

## TİTRASYON METODU İLE CİVA TAYİNİ

Mehmet YILDIZ

*Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara*

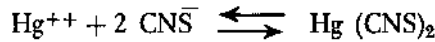
Kantitatif civa tayinine en çok civa işletmelerinde ihtiyaç duyulmaktadır. Altın kapak usulü süratli olmadığından, bilhassa günde 100-200 numunenin analizi gereken büyük civa işletmelerinde, daha süratli bir metoda ihtiyaç vardır. Bu metot, süratli olduğu gibi kolay, hassas ve ucuz olması yönünden memleketimizdeki civa işletmelerinde kolaylıkla yapılabilir. Aşağıda izah edilen metot, Amerika'da civa işletmelerinde yüzden fazla deney yapılarak öğrenilmiş, ayrıca M.T.A. Enstitüsü laboratuvarında aynı deney tekrar edilmiştir.

Burada bahsedilen metot, «Bureau of Mines», Technical Paper 227, Bouton ve Duschak'ın (1920) civa tayini ve Joseph Knox tarafından yazılan «Civanın volümetrik tayini» esas olmak üzere alınmıştır. Metot, cevherden ayrılan civanın bir test tüpüne distilasyonunun potasyum tiyosiyanatla rodonür (KSCN) titrasyonundan ibarettir.

### TEORİ VE İŞLEM

Öğütülmüş cevher, kalsiyum oksitle karıştırılarak test tüpüne konur. Isıtıldıktan sonra cevherden buharlaşarak ayrılan civa, test tüpünün soğuk kısımlarına yapışır. İlâve edilen kalsiyum oksit, sinabrdan ayrılan kükürtle birleşmesi içindir. Böylece cevherden ayrılan kükürtün tüpün soğuk kısmında biriken civa ile tekrar bileşik yapması önlenmiş olur. Bouton ve Duschak CaO kadar CuO ilâve etmeyi tavsiye etmişlerdir, fakat buna her zaman ihtiyaç olmamaktadır. Aynı yazarlar, kükürtün bileşik yapması için distilasyon tüpüne ağ şeklinde tel kapak da tavsiye etmişlerdir. Fakat bunun da bir fayda temin etmediği anlaşılmaktadır.

Buradaki reaksiyon şu şekilde vuku bulmaktadır:



Bu reaksiyonla yapılan titrasyonun tam netice vermesi için, bol nitrik asit kullanarak Hg nin erimesini sağlamalıdır.

Metalik civa nitrik asitte eridiği zaman, bir kısmı Hg<sup>+</sup> haline geleceğinden bunu Hg<sup>++</sup> hale getirmek için okside etmek gerekmektedir. Bu iş de, az miktarda potasyum permanganat ilâvesiyle mümkün olmaktadır. Permanganatın fazlalığı reaksiyona tesiri olmayan hidrojen peroksitle giderilir.

İndikatör olarak demir sülfat veya demir nitrat kullanılır. Hafif pembe renk, demir tiyosiyanatın teşekkül etmesinden ileri gelir.

Halojenlerin titrasyondan uzaklaştırılmaları gerekir. Zira, eser halde de olsa klor, brom ve iyotun mevcudiyeti büyük hatalara sebep olabilir. Bakır, çinko, kadmiyum, talyum, kalay, kurşun, arsenik, antimon, bizmut, mangan ve demir reaksiyona girmezler.

Kobalt ve nikel mevcudiyeti reaksiyona renkleri dolayısıyla tesir ederler.

## A. Solüsyonlar

1. *Titrasyon çözeltisi* (potasyum tiosiyanat):

1/10 N veya 9.719 gr KSCN, 1 lt distile suda çözündürülür. Titrasyonda 1/200 N kullanılarak, 1 ml tonda 1 pound (454 gr) civaya tekabül eder. Titrasyon çözeltisini 1/200 N yapmak için 1/10 N ye 19 misli distile su ilâve edilir (1 ml 1/200 N, 1 Kg/ton veya % 0.1 Hg ye tekabül etmesi için, 21.408 gr KSCN 1 lt suda çözündürülür).

2. *İndikatör çözeltisi* (demir sülfat veya demir nitrat): 20 gr FeSO<sub>4</sub>, 500 ml distile su (veya lüzumu kadar aynı oranda).

3. *Potasyum permanganat*: Doygun çözelti, biraz sulandırılmış olabilir.

4. *Hidrojen peroksit*: Standart % 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

5. *Nitrik asit*: Standart konsantre asit

6. *Ergitici* (kuru): % 50 CaO, % 50 CuO.

Titrasyon çözeltisi hazırlandıktan sonra, sulandırılmadan önce birkaç saat bekletilmelidir. Standart çözelti olarak kullanılacak gümüş nitrat, çok sulu nitrik asitte çözündürülmelidir.

1/10 N solüsyon kullanıldığında:

1 ml 0.01003 gr Hg

1 ml 0.016989 gr AgNO<sub>3</sub>,

1/200 N kullanıldığında:

1 ml 0.0005 gr Hg

1 ml 0.00085 gr AgNO<sub>3</sub> tır.

Standart çözelti için diğer bir metot da HgO kullanılarak yapılır.

Standart çözeltileri hassas bir şekilde yapılmışsa, titrasyon solüsyonun kontrolü normalitenin doğru yapılıp yapılmadığını gösterecektir.

KSCN higroskopik olduğundan nem alabilir ve yapılan titrasyon çözeltisi de çok zayıf olur. Bu durumda standart çözeltiye (AgNO<sub>3</sub>) ihtiyaç hâsıl olacaktır.

Titrasyon çözeltisi tam olarak hazırlanmışsa, standart çözeltiyle mukayesesinde sadece % 1 oranında bir farklılık gösterecektir. Potasyum tiosiyanat çözeltisi bozulmaz ve standart solüsyonla zaman zaman mukayese edilebilir.

— KSCN zehirli olduğundan dikkatli çalışmak lâzımdır—.

## B. İşlem

1. 1 gr kurutulmuş cevher öğütülüp iyice karıştırıldıktan sonra 16 cm x 15 mm lik cam tüpe konur. Buna 1 gr ergitici (kuru) konur ve karıştırılır.

2. Tüp ateşe yatay olarak tutulur ve kırmızı renk alınca, her tarafı aynı derecede ısınması için, döndürülerek bu ameliyeye on dakika devam edilir.

3. Civanın kaçmaması için tüp ateşten yine yatay tutularak alınır ve suya tutularak posanın bulunduğu uç kırılıp atılır.

4. Tüpün geriye kalan civalı kısmı behere (150 lik) konur, iç kısmı 10 ml kadar sıcak konsantre nitrik asitle temizlenir ve distile su ile yıkanarak atılır.

5. Behere hafif kırmızı renk alınca kadar birkaç damla potasyum permanganat ilâve edilir. Buna indikatör çözeltilisinden (~3 ml) ilâve edilir. Beher soğutulur ve kaybolan pembe rengi tekrar alınca kadar yine potasyum permanganat damlatılır.

Bir veya birkaç damla hidrojen peroksit ilâvesiyle renk giderilir (birden fazla deney yapılıyorsa beherlerdeki eriyikler saf su ilâvesiyle aynı hizaya getirilir). Hazır olan eriyik karıştırılır ve 1/200 N KSCN titrasyonuna, kahverengine dönünceye kadar devam edilir (ilk üç damlada eriyik kahverengine dönüşürse Hg yok demektir).

Titrasyon çözeltilisinden ilâve edilen 1 ml KSCN (1 lt suda 21.408 gr KSCN çözündürül-müşse) tonda 1 kg civaya tekabül eder (% 0.1 Hg). Eğer cevher zenginse 1/200 N yerine 1/20 N KSCN kullanılarak hesap edilir.

İşlem esnasında dikkat edilmesi gereken husus, elementel kükürtün mevcudiyetidir. Elementel kükürtün, tüpün cidarında toplanan Hg ile birleşerek tekrar HgS hâsıl etmesi ve bunun da HNO<sub>3</sub> te çözünmemesi yanlış netice verecektir.

Civanın fazla ve elementel kükürtün az olması halinde siyah bir çökelek; eğer numunede civa az veya yoksa, buna karşılık kükürt fazla ise, sarı bir çökelek hâsıl olacaktır.

Numunede elementel kükürt varsa ergiticiye demir talaşları ilâve edilince FeS<sub>2</sub> şeklinde çökmesi mümkün olmamaktadır. En iyi yol kükürtü SO<sub>2</sub> halinde tüpten çıkarmaktır ki, bunun için de kâfi oksijene ihtiyaç vardır.

Bu durumda en iyi yol ergiticinin artırılmasıdır. Yani, 1 gr numuneye karşılık, 2 hatta 3 gr ergitici (CaO+CuO) ilâve etmektir ki elementel kükürt, böylece SO<sub>2</sub> halinde tüpten çıkmaktadır. Sadece CaO de kâfi görünmektedir. Elementel kükürt az da olsa CaO kullanılması faydalıdır. Memleketimizdeki civa cevherlerinin çoğu piritlidir. Bu durumda CaO miktarını artırmak iyi netice vermektedir.

Demir talaşı ve bihassa küçük işletmelerdeki retortlarda iyi netice verdiği zannedilen demir oksit (limonit) bir fayda temin etmemektedir.