

T. C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

**KOLEMANİT, PANDERMİT VE TERÜGİTİN BAZI
ÇÖZÜCÜLERDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE BİR DEĞERLİ
TUZ VE ÇÖZÜCÜ KONSANTRASYONLARININ ETKİSİ**

Hüseyin KALKAN
Dz. Öğ. Ön Yzb.

Danışman : Doç. Dr. Hikmet SAVCI

İSTANBUL — 1986

Çalışmamda yakın alâka ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç.Dr.Hikmet SAVCI'ya candan teşekkürler ediyorum.

Çalışmam süresince teşvik ve ilgilerine muhatab olduğum M.Ü.Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı sayın Doç.Dr.Musa ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca M.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü sayın Prof. Dr.Cemil ŞENVAR ve Müdür Yardımcısı sayın Doç.Dr.Nermin UYSAL'a ilgi ve yardımlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM -I	1
1.1 Araştırmanın Konusu	1
1.2 Araştırmanın Amacı	1
1.3 Tarihçe	2
1.4 Bor Minerallerinin Türkiye'deki Durumu	4
1.5 Bor Minerallerinin Dünyadaki Durumu	7
1.6 Bor minerallerinin Kullanım Alanları	9
1.7 Kolemanit, pandemit ve terügit'in tanıtılması	10
1.7.1 Kolemanit	10
1.7.2 Pandemit	11
1.7.3 Terügit	12
1.8 Bor Mineralleri ile İlgili Çalışmalar	12
1.9 Çözünme ve Çözünürlük	14
BÖLÜM- 2	19
2.1 Minerallerin Temini ve Hazırlanması	19
2.2 Alet ve Maddelerin Tanıtılması	20
2.3 Bor Tâyini ile İlgili Kantitatif Metodlar	20
2.3.1 Gravimetrik Metodlar	20
2.3.1.1 Ca veya Mg borat şeklinde tâyin	20
2.3.1.2 Nitrontetraflor borat şeklinde tâyin	21
2.3.1.3 Baryum bor sakkarat şeklinde tâyin	21
2.3.1.4 Baryum borat şeklinde tâyin	21
2.3.2 Titrimetrik Metodlar	22
2.3.2.1 Alkalimetrik metod	22
2.3.2.2 İyodometrik metod	23
2.3.2.3 Kompleksometrik metod	24

2.3.3	İnstrümental Metodlar	24
2.3.3.1	A.A.S.de tayıni etkileyen parametrelerin kontrolü	25
2.3.3.2	A.A.S.de ölçüm teknikleri	25
BÖLÜM-3		27
3.1	Deneyler	27
3.1.1	Kolemanitin 0.1N EDTA çözeltisindeki çözünürlüğü	27
3.2.1	Kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi	28
3.2.2	Kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisi	29
3.3.1	Pandermitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi(Titrimetrik)	30
3.3.2	Pandermitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi(A.A.S. ile)	31
3.4	Pandermitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri	33
3.5	Pandermitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri	33
3.6	Terügitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi(A.A.S. ile)	34
3.7	Terügitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri	35
3.8	Terügitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri	36
BÖLÜM-4		37
	Sonuç	37
REFERANSLAR		45

B Ö L Ü M - I

1.1 A r a ş t ı r m a n ı n K o n u s u

Bu çalışmada kolemanit, pandermit ve terügit minerallerinin çözünürlükleri incelendi. Kolemanit, pandermit ve terügit minerallerinin EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri üzerine bir değerli tuzların etkisi çalışıldı. Çözücü olarak kullanılan EDTA konsantrasyonu 0,1N' dir. Çalışma sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Sıcaklık ve EDTA konsantrasyonları sabit faktör, bir değerli tuz ve tuzların konsantrasyonları değişen faktörlerdir.

Yine bu çalışmanın içinde, farklı EDTA ve HCl konsantrasyonlarında pandermit ve terügit minerallerinin çözünürlükleri incelendi. Bu kısımda ise, değişen faktör EDTA ve HCl konsantrasyonlarıdır. Sıcaklık yine sabit faktör olarak alınıp, gerek pandermit, gerekse terügit için ayrı ayrı EDTA ve HCl konsantrasyonları değişen faktörler olarak çalışılmıştır.

Kısaca çalışmanın konusu, kolemanit, pandermit ve terügitin sabit sıcaklıkta, 0,1N EDTA çözeltisindeki çözünürlüğüne bir değerli tuzların konsantrasyonlarının etkisi ve pandermit ve terügitin sabit sıcaklıkta çözünürlüklerine değişen EDTA ve HCl konsantrasyonlarının etkisi, olarak söylenebilir.

1.2 A r a ş t ı r m a n ı n A m a c ı

Bor hammadde rezervleri bakımından halen dünyanın en zengin ülkesi Türkiye'dir. Ayrıca bütün bor minerallerinin geniş sınıâ kullanım alanları vardır. Bütün dünyada gelişen teknoloji ile birlikte bor minerallerinin kullanım alanları da gittikçe artmaktadır. Kullanım alanlarının

artmasına paralel olarak bor hammadde ve ürünlerinin tüketimi de gün geçtikçe artmaktadır.

Dünyanın en zengin bor mineralleri rezervlerine sahip olan Türkiye'nin, bu kaynakların avantajlarını kullanabilmesi, bor mineralleri ile yapılacak ilmî çalışmalara bağlıdır. Bu çalışmalara katkıda bulunmak, araştırmanın ana ve temel gayesidir.

Bor minerallerinin kullanım alanına sevki, minerallerin çözünmesi ile başlar. Bu sebeple, adı geçen bor minerallerinin değişik ortamlarda çözünürlükleri ve bu çözünürlüklere etki eden bazı faktörler incelendi. Farklı çözücüler kullanmak suretiyle, çözücü cinsinin minerallerin çözünürlüklerine etkisinin tesbiti amaçlandı. Farklı çözücüler EDTA ve HCl 'dir. EDTA 'nın organik kökenli, HCl 'in anorganik kökenli olması itibarıyla, hangi çözücünün çözme etkisi açısından daha üstün olduğunun bilinmesi önemlidir. Ayrıca aynı çözücünün farklı konsantrasyonları ile çalışılmakla da, çözücü konsantrasyonunun minerallerin çözünürlüklerine etkisinin belirtilmesi amaçlanmıştır.

Bundan başka, belli bir çözücünün, belli bir konsantrasyonuna tuz ilâve etmek suretiyle, tuz etkisini göstermek, hattâ tuz konsantrasyonunu değiştirmek suretiyle, tuz konsantrasyonunun minerallerin çözünürlüğüne etkisinin gösterilmesi hedeflenmiştir.

Özetle, çözücü cinsi, belli bir çözücünün değişik konsantrasyonları (çözücü konsantrasyonu), belli bir çözücüde tuz etkisi (tuzun cinsi) ve tuzun değişik konsantrasyonları etkilerinin adı geçen bor minerallerinin çözünürlüklerini nasıl değiştirdiğinin bulunması bu araştırmanın amacını oluşturmaktadır.

1.3 T a r i h ç e

En çok sayıda kimyasal bileşikleri bulunan elementlerden biri olan bor, yüzde itibarıyla yerkabuğunun çok

küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Buna rağmen bor minerallerinin sayısı oldukça fazladır. Bunlardan pandemit, kolemanit ve uleksit büyük rezervler halinde tabiatta mevcuttur. Sayıları yüzü aşan diğer bor minerallerinin rezervleri daha küçüktür.

Yerkabuğunun yapısında %0,001 oranında bulunan bor, tabiatta serbest halde bulunmaz. En fazla rastlanan bor bileşikleri, borik asit ve borun sodyum ve toprak alkali-lerle oluşturduğu bileşiklerdir.

Element olarak periyodik tablonun üçüncü grubunun başında bulunan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,82, özgül ağırlığı 2,84, ergime noktası 2300° C, %19,57 B-10 ve %80,43 B-11 izotoplarından oluşan borun ticarî bakımdan önemli olan minerallerinin isimleri ve bileşimleri Çizelge-1 'de verilmiştir(1).

Çizelge-1 Bazı Önemli Bor Mineralleri

Mineralin adı	Kimyasal formülü	% B ₂ O ₃
Tinkal(Boraks) ...	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36,6
Tinkalkonit ...	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47,8
Kernit ...	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51,0
Meyerhoferit ...	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46,7
Kolemanit ...	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50,9
Hidroborasit ...	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50,5
Uleksit ...	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	43,0
Kurnakovit ...	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37,3
Priseyit(pandemit)4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O		50,0
Datolit ...	CaBSiO ₄ (OH)	21,8
Borasit(Stasfrit). 6MgO.MgCl ₂ .8B ₂ O ₃		62,8
Inyoit ...	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37,6
Sassolit(doğal borikasit) B(OH) ₃		56,3

1.4 Bor Minerallerinin Türkiye'deki Durumu

Büyük rezervleri olan bor minerallerinin başlıcaları, kolemanit, uleksit ve pandermittir. Ancak, son senelerde bir kaç yüz milyon ton rezerv ile ortaya çıkan ve tabii boraks bileşiminde olan tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mineralleri, sınıî bakımdan diğer minerallere ihtiyaç bırakmayacak kadar önem kazanmışlardır.

Türkiye'de isminden ilk bahsedilen bor minerali, bilindiği gibi pandermittir. Balıkesir ili Susurluk-Sultançayırı mevkiinde bulunan bu mineral, bu gün için tükenmiş durumdadır. Pandermit ancak diğer ocaklarda ve nadiren refakat minerali olarak rastlanmaktadır(2).

Türkiye'deki bor rezervlerinin yayılma alanları başlıca altı bölgeye ayrılabilir(3).

1) Hisarcık ve çevresi: Emet'in güneybatısındaki Hisarcık bölgesinde Türkiye'nin en büyük bor işletmesi bulunmaktadır. Bölgenin görünür rezervi 9 650 000 tonun üzerindedir.

2) Çılçağıl-Killik: Emet'in kuzeybatısındadır. Görünür rezervi 4 milyon ton kadardır.

3) Seyitgazi bölgesi: Bölgenin rezervi 10450 000 ton olarak belirlenmiştir.

4) Bigadiç bölgesi: Balıkesir ili Bigadiç ilçesi sınırları içindeki bölgenin rezervi 4 620 000 tonun üzerindedir.

5) M. Kemalpaşa bölgesi: Görünür rezerv 50 000 ton kadardır.

6) Balıkesir'in kuzeydoğusunda bulunan bu yataklar Türkiye'nin ilk bor yataklarıdır. Bölgede toplam olarak 1 000 000 ton cevher üretilmiştir. Şu anda rezerv tükenmiş durumdadır. Aramalar sonunda yeni rezervler bulabilme ihtimali vardır.

Türkiye'de önemli bor minerallerinin bölgelere göre genel dağılımı şöyledir(4):

Kırka-Sarıkaya'da genellikle tinkal olmak üzere, az miktarda kolemanit, kurnakovit, inderit, meyerhoferit, inyoit ve uleksit bulunmaktadır. Son yıllarda çok büyük rezervler halinde ortaya çıkarılan tinkal ve kernit mineralleri, Türkiye'de diğer minerallerin yerini almak üzere-dir.

Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla kolemanit olmak üzere, Bigadiç'te kolemanit ve uleksit, Sultançayırı'nda pandermit, Küçükler'de kolemanit, Kestelek'te kolemanit mevcuttur.

Dünyanın en zengin bor mineralleri yataklarına sahip olan Türkiye, 1960 lara kadar bor üretiminde bir varlık gösterememiştir. 1955 yılına kadar dünya üretiminin % 3 ünü aşamamasına rağmen, 1960 dan itibaren dünya bor üretiminde önemli bir yer tutmağa başlamıştır. Dünya bor üretimindeki payı artmağa başlayan Türkiye'nin durumu 1962 de % 11,8 e, 1977 de % 28,9 a yükselmiştir.

Türkiye'nin rezerv imkânları bakımından tek rakibi A.B.D. dir. A.B.D. bor hammadde ve ürünlerini en fazla üreten ve bunun yanında en fazla tüketen ülkedir. Türkiye'nin 1960 lardan başlayarak dünya bor pazarlarına önemli bir satıcı olarak girmesi, dünya tüketiminin artmasında ve fiatların düşük kalmasında önemli bir etken olmuştur. Türkiye'deki bor cevherlerinin işletme ve teknolojik avantajlarıyla, işçilik ve diğer faktörler yönünden ele alındığında, A.B.D. ürünlerinin satış fiatlarının altında kalır. Ayrıca, mineral üretimi olmayan, fakat tüketimi olan Avrupa'ya Türkiye'nin yakınlığı ayrı bir avantajdır.

Türkiye'de bor minerallerinin üretimi Osmanlı döneminde başlamış olmasına rağmen, Devlet İstatistik Enstitüsü yayınlarından 1945 yılından itibaren üretim rakamları bulunabilmiştir. 1945 de bor bor mineralleri üretimi

5034 ton, 1960 da 100 000 ton, 1945 yılından 1961 yılına kadar toplam 414 722 ton, 1961 yılından 1967 yılına kadar toplam 935 586 ton bor minerali üretimi olmuştur.

Bu rakamlarla Çizelge-2 karşılaştırıldığında, Türkiye'nin bor minerali üretimi hakkında bir fikir verecektir(5).

Çizelge-2 Türkiye'de Etibank'ın Bor Üretiminin Kolemanit ve Tinkal Olarak Dağılımı (ton)

Yıl	Tinkal(Kırka)		Kolemanit(Emet)	
	Üretim	Satılabilir	Üretim	Satılabilir
1964	-	-	57234	51093
1965	-	-	81461	72491
1966	-	-	111500	99000
1967	-	-	95100	76000
1968	-	-	148837	100000
1969	-	-	159195	106606
1970	-	-	242185	162000
1971	38171	36162	220000	165000
1972	85500	68500	226000	170000
1973	81600	72400	64370	109823
1974	147500	128300	474545	328138
1975	138500	91400	513204	257567
1976	253200	161400	383964	164824
1977	233200	134700	415847	206803
1978	249465	158935	607729	312616
1979	155450	92900	306486	160853

Çizelgede 1979 üretimi altı aylık dönem içindir.Çizelgede 1971 öncesi tinkal üretiminin görülmemesinin sebebi, Kırka tinkal yataklarının 1960 larda bulunması ve 1970 den sonra üretime geçmesidir.

1.5 Bor Minerallerinin Dünyadaki Durumu

Dünyanın en zengin bor mineralleri rezervine sahip olan Türkiye'yi bor rezervi zenginliği bakımından takibeden ülke, A.B.D. dir. Türkiye'nin borat yataklarının çoğunun Batı Anadolu'da bulunmasına karşılık, A.B.D. de borat yataklarının çoğu Kaliforniya eyaletindedir. Bu eyaletin Kramer bölgesinde Boron yakınlarında bulunan yatakların rezervinin 45-54 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir(6). Bu yataklar % 75 tinkal ve % 25 kernit içeren yataklardır.

A.B.D. deki diğer borat rezervlerinin başında, Searles Gölü borat yatakları gelir. U.S.B.M. ye göre, bu bölgenin rezervi, 50 milyon ton B_2O_3 olarak belirlenmiştir(7). Bu rezervlerin ne kadarının ekonomik olarak işletilebileceği konusunda fikir birliği yoktur. Ayrıca A.B.D. de Kaliforniya Kern County'de zengin kernit yatakları vardır. Kernitin içinde az miktarlarda boraks, tinkalkonit ve uleksit çıkmaktadır. Bunlardan başka, Kaliforniya'nın Inya Furnace Creek bölgesinde, Utah ile Nevada eyaletinde kolemanit ve uleksit bulunmaktadır.

Bor hammadde ve ürünleri konusunda iddiasız görünen S.S.C.B. kendi kendine yeter durumdadır. Ancak son yıllarda Japonya'ya bor mineralleri ihraç etmeğe başlamıştır. Yakın bir gelecekte, bor mineralleri üretimi olmayan, fakat bor mineralleri tüketimi olan Avrupaya satıcı olarak girmesi muhtemeldir. Kırım yarımadasında, Ural nehri doğusu ile Hazar Denizi kuzeyinde, Kazakistan'da bor mineralleri yataklarına sahip olan S.S.C.B. nin rezervlerinin tam olarak bilinmemesine karşılık, A.B.D. rezervlerine eşdeğer olduğu sanılmaktadır.

Güney Amerikada Şili ve Arjantin zengin bor yataklarına sahip iki ülkedir. Ancak Şili'de yol ve arazi durumunun uygun olmamasındanverimli işletmecilik oldukça zordur.

Çin Halk Cumhuriyeti Tsing-Hai eyaletinde ve Kuzey Tibet'te bor rezervlerine sahiptir.Çin Halk Cumhuriyetinin rezervleri tam olarak bilinmemektedir.Bu ülkelerden başka Hindistan,İran ve daha birkaç ülke az miktarlarda bor rezervlerine sahiptir.Çizelge-3 (8) ve Çizelge-4 (9) dünya bor rezervleri hakkında genel bir bilgi vermektedir.

Çizelge-3 Dünya Borat Rezervleri (1000 ton)

Ülkeler	Bor Eşdeğeri	B ₂ O ₃ Eşdeğeri
Kuzey Amerika		
Kaliforniya	18000	57926.0
Güney Amerika		
Arjantin	4500	14482.5
Şili	4500	14482.5
Avrupa		
S.S.C.B.	18000	57926.0
Asya		
Türkiye	36000	115582.0
Çin Halk Cumhuriyeti	9000	28963.0
Toplam	90000	289632.0

Çizelge-4 Dünyanın Bor Cevheri Rezervleri(1000 ton)

Ülke ve Bölgeler	Cevher Rezervleri	%B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
A.B.D.	180000-231000	25	45000-57750
Türkiye	135000-476000	30	40500-142800
S.S.C.B.	6300-18000	20	1260-3600
Güney Amerika	7200-13500	20	1440-2700
Diğer ülkeler	4500-9000	20	900-1800
Toplam	333000-747500	-	89100-208650

Bor kaynaklarının belli ülkelerde olması hesabıyla, üretimi de belli ülkelerde gelişmiştir.

1.6 Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve bileşikleri, gelişen teknoloji sonunda, insanı hayrete düşürecek kadar yaygın bir kullanım alanına sahip olmuştur. Bir memleketin gelişmişliğini, bor mineral ve bileşiklerini kullandığı miktar ve teknoloji sayısına bağlanırsa bir hata yapılmış olunmaz. Bu sözün doğruluğunu göstermek için bor mineral ve bileşiklerinin kullanım yerleri sıralanırsa:

1) Cam ve seramik yapımı ile lehim ve kaynak işlerinde, yüksek ısıya dayanıklı camların yapımında kullanılır. Alternatif mallar kullanılması kalitenin düşüşüne sebep olduğundan vazgeçilemez.

2) Sodyum perborat temizlik tozu, deterjan ve sabun yapımında kullanılır. Sabun ve deterjan yapımında alternatif mallar mümkündür.

3) Deri, tekstil, boyama, deri temizleme ve işleme ile boya ve kola üretiminde kullanılır.

4) Küflenmeyi önlediğinden meyva vederi gibi organik maddelerin korunmasında kullanılan ilâçların üretiminde kullanılır.

5) Yavaş eritici olarak gübre üretiminde kullanılır. Bunun için alternatif mal yoktur.

6) Borozon denilen elmas kadar sert bir tür çelik eldesinde kullanılır. Çelik üretiminde fluorit yerine kullanılması, daha uygun çalışma şartları yaratır. Kireç taşı ile daha çabuk reaksiyona girerek, ateşleme zamanını azaltmakta, ortamın asitlik derecesini azaltarak, refraktörlerin kullanım süresini uzatmakta, duman ve cürufun yarattığı çevre kirlenmesi problemini kısmen azaltmaktadır.

7) Oksijen yokeden eleman olarak, demir dışındaki metallerin elde edilmesinde kullanılır. Alüminyum üretiminde temizleyici olarak, nikel kaplamalarda pürüzsüz yüzeylerin elde edilmesinde, nikelin saflaştırılmasında da kullanılır.

8) Gecikmeli kapsül, radyo lâmbası yapımında kullanılır.

9) Bor trifluorit, magnezyum yangınlarının söndürülmesinde, polimerizasyon, esterleşme gibi organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır.

10) Borat esterleri, plastik, yapışkan, boya üretimi, eşyaların yanmaz gömlek ile kaplanmasında kullanılır.

11) Kaplama ürünü olarak güneş bataryalarında kullanılır.

12) Kâğıt üretiminde kullanılır.

13) Termal nötron emici olarak atom reaktörlerinde kullanılır.

14) B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$ ve alsyboron bileşimi jet ve roket yakıtlarında kullanıldığı söylenebilir.

Bir cümle ile, yenilen bir çok bitkisel gıdadan, mutfakta kullanılan kaplara, banyoda kullanılan sabundan, göze takılan gözlük camına, giyilen tekstil mamulünden, atom bombasının radyoaktivitesinden korunmak için kullanılan özel koruyucu tesislere, arabaların motor koruyuculuğundan, yüksek oktanlı benzin üretimine, yanmaz boya imâlinden, büyük yangınların söndürülmesi için hazırlanan çözeltilere, diş macunundan, böceklerin ve karıncaların imhasına, kozmetiklerden, gazlı bezlere, hayatın bir parçası olan makinaların imâlinde onlara şekil veren torna tezgâhlarının bıçaklarından, yurt savunması için yapılan top ve makinalı tüfeklerin top ve namlu ağızlarına, kaynak ve lehim işlerinde bol miktarda kullanılan zamklara, nükleer enerji ile çalışan işyerlerindeki radyasyondan korunmadan, hiç elden düşmeyen kâğıda kadar bor ürünlerinin kullanılmakta olduğunun ifadesi, yüzlerce kullanım alanı hakkında ancak cılız bir fikir vermiş olur.

1.7 Kolemanit, pandemit ve terügit'in tanıtılması

1.7.1 Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)

Kolemanit ismi, Kaliforniya boraks endüstrisini kuran T. Coleman'a izafeten verilmiştir. Kolemanit ilk olarak

Kaliforniya'da bulunmuştur. Türkiye'de en çok bulunan bor cevheridir. Balıkesir-Bigadiç yöresinde ve Kütahya-Emet bölgesinde bol miktarda bulunur. Ayrıca S.S.C.B. de Kazakistan ve Arjantin'de bulunur. Kolemanit genellikle havlit, uleksit, jips ve kalsit gibi minerallerle beraber bulunur.

Kalsiyum borat hidratı olan kolemanit, ticarî önemi büyük olan bir mineraldir. Özellikle cam yünü ve borik asit üretiminde kullanılır.

Kristal yapısı monoklinaldır. Bir çok yataklarda parlak kristaller, oyuklar içinde bulunur. Beyaz-gri ve yeşilimsi-gri gibi tipik renkleri vardır. Sertliği 4,5 ve özgül ağırlığı 2,52 olup, su içinde çok ağır erir, fakat asitle kolayca eriyebilir. Isıtıldığı zaman, kolemanit çatırdayarak pudra halinde kavrulur. Saf halde %50,8 B_2O_3 bulundurur.

1.7.2 Pandermit ($4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$)

Pandermit, Bandırma'dan isimlenmiştir. Kaliforniya'da priceit adı altında kolemanit ile birlikte çıkarılır. Türkiye'de Susurluk-Sultançayırı'nda jips ile birlikte bulunur.

Kristal sistemi triklinal, sertlik derecesi 3 ve özgül ağırlığı 2,42 dir. %29,33 CaO , %54,59 B_2O_3 ve %15,45 H_2O içerir. Toprak parlaklığındadır. Beyaz renkte yumrular veya düzenli olmayan yığınlar halinde bulunur. Yataklarda kolemanitle birlikte dir. Çünkü, alterasyonu neticesi, kalsit ve kolemanit meydana gelir. Analitik olarak bor reaksiyonu gösterir. Sülfat asiti ve alkol ile kızdırılarak yakılırsa, yeşil alev ile yanar.

Pandermitten bor asiti yapılır. Endüstride deri ve köselecilik, çini işleri ve emaye üretiminde kullanılır.

1.7.3 Terügit ($4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)

Terügit ismi, Arjantin'li Minerolog Mario E. Teruggi'a izafeten verilmiştir. Terügitin görünüşü karnabahar çiçeğine benzer. Terügit ilk defa 1967 de Arjantin'de bulunmuştur. Genellikle inyoite, kalsit, uleksit ve aragonit gibi minerallerle beraber bulunur.

Kristal yapısı monoklinaldır. Sertliği 2,5 ve özgül ağırlığı 2,139 dur. Kimyasal bileşiminde % 32,76 B_2O_3 bulundurulur.

Terügit sıcak suda bile çok az çözünür. Fakat hidroklorik asitte iyi çözünür. Türkiye'de Kütahya'nın Emet ilçesi Hisarcık mevkiinde çıkarılmaktadır.

1.8 Bor Mineralleri İle İlgili Çalışmalar

Türkiye'de ilk bulunan bor minerali pandemit olmasına rağmen, Susurluk-Sultançayırı'nda çıkarılan bu mineral bu gün tükenmiş durumdadır. Türkiye'de 1950 lerden itibaren kolemanit cevherlerinin kimyasal durumları, jeolojik ve jenetik etüdüleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (10 , 11 , 12 , 13 , 14 , 15) .

Daha sonraları Bigadiç yöresinde kolemanit yanında zengin rezervler halinde uleksit bulunmuştur. Bununla ilgili çalışmalar daha ziyade bu mineralin termik bozunması ile ilgilidir (16).

Stronsiyum hidroborat bileşiminde olan tunellit minerali üzerine yapılan çalışmalar pek fazla değildir (17 , 18).

Seyitgazi-Kırka'da büyük rezervler halinde ortaya çıkarılan tinkal ve kernit mineralleri geniş çapta diğer minerallerin yerini almağa başlamıştır. Adı geçen bor mi-

nerallerinin çeşitli şekillerdeki çözünürlükleri üzerine yapılmış olan araştırmaların sayısı oldukça kabardır.

Kolemanit, uleksit ve pandemit gibi çok bilinen bor minerallerinin çeşitli asitlerdeki çözünürlüklerinin mekanizmaları, çözünme hızları ve bu çözünme olaylarına ait fiziko-kimyasal veriler defalarca yapılan çalışmalarla açıklığa kavuşturulmuş bulunmaktadır(19 , 20 , 21 , 22 , 23 , 24 , 25 , 26 , 27, 28 , 29 , 30).

Adı geçen minerallerin sudaki çözünürlüklerinin hızı ve çözünme üzerine sıcaklık etkisi incelenmiştir(31 , 32).

Kolemanit ve pandemit minerallerinin değişik sıcaklıklardaki kalsinasyon ürünlerinin sudaki çözünürlükleri incelenmiştir(10 , 33 , 34).

Bor minerallerinin bazik ortamdaki çözünürlükleri ile buradan elde edilen ürünler üzerinde yapılan çalışmalar da vardır(35 , 36 , 37).

Bor minerallerinin, özellikle kolemanitin CO_2 li bir çözeltilerde çözülerek, çözünmeyen $CaCO_3$ yanında borik asit ve boraksa dönüştürülmesi çalışması yapılmıştır(38).

Son yıllarda yapılan çalışmalardan biri de, sabit sıcaklıkta borik asit ve boratların çözünürlükleri üzerine tuz etkisi incelenmiştir(39).

Çözünürlük üzerine tuz etkisi ile ilgili diğer çalışmalardan bir diğeri, kalsiyum ve magnezyum aconitate-nin değişik sakkaroz çözeltilerindeki çözünürlüğe, tuz etkisidir(40).

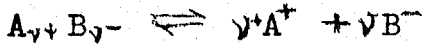
Inyoite ve ascharite minerallerinin 25 ve 50° da sudaki çözünürlükleri üzerine çeşitli elektrolitlerin etkileri de incelenmiştir(41).

Kolemanit mineralinden flotasyon metodu ile borik asit üretimi ve arseniğin temizlenmesi ile ilgili çalışmalar vardır(38 , 42 , 43 , 44).

1.9 Çözünme ve Çözünürlük

Genel manada çözünme, bir maddenin bir sıvı içinde homojen olarak dağılmasıdır. Çözünme olayından sonra elde bulunan karışıma çözelti adı verilir. Çözünme neticesi, çözelti iyonlar içeriyorsa, yüklü taneciklerin oluşabilmesi için çözücü-çözünen molekülleri arasında yeterli etkileşme olmuş demektir. Çözeltideki bir iyon için genel olarak kabul edilen model şöyledir: İyonun etrafında iyonik yükün oriyanta ettiği iyonla yakın bir çözücü tabakası vardır. Bu ilk kürede koordinasyon küresi ki, çözücü molekülleri merkezdeki iyon ile etkileşim halindedirler. Bu koordinasyon küresinin dışında çözücü moleküllerinin oluşturduğu diğer tabakalar vardır. Bu tabakalardaki çözücü molekülleri ile iyon arasındaki etkileşme gittikçe azalır. Öyle bir uzaklığa gelinir ki, çözücü moleküllerinin durumu artık saf çözücüdeki gibidir.

Çözücü-çözünen karışma miktarlarını gösteren terime konsantrasyon adı verilir. Çözünme olayı da bir denge olayıdır. Denge konsantrasyonuna çözünürlük adı verilir. Verilen şartlarda erişilebilecek maksimum konsantrasyondur. İyonik bir katı çözüldüğünde,



denklemini gösterilir. Burada ν_{+} ve ν_{-} katyon ve anyonun bir mol gramdaki sayısıdır. Bu elektrolitin ortalama aktivitesi,

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

eşitliği ile gösterilir. Verilen eşitlikte $\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$ dir.

AB iyonik katısının ortalama aktiflik katsayısı,

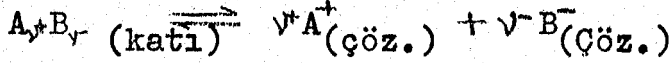
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

ve ortalama konsantrasyonu (molalite)

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}})$$

olur.

1.9.1 Ç ö z ü n ü r l ü k Ç a r p ı m ı



heterojen dengesi için yazılan kütlelerin etkisi

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = K_{sp}$$

ifadesine çözünürlük çarpımı denir. Bu ifade iyon konsantrasyonları ile yazılırsa,

$$m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \cdot \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} = K_{sp}$$

şeklini alır. Ortamın iyon şiddeti ne kadar küçükse, aktiflik katsayısı o kadar büyük ve bire yakındır. Bu durumda çözünürlük çarpımı,

$$m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} = k_{sp}$$

şeklinde yazılabilir ve k_{sp} 'ye zahiri çözünürlük çarpımı denir.

1.9.2 Çözünürlüğe etki eden faktörler

Çözünürlüğü etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunları şöylece sıralamak mümkündür:

1-Sıcaklık,

Çözünme olayını sıcaklığın nasıl etkilediğini anlamak için, çözünmenin dengeye ulaşma olduğunu gözönüne almak gerekir. Çözünme endotermik ise, sıcaklıkla çözünürlük artar, ekzotermik ise, azalır. Sıcaklık artması, serbest enerji değişimindeki,

$$G = H - TS$$

eşitliğindeki $-TS$ faktörünü büyütür.

2-Ortak iyon tesiri,

Çözünürlüğü az olan bir maddenin çözelti ortamında iyonlarından bir tanesinin konsantrasyonu, dışarıdan bu

iyonun ortamda çözünen bir tuzunu ilâve etmek suretiyle artırılabilir. Çözünürlük çarpımı aynı bir sıcaklık için sabit olduğundan iyonlardan bir tanesinin ortamdaki konsantrasyonu artarken diğeri azalır. Çözünürlüğü azaltma, özellikle yapılıyorsa, bazı noktalara dikkat etmek gerekir. Çünkü, ortak iyonun ortama yan etkileri olacaktır. Bu yan etkiler adsorpsiyon, ortamın iyonik şiddeti ve kompleksleşme olarak söylenebilir.

Sözgelimi, AgCl 'nin çözünürlüğünü azaltmak için ortama $0,001\text{M}$ KCl yerine 1M KCl ilâve edilirse, iyon şiddetinden dolayı çözünürlük artması olacağı gibi,



kompleksleşmesinden de çözünürlük artacaktır.

3-İyonik şiddet

Denge sabitleri, sıcaklıktan başka çözeltilerin iyon şiddetinin artmasıyla da artar. Çünkü, iyon şiddetinin artmasıyla ortamdaki yüklü taneciklerin sayısı artar. Dolayısıyla iyonlararası etkileşmeler büyür. Ortamın iyon şiddeti sıfıra yaklaşırken, iyonlararası etkileşmeler de sıfıra yaklaşır. Buna ideal çözelti hali denir.

I iyon şiddeti, z iyonun yükünü göstermek suretiyle, ortamın iyon şiddeti,

$$I = 0,5 \sum m_i \cdot z_i^2$$

eşitliği ile hesaplanır. İyonların konsantrasyonlarının büyüklüğü ve yüklerinin büyüklüğü oranında ortamın iyonik şiddeti artar. Ancak bir çözeltinin veya karışımın iyonik şiddeti belli bir konsantrasyona kadar yükselir, ondan sonra düşmeğe başlar. Çünkü derişik çözeltilerde, iyonlar arası kuvvetler, iyonların elektron konfigürasyonu ve Van der Waals kuvvetleri etkin olur.

Çözünürlüğü az olan bir tuzun iyonları için $f = 1$ dir. $a = f \cdot m$ eşitliğinden $a = m$ olur.

ortama yabancı iyonlar girince aktiflik katsayısı birin altına düşer. Aktiflik katsayısı ile iyonik şiddet arasında,

$$\log f = -0,5 \cdot z^2 \sqrt{I}$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Neticede iyon şiddeti artınca aktiflik katsayısı küçülür ve çözünürlük artar.

4-Çözücü cinsi,

Suda oldukça iyi çözünen tuzların çözünürlüğü ortama organik bir çözücü ilâvesiyle düşer. Bunun sebebi, karışımın dielektrik sabitinin suyun dielektrik sabiti altına düşmesidir. Ayrıca çözücünün başka bir çözücüye karışması veya yerini tamamen o çözücünün alması sonucu iyonların atmosferleri değişir. Bu durum da çözünürlüğü etkiler.

5-Ortamın pH 'ı,

Hidrojen iyonu konsantrasyonunun çözünürlüğü nasıl etkileyeceği çözünürlüğü az olan maddenin anyonuna bağlıdır. Tuzun anyonu çok zayıf bir baz ise, hidrojen iyonunun çözme etkisi sadece iyon şiddeti etkisi gibidir. Ama anyon kuvvetli veya kuvvetlice bir baz ise, hidrojen iyonu konsantrasyonu çözünürlüğü çok değiştirir.

6-Hidroliz,

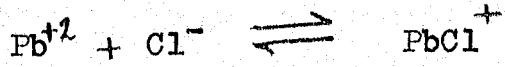
Hidroliz olayı ortamın pH 'ını değiştirdiğinden, çözünürlüğü etkileyecektir.

7-Moleküler çözünme,

İyonlar vererek çözünen bir maddenin bir kısmı moleküler halde çözünebilir. Çözünürlük, iyonik çözünme ile moleküler çözünmenin toplamına eşittir. Moleküler çözünme genellikle iyonik çözünmenin yanında ihmal edilir. Yalnız bazı maddeler için moleküler çözünme ihmal edilemeyecek büyüklüktedir.

8-İyon çifti verme,

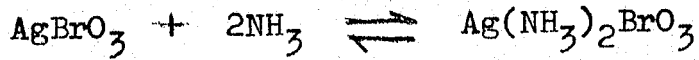
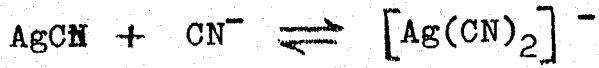
Bazı maddeler iyon çifti vermeğe yatkındırlar.



dengesinin sabiti $K = 37$ 'dir. Bu durumda PbCl_2 'nin çözünürlüğü, $[\text{Pb}^{+2}]$ ile $[\text{PbCl}^{+}]$ 'nun toplamına eşittir.

9-Kompleks teşekkülü,

Az çözünen tuz anyonun fazlasıyla veya üçüncü bir iyon veya molekülle kompleks oluşturabilir. Kompleks oluşumu dengeyi çözünme lehine çevireceğinden, çözünürlük artar.



B Ö L Ü M - 2

A r a ç , G e r e ç v e T â y i n M e t o d l a r ı

2.1 Minerallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan bor mineralleri çıkarıldıkları ocaklardan temin edilmiştir. Pandermit ve kolemanit Susurluk-Sultançayırı'dan, terügit Kütahya-Emet'ten saf kristaller halinde toplanmıştır.

Adı geçen mineraller tamamen mekanik olarak öğütüldükten sonra 100 mech'lik eleklerle eilenmiş ve eleğin altına geçen kısım kullanılmak üzere alınmıştır.

Hazırlanan nümünelerin yapılan analizlerinde aşağıda gösterilen kimyasal bileşimde oldukları görülmüştür.

Kolemanit($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$)

CaO : % 27.27
B₂O₃ : % 50.80
H₂O : % 21.91

Pandermit($4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$)

CaO : % 29.33
B₂O₃ : % 54.59
H₂O : % 15.45

Terügit ($4CaO \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$)

CaO : % 18.09
MgO : % 3.23
B₂O₃ : % 33.92
As₂O₅ : % 18.57
H₂O : % 26.17

2.2 Âlet ve Maddelerin Tanıtılması

Bu çalışmada, NEL-827 model pH metre, Metler H-10 model hassas terazi, J.W.Towers manyatik karıştırıcı kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi olarak HITACHI 180-80 model âlet kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Titripleks III : E.Merck

HCl : "

Fenolftalein : "

KCl : "

NaCl : Central Scientific Company

Belirtilen kimyasal maddeler üzerinde herhangi bir işlem yapılmayıp, piyasadan tedarik edildikleri şekilde kullanılmışlardır.

2.3 Bor Tâyini ile İlgili Kantitatif Metodlar

Kantitatif bor tâyini için en yaygın metod, volumetrik metodlardır. Volumetrik metodların temelini, borik asitin polialkol veya şekerlerle oluşturduğu kompleks bileşiklerin alkalilerle titrasyonuna dayanır.

Kantitatif bor tâyini için, gravimetrik metodlar kullanıldığı gibi, instrümental metodlar da kullanılır(45).

2.3.1 Gravimetrik metodlar

Gravimetrik metodlarla bor sakkarat, bor tartarat halinde çöktürülerek miligram mertebesinde tâyin mümkündür. Miligram mertebesinde tâyinin mümkün olmasından dolayı, diğer metodlardan üstündür. Ancak elektrokimyasal metodlar kadar duyarlı bir metod değildir.

2.3.1.1 Ca veya Mg borat şeklinde tâyin

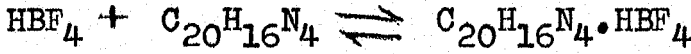
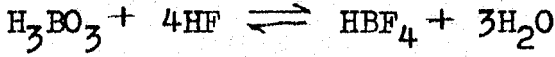
Borun, kalsiyum borat veya magnezyum borat şeklinde tâyini uzun yıllardan beri bilinmektedir. Metodun esası,

bilinen miktar kalsiyum veya magnezyum oksit ile esterin sabunlaştırılmasından sonra, borun metil borat şeklinde ayrılması ve borik asitin absorpsiyonudur. Destilat kurutulup sabit tartıma getirilir. B_2O_3 miktarı Ca veya Mg oksitin artma miktarı ile belirlenir.

Bu metotla, içinde %3-4 oranında bor bulunan 1 gram örnekteki miktar $\pm 0.3-0.4$ hata ile t \hat{a} yin edilebilir. bu metot ile mineral ve kayalardaki borun t \hat{a} yini yapılır.

2.3.1.2 Nitrontetraflor borat şeklinde t \hat{a} yin

Nitronun %5 lik CH_3COOH 'teki çözeltilisi ve %48 HF asit çözeltilisi ile bor çöktürülür. Bu sırada olan olayların kimyasal denlemleri şöyledir:



Çözelti süzülür, kurutulur ve tartılır.

Nitratlar, perkloratlar, iyodürler, tiyosiyanatlar, kromatlar, kloratlar, bromatlar t \hat{a} yini bozar. Bu metotun avantajı, çözünebilir bor florürler, boru floridan ayırmadan analiz edilebilmesidir. Dezavantajı ise, zaman almasıdır.

2.3.1.3 Baryum bor sakkarit şeklinde t \hat{a} yin

Yeni bir metoddur. Borun çöktürülmesi, bor baryum sakkarit şeklindedir. Çevirme faktörünün küçük olmasından dolayı mikroanalize imkân verir.

Bu metot ile deniz suyundaki bor t \hat{a} yini yapılır. Karbonatlar, sülfatlar, kromatlar, okzalatlara, kalsiyum ve magnezyum t \hat{a} yini bozar.

2.3.1.4 Baryum borat şeklinde t \hat{a} yin

Bor, tartarik asit, baryum klorür, ve amonyakla baryum bor tartarat şeklinde ($Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24} \cdot 4H_2O$) çöktürülür. Bileşiğin kompozisyonu sabit, suda çözünürlüğü çok

düşük olmasından dolayı mikrogram mertebesinde t \hat{a} yin yapılabilir.

Bor t \hat{a} yini için daha bir çok gravimetrik metodlar olmasına rağmen duyarlılıkları düşük olduğundan az başvurulan metodlardır.

2.3.2 Titrimetrik Metodlar

Borik asitin direkt olarak alkalilerle titrasyonu mümkün değildir. Çünkü, borik asit çok zayıf bir asittir, disosyasyon derecesi oldukça düşüktür. Dönüm noktası yaklaşık olarak $pH = 11$ 'dir. Bu pH 'da keskin bir renk verecek indikatör bulmak oldukça güçtür.

Direkt titrasyon için bazıları indikatör olarak tropaeoline O veya thymolphalein teklif ettiler ise de , doğruluk derecesinin düşük olmasından dolayı yaygın olarak başvurulmamaktadır.

Yaygın titrimetrik metodların esası, borik asitin poli alkollerle, daha kuvvetli asitik karakter gösteren komplekslerinin oluşması ve bunların alkalilerle titrasyonu-
nudur. Bu amaçla mannitol kullanılır.

0.02-0.2 mg. mertebesinde bor miktarı için bu metodun hatası $\% \pm 5$ 'dir. Daha fazla miktarlarda bor ile $\% \pm 0.1-0.5$ hata sınırları içinde t \hat{a} yin yapmak mümkündür.

2.3.2.1 Alkalimetrik metod

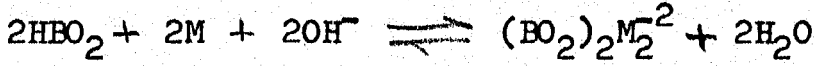
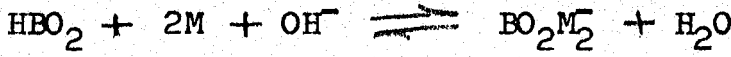
Direkt alkalimetrik metodla borik asit t \hat{a} yini için, mannitol, gliserin, invert şeker, fruktoz, glikoz, ... gibi maddeler kullanılır.

Borik asit ve oluşan bazı komplekslerinin pK değerleri şöyledir:

Borik asit	9.2
Borik asit + 1M mannitol		4
Borik asit + 1M gliserin		6.5
Borik asit + 3.5M gliserin		5.7
Borik asit + 1M fruktoz		4

Borik asit-mannitol komplekslerinin kompozisyonları için değişik fikirler vardır. Bazılarına göre, 3 molekül borik asit, 1 molekül mannitol ile reaksiyona girerek kompleks oluşturur. Diğer bazılarına göre, kompleksin kompozisyonu mannitol miktarına bağlıdır. HB borik asiti, M mannitolü göstermek üzere, kompleks $(HB)_2M$, mannitol fazlasında $(HB)_2M_2$ kompleksine çevrilir.

Titrasyon sırasında oluşan reaksiyonlar şöyledir:

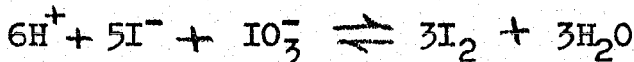


Borik asitin alkalimetrik olarak tayınnin prensipleri şöyledir: Analizin başlangıcında, çözeltideki asit fazlalığı borik asit serbest hale gelinceye kadar metil orange (pH 3-4.4), metil kırmızısı (pH 4.2-6.2), nitrofenol (pH 5-7), bromfenol mavisi (pH 3-4.6) yanında nötrale edilir. Polialkol veya invert şeker ilâvesinden sonra oluşan kompleks asit, ikinci bir indikatör yanında titre edilir. Yaygın olarak kullanılan indikatör, fenolftalein'dir. Mannitol kullanılması kesin dönüm noktası verir. Reaktif olarak 0.1N NaOH kullanılması halinde, NaOH çözeltisinin her mililitresi 3.482 mg B_2O_3 e karşılıktır.

Bu metod, nikel kaplamacılıkta elektrolitlerdeki bor miktarını tâyin etmek için kullanılır. Alüminyum ve krom, fazla miktarda magnezyum, çinko, SCN^- tâyini bozar. Bu metodun hatası % 1 den azdır.

2.3.2.2 İyodometrik metod

Mannitoborik asit, potasyum iyodür ve potasyum iyodat ilâvesi ile iyodometrik olarak tâyin edilir.



Açığa çıkan iyod, nişasta yanında tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Çinko, kurşun, arsenik, alüminyum ve SiO_2 tâyini bozamaz.

2.3.2.3 Kompleksometrik metod

İndirekt kompleksometrik metotla bor tâyini öyledir: Borik asit, miktarı bilinen baryum klorürün fazlası ile baryum bor tartarat ($Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24} \cdot H_2O$) halinde  okt r l r.  okelmeden sonra, süzüntüdeki baryum fazlası tâyin edilir. Bu tâyin için, s z nt  amonyakla kalevileştirilir. Fenolftalein yanında Coplexone III ile titre edilir.

0.1-2 mg. bor mertebesinde, bu t yinin hatası %2 'den k c kt r. Bu metod, baryum ve sülfat bulundurmayan tuzlarda bor tâyini için uygundur.

2.3.3 Instr mental Metodlar

Bor tâyini için bir çok instrümental metod olmasının a rağmen, çalışmada atomik absorbsiyonspektroskopisi kullanıldığından, kısaca bu metotdan bahsedilmiştir.

Bir elementin atomal halde, buhar fazında, kendine has belirli dalga boylarındaki radyosyonu absorblamasına atomik absorbsiyon denir.

Metal katyonları içeren bir  ozelti, uygun bir alev içerisine p sk rt ld ğinde, ilgili elementin atomik buharı oluğur. Alev bölgesindeki metal atomlarının çoğunluğu emisyon yapmayan kararlı konuma gelirler. Bu kararlı durumdaki atomlar, karakteristik rezonans dalga boylarındaki bir radyosyona uğratabilirlerse, bu ığıı absorblar.  l ilen absorbans değeri, alevdeki atomların popülasyon yoğunluğu ile orantılıdır.

Atomik absorbsiyon spektroskopisinde analize edilen element, uygun bir alev, ya da elektrotermal yoldan atom buharı haline d n st r l r. Bu element için uygun bir katod lâmbası kullanılır. Bu katod l mbasından çıkan belli dalga boylarındaki radyosyon atom buharı tarafından absorblanır. Absorbsiyon sonrasıda bir monokromotordan geçirilen ığık detektöre ulaşır. Böylece absorbans  l l rek madde konsan-

trasyonuna geçilir.

Kısaca atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel ilkeleri:

- 1)Tâyin edilecek elementin keskin rezonans çizgisini yayınlayan kararlı bir ışık kaynağı,
- 2)Elementi atomal buhar haline dönüştürecek alev sıcaklığına sahip uygun alev sistemi,
- 3)Elemente has rezonans çizgisini izole edecek uygun monokrömotor,
- 4)Üzerine düşen ışığın yoğunluğunu belirleyecek fotomultiplikatördür.

2.3.3.1 A.A.S.de tâyini etkileyen parametrelerin kontrolü

Atomik absorpsiyon spektroskopisi analizinde denetlenebilecek değişkenler, alev, dalgaboyu, çözeltidir.

1)Alev sistemi,

Uygun alev için yakıcı yükseklik, oksidan gazın sabit bir debiye ayarlanması ve pik absorpsiyon alınacak şekilde yakıt gazı debisinin belirlenmesi gerekir.

2)Dalga boyu,

Genellikle bir elementin çeşitli karakteristik dalga boylarından en fazla absorpsiyon göstereni analitik dalga boyu olarak seçilir.

3)Çözelti,

Analiz ve standart çözeltilerinin bileşimi duyarlılığı artırmada, doğrudan denetime alınabilecek diğer bir parametredir.

2.3.3.2 A.A.S. de ölçüm teknikleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde analizlerin yürütülmesi için örnek ve standart hazırlamada uygulanan işlemler şöyle sınıflandırılabilir:

- 1)Sadece ilgilenilen elementi ihtiva eden basit standart çözeltilere karşı yapılan tâyinler

2)Basit ölçek genişletme ile yapılan eser element tâyinleri

3)Örnek ve standartlara kimyasal girişim bastırıcısı ilâvesi gerektiren tâyinler

4)Karma organik-sulu çözeltilerle duyarlılığın yükseltildiği tâyinler

5)Analiz çözeltilisinin bileşimini taklit edecek biçimde hazırlanmış karmaşık standart çözeltiler gerektiren tâyinler

6)Ekstraktif derişiklendirme tekniklerinin kullanımı

7)Doğrudan ve tüm olarak sulu olmayan çözücü sistemlerinde yürütülen tâyinler

8)Makro bileşenlerin tâyini

9)Kimyasal şiddetlendirme reaksiyonlarından yararlanan dolaylı tâyinler

10)Standart katkı metodu.

B Ö L Ü M - 3

3.1 D e n e y l e r

Bu çalışmada, kolemanit, pandemit ve terügit minerallerinin sabit sıcaklıkta, 0.1N EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri üzerine bir değerli tuzların etkisi incelendi. Tuz olarak, kolemanit için NaCl ve KCl kullanıldı. Pandemit ve terügit için NaCl kullanıldı. Ayrıca, pandemit ve terügit minerallerinin değişen HCl ve EDTA konsantrasyonları ile çözünürlüklerinin değişmesi çalışıldı.

Çözünürlük tâyininde kullanılan esas metod, mineral ile doyurulmuş çözeltiye polialkol ilâvesinden sonra, ayarlı NaOH çözeltisi ile yapılan alkalimetrik titrasyondur. Ayrıca, alkalimetrik titrasyon ile tâyin edilen çözünürlüğe tuz etkisi, pandemit ve terügit minerallerinin 0.1N EDTA çözeltisindeki çözünürlüklerinin değişen NaCl konsantrasyonları ile değişmesi, instrümental olarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile de kontrol için çalışıldı.

3.1.1 Kolemanitin 0.1N EDTA çözeltisindeki çözünürlüğü

EDTA 'nın suda çözünürlüğü oldukça az olduğundan, çalışmada disodyum EDTA kullanıldı. Bundan sonra disodyum EDTA yerine, kısaca EDTA sözü kullanılacaktır. 1.8612 gram EDTA hassas olarak tartılıp 50 ml.lik balon jöjeye alındı. Tartılan 1.5000 gram kolemanit 250 ml.lik behere konuldu. Behere alınan 50 ml. 0.1N EDTA çözeltisi mineral ile birlikte manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırıldı.

Bu karıştırma sonunda bir miktar mineralin çözünmeden kaldığı görüldü. Bunun anlamı, çözelti mineral bakımından doymuş demektir. Çözelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntüden alınan 25 ml. doymuş çözelti, 100 ml.lik balon jojeye alınıp, 100 ml. ye seyreltildi. Seyreltilmiş çözeltiden elde edilen 25 ml.lik örnekler titre edildi.

Titrasyonun yapıliş şekli şöyledir: 250 ml.lik erlene alınan 25 ml. çözeltiye fenolftalein damlatılarak ayarlı 0.1N NaOH çözeltisi ile titrasyon yapıldı. Hafif pembe renk görülünceye kadar titrasyona devam edildi. Dönüm noktasında hata yapmamak için pH metre ile $\text{pH} = 8$ sağlandı. D(-) manitol ilâvesi ile pembe renk kayboldu. Tekrar pembe renk görülünceye kadar 0.1N NaOH ile titrasyona devam edildi. Mannitol ilâvesinden sonra yapılan titrasyonda harcanan 0.1N NaOH çözeltisinin hacmi hassas olarak tesbit edildi. Harcanan 0.1N NaOH çözeltisinin hacminden pandermitin 0.1N EDTA 'daki çözünürlüğü hesaplanır.

1 ml. 0.1N NaOH çözeltisi 3.482 mg B_2O_3 'e karşılıktır. Bu deneyde 18.5 ml. 0.1N NaOH çözeltisi harcanmıştır. 50 ml. doymuş çözelti için,

$$18.5 \times 8 = 148 \text{ ml.}$$

0.1N NaOH çözeltisi harcanmıştır. Bukadar çözelti,

$$148 \times 3.482 = 515.336 \text{ mg } \text{B}_2\text{O}_3$$

ve 1.0139 gr. kolemanite eşdeğerdir.

$$\underline{\underline{\text{Çözünürlük} = 1.0139 \text{ gr}/50 \text{ ml.}}}$$

3.2.1 Kolemanitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi

1.8612 gram EDTA tuzuna eklenecek tuz konsantrasyonunu sağlayacak şekilde NaCl hassas olarak tartıldı. Tartılan NaCl ve EDTA 50 ml.lik balon jojeye alınıp destile su

ile 50 ml.ye tamamlandı.Tartılan 1.5000 gram kolemanit 250 ml.lik behere konulup, üzerine 50 ml. 0.1N EDTA ve çalışılan tuz konsantrasyonunu ihtiva eden çözelti ilâve edildi.Bundan sonra 3.1.1 de bahsedilen karıştırma, süzme, seyreltme ve titrasyon kademeleri aynen uygulandı.

Çalışılan 0.1 , 0.5 , 0.9 , 1.3 ve 1.7N NaCl konsantrasyonlarının herbiri için ayrı ayrı kullanılan 0.1N NaOH çözeltisi hacımları Çizelge-5'de 3.1.1 dekine benzer şekilde yapılan hesaplarla bulunan B_2O_3 ve mineral miktarları birlikte verilmiştir.Çizelge, Şekil-1 'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-5 Kolemanitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi

0.1N EDTA + NaCl konsantras- yonu	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B_2O_3 50 ml.	gr kolemanit 50 ml.
0.1N	18.3 ml.	0.5098	1.0029
0.5N	18.0 ml.	0.5014	0.9865
0.9N	17.8 ml.	0.4958	0.9755
1.3N	17.2 ml.	0.4791	0.9426
1.7N	16.9 ml.	0.4708	0.9282

3.2.2 Kolemanitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisi

Kolemanitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisini incelemek için yapılan işlemler, aynen 3.2.1'deki gibidir.Fark, sadece istenen konsan-

trasyonları sağlamak için NaCl yerine KCl kullanıldı.

Çalışılan 0.1 , 0.5 , 0.9 , 1.3 ve 1.7N KCl konsantrasyonlarının herbiri için ayrı ayrı kullanılan 0.1N NaOH çözeltisi hacımları Çizelge-6'da 3.1.1 deki benzer şekilde yapılan hesaplarla bulunan B_2O_3 ve mineral miktarları birlikte verilmiştir. Çizelge, Şekil-2'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-6 Kolemanitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisi

0.1N EDTA + NaCl konsantras.	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B_2O_3	gr kolemanit
0.1N	18.3 ml.	0.5098	0.0029
0.5N	18.0 ml.	0.5014	0.9865
0.9N	17.7 ml.	0.4931	0.9700
1.3N	17.3 ml.	0.4819	0.9481
1.7N	16.9 ml.	0.4708	0.9262

3.3.1 Pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi
(Titrimetrik metod)

3.1.1 de olduğu gibi, sadece farklı olarak kolemanit yerine 2.0000 gram pandermit tartılıp bütün işlemler aynen uygulanarak, pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğü, 3.2.1 deki işlemlerle de, bu çözünürlüğe değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi çalışıldı.

Çalışılan 0.1N EDTA ve 0.1N EDTA'daki 0.1 , 0.5 , 0.9 , 1.3 , 1.7N NaCl konsantrasyonlarının herbiri için ayrı ayrı kullanılan 0.1N NaOH çözeltisi hacımları Çizelge-7'de, 3.1.1 deki benzer şekilde yapılan hesaplarla

bulunan B_2O_3 ve pandemit minerali miktarları birlikte verilmiştir. Çizelge, Şekil-3'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-7 Pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğü ve buna değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi

0.1N EDTA + NaCl konsantras- yonu	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B_2O_3	gr pandemit
0	16.3 ml.	0.4541	0.9107
0.1N	16.2 ml.	0.4513	0.9051
0.5N	16.0 ml.	0.4457	0.8940
0.9 N	15.8 ml.	0.4401	0.8828
1.3N	15.6 ml.	0.4346	0.8716
1.7N	15.4 ml.	0.4290	0.8604

3.3.2 Pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi
(Atomik absorpsiyon spektrometresi ile)

1.8612 gram EDTA ve çalışılacak tuz konsantrasyonunu sağlayacak şekilde NaCl hassas olarak tartıldı. Tartılan NaCl ve EDTA 50 ml.lik balon jojeye alınıp destile su ile 50 ml.ye tamamlandı. 2.0000 gram pandemit 250 ml.lik bebere konulup, üzerine 50 ml. 0.1N EDTA ve çalışılan tuz konsantrasyonunu ihtiva eden çözelti ilâve edildi. Bundan sonra 3.11'de bahsedilen karıştırma, süzme işlemleri uygulandı. Büzütüden 25 ml. örnek çözelti alınıp, 0.1 , 0.5 , 0.9 , 1.3N NaCl çözeltilerinin herbiri için

mineralsiz karşılaştırma çözeltisi hazırlandı. Her bir örnek ve karşılaştırma çözeltisi 100 ml. ye seyreltildi.

Bundan sonra her bir örnek çözeltiye uygulanan işlemler şöyledir. Beş tane balon joje alındı. 1 nolu balona örnek, 2 nolu balona bu örneğin karşılaştırma çözeltisi, 3 nolu balona 10 ml karşılaştırma çözeltisi + 1 ml 5000 ppm lik standart bor çözeltisi + 14 ml. destile su = 25 ml. 200 ppm'lik standart çözelti, 4 nolu balona 10 ml. karşılaştırma çözeltisi + 2 ml. 5000 ppm'lik standart bor çözeltisi + 13 ml. destile su = 25 ml. 400 ppm'lik standart çözelti, 5 nolu balona 10 ml. karşılaştırma çözeltisi + 3 ml. 5000 ppm'lik standart bor çözeltisi + 12 ml. destile su = 25 ml. 600 ppm'lik standart bor çözeltisi konuldu. Örnek ve karşılaştırma çözeltilerine 15 'er ml. destile su ilâve edilerek 25'er ml. ye seyreltildi.

Karşılaştırma çözeltisi ve 200 , 400 , 600 ppm'lik seri standart bor çözeltilerlerinden faydalanılarak örnekteki bor konsantrasyonu ppm mertebesinden tâyin edildi.

Her bir örnek için bu işlemler yapılarak tâyin yapıldı. Seyretmeler gözönüne alındığında,

$$\text{okunan ppm} \times 500 = \mu \text{ g B/50 ml.}$$

Pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi Çizelge-8 'dedir. Çizelge, Şekil-4 'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-8 Pandermitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi

0.1N EDTA'da NaCl kons.	Okunun bor ppm	grB/50ml	grB ₂ O ₃ 50 ml.	gr pandermit 50 ml.
0.1N	271.2	0.1356	0.4369	0.8764
0.5N	252.2	0,1261	0.4063	0.8150
0.9N	250.8	0.1254	0.4041	0.8105
1.3N	246.4	0.1232	0.3933	0.7889

3.4 Pandermitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünlükleri

EDTA'nın 0.01 , 0.05 , 0.10 , 0.15 , 0.20 , 0.25 ve 0.30N konsantrasyonlarının her biri için hassas şekilde EDTA miktarları tartılıp 50 ml.lik çözeltiler hazırlandı.2.5000 gram pandermit tartılıp 250 ml.lik behere alındı.Mineral üzerine 50 ml.lik çözeltili eklenip, 3.1.1'de bahsedilen karıştırma,süzme, seyreltme ve titrasyon kademeleri aynen uygulandı.

Titrasyonda kullanılan 0.1N NaOH çözeltilisi hacımlarından alınan sonuçlar, Çizelge-9 da verilmiştir. Çizelge, Şekil-5 'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-9 Pandermitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünlükleri

EDTA konsantrasyonları	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B ₂ O ₃ 50 ml.	gr pandermit 50 ml.
0	0.7 ml	0.0195	0.0391
0.01 N	1.8 ml	0.0501	0.1006
0.05 N	8.3 ml	0.2312	0.4637
0.10 N	16.3 ml	0.4541	0.9107
0.15 N	24.5 ml	0.6825	1.3689
0.20 N	31.5 ml	0.8775	1.7600
0.25 N	38.0 ml	1.0585	2.1231
0.30 N	44.2 ml	1.2312	2.4695

3.5 Pandermitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünlükleri

3.4 'dekine benzer şekilde aynı konsantrasyonlarla

HCl ile çalışıldı. Alınan sonuçlar, Çizelge-10 da verilmiştir. Çizelge, Şekil-6'da grafiğe alınmıştır.

Çizelge-10 Pandermitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri

HCl konsantrasyonları	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B_2O_3 50 ml.	gr pandermit 50 ml.
0	0.7ml	0.0195	0.0391
0.01 N	1.2 ml	0.0334	0.0670
0.05 N	4.3 ml	0.1198	0.2402
0.10 N	8.3ml	0.2312	0.4637
0.15 N	11.8 ml	0.3287	0.6593
0.20 N	16.0 ml	0.4457	0.8940
0.25 N	19.2 ml	0.5348	1.0727
0.30 N	23.2 ml	0.6463	1.2962

3.6 Terügitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi
(Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile)

3.3.2 pandermit yerine terügit kullanılarak tekrarlandı. Alınan sonuçlar Çizelge-11 de verilmiştir. Çizelge, Şekil-7'de grafiğe alınmıştır.

Çizelge-11 Terügitin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi

0.1N EDTA'da NaCl kons.	Okunan bor ppm	gr B/50ml	gr B ₂ O ₃ 50 ml.	gr terügit 50 ml.
0	230.0	0.1150	0.3706	1.0964
0.1N	231.6	0.1158	0.3731	1.1040
0.5N	177.6	0.0888	0.2861	0.8466
0.9N	266.8	0.1334	0.4298	1.2718
1.3N	174.2	0.0871	0.2807	0.8304

3.7 Terügitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki Çözünürlükleri

Deney 3.4 terügit minerali için aynen tekrarlandı.
Alınan sonuçlar Çizelge-12 de verilmiştir. Doymuş çözelti
için 3.0000gr terügit kullanılmıştır. Şekil-8

Çizelge-12 Terügitin değişik EDTA konsantrasyonla- rındaki çözünürlükleri

EDTA konsantras- yonları	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B ₂ O ₃ 50 ml.	gr terügit 50 ml.
0	0.3ml	0.0084	0.0247
0.01N	2.5ml	0.0696	0.2061
0.05N	10.7ml	0.2981	0.8819
0.10N	16.2ml	0.4513	1.3352
0.15N	23.5ml	0.6546	1.9369
0.20N	27.3ml	0.7605	2.2501
0.25N	30.5ml	0.8496	2.5138
0.30N	31.0ml	0.8635	2.5550

3.8 Terügitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki Çözünürlükleri

Deney 3.5 , doymuş çözelti için 3.0000 gram terügit kullanılarak aynen tekrarlandı. Alınan sonuçlar Çizelge-13 de verilmiştir. Çizelge, Şekil-9'da grafiğe alınmıştır.

Çizelge-13 Terügitin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri

HClA konsantrasyonları	50 ml.nin 1/8 i için harcanan 0.1N NaOH hacmi	gr B_2O_3 50 ml.	gr terügit 50 ml.
0	0.3 ml	0.0084	0.0247
0.01N	1.4 ml	0.0390	0.1154
0.05N	5.3 ml	0.1476	0.4368
0.10N	10.1 ml	0.2813	0.8324
0.15N	14.4 ml	0.4011	1.1869
0.20N	18.7 ml	0.5209	1.5413
0.25N	24.4 ml	0.6797	2.0111
0.30N	26.6 ml	0.7410	2.1924

B Ö L Ü M - 4

S o n u ç :

Çalışmanın konusu, bazı bor minerallerinin 0.1N EDTA'daki çözünürlüklerine bir değerli metal tuzlarının etkisi olduğundan, çözücünün tanıtılması yararlı olacaktır.

Çizelge-9 da pandermite ($4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$) in, Çizelge-12 de terügit ($4CaO \cdot MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 18H_2O$) in saf sudaki çözünürlüklerine bakıldığında, çözünürlüklerin çok düşük olduğu görülür. Halbuki, Çizelge-9 ve Şekil-5 de artan EDTA konsantrasyonları ile pandermite çözünürlüğünün arttığı görülür. Aynı şekilde, Çizelge-12 ve Şekil-8 de artan EDTA konsantrasyonları ile birlikte terügitin çözünürlüğünün de arttığı görülecektir. Saf sudaki çözünürlüklerle, EDTA'daki çözünürlüklerin karşılaştırılması, çözünme olayının açıklanmasının EDTA'nın özelliği ile direkt olarak ilgili olduğunu göstermektedir.

Bir çok amino karboksilli asitler, metal katyonları ile sağlam kompleksler oluştururlar. Kısaca EDTA olarak adlandırılan etilen diamin tetraasetik asit, kompleksler adı verilen bileşiklerin en fazla kullanılanlarından biridir. EDTA'nın kompleks teşkil etme kabiliyeti o kadar yüksektir ki, pandermite, terügit ve kolemanit mineralleri saf suda çözünmedikleri halde, EDTA çözeltisinde rahatlıkla çözünebilmektedirler. Bu olaylar, çözünmenin kompleks oluşturma ile yürüdüğünün göstergesidir. Çözünmeye etki eden başka faktörler olmasına rağmen, etkili faktörün kompleks oluşumu olduğunu kabul etmek gerekir.

Ayrıca, pandermite değişik EDTA konsantrasyonlarında çözünürlükleri ile değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlüklerinin karşılaştırılması ve terügitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri ile değişik

HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlüklerinin karşılaştırılmasında, her iki mineral için de, EDTA daki çözünürlüklerin daha yüksek olması, kompleks oluşturarak çözünmenin kuvvetli delilidir. EDTA daki çözünürlüklerin büyük çıkması, oluşan şelat bileşiklerinin kararlılıklarının, mineralerin şebeke kararlılıklarına ağır bastığını gösterir.

3.4 pandermitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlüklerini gösteren Çizelge-9 ile 3.7 terügitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlüklerini gösteren Çizelge-12 nin karşılaştırılmasında, aynı EDTA konsantrasyonlarında, terügitin çözünürlüğünün daha büyük olduğu görülür. Bu durum, terügitin kristal şebekesinin, pandermit kristal şebekesi sağlamlık derecesinden daha düşük olduğunu gösterir. Bu da terügitte, pandermitten farklı olarak MgO ve As_2O_5 bulunmasının kristal şebekesini zayıflatması ile açıklanabilir.

3.1.1 kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğü ile 3.2.1 kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisini gösteren Çizelge-5 , Şekil-1 ve 3.2.2 kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisini gösteren Çizelge-6 , Şekil-2 karşılaştırıldığında, kolemanitin çözünürlüğünün artan tuz konsantrasyonları ile azaldığı gözlenmektedir. Çözünürlükte meydana gelen azalmanın sebebi, iyon şiddetinin artmasına karşılık, ilâve edilen Na^+ ve K^+ iyonları, kolemanit mineralindeki Ca^{+2} iyonlarının EDTA ile kompleks oluşturmasını azaltarak, çözünürlüğü azaltmış olurlar.

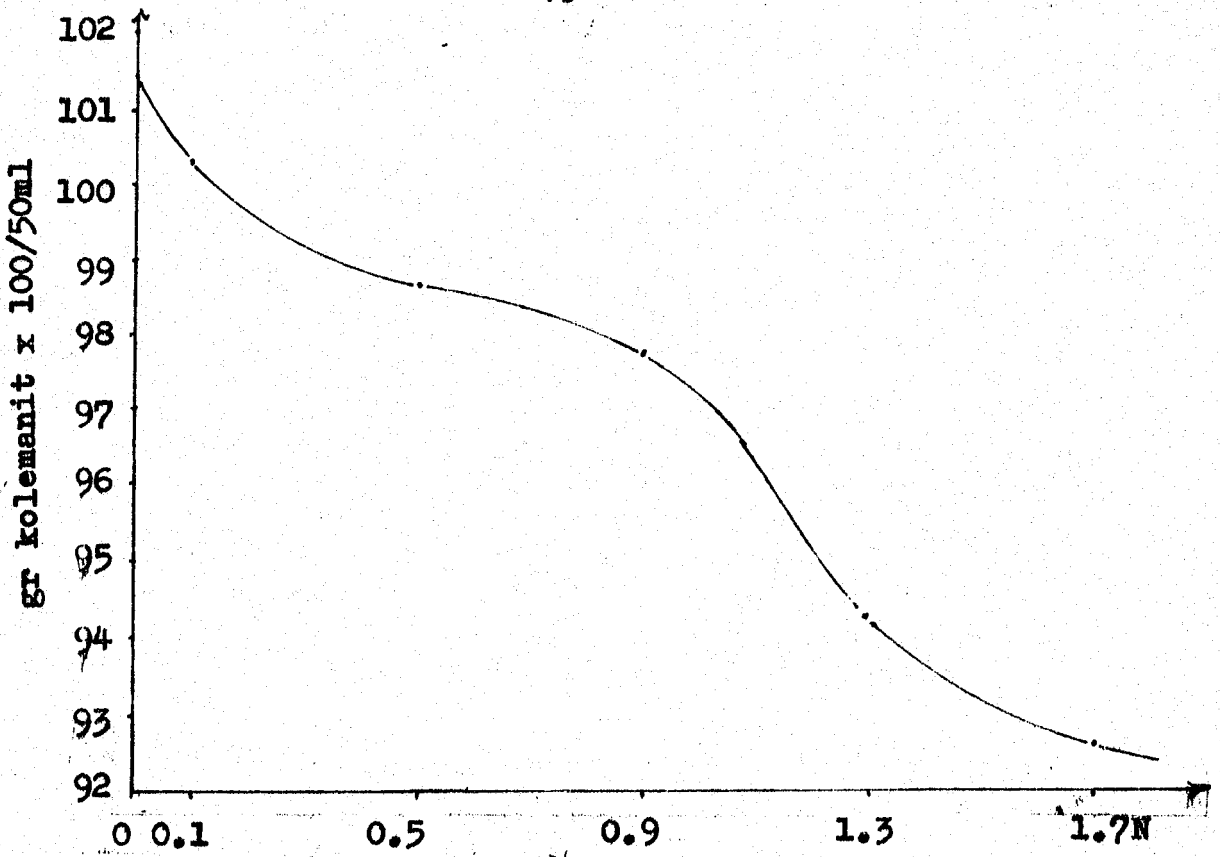
Ortama ilâve edilen Na^+ ve K^+ iyonları hemen hemen aynı etkiyi yapmaktadırlar. Ancak bazı konsantrasyonlarda çok az farklılık, iyon çaplarının aktiflik katsayısını etkilemesinden dolayı olabilir.

3.3.1 pandermitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne de-
ğişen NaCl konsantrasyonlarının etkisini gösteren Çizel-
ge-7 , Şekil-3 ve 3.3.2 pandermitin 0.1N EDTA daki çözü-
nürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisinin
atomik absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmesini göste-
ren Çizelge-8 , Şekil-4 karşılaştırıldığında, değişik
şartlarda yapılan deneylere rağmen, aynı rakamlar alınma-
makla birlikte, çok yakın rakamlar ve paralel neticeler,
yani, artan NaCl konsantrasyonları ile pandermitin 0.1N
EDTA daki çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir.

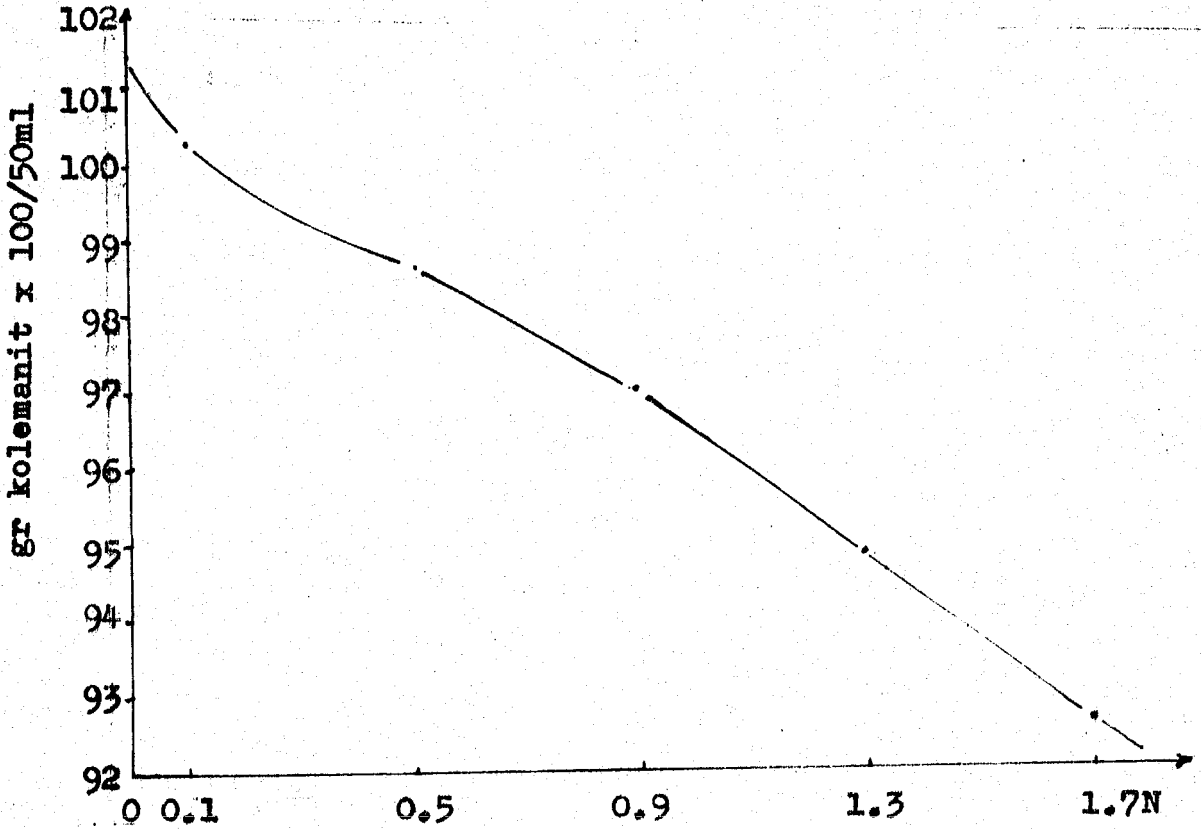
Bu durumda, yine aynı şekilde artan iyon şiddetine
rağmen, ilâve edilen Na⁺ iyonları pandermitteki Ca²⁺
iyonlarının EDTA ile kompleks oluşturmalarını önleyerek çö-
zünürlüğü azaltmaktadır.

Kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen
NaCl ve KCl konsantrasyonlarının etkisi ile pandermitin
0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonla-
rının etkisinin paralellliğini kontrol etmek için yapılan,
2.6 atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan 0.1N
EDTA daki çözünürlüğüne değişen HCl konsantrasyonlarının
etkisi çalışmasından da paralel netice alınmıştır.

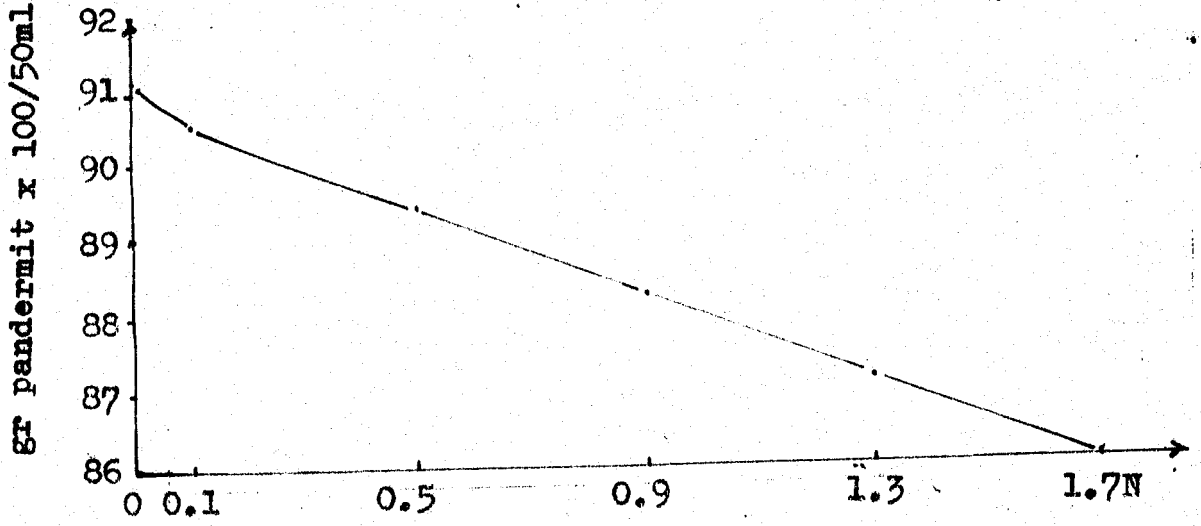
Sonuç olarak, EDTA kompleks teşkil etmesi sebebiyle,
bor mineralleri için HCl den daha iyi bir çözücüdür ve
bor minerallerinin 0.1N EDTA daki çözünürlükleri, artan
bir değerli tuz konsantrasyonları ile azalır.



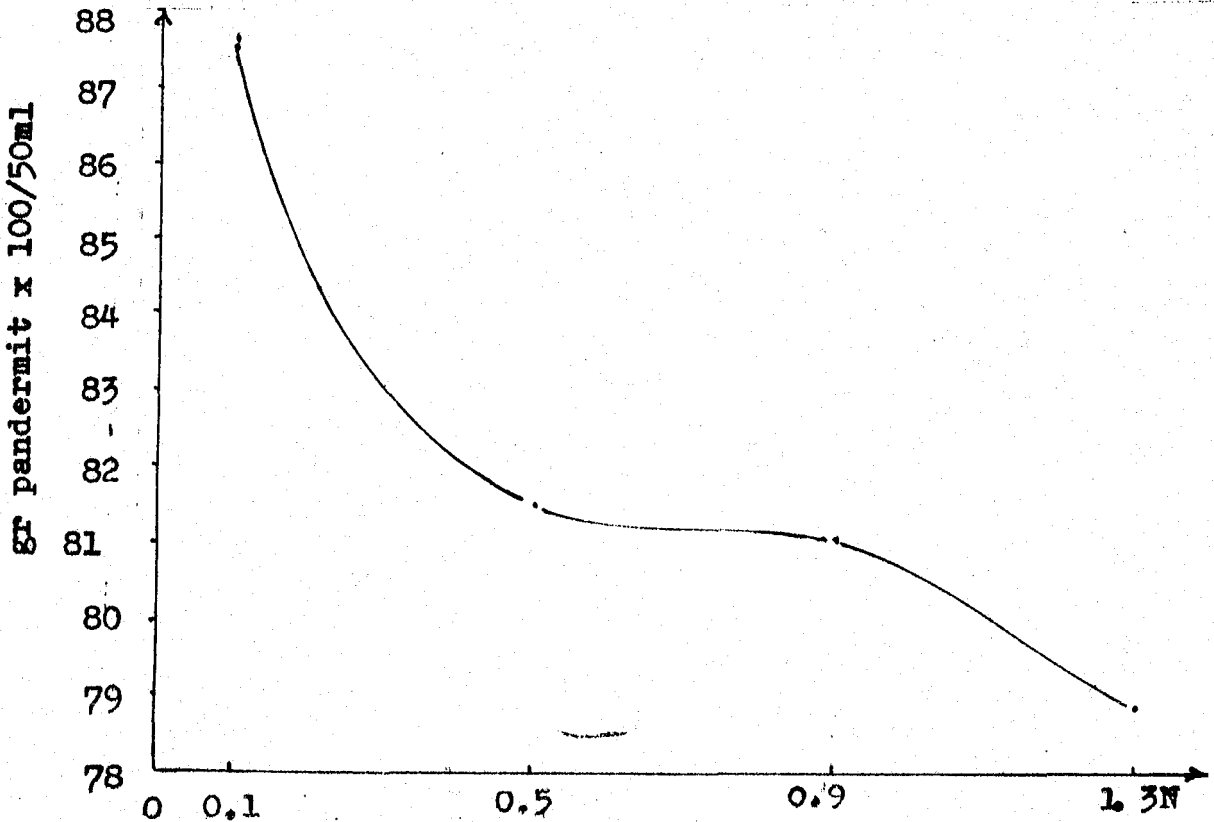
Şekil-1 Kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi



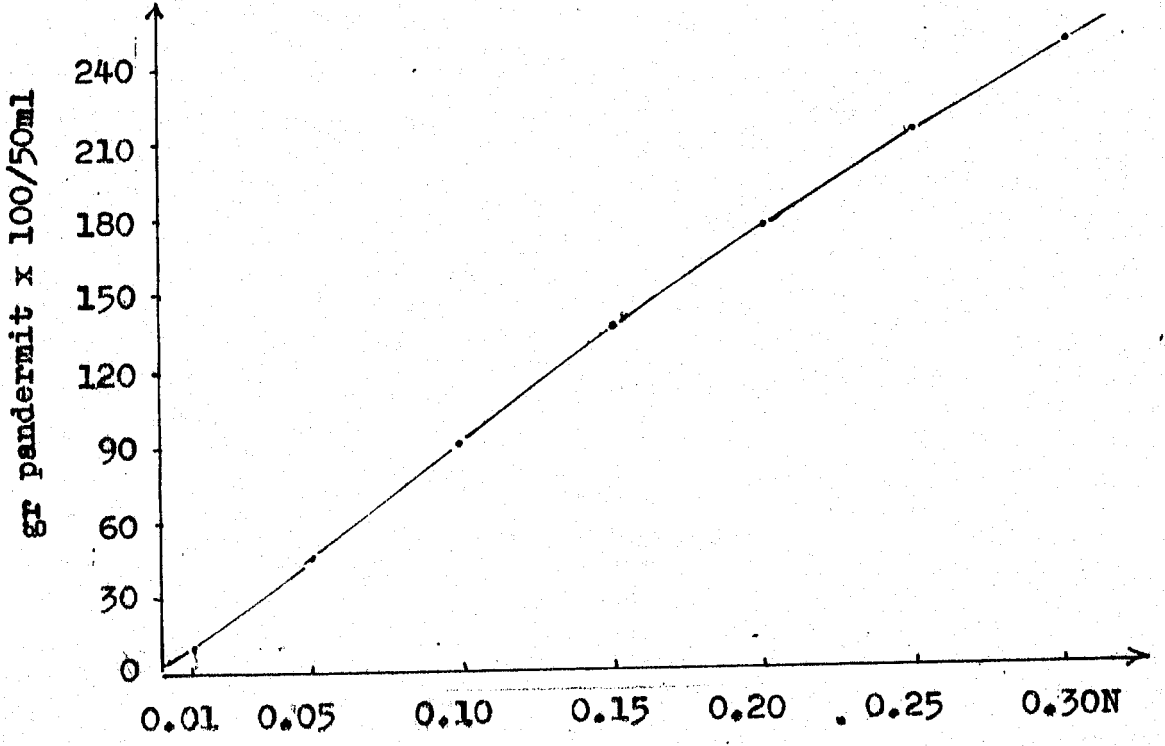
Şekil-2 Kolemanitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen KCl konsantrasyonlarının etkisi



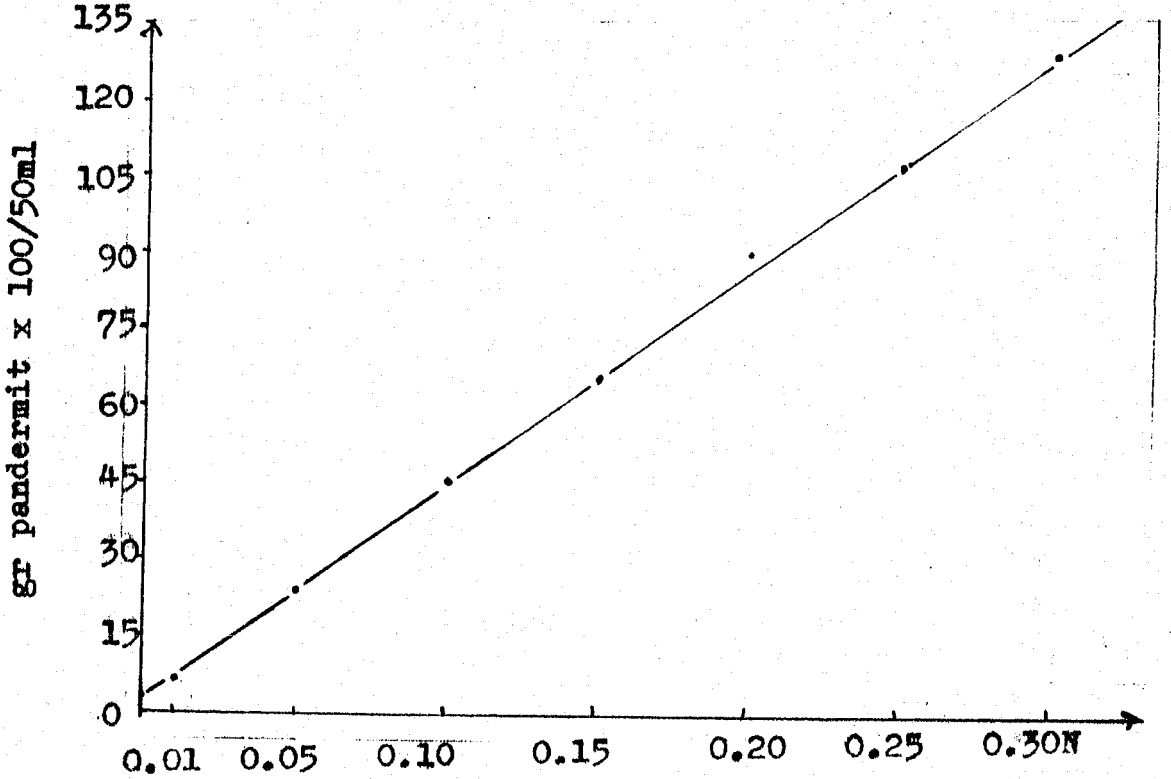
Şekil-3 Pandermite'nin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğü ve buna değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi



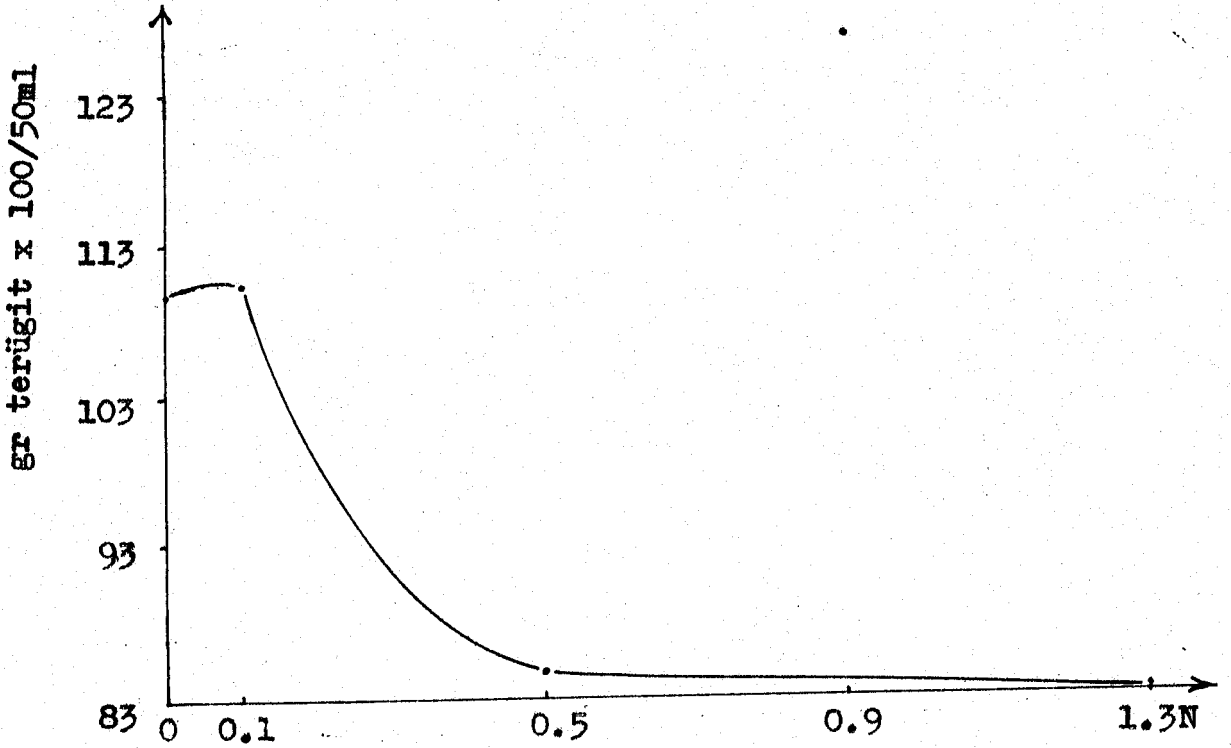
Şekil-4 Pandermite'nin 0.1N EDTA'daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi



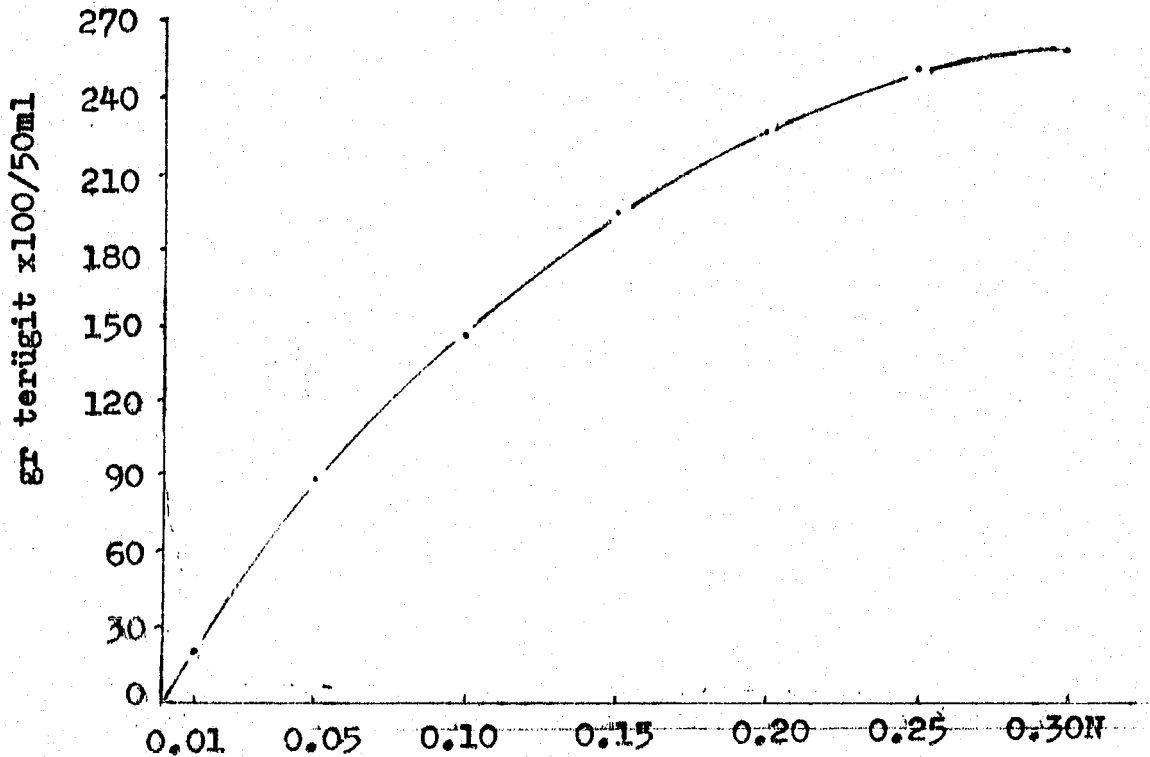
Şekil-5 Pandermite'nin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri



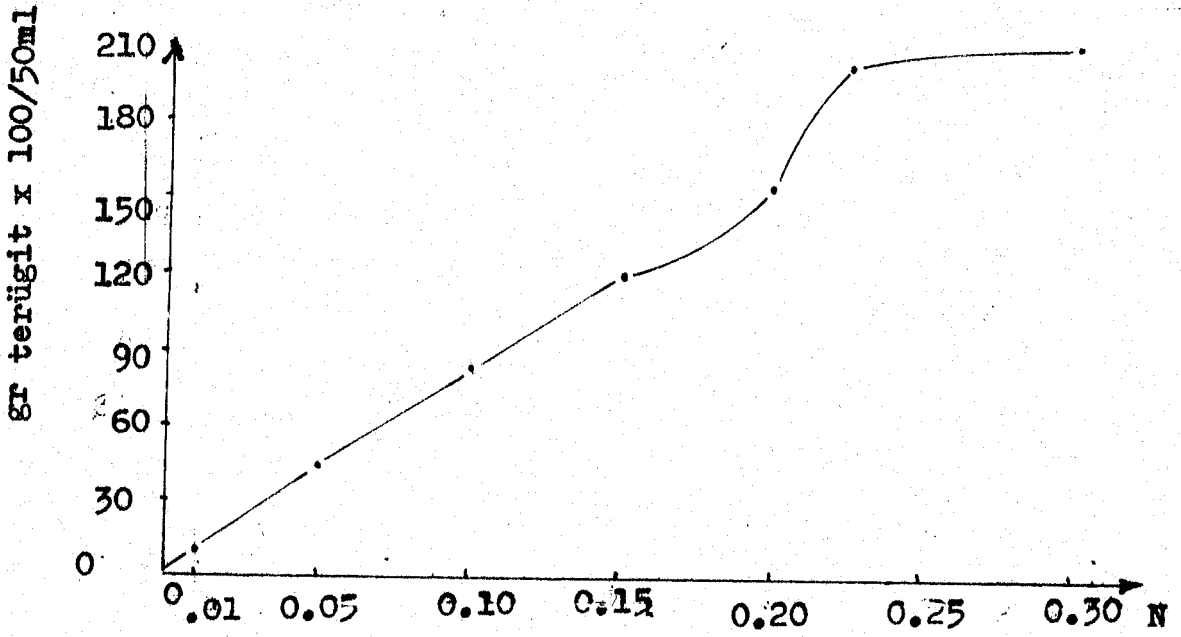
Şekil-6 Pandermite'nin değişik HCl konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri



Şekil-7 Terügitin 0.1N EDTA daki çözünürlüğüne değişen NaCl konsantrasyonlarının etkisi



Şekil-8 Terügitin değişik EDTA konsantrasyonlarındaki çözünürlükleri



Şekil-9 Terügitin değişik HCl konsantrasyonlarında çözünürlükleri

REFERANSLAR

1-S.V.Malinko "Neo Boron Mineral Solongoiti" Zap Vses Mineral Obshchest 103(1) , 117-21(1974).

2-Kocakerim Mehmet Muhtar "Bazı Bor Minerallerinin CO₂ li Sulardaki Çözünürlükleri ve Teşekkülleri Hakkında Araştırmalar" Doktora tezi, Atatürk Uni. Erzurum(1975).

3-Polat Orhan-Ersoy Halit "Türkiyede Bor Minerallerinin Envanteri" 23-24 , Ankara(1976).

4-Dr.İzdar Erol-Köktürk Uğur "Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi ve Saha Potansiyelleri ile İlgili Bazı Görüşler" Türkiye Madencilik ve Teknik Kongresi, Ankara(1975).

5-TSKB Madencilik Envanter Çalışmaları.

6-Mineral Facts and Problems, 1965 .

7-Chemical Economics Handbook "Boron Minerals and Chemicals" Stanford Research Institute, 1970.

8- U.S.B.M. M.C.P.Boron, May(1979).

9- AIME Industrial Minerals and Rocks(1975).

10-F.H.Constable and M.Tuğtepe, "The water solubility of precipitated borates of calsium, strontium and barium" Rev.Fac.Sci.İst. 17-A , 191-5, (1952).

Chem.Abs. ,47 , 7927 g , (1953).

11-Thomas G.Murdock, "Batı Anadoluda Bor Yatakları" , MTA Yayınları, Ankara , NO:15855.

12-H.Meixner, "New Turkish Borata Deposits".Hochschule Leoben, 98 , 86,92 , (1953).

Chem. Abs. , 47 , 10413 f, (1953).

13-Heinz Meixner, "Some borate minerals(Colemanite and Tertschite a new mineral)from Turkey".Fortschr.Mineral, 31 , 39-42 ,(1952).

Chem.Abs. , 48 , 1900 g , (1954).

14-S.Rıza Alpar and H.Gülensoy "Über einige Bor mineralien" , Rev.Fac.Sci.Ist. 26 , 3-4 , 153-65,(1961).

Chem.Abs. , 57 , 6902 c,(1962).

15-A.Demircioğlu, "Boron minerals of Turkey", Bull. of Mineral Research and Exploration Inst. of Turkey,No.80 104-117,(1973).

16-M.Tuğtepe and Ü.Sanıgök,"On the thermolysis of natural Ulexite and Inyoite".Rev.Fac.Sci.Ist.27-2,98-114,(1962).

Chem.Abs. ,58 ,13209 g,(1963).

17-H.Gülensoy and T.Teberdar,"Studies on Tunellite Mineral" Bull. of Mineral Research and Exploration Inst. of Turkey. No.79 , 30-49(1972).

Chem.Abs. ,62 , 13921 c, (1973).

18-H.Gülensoy and T.Teberdar,"Solid phase reactions with Tunellite mineral"Bull. of Mineral Research and Exploration Inst. of Turkey.No.79 , 50-62(1972).

Chem.Abs., 62 , 13921 e,(1973).

19-V.M.İmamutdinova,"Kinetics of dissolving of borates in inorganic acid solution"Zh.Prikl.Khim.40(11) , 2593-6 , (1967).

Chem.Abs., 68 , 63057 y, (1968).

20-A.B.Zdanovskii and V.M.İmamutdinova,"Mechanism of solution of native borates in HCl solutin" Zh.Prikl.Khim. 37(5) , 1095-9 ,(1963).

Chem.Abs., 59 , 4593 g, (1963).

21-A.B.Zdanovskii and V.M.İmamutdinova, "Kinetics of solution of native borates in HCl solutions" Zh.Prikl.Khim. 36(8), 1675-80, (1963).

Chem.Abs., 60 , 7697 h, (1964).

22-A.B.Zdanovskii and V.M.İmamutdinova, "Relative solutions velocities of natural borates in H₂SO₄ solutions, at 98° "Sb.Statei.12-17 , (1965)

Chem.Abs., 65 , 350 a, (1966).

23-A.B.Zdanovskii and V.M.İmamutdinova, "Effect of concentration of H₂SO₄ and impurities of electrolytes on the dissolving velocity of borates" Sb.Statei.17-21, (1965).

Chem.Abs., 65 , 350 b, (1966).

24-V.M.İmamutdinova and A.Kh.Birkchurova, "Kinetics of dissolving borates in HNO₃ solutions" Zh.Prikl.Khim. 40(7) , 1616-18 (1967).

Chem.Abs., 68 , 43583 p, (1968).

25-V.M.İmamutdinova, "Rates of dissolving natural borates in phosphoric acid solutions" Zh.prikl.Khim. 40(11) , 2596-8 , (1967).

Chem.Abs., 68 , 53929 v , (1968).

26-A.B.Zdanovskii and L.G.Biktaggirova, "Mechanism of the decomposition of calcium borates in phosphoric acid solutions" Zh.prikl.Khim. 40(12) , 2659-63, (1967).

Chem.Abs., 68 , 81733 v, (1968).

27-V.M.İmamutdinova and A.N.Vladykina, "Rates of decomposition of natural borates in perchloric acid solution" Zh.Prikl.Khim. 42(5), 1172-5 , (1969).

Chem. Abs., 71 , 83071 p, (1969).

28-V.M.İmamutdinova, "Rates of borate dissolution in acetic acid solution" Zh.Prikl.Khim.43(2), 425-8, (1970).

Chem.Abs., 58 , 136981 q , (1970).

29-G.E.Kim , B.A.Beremzhanov and N.A.Karazhanov, "Decomposition of borate by an oxalic acid solution and its mixture sulfuric acid"Tr.Inst.Khim.Nefiti Prir.Solei Akad. Nauk, 5 , 19-23 (1973).

Chem. Abs. , 80(16) , 85217 a, (1974).

30-G.Kh.Nauruzova and V.G.Benkowskii, "Kinetics of decomposition of natural borates in aqueous solutions of dicarboxylic and hydrocarboxylic acids"Tr.Inst.Khim.Nefiti Prir.Solei., 5 , 41-53 ,(1973).

Chem. Abs. , 80(10) , 52724 k , (1974).

31-A.I.Spiryagina, "Determination of the solubility of borates in water"Inst.Galurgii, 27 , 77-83 , (1953).

Chem. Abs. , 49 , 6692 d , (1955).

32-A.B.Zdanovskii and V.M.Imamutdinova, "Effect of temperature on the rate of dissolution of borates"Zh.Fiz. Khim. 40(1) , 12-15 (1956).

Chem.Abs., 64 , 11937 b.(1966).

33-H.Gülensoy and H.Savcı, "Bazı kalsiyum mineral ve preparatlarının EDTA çözeltilisindeki çözünürlükleri"Bull. of Mineral and Exploration Inst. of Turkey No.86,(1976).

34-F.H.Constable and M.Tuğtepe, "On the velocity of dissolution of natural pandemit and its solubility in boric acid solutin"Rev.Fac.Sci. İst. 15 , 82-90,(1950).

Chem. Abs. , 44 , 8202 c, (1950).

35-A.B.Zdanovskii, İ.İ.Strezhneva and K.K.Tkachev, "Kinetics of the decomposition of some borates by soda solutions at 90°"Zh.Prikl. Khim.46(10),2303-5,(1973).

Chem. Abs. , 80(8), 41271 j , (1974).

36-Solvay et Ciebolg, "CO₂ and NH₃ attack on calcium borate minedals"Appl.797, 137 , 21Mar.1973, 9 pp.

Chem. Abs. , 81(10) , 51811 v , (1974).

37-Mardenenko, V.K., N.A.Karazhanov, and V.G.Kalacheva, "Kinetics of borates Dissolution in sodium oxide solutions" Zh.Prikl.Khim. 47(2) , 439-41, (1974).

Chem.Abs., 81(8) , 42081 e , (1974).

38-T.Çakaloz , H.Baykara and L.Metin, "Manufacture of boric acid by carbonation of calcined Colemanite" TÜBİTAK, III.Bilim Kongresi Teb.Ankara, (1971).

39-Skvartsov V.G. "Interaction of boric acid and borates with inorganic salts" Zh.Neorg.Khim.30(9) , 2341-52 (1985).

40-Frias, Maribel Napoles "Study on solubility of calcium and magnesium aconitates in different media and at different temperatures" Cent Azucar 9(2) , 41-9 , (1982).

Chem.Abs., 100 , 8894 y , (1984).

41-Karazhanov, N.A. , Kosenko, G.P., Sarsenov, S.K., "Study of rates of dissolving and solubilities of potassium borate are minerals in salt solutions"Tr.Inst.Khim.Nuak. Akad, Nuak. Kaz. SSR. 54 , 64-81 , (1981).

Chem.Abs., 95 , 50341 u , (1981).

42-Yarar, B. "Kolemanit mineralinin flotasyon yolu ile değerlendirilmesi" TÜBİTAK proje, MAG-228 ,Ankara(1971).

43-Turhan Ayok , Raşit Tolun "Kolemanit flotasyonu ve polialkollerin etkisi" TÜBİTAK proje, MAE-10 Gebze (1975).

44-T.Çakaloz "Removal of arsenic from colemanite" TÜBİTAK proje, MAE-158 Ankara (1969).

45-Nemodruk A.A. and Karalova Z.K. "Analytical Chemistry of Boron" Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem 1965.

46-Welz, B. "Atomic Absorbptions Spektroskopie" 2. Auflage Weinheim, Verlag Chemie 1975.