

BİKROMAT – SÜLFÜRİK ASİT OKSİDASYONU İLE KANTİTATİF ORGANİK KARBON TAYİNİNDE KOLORİMETRİK VE VOLUMETRİK YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Hüseyin Savaş BAŞKAYA*
Metin AKIN**

ÖZET

Potasyum bikromat - sülfirik asit karışımı ile organik bileşiklerdeki karbonun oksitlenmesi ve oksidasyon için kullanılan $K_2Cr_2O_7$ miktarından bileşiğin C % sinin hesaplanmasında iki farklı yöntem denenmiştir. Her iki yöntem de toprakların organik karbon % lerinin belirlenmesinde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Birbirinden farklı yapılardaki dokuz saf organik bileşikte denenilen yöntemlerden kolorimetrik esasa dayanan, volumetrik olana nazaran ideale (teorik değerlere) daha yakın sonuç vermiştir.

ZUSAMMENFASSUNG

Vergleichung von Kolorimetrischen - und Volumetrischen-Methoden bei der Quantitativen - Bestimmung von Organischen - Kohlenstoffs mit Dichromat - Schwefelsäure Oxydierung

Es wurde, bei der Oxydierung von Kohlenstoffs in organischen Verbindungen mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure Gemisch und Berechnung von C-Gehalt mit Hilfe von Verbrauchten $K_2Cr_2O_7$ Menge, zwei Methoden getestet. Beide Methoden werden bei der Bestimmung von C-Gehalte der Böden seit vielen Jahren verwendet. Kolorimetrische- und Volumetrische-Methoden wurden bei neun reinen organischen Verbindungen getestet. Es wurde festgestellt, dass Kolorimetrische-Methode nähere Ergebnisse zu theoretischen C-Gehalte der organischen Verbindungen liefert.

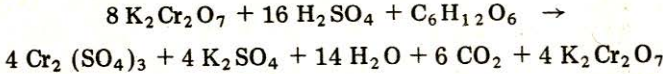
GİRİŞ

Mineral veya organik orijinli toprakların karakterizasyonlarında önemli parametrelerden birisi de bu materyallerin organik karbon muhtevalarıdır. Organik bile-

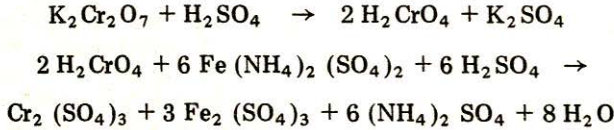
* Doç. Dr. U.Ü. Necatibey Eğitim Fak. Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir.

** Yük. Müh. (Öğr. Gör.), U.Ü. Necatibey Eğitim Fak. Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Balıkesir.

şiklerin temel yapıtaşı olan karbonun topraklardaki oranı, toprağın orijinine bağlı olarak geniş sınırlar arasında değişebilmektedir. Mineral topraklarda organik karbon oranı % 0.5'in altına inemediği gibi, organik (turba) yığıntılarda % 40-45'in üzerine de çıkabilmektedir. Birbirinden çok farklı yapıya ve dolayısıyla özelliklere sahip organik bileşiklerin topraklar içerisinde oluşturduğu fraksiyon, toprak organik maddesi adını almaktadır. Toprak organik maddesini temsil eden organik karbon miktarının belirlenebilmesi için tercih edilen analitik yöntemlerden birisi de toprak materyalinin $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ karışımı ile kontrollü şartlarda oksidasyonuna dayanmaktadır. Bu oksidasyon esnasında topraklardaki organik bileşiklerin bazıları kısmen bazıları ise tamamen okside olmaktadır.



Oksidasyonda kullanılan $K_2Cr_2O_7$ miktarından giderek, okside olabilen organik karbon miktarını hesaplamak mümkündür. Jackson¹ mineral orijinli topraklarda bu yolla organik karbonun ortalama % 77'sinin oksitlenebildiğini bildirmekte ve sonucun bu oran dikkate alınarak hesaplanmasını önermektedir. Jackson, oksidasyonda kullanılan $K_2Cr_2O_7$ miktarını bulabilmek için artan bikromatın ayarlı demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyonunu önermektedir.



Riehm ve Ulrich² gibi bazı araştırmacılar ise, oksidasyon sonunda oluşan Cr^{+3} iyonlarının kolorimetrik olarak tayini ile oksidasyonda kullanılan $K_2Cr_2O_7$ miktarını belirlemeyi tercih etmektedirler.

Amaçları aynı olan bu iki yoldan hangisinin ideal sonuca daha fazla yaklaştığı, belirleyebildiğimiz kadarı ile, bugüne kadar araştırılmamıştır.

Bu araştırmamızın amacı, rastgele seçilmiş, teorik C % leri bilinen bazı saf organik bileşiklerde yukarıda açıklanan her iki yolu da deneyerek sonuçlar elde etmek ve belirlenen C % lerini teorik değerlerle kıyaslayarak, hangi yöntemin ideale yakın sonuçlar verdiğini belirlemektir.

Kullanılan yöntemler (1) ve (2) nolu kaynakların özüne sadık kalmakla birlikte, bazı değişiklikler yapılarak uygulanmış ve ilgili bölümde detayları ile açıklanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Araştırmada kullanılan saf (Merck) ve katı organik bileşikler aşağıda gösterilmiştir.

- 1- Sodyum formiyat (% 17.65 C)
- 2- Okzalik asit (% 19.04 C)
- 3- Maleik asit (% 41.38 C)
- 4- Glikokol (% 32.00 C)
- 5- Aset anilid (% 71.11 C)

- 6- Fitalik asit anhidrit (% 64.87 C)
- 7- Asetil salisilik asit (% 60.00 C)
- 8- Tartarik asit (% 32.00 C)
- 9- Sitrik asit monohidrat (% 34.29 C)

Seçilen organik bileşiklerden 30-400 mg arasında tam tartımlar alınmış ve 250 ml lik erlenmayerlere konulmuştur. Bu örneklerin üzerine ve bir örneksiz erlene (Blanck) önce 15'er ml 1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi pipetlenmiş ve sonra üzerine 20'şer ml derişik (% 96-98) H_2SO_4 ilave edilmiştir. Asit ilavesinden sonra ısınan karışım laboratuvar sıcaklığında 24 saat bekletilmiş, bundan sonra da A ve B yöntemlerinin uygulamasına geçilmiştir.

Yöntem - A (Kolorimetrik Yol):

Örnekler ve Blanck'ın üzerine toplam hacim 150 ml olacak şekilde saf su ilave edilmiş ve aynı şekilde hazırlanmış bir glukoz standart serisi (2.4, 6, 8.4, 12, 24, 36 mg Glukoz-C/Erlen) ile birlikte bir spektrofotometrede 578 nm de optik yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra çizilen eğriden de yararlanılarak bileşiklerin C %'leri hesaplanmıştır.

Yöntem - B (Volumetrik Yol):

24 saat bekleyen ve saf su ile hacimleri 150 ml ye tamamlanan örneklerin üzerine 10'ar ml % 85'lik orto fosforik asit ilave edildikten sonra Difenilamin sülfonat indikatörü eşliğinde 0.5 N Demir Amonyum Sülfat çözeltisi ile titrasyonları yapılmıştır. Titrasyon bitişi, indikatörün tipik mavi renginin kaybolması (renksiz hale geçmesi) sonucu Cr^{+3} iyonlarından ileri gelen koyu yeşil rengin görülmesiyle seçilmektedir. Oksidasyon reaksiyonunda kullanılmayan (artan) $K_2Cr_2O_7$ ın miktarı ve dolayısıyla yükseltgenen organik C % leri, harcanan ayarlı Fe^{+2} çözeltisi hacminden bulunmuştur.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Denememizden elde edilen bulgular topluca Tablo I'de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, tüm örneklerde teorik C % leri ile Yöntem - A ve Yöntem - B ile bulunan C % leri arasında farklar bulunduğu görülmektedir. Kullanılan yöntemlerle elde edilen sonuçların tamamı teorik değerlerden daha düşüktür.

Bu bulgunun kuşkusuz çeşitli nedenleri vardır (Örneğin: — COOH gruplarının okside formda bulunması, azotun da karbon ile birlikte oksitlenmesi gibi), ancak çalışmamızın amacı bu farkların nedenlerini araştırmak olmadığından bu konunun üzerinde durulmayacaktır. Konu ayrı bir çalışmada incelenebilir. Araştırmamız açısından önemli olan bulgu, sitrik asit hariç diğer örneklerde Yöntem - A (Kolorimetrik Yol)'nın ideale (teorik değerlere) daha yakın sonuçlar vermiş olmasıdır.

Tesadüfi seçilen dokuz örneğin sekizinde kolorimetrik yöntemle elde edilen sonuçların ideale daha yakın olması, bir örnekte ise yöntemler arasında önemli fark çıkmaması, topraklardaki organik karbon miktarının tayininde de volumetrik yöntem yerine kolorimetrik yöntemin tercih edilmesinin daha uygun olabileceğini düşündürmektedir. Bu konuda kesin bir karara varabilmek için ise daha çok sayıda ve farklı yapılarda örneklerle çalışmanın yararlı olacağına inanıyoruz.

Tablo: I
Örneklerin Teorik ve Deneyle Bulunan C % leri

Örnek No.	Bileşiğin Adı ve Formülü	Bileşiğin C % si		
		Teorik	Yöntem-A	Yöntem-B
1	Sodyum formiyat HCOONa	17.65	9.80	8.71
2	Okzalik asit HOOC . COOH . 2 H ₂ O	19.04	4.89	4.36
3	Maleik asit HOOC . CH : CH . COOH	41.38	34.50	31.80
4	Glikokol H ₂ N . CH ₂ . COOH	32.00	4.10	3.59
5	Ased anilid CH ₃ . CO . NH . C ₆ H ₅	71.11	68.05	62.49
6	Fitalik asit anhidrit C ₆ H ₄ (CO) ₂ O	64.87	62.16	57.93
7	Asetil salisilik asit HOOC . C ₆ H ₄ . OCO . CH ₃	60.00	47.00	45.98
8	Tartarik asit (OH) CH . CH (OH) (COOH) ₂	32.00	22.49	21.34
9	Sitrik asit monohidrat HO . C (CH ₂ COOH) ₂ COOH . H ₂ O	34.29	29.76	29.96

KAYNAKLAR

1. JACKSON, M.L.: Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall Inc. Engewood Cliffs. N. J., USA, 1958.
2. RIEHM, H., ULRICH, B., 1954 (Bak: Schlichting-Blume, Bodenkundliches Praktikum, Paul-Parey Verlag, Hamburg und Berlin, 1966).