntemde, çözünmüş tungstat çözeltilerine; baryum klorür, stransiyum klorür, kalsiyum klorür, kurşun nitrat veya kurşun asetat çözeltileri ilâve edilerek çöktürülmeleri kondüktometrik olarak incelenmiştir. Kondüktometrik titrasyon eğrileri daima iki doğru parçasından oluşur, bunların kesişme noktaları net ve bellidir. İyi sonuç elde etmek için uygun şartlar tespit edilmiştir. Baryum ve kurşun tungstat oluşmasında derhal bir çökelti meydana gelir. Stransiyum ve kalsiyum halinde ise $pH > 7,3$ olan çözeltilerde ani bir çökeltme olur, $pH < 7,3$ olan çözeltiler için etil alkol ilâvesi gereklidir. Kesişme noktası $pH > 7,3$ olan çözeltilerde bar-



yum, stransiyum ve kalsiyum normal tungstatlara, $pH > 3,9$ için ise normal kurşun tungstata tekabül eder. Baryum ve kurşun tungstatların çözünürlüklerinin daha az olması nedeniyle stransiyum ve kalsiyum tungstatlara tercih edilir.

İkinci Bölüm'de, tungstatların sulu çözeltilerde elde edilmeleri ve bu çözeltilerde tungstatların iyonik halleri genel olarak incelenmiştir.

Tungstatların türleri ve çözeltideki iyonik halleri bir çok araştırmacı tarafından incelenmiş olmasına rağmen bulunan sonuçlar çoğu kez birbirinden farklı olmuştur. Bazı araştırmacıların varlığını ileriye sürdükleri tungstatlar başka araştırmacılar tarafından inkâr edilmiştir.

Üçüncü Bölüm'de, normal sodyum tungstat çözeltileri, çeşitli asitlerle potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonları yapılmak suretiyle oluşan politungstat iyonlar belirlenmeğe çalışılmıştır.

Normal sodyum tungstat çözeltisine bir kuvvetli asit ilâvesiyle monotungstat (WO_4^{2-}) iyonu H^+ iyonlarıyla çeşitli politungstat iyonları verir. Gerek tungstat, gerekse asit konsantrasyonuna bağlı olarak iyonlar arasında belli dengeler vardır. Bütün sorun oluşan iyonlar arasında hangi politungstat iyonun daha kararlı olarak hakim olduğudur. Bu hususta araştırmacılar arasında görüş birliği yoktur.

Bu çalışmada; 0,05 M, 0,10 M, 0,25 M normal sodyum tungstat, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltileri, 5 M HNO_3 , 3 M HCl , 5 M H_2SO_4 , 5 M $HClO_4$ ve 10 M CH_3COOH çözeltileriyle potansiyometrik ve kondüktometrik titrasyonları yapılmıştır.

Potansiyometrik yöntemle elde edilen $\Delta pH / \Delta V$ eğrilerindeki maksimum noktaların, kondüktometrik yöntemle elde edilen



eğrilerdeki kesişme noktalarına tekabül eden H^+/WO_4^{2-} oranlarının birbiriyle uyarlıkta olduğu bulunmuştur. Çözeltide hakim olan iyonların H^+/WO_4^{2-} oranı 7/6 ve 9/6 olan $(H_3W_6O_{21})^{5-}$ ve $(H_3W_6O_{21})^{3-}$ heksamer iyonlar olduğu saptanmıştır.

Normal sodyum tungstat çözeltisinin asetik asitle kondüktometrik titrasyon eğrisi, kuvvetli asitlerle elde edildenden çok farklıdır. Kondüktometrik eğri üzerindeki kesişme noktalarına tekabül eden farklı ara politungstat iyonlar oluştuğu anlaşılmaktadır.

Dördüncü Bölüm'de normal sodyum tungstat, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, çözeltilerinin çeşitli asit ve pH'lerde kristalizasyon ile oluşan tungstatların Termo Gravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz yöntemiyle içerdikleri kristal suyunun mol sayısı ve alev fotometresi ile sodyum miktarı tayin edilerek bileşim formülü tespit edilmiştir. Kristalizasyon; asetik asit, hidroklorik asit ve nitrik asitli ortamlarda ve değişik pH'lerde yapılmıştır.

Asetik asit halinde; $5,96 < pH < 8,00$ arasında $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 5H_2O$, bitungstat, $5,00 < pH < 5,48$ arasında $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 15H_2O$, paratungstat, $3,50 < pH < 4,00$ arasında ise $Na_2O \cdot 3WO_3 \cdot 5H_2O$, tritungstat olduğu bulunmuştur.

Hidroklorik asit ve nitrik asit halinde $4,95 < pH < 6,81$ arasında $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 5H_2O$, bitungstat oluşmaktadır.

Kristalizasyon ile elde edilen tungstatlar baryum klorür ile çöktürülerek oluşan baryum tungstat bileşimi kondüktometrik yöntemle tayin edilmiştir. Kristalizasyonla elde edilen tungstatın, çökelme ile elde edilenin aynı olmadığı ve genellikle karşılık tungstat yerine en az çözünen tungstat türünün meydana geldiği tespit edilmiştir.



T E Ş E K K Ü R

Bu çalışmanın başlatılıp, tamamlanmasının her aşamasında büyük yardım ve desteklerini gördüğüm, her an yanımda hissettiğim Sayın Hocam Prof. Dr. Ali Rıza BERKEM'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmayı yöneten, her aşamasında teşvik ve yardımlarını esirgemeyen Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Doç. Dr. Zekiye ÇINAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın değişik aşamalarında katkı ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mualla TUĞTEPE' ye, Sayın Doç.Dr. Mustafa BERKEM'e, Sayın Doç.Dr. Abdülkadir KUYULU' ya ve Sayın Öğretim Görevlisi Dr. Huriye KARŞILAYAN'a en derin minnet duygularımla teşekkür ederim.

Ayrıca bana en büyük desteği veren EŞİM ve KIZIM'a saygı ve sevgilerimi sunarım.

Eyüp ALTUN



K A Y N A K L A R

1. Treadwell-Mannuel de Chimie analytique, 1925, t. II
S. 269
2. Knorr-Ber, 1905, 38, 783
3. E. Carrierè - A.R.Berkem, B.Soc. Ch. 1937, 4, 909
4. Margueritte- Ann. Chim. Phys. 1861, (3), 17, 478
5. Encyclopédie chimique, 1888, 3 (4 c), 243
6. O. Von der Pfordten-Deutsche Chemische Gesellschaft,
1885, 16, 806
7. Dodreppe - Chim et Ind. 1911, Mèch, 173
8. M.L. Holt-Ind.Eng. Clom., 1934, N.6, 476
9. A.R.Berkem- Revue de La Fac. des Sciences de
l'universite d' Istanbul, Serie A, Tome VIII, 332 (1944)
10. Lefort - Ann. Chim. Phys., 1876, (5) 9, 93
11. W. Gibbs - Ann. Chim. J., 1, 218 (1879)
12. G. Von Knorr - J. Prakt. Chem. N.F. 35,47
13. Gonzoles - J. Prakt. Chem.
14. Smith - Ann. Chem. Soc., 44, 2027 (1922)
15. A.R.Berkem - B. Soc. Chim. 18, 927 (1951)
16. Leurent (17) - C.R. 1847, 25, 538, Ann. Chim. Phys.
1847, (3) 21,54
17. Lotz- Ann. Chim. Phys. 1854, 91, 49
18. Marignac - Ann. Chim. Phys. 1863, (3), 69, 13
19. Copeaux - Ann. Chim. Phys. (8) 17, 207 (1909)



20. G. Jander and H. Schultz, Z. Anorg. Allgem. Chem, 162, 14 (1927)
21. G. Jander and W. Heukeshovern, ibid, 187, 60 (1930)
22. K. Pan, S.F. Lin and S.T. Sheng, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 131 (1953)
23. P. Souchay, Ann. Chim., (Paris), (11) 18, 61, 73, 169 (1943)
24. G. Biehler, ibid, (12) , 2, 489 (1947)
25. H. Brintzinger and C. Ratanarat, Z. Anorg. allgem. Chem. 224,97 (1935)
26. G. Jander and O. Kuerke ibid, 265-224 (1951)
27. E. Buchholtz, ibid, 244, 149, 168 (1940)
28. K.Pan and T.M. Hseu, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 126 (1953)
29. H.T.S. Britton and W.L. German J. Chem. Soc. 1249 (1930)
30. J. Anderson and K. Soddington, ibid, 381 (1949)
31. D.J. Bettinger and S. Young Tyree. J. Amer Chem. Soc. 79 (1957)
32. Rosenheim and Wolff, Z. Anorg. Chem. 193, 47 (1930)
33. Dumanski ve arkadaşları, Kollid. 2, 38, 208 (1926)
34. P. Cannon, J.Ing. Nuel. Chem. 9,252 (1959)
35. J. Anderson and K. Saddington, J.Chem. Soc. 5, 381 (1949)
36. O. Glemser and W. Hoettje, Z. Natur-Forsch, 20 b () 398 (1965)
37. Devan J.C., Kepert D.L., J.Chem. Soc. Dalton Trans 1973 (2) 224-5.

Ö Z G E Ç M İ Ş

1943 Buldan doğumluyum. İlk ve orta öğrenimimi Buldan'da, lise öğrenimimi İzmir'de tamamladım. İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesinden mezun oldum. 1972 yılında Galatasaray Mühendislik Yüksek Okulunda asistan olarak göreve başladım. Halen, Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.

Evli ve bir kız babasıyım.



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

- Çizelge I.1. Asit miktarının redüksiyon süresine etkisi sonuçları. 4
- Çizelge I.2. Granül çinko miktarının redüksiyon süresine etkisi sonuçları. 4
- Çizelge I.3. M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin redüksiyonu sonucu, deneysel ve teorik N/10 KMnO_4 sarfiyatı sonuçları. 7
- Çizelge I.4. (1) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 30 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltisinin, (A) M/2 Pb $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, (B) M/2 BaCl_2 , (C) M/2 SrCl_2 ve (D) M/2 CaCl_2 çözeltileri ile kondüktometrik titrasyon sonuçları. 11
- Çizelge III.1. (1) 50 cm^3 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 50 cm^3 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (3) 50 cm^3 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 5 M HNO_3 çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları. 34
- Çizelge III.2. (1) 50 cm^3 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 50 cm^3 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (3) 50 cm^3 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 3 M HCl çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları.



- Çizelge III.3. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O
çözeltilerinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları. 38
- Çizelge III.4. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin 2,493 N H₂SO₄ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları. 39
- Çizelge III.5. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O
çözeltilerinin, 5 M HClO₄ çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik titrasyon türev sonuçları. 40
- Çizelge III.6. 100 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin 10 M CH₃COOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon sonuçları. 42
- Çizelge III.7. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltisinin 1,0 M HCOOH çözeltisi ile potansiyometrik titrasyon sonuçları. 43
- Çizelge III.8. 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O, 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O çözeltilerinin; 5 M HNO₃, 3 M HCl, 5 M H₂SO₄ ve 5 M HClO₄ çözeltileriyle potansiyometrik titrasyon türev eğrilerindeki birinci ve ikinci maksimum noktalarındaki H⁺/WO₄²⁻ oranları. 44

Çizelge III.9. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O
çözeltilerinin, 5 M HNO₃ çözel-
tisi ile kondüktometrik titras-
yon sonuçları.

45

Çizelge III.10. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O,
çözeltilerinin, 3 M HCl çözeltili
ile kondüktometrik titrasyon so-
nuçları.

47

Çizelge III.11. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O,
çözeltilerinin, 5 M H₂SO₄ çözel-
tisi ile kondüktometrik titrasyon
sonuçları.

49

Çizelge III.12. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O,
(2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄·2H₂O,
(3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O
çözeltilerinin, 5 M HClO₄ çözel-
tisi ile kondüktometrik titras-
yon sonuçları.

50

Çizelge III.13. 0,05 M Na₂WO₄·2H₂O, 0,10 M
Na₂WO₄·2H₂O, 0,25 M Na₂WO₄·2H₂O
çözeltilerinin; 5 M HNO₃, 3 M HCl,
5 M H₂SO₄ ve 5 M HClO₄ çözeltili-
riyle kondüktometrik titrasyon eğ-
rilerindeki birinci ve ikinci kesiş-
me noktalarındaki H⁺/WO₄²⁻ oranları.

53

- Çizelge III.14. 100 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin, $10 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon sonuçları. 54
- Çizelge IV.1. Değişik konsantrasyonlardaki 50 cm^3 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin; değişik konsantrasyonlardaki çeşitli asitlerle potansiyometrik titrasyonlarıyla farklı pH'lerde elde edilen politungstat kristallerinin elde edilme şartları. 83
- Çizelge IV.2. Değişik konsantrasyonlardaki 50 cm^3 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin; değişik konsantrasyonlardaki çeşitli asitlerle potansiyometrik titrasyonlarıyla farklı pH'lerde elde edilen politungstatların analiz sonuçları, ve formülleri. 84
- Çizelge IV.3. 50 cm^3 çözeltide $1,315 \text{ g Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ içeren örneğin, (1) $\text{M}/2 \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (2) $\text{M}/4 \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileriyle kondüktometrik titrasyon sonuçları. 85



Ş E K İ L L İ S T E S İ

Sayfa No

Şekil I.1. (1) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltilerinin; M/2 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.

12

Şekil I.2. (1) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltilerinin; M/2 BaCl_2 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.

12

Şekil I.3. (1) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltilerinin; M/2 SrCl_2 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.

13

Şekil I.4. (1) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 100 cm^3 M/20 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 30 \text{ cm}^3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ çözeltilerinin; M/2 CaCl_2 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri.

13

Şekil III.1. (1) 50 cm^3 0,05 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2) 50 cm^3 0,10 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve (3) 50 cm^3 0,25 M $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 5 M HNO_3 çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri.

55

Şekil III.2. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄ çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 56

Şekil III.3. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄ çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 56

Şekil III.4. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄ çözeltisinin, 5 M HNO₃ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 57

Şekil III.5. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilerinin, 3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri. 58

Şekil III.6. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 59

Şekil III.7. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 59

Şekil III.8. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 3 M HCl çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 60

Şekil III.9. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilerinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri. 61



- Şekil III.10. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 2,493 N H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi. 62
- Şekil III.11. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 63
- Şekil III.12. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 63
- Şekil III.13. 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 5 M H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 64
- Şekil III.14. 20 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin 2,493 N H₂SO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 64
- Şekil III.15. (1) 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O, (2) 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O ve (3) 50 cm³ 0,25 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltilerinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrileri. 65
- Şekil III.16. 50 cm³ 0,05 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 66
- Şekil III.17. 50 cm³ 0,10 M Na₂WO₄.2H₂O çözeltisinin, 5 M HClO₄ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi. 66



- Şekil III.18. 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin, 5 M HClO_4 çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon türev eğrisi 67
- Şekil III.19. 100 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin, $10 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi. 68
- Şekil III.20. 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin, 1 M HCOOH çözeltisiyle potansiyometrik titrasyon eğrisi. 69
- Şekil III.21. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve
(3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 5 M HNO_3 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri. 70
- Şekil III.22. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve
(3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 3 M HCl çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri. 71
- Şekil III.23. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve
(3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri. 72
- Şekil III.24. (1) 50 cm^3 $0,05 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
(2) 50 cm^3 $0,10 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve
(3) 50 cm^3 $0,25 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin, 5 M HClO_4 çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrileri. 73



Şekil III.25.	100 cm ³ 0,05 M Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O çözeltisinin 10 M CH ₃ COOH çözeltisiyle kondüktometrik titrasyon eğrisi.	74
Şekil IV.1.	Çizelge IV.2.deki 1 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	87
Şekil IV.2.	Çizelge IV.2.deki 2 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	88
Şekil IV.3.	Çizelge IV.2.deki 3 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	89
Şekil IV.4.	Çizelge IV.2.deki 4 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	90
Şekil IV.5.	Çizelge IV.2.deki 5 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	91
Şekil IV.6.	Çizelge IV.2.deki 6 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	92
Şekil IV.7.	Çizelge IV.2.deki 7 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	93
Şekil IV.8.	Çizelge IV.2.deki 8 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	94
Şekil IV.9.	Çizelge IV.2.deki 9 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	95
Şekil IV.10.	Çizelge IV.2.deki 10 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	96
Şekil IV.11.	Çizelge IV.2.deki 11 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	97
Şekil IV.12.	Çizelge IV.2.deki 12 nolu örneğin TG-DTA eğrileri.	98



Şekil IV.13 50 cm³ çözeltide 1,315 g Na₂W₂O₇
içeren örneğin M/2 BaCl₂.2H₂O ile
kondüktometrik titrasyon eğrisi.

99

Şekil IV.14. 50 cm³ çözeltide 1,315 g Na₂W₂O₇
içeren örneğin M/4 BaCl₂.2H₂O ile
kondüktometrik titrasyon eğrisi.

99



Pt - Pt, Rh (% 10) Temperatur - Mv Cetveli

Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C
0.119	- 21	0.404	- 66	0.725	- 111	1.074	- 156
0.125	- 22	0.410	- 67	0.732	- 112	1.082	- 157
0.131	- 23	0.418	- 68	0.740	- 113	1.090	- 158
0.137	- 24	0.424	- 69	0.747	- 114	1.098	- 159
0.143	- 25	0.431	- 70	0.755	- 115	1.106	- 160
0.149	- 26	0.438	- 71	0.762	- 116	1.114	- 161
0.155	- 27	0.445	- 72	0.770	- 117	1.122	- 162
0.162	- 28	0.452	- 73	0.777	- 118	1.130	- 163
0.167	- 29	0.458	- 74	0.785	- 119	1.138	- 164
0.173	- 30	0.466	- 75	0.792	- 120	1.147	- 165
0.179	- 31	0.472	- 76	0.800	- 121	1.155	- 166
0.185	- 32	0.479	- 77	0.807	- 122	1.163	- 167
0.192	- 33	0.486	- 78	0.815	- 123	1.171	- 168
0.138	- 34	0.493	- 79	0.823	- 124	1.179	- 169
0.204	- 35	0.500	- 80	0.831	- 125	1.187	- 170
0.210	- 36	0.507	- 81	0.838	- 126	1.195	- 171
0.216	- 37	0.514	- 82	0.846	- 127	1.203	- 172
0.222	- 38	0.521	- 83	0.854	- 128	1.212	- 173
0.228	- 39	0.528	- 84	0.861	- 129	1.220	- 174
0.235	- 40	0.536	- 85	0.869	- 130	1.228	- 175
0.241	- 41	0.543	- 86	0.877	- 131	1.236	- 176
0.248	- 42	0.550	- 87	0.884	- 132	1.244	- 177
0.254	- 43	0.557	- 88	0.892	- 133	1.252	- 178
0.261	- 44	0.564	- 89	0.900	- 134	1.261	- 179
0.267	- 45	0.571	- 90	0.908	- 135	1.269	- 180
0.273	- 46	0.578	- 91	0.915	- 136	1.277	- 181
0.280	- 47	0.585	- 92	0.923	- 137	1.286	- 182
0.286	- 48	0.593	- 93	0.931	- 138	1.294	- 183
0.293	- 49	0.600	- 94	0.938	- 139	1.302	- 184
0.299	- 50	0.607	- 95	0.946	- 140	1.311	- 185
0.306	- 51	0.614	- 96	0.954	- 141	1.319	- 186
0.312	- 52	0.621	- 97	0.962	- 142	1.327	- 187
0.319	- 53	0.628	- 98	0.970	- 143	1.335	- 188
0.325	- 54	0.636	- 99	0.978	- 144	1.344	- 189
0.332	- 55	0.643	- 100	0.986	- 145	1.352	- 190
0.338	- 56	0.650	- 101	0.993	- 146	1.360	- 191
0.345	- 57	0.658	- 102	1.001	- 147	1.369	- 192
0.351	- 58	0.665	- 103	1.009	- 148	1.377	- 193
0.358	- 59	0.673	- 104	1.017	- 149	1.386	- 194
0.364	- 60	0.680	- 105	1.025	- 150	1.394	- 195
0.371	- 61	0.687	- 106	1.033	- 151	1.402	- 196
0.377	- 62	0.695	- 107	1.041	- 152	1.411	- 197
0.384	- 63	0.702	- 108	1.049	- 153	1.419	- 198
0.391	- 64	0.710	- 109	1.057	- 154	1.428	- 199
0.398	- 65	0.717	- 110	1.066	- 155	1.436	- 200



Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C
1.445	- 201	1.737	- 235	2.036	- 269	2.344	- 303
1.453	- 202	1.745	- 236	2.045	- 270	2.353	- 304
1.462	- 203	1.754	- 237	2.054	- 271	2.362	- 305
1.470	- 204	1.763	- 238	2.063	- 272	2.371	- 306
1.479	- 205	1.771	- 239	2.072	- 273	2.380	- 307
1.487	- 206	1.780	- 240	2.081	- 274	2.390	- 308
1.496	- 207	1.789	- 241	2.090	- 275	2.399	- 309
1.504	- 208	1.798	- 242	2.099	- 276	2.408	- 310
1.513	- 209	1.806	- 243	2.108	- 277	2.417	- 311
1.521	- 210	1.815	- 244	2.117	- 278	2.426	- 312
1.530	- 211	1.824	- 245	2.126	- 279	2.435	- 313
1.538	- 212	1.833	- 246	2.135	- 280	2.444	- 314
1.547	- 213	1.842	- 247	2.144	- 281	2.454	- 315
1.555	- 214	1.850	- 248	2.153	- 282	2.463	- 316
1.564	- 215	1.859	- 249	2.162	- 283	2.472	- 317
1.573	- 216	1.868	- 250	2.171	- 284	2.481	- 318
1.581	- 217	1.870	- 251	2.180	- 285	2.490	- 319
1.590	- 218	1.886	- 252	2.189	- 286	2.499	- 320
1.598	- 219	1.894	- 253	2.198	- 287	2.508	- 321
1.607	- 220	1.903	- 254	2.207	- 288	2.518	- 322
1.616	- 221	1.912	- 255	2.216	- 289	2.527	- 323
1.624	- 222	1.921	- 256	2.225	- 290	2.536	- 324
1.633	- 223	1.930	- 257	2.234	- 291	2.546	- 325
1.641	- 224	1.938	- 258	2.243	- 292	2.555	- 326
1.650	- 225	1.947	- 259	2.252	- 293	2.564	- 327
1.659	- 226	1.956	- 260	2.261	- 294	2.573	- 328
1.667	- 227	1.965	- 261	2.271	- 295	2.583	- 329
1.676	- 228	1.974	- 262	2.280	- 296	2.592	- 330
1.684	- 229	1.983	- 263	2.289	- 297	2.601	- 331
1.693	- 230	1.992	- 264	2.298	- 298	2.611	- 332
1.702	- 231	2.001	- 265	2.306	- 299	2.620	- 333
1.710	- 232	2.009	- 266	2.316	- 300	2.629	- 334
1.719	- 233	2.018	- 267	2.325	- 301	2.639	- 335
1.728	- 234	2.027	- 268	2.334	- 302	2.648	- 336



Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C
2.657	- 337	2.985	- 372	3.318	- 407	3.654	- 442
2.666	- 338	2.995	- 373	3.328	- 408	3.664	- 443
2.676	- 339	3.004	- 374	3.337	- 409	3.674	- 444
2.685	- 340	3.013	- 375	3.347	- 410	3.684	- 445
2.694	- 341	3.023	- 376	3.357	- 411	3.693	- 446
2.704	- 342	3.033	- 377	3.366	- 412	3.703	- 447
2.713	- 343	3.042	- 378	3.376	- 413	3.713	- 448
2.722	- 344	3.052	- 379	3.385	- 414	3.722	- 449
2.732	- 345	3.061	- 380	3.395	- 415	3.732	- 450
2.741	- 346	3.071	- 381	3.404	- 416	3.742	- 451
2.750	- 347	3.080	- 382	3.414	- 417	3.751	- 452
2.759	- 348	3.090	- 383	3.423	- 418	3.761	- 453
2.769	- 349	3.099	- 384	3.433	- 419	3.771	- 454
2.779	- 350	3.109	- 385	3.442	- 420	3.781	- 455
2.787	- 351	3.119	- 386	3.452	- 421	3.790	- 456
2.797	- 352	3.128	- 387	3.461	- 422	3.800	- 457
2.806	- 353	3.137	- 388	3.471	- 423	3.810	- 458
2.816	- 354	3.147	- 389	3.481	- 424	3.819	- 459
2.825	- 355	3.156	- 390	3.491	- 425	3.829	- 460
2.834	- 356	3.166	- 391	3.500	- 426	3.839	- 461
2.844	- 357	3.175	- 392	3.510	- 427	3.848	- 462
2.853	- 358	3.185	- 393	3.520	- 428	3.858	- 463
2.863	- 359	3.194	- 394	3.529	- 429	3.868	- 464
2.872	- 360	3.204	- 395	3.539	- 430	3.878	- 465
2.881	- 361	3.213	- 396	3.549	- 431	3.887	- 466
2.891	- 362	3.223	- 397	3.558	- 432	3.897	- 467
2.900	- 363	3.232	- 398	3.568	- 433	3.907	- 468
2.910	- 364	3.242	- 399	3.577	- 434	3.916	- 469
2.919	- 365	3.251	- 400	3.587	- 435	3.926	- 470
2.928	- 366	3.261	- 401	3.597	- 436	3.936	- 471
2.938	- 367	3.270	- 402	3.606	- 437	3.946	- 472
2.947	- 368	3.280	- 403	3.616	- 438	3.955	- 473
2.957	- 369	3.289	- 404	3.625	- 439	3.965	- 474
2.966	- 370	3.299	- 405	3.635	- 440	3.975	- 475
2.976	- 371	3.309	- 406	3.645	- 441	3.985	- 476

Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C
3.995	- 477	4.339	- 512	4.688	- 547	5.040	- 582
4.004	- 478	4.349	- 513	4.698	- 548	5.051	- 583
4.014	- 479	4.359	- 514	4.708	- 549	5.061	- 584
4.024	- 480	4.369	- 515	4.718	- 550	5.071	- 585
4.034	- 481	4.379	- 516	4.728	- 551	5.081	- 586
4.043	- 482	4.389	- 517	4.738	- 552	5.091	- 587
4.053	- 483	4.399	- 518	4.749	- 553	5.102	- 588
4.063	- 484	4.409	- 519	4.758	- 554	5.112	- 589
4.073	- 485	4.419	- 520	4.768	- 555	5.122	- 590
4.083	- 486	4.429	- 521	4.778	- 556	5.132	- 591
4.093	- 487	4.439	- 522	4.788	- 557	5.142	- 592
4.102	- 488	4.449	- 523	4.798	- 558	5.153	- 593
4.112	- 489	4.459	- 524	4.808	- 559	5.163	- 594
4.122	- 490	4.469	- 525	4.818	- 560	5.173	- 595
4.132	- 491	4.478	- 526	4.828	- 561	5.183	- 596
4.142	- 492	4.488	- 527	4.838	- 562	5.193	- 597
4.152	- 493	4.498	- 528	4.848	- 563	5.204	- 598
4.162	- 494	4.508	- 529	4.858	- 564	5.214	- 599
4.172	- 495	4.518	- 530	4.869	- 565	5.224	- 600
4.181	- 496	4.528	- 531	4.879	- 566	5.234	- 601
4.191	- 497	4.538	- 532	4.889	- 567	5.244	- 602
4.201	- 498	4.548	- 533	4.899	- 568	5.255	- 603
4.211	- 499	4.558	- 534	4.909	- 569	5.265	- 604
4.221	- 500	4.568	- 535	4.919	- 570	5.275	- 605
4.231	- 501	4.578	- 536	4.929	- 571	5.285	- 606
4.241	- 502	4.588	- 537	4.939	- 572	5.295	- 607
4.250	- 503	4.599	- 538	4.949	- 573	5.306	- 608
4.260	- 504	4.608	- 539	4.959	- 574	5.316	- 609
4.270	- 505	4.618	- 540	4.970	- 575	5.326	- 610
4.280	- 506	4.628	- 541	4.980	- 576	5.336	- 611
4.290	- 507	4.638	- 542	4.990	- 577	5.347	- 612
4.300	- 508	4.648	- 543	5.000	- 578	5.357	- 613
4.309	- 509	4.658	- 544	5.010	- 579	5.367	- 614
4.319	- 510	4.668	- 545	5.020	- 580	5.378	- 615
4.329	- 511	4.678	- 546	5.030	- 581	5.388	- 616



Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C	Mv	°C
5.398	- 617	5.748	- 651	6.103	- 685	8.320	- 890
5.408	- 618	5.759	- 652	6.113	- 686	8.432	- 900
5.418	- 619	5.769	- 653	6.124	- 687	8.545	- 910
5.429	- 620	5.780	- 654	6.134	- 688	8.657	- 920
5.439	- 621	5.790	- 655	6.145	- 689	8.770	- 930
5.450	- 622	5.800	- 656	6.155	- 690	8.883	- 940
5.460	- 623	5.811	- 657	6.166	- 691	8.997	- 950
5.470	- 624	5.821	- 658	6.176	- 692	9.111	- 960
5.481	- 625	5.832	- 659	6.187	- 693	9.225	- 970
5.491	- 626	5.842	- 660	6.197	- 694	9.340	- 980
5.501	- 627	5.852	- 661	6.208	- 695	9.455	- 990
5.511	- 628	5.863	- 662	6.218	- 696	9.570	- 1000
5.522	- 629	5.873	- 663	6.229	- 697		
5.532	- 630	5.884	- 664	6.239	- 698		
5.542	- 631	5.894	- 665	6.250	- 699		
5.553	- 632	5.904	- 666	6.260	- 700		
5.563	- 633	5.915	- 667	6.365	- 710		
5.573	- 634	5.925	- 668	6.471	- 720		
5.584	- 635	5.936	- 669	6.577	- 730		
5.594	- 636	5.946	- 670	6.683	- 740		
5.604	- 637	5.956	- 671	6.790	- 750		
5.614	- 638	5.967	- 672	6.897	- 760		
5.625	- 639	5.977	- 673	7.005	- 770		
5.635	- 640	5.988	- 674	7.112	- 780		
5.645	- 641	5.998	- 675	7.220	- 790		
5.656	- 642	6.008	- 676	7.329	- 800		
5.666	- 643	6.019	- 677	7.438	- 810		
5.676	- 644	6.029	- 678	7.547	- 820		
5.687	- 645	6.040	- 679	7.656	- 830		
5.697	- 646	6.050	- 680	7.766	- 840		
5.707	- 647	6.061	- 681	7.876	- 850		
5.717	- 648	6.071	- 682	7.987	- 860		
5.728	- 649	6.082	- 683	8.098	- 870		
5.738	- 650	6.092	- 684	8.209	- 880		



