

T.C.
Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

KOLEMANİT VE ULEKSİTİN BAZI ÇÖZÜCÜLERDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE İKİ DEĞERLİ TUZ VE
ÇÖZÜCÜ KONSANTRASYONLARININ ETKİLERİ

Yüksek Lisans Tezi

Ali Rıza Özkaya

Danışman
Doç.Dr.Musa ŞAHİN

İstanbul - 1986

Çalışmalarım sırasında ilgisini, değerli zamanını ve yardımlarını esirgemiyen, çalışmalarımı büyük bir özenle izleyen Sayın Hocam Doç.Dr.Musa ŞAHİN'e öncelikle teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda ayrıca yardımcı olan Sayın Hocam Doç.Dr.Hikmet SAVCI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımda gerekli kolaylığı gösteren Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Sayın Hocam Prof.Dr.Cemil ŞENVAR ve yardımcısı Sayın Hocam Doç.Dr.Nermin UYSAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

TÜGAM Enstrümantal Analiz Laboratuvarları'nda bana rahat bir çalışma ortamı sağlayan ve buradaki çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemiyen Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU, Sayın Giray ERDÖNMEZ, Sayın Vefa AHSEN, Sayın Selçuk TÜRÜDÜ'ye teşekkür ederim.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
I. GİRİŞ -----	1
1.1. Araştırmanın konusu -----	1
1.2. Araştırmanın amacı -----	1
1.3. Tarihçe -----	2
1.4. Bor minerallerinin Türkiye'deki durumu	2
1.4.1. Rezerv -----	2
1.4.2. Üretim -----	5
1.5. Bor minerallerinin dünyadaki durumu --	7
1.6. Bor minerallerinin kullanım alanları -	10
1.7. Kolemanit ve uleksitin tanıtılması ---	12
1.8. Bu konuda yapılan çalışmalar -----	14
1.9. Çözünürlük -----	16
1.9.1. Çözünürlük çarpımı -----	16
1.9.2. Çözünürlüğü etkileyen faktörler ----	17
1.9.2.1. Ortak iyon etkisi -----	17
1.9.2.2. İyonik şiddet -----	18
1.9.2.3. Çözücünün cinsi -----	19
1.9.2.4. Sıcaklık -----	19
1.9.2.5. PH ve hidroliz -----	19
1.9.2.6. Moleküler çözünme -----	20
1.9.2.7. Kompleks oluşumu -----	20
II. ARAÇ GEREÇ VE YÖNTEMLER -----	21
2.1. Minerallerin temini ve hazırlanması --	21
2.2. Cihazların ve maddelerin tanıtılması -	22
2.3. Borun kantitatif tayini ile ilgili yöntemler -----	22
2.3.1. Gravimetrik yöntemler -----	24
2.3.1.1. Ca veya Mg-borat şeklinde tayin ----	24

	<u>Sayfa</u>
2.3.1.2. Nitron-tetrafloroborat şeklinde tayin	24
2.3.1.3. Baryum-borosakkarat şeklinde tayin --	25
2.3.1.4. Baryum-borat şeklinde tayin -----	25
2.3.2. Titrimetrik yöntemler -----	25
2.3.2.1. Alkalimetrik yöntem -----	26
2.3.2.2. İyodometrik yöntem -----	28
2.3.2.3. Komleksometrik yöntem -----	28
2.3.3. Spektrofotometrik yöntem (Atomik absorbsiyon spektroskopisi) -----	28
2.3.3.1. Teori ve temel prensip -----	28
2.3.3.2. Atomizasyon -----	29
2.3.3.3. Tayini etkileyen parametrelerin kontrolü -----	29
2.3.3.4. Ölçüm teknikleri -----	30
III.DENEL KISIM -----	32
3.1. Minerallerin EDTA'daki çözünürlükleri	33
3.1.1. Kolemanit ve uleksitin 0,1N EDTA'daki çözünürlükleri -----	33
3.2. Minerallerin EDTA'daki çözünürlükleri üzerine tuz etkisi -----	36
3.2.1. Kolemanit ve uleksitin değişik tuz konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlükleri -----	36
3.2.1.1. 0,10; 0,50; 0,90; 1,30N $Sr(NO_3)_2$ içeren çözeltilerdeki çözünürlük ---	36
3.2.1.2. 0,10; 0,50; 0,90; 1,30N $Ba(NO_3)_2$ içeren çözeltilerdeki çözünürlük ---	42
3.2.1.3. 0,10; 0,50; 0,90; 1,30N $Ca(NO_3)_2$ içeren çözeltilerdeki çözünürlük ---	42
3.3. Minerallerin çözünürlükleri üzerine çözücü konsantrasyonunun etkisi ---	42
3.3.1. Kolemanit ve uleksitin farklı konsantrasyonlu EDTA ve HCl çözeltilerindeki çözünürlükleri ----	42

	<u>Sayfa</u>
3.3.1.1. Değişik konsantrasyonlu EDTA çözeltilerindeki çözünürlük -----	49
3.3.1.2. Değişik konsantrasyonlu HCl çözeltilerindeki çözünürlük -----	49
IV. SONUÇ VE TARTIŞMA -----	56
V. KAYNAKLAR -----	60

I. GİRİŞ

1.1. ARAŞTIRMANIN KONUSU

Bu çalışmada bor minerallerinden kolemanit ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) ile uleksitin ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$) EDTA ve HCl çözeltilerindeki çözünürlükleri incelendi; çözünürlük üzerine iki değerli tuzların ve çözücü konsantrasyonunun etkileri ele alındı. Çalışmalar sabit, tek bir sıcaklıkta yapıldı.

EDTA ile yapılan incelemelerde değişik EDTA konsantrasyonlarıyla (0,00 ; 0,01 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ve 0,30N) çalışıldı. Ayrıca sabit EDTA konsantrasyonlu (0,1N) ortama farklı miktarlarda iki değerli tuz ilave ederek tuz konsantrasyonu değişken faktör olarak seçildi.

HCl ile yapılan incelemelerde sadece çözücü konsantrasyonu değişken faktör olarak seçildi.

1.2. ARAŞTIRMANIN AMACI

Kolemanit ve uleksit minerallerinin dünyadaki en büyük rezervleri Türkiye'nin batısında bulunmaktadır. Ayrıca tüm bor mineralleri, geniş sınıai kullanım alanlarına sahiptir. Bu nedenle bor hammaddeleri ve ürünlerinin dünyadaki tüketimi gün geçtikçe artmaktadır.

Ülkemizde zengin rezervleri bulunan bu minerallerin iyi bir şekilde değerlendirilebilmesi, sözkonusu minerallerle ilgili yapılacak bilimsel çalışmalara bağlıdır. Araştırmanın başlıca amacı bu konuda yapılan çalışmalara bir katkıda bulunabilmektir.

Minerallerin değişik çözücü ortamlarındaki çözünürlükleri ve çeşitli faktörlerin çözünürlük üzerindeki etkileri ortaya konmaya çalışıldı.Farklı çözücü konsantrasyonlarıyla çalışarak çözücü konsantrasyonunun minerallerin çözünürlükleri üzerindeki etkisinin aydınlatılması amaçlandı.

Kolemanit ve uleksitin çözünürlükleri üzerine iki değerli tuzların etkisi açıklanmaya çalışıldı.Her bir tuzun çözünürlük üzerindeki spesifik etkilerini ortaya koymak amacıyla üç farklı tuz ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) kullanıldı.

Organik (EDTA) ve anorganik (HCl) yapıda iki değişik çözücü kullanmak suretiyle,minerali çözme açısından hangi çözücünün veya çözücü yapısının üstün olduğu saptanmaya çalışıldı.

1.3. TARİHÇE

Bor,yerkabuğunun bileşimine giren elementler içinde yaygın olmayanlar arasında yer alır.Doęada mağmatik,metamorfik kayalalarda ise daha çok boratlar halinde bulunur.

Doęada yüzü aşkın bor minerali vardır.Bunların büyük bir kısmı nadir olarak bulunur ve ticari önemleri yoktur.Ticari önemi olanların çoğu borun oksijenli ve toprak alkalili bileşikleridir.Bu minerallerden büyük rezervler halinde olanları ancak 3-4 tanedir.Kolemanit,uleksit ve pandermit bunlara örnek olarak verilebilir.Bilinen diğer önemli bor minerallerinin bazıları kimyasal formülleriyle birlikte çizelge 1'de gösterilmiştir.

1.4. BOR MİNERALLERİNİN TÜRKİYE'DEKİ DURUMU

1.4.1. Rezerv

Türkiye'deki bor rezervleri,Batı Anadolu'da çeşitli bölgelere yayılmış bir durumdadır(1).

Emet'in güneybatısındaki Hisarcık bölgesinde Türkiye'nin en büyük bor işletmesi bulunmaktadır.Bölgenin görünür rezervi 9.650.000 tonun üzerindedir.

ÇİZELGE 1 : TİCARİ ÖNEM TAŞIYAN BAZI BOR MİNERALLERİ (2)

MİNERALİN ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	% B ₂ O ₃
Tinkal	Na ₂ O . B 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
Meyerhofferite	2CaO . 3B ₂ O ₃ . 7H ₂ O	46,7
Kolemanit	2CaO . 3B ₂ O ₃ . 5H ₂ O	50,9
Uleksit	Na ₂ O . 2CaO . 5B ₂ O ₃ . 16H ₂ O	43,0
Hidroborasit	CaO . MgO . 3B ₂ O ₃ . 6H ₂ O	50,5
Kurnakovit	2MgO . 3B ₂ O ₃ . 15H ₂ O	37,3
Dadolit	CaBSiO ₄ (OH)	21,8
Borasit	6MgO . MgCl ₂ . 8B ₂ O ₃	62,6
Inyoite	2CaO . 3B ₂ O ₃ . 13H ₂ O	37,6
Sassolit	B(OH) ₃	56,3

Emet'in kuzeybatısında yer alan Çılçağıl-Killik bölgesinde görünür rezerv 4.000.000 ton kadardır.

Bigadiç bölgesinde görünür rezerv 4.620.000 tonun üzerindedir.

Balıkesir'in kuzeydoğusunda bulunan Susurluk bölgesindeki yataklar ülkemizin işletilen ilk bor yataklarıdır. Bu bölgeden toplam olarak 1.000.000 ton cevher üretilmiştir. Bugün için rezerv tükenmiş durumdadır. Aramalar sonucunda yeni rezervler bulma olasılığı vardır.

Bunlardan başka sırasıyla, 10.450.000 ton ve 50.000 ton rezerve sahip olan Seyitgazi ile M.Kemalpaşa bölgeleri sayılabilir.

Türkiye'de büyük rezervlere sahip olan bor minerallerinin başlıcaları kolemanit, uleksit ve pandermittir. Ancak pandermitin bilinen rezervleri bugün için tükenmiş durumdadır.

Önemli bor minerallerinin bölgelere göre genel dağılımı da şu şekildedir (3):

Kırka, Sarıkaya'da genellikle tinkal olmak üzere az miktarda kolemanit, kurnakovit, inderit, tunelit, inderborit, meyerhofferite, inyoite ve uleksit;

Emet, Hisarcık ve Espey'de çoğunlukla kolemanit olmak üzere uleksit;

Bigadiç'te kolemanit ve uleksit; Sultançayırı'nda pandermittir; Küçükler ve Kestelek'te kolemanit bulunmaktadır.

1.4.2. Üretim

Türkiye zengin bor kaynaklarına sahip olmasına karşılık dünya bor üretiminde, 1960 yılından sonra önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Türkiye'nin bor üretimi II. Dünya Savaşı'nda durmuş, 1955 yılına kadar da dünya üretiminin % 3'ünü aşamamıştır. 1953-1958 yıllarında Türkiye'de Sultançayırı dışında bor yataklarının bulunmasından sonra, Türkiye'nin bor hammaddeleri üretimi artmaya başlamıştır.

1958 yılında Etibank'ın bor üretimine başlamasından sonra Türkiye'nin dünya bor üretimindeki payı bor-oksit eşdeğeri olarak 1962'de % 11,8'e ; 1977'de ise % 28,9'a yükselmiştir.

Kırka, tınkal yataklarının 1960 yılında bulunması ve Etibank'ın da Kırka'da 1970 yılından başlayarak üretime geçmesinden sonra, Türkiye'nin dünya bor üretimindeki ve dışsatım pazarlarındaki payı önemli ölçülere ulaşmıştır.

Türkiye'nin 1960 yılından itibaren dünya bor pazarlarına önemli bir satıcı olarak girmesi, dünya tüketiminin artması ve fiyatların düşük kalması sonucunu doğurmuştur.

Dünyanın 1977 yılındaki 390.200 ton olarak bilinen bor hammaddeleri üretiminin % 52,7'si A.B.D., % 32,3'ü Türkiye ve % 15'i diğer ülkeler tarafından gerçekleştirilmiştir.

1977 ve 1978 yıllarında boraks, borik asit gibi ürünlerin Türkiye'nin toplam madencilik döviz gelirlerindeki payı % 39,47 ve % 49,8 gibi önemli rakamlara ulaşmıştır.

Türkiye'de kamu sektörünün 1964-1979 yılları için kolemanit üretimi, toplam ve satılabilir olarak çizelge 2'de gösterilmiştir.

ÇİZELGE 2 : TÜRKİYE'DE ETİBANK'IN KOLEMANİT ÜRETİMİ (TON)

YILLAR	TOPLAM ÜRETİM	SATILABİLİR ÜRETİM
1964	57.234	51.093
1965	81.461	72.491
1966	111.500	99.000
1967	95.100	76.000
1968	148.837	100.000
1969	159.195	106.606
1970	242.185	162.000
1971	220.000	165.000
1972	226.000	170.000
1973	64.370	109.823
1974	474.545	328.135
1975	513.204	257.567
1976	383.464	164.824
1977	415.847	206.803
1978	607.829	312.616
1979	306.486	160.855

Türkiye bor mineralleri üretiminin % 90'ı dışarıya satılmakta ve % 10 kadarı da iç piyasanın gereksinimlerini karşılamaktadır. Son yıllarda A.B.D.'den sonra ikinci büyük üretici durumuna gelmemiz, bor minerallerinin Türkiye için gelecekteki önemini ortaya koymaktadır.

Türkiye'de bulunması ve saptanması beklenen bor rezervlerinin dünya tüketimine birkaç asır daha yeteceğini beklemek yerinde olur. Türkiye'de bugüne kadar bulunmamış ek bor kaynakları bulunması ve Van gölündeki bilinen borun da soda ile beraber değerlendirilmesi ile Türkiye'nin bor ve ürünleri konusunda bütün dünya ekonomisine çok önemli bir katkısı olacağı kuşkusuzdur.

1.5. BOR MİNERALLERİNİN DÜNYADAKİ DURUMU

Türkiye'den sonra dünyanın bilinen en önemli borat yatakları A.B.D.'dedir. Bu ülkedeki borat rezervlerinin çoğu Kaliforniya eyaletindedir. En önemli rezervler, Kramer bölgesinde, Boron'daki %75 tinkal ve % 25 kernit içeren yataklardır.

Kramer bölgesinde Boron yakınlarında bulunan yataklarda rezerv 45-54 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

A.B.D.'deki Seafles gölü borat rezervleri, U.S.B.M. tarafından 50 milyon ton B_2O_3 olarak belirtilmiştir. Ancak bu rezervlerin ne kadarının ekonomik olarak üretilebileceği konusunda bir görüş birliği yoktur.

A.B.D.'deki diğer borat yatakları Kaliforniya'nın Inyo vilayetinin Furnace Creek bölgesinde ve Utah ile Nevada eyaletindedir.

Furnace Creek yataklarından hem uleksit (Ca ve Na-borat içeren birincil mineral) hem de kolemanit alınmıştır. Utah'daki rezervler kolemanit cevherinden oluşmaktadır. Bunların B_2O_3 tenörü % 20 dolaylarındadır. Rezervin 40 milyon ton dolaylarında olduğu tahmin edilmektedir.

Çin'de; Tsing-hai ve Kuzey Tibet'te bor rezervleri vardır. Buna örnek olarak Tsing-hai eyaletinde Tsaidon havzasındaki İksaydam gölü bölgesi verilebilir.

Doğu Almanya'da da Strassfurt bölgesinde potasyum madenlerinin işletilmesi sırasında küçük borat yataklarına rastlanmıştır.

Borat mineralizasyonu Arjantin'de düzenli bir şekilde oluşmuştur. En önemli yataklar Salar dei Hambre Muerta havzasında, Salta bölgesindeki Tincalayu'dadır.

Şili; ülkenin batısında bulunan Antofugasta eyaletindeki Salar de Ascoton bölgesinde uleksit yataklarına sahiptir. Şili'deki diğer işletmelerin yol durumları üretim için elverişli değildir. Ulaşım çok pahalıya mal olduğundan cevher fiyatları yüksektir ve dış ülkelere satış olanakları yoktur. Bu nedenle büyük çapta üretim yapılamamaktadır.

S.S.C.B. , Kırım yarımadasında, Kerç yakınında geniş yataklara sahiptir. İnder bor cevherleri, Ural nehri doğusunda Hazar Denizi'nin 150 km. kuzeyinde 250 km²'lik bir alana yayılmıştır. Zuhur 1934 yılında bulunmuştur. Cevher tenörü düşüktür. Hazar ile Uraljek kenti arasında bulunan İnder gölünde ise yüksek tenörlü bor mineralleri bulunmaktadır.

Değişik kaynaklara göre dünyanın borat ve bor cevheri rezervleri çizelge 3 ve 4'te verilmiştir.

ÇİZELGE 3 : DÜNYA BORAT REZERVLERİ (1000 TON) (4)

ÜLKELER	BOR EŞDEĞERİ	B ₂ O ₃ EŞDEĞERİ
A.B.D.	18.000	57.926,0
Arjantin	4.500	14.482,5
Şili	4.500	14.482,5
S.S.C.B.	18.000	57.926,0
Türkiye	36.000	115.852,0
Çin Halk Cum.	9.000	28.963,0
TOPLAM	90.000	289.632,0

ÇİZELGE 4 : DÜNYANIN BOR CEVHERİ REZERVLERİ (1000 TON)(5)

ÜLKELER	CEVHER REZERVLERİ	TENÖR B ₂ O ₃ %	B ₂ O ₃ İÇERİĞİ
A.B.D.	180.000-231.000	25	45.000-57.750
Türkiye	135.000-476.000	30	40.500-142.800
S.S.C.B.	6300-18.000	20	1260-3600
G.Amerika	7.200-13.500	20	1.440-2.700
Diğer Ülk.	4.500-9.000	20	900-1.800
TOPLAM	333.000-747.500	-	89.100-208.650

1.6. BOR MİNERALLERİNİN KULLANIM ALANLARI (1)

Bor mineralleri ve bileşikleri endüstride geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu kullanım alanları her gün biraz daha artmaktadır. Ancak üretim maliyetleri yüksek olduğundan ve kullanılması ileri bir teknolojiyi gerektirdiğinden, geri kalmış ülkelerde kullanım yerleri sınırlıdır.

Bor minerallerinin ergime noktaları düşük olmakla beraber, diğer maddeleri eritme yetenekleri de vardır. Bu nedenle cam yapımında, katkı maddesi olarak, % 0,5-5 arasında değişen oranlarda bor minerali kullanılarak, cama dayanıklılık ve parlaklık verilir. Pyrex camının tipik % bileşimi şöyledir: $SiO_2:80$; $Al_2O_3:2$; $Na_2O:4,5$; $B_2O_3:13,5$ (6).

Yalıtımda kullanılmakta olan cam yünü üretiminde borat içeren cam yünü yerine, cüruftan elde edilen cam yünü kullanılabilenekte, fakat boratlı cam yünü, ısıya daha dayanıklı olduğundan tercih edilmektedir. Cam yünü üretiminde yaklaşık % 10 borik asit ve oksit veya kolemanit kullanılmaktadır. Cam elyafı üretiminde de çoğunlukla uleksit kullanılmaktadır.

Sodyum perborat; temizlik tozu, deterjan ve sabun yapımında kullanılmaktadır. Deterjanlarda sodyum perborat yerine sodyum perkarbonat kullanılabilmesine rağmen, sodyum perborata göre daha dengesiz olduğundan, bu dalda önemli bir yer tutması sözkonusu değildir.

Günümüzde demir-çelik üretiminde flüorit yerine kolemanit kullanılmaya başlanmıştır. Kolemanitin istenmeyen bir biçimde çeliğin yapısına girdiği ve gübre olarak kullanılabilen cürufu zehirlediği ileri sürülmesine rağmen bor mineralleri flüorite oranla, daha uygun çalışma şartları yaratmaktadır; kireçtaşı ile daha çabuk reaksiyona girmekte, ateşleme zamanını azaltmakta, ortamın asitlik derecesini azaltarak refrakterlerin kullanım süresini uzatmakta, duman ve cürufun yarattığı çevre kirlenmesi problemlerini kısmen azaltmaktadır. Çelik endüstrisinde yıllık flüorit tüketiminin,

iki milyon ton olduğu düşünülürse, bu sanayi dalında bor mineralleri kullanımının kaçınılmaz olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin, Karabük Demir ve Çelik İşletmeleri Siemens-Martin fırınlarında flüorit yerine kolemanit kullanılmaktadır ve yıllık kolemanit tüketimi 2.000 tondur. Ancak şunu belirtmek gerekir ki konverterlerde kolemanit kullanımı bazı sorunlar yaratmaktadır. Ereğli Demir ve Çelik İşletmeleri, konverterlerinde kolemanit kullanmayı denemiş, fakat taşma yapması v.b. gibi beklenmedik sakıncalarla karşılaşmıştır.

Petrolde oktan sayısını arttırmak için kullanılan kurşun bileşikleri yerine, bor bileşikleri kullanılabilir. Bu alanda fosforlu bileşiklerle rekabet söz konusudur. Gelecekte bu dalda önemli bir kullanım alanı oluşabilir.

Boratlar diğer endüstriyel alanlarda da: Demir tel çekmede, ince yağ taşıyıcısı olarak paslanmaya karşı (anti-frizde); elektrolitik kondenserlerde elektrolitin bir komponenti olarak ve alüminyum levhaların anodlanmasında; alüminyum üretiminde temizleyici olarak; nikel kaplamalarda pürüzsüz yüzeylerin elde edilmesinde ve nikelin saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Bor mineralleri çeşitli bor kimyasallarının elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Örneğin, uygulamada borik asit; kolemanit, uleksit veya tinkalden elde edilir. Ortalama %43 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri yağ olarak kalsine edildikten sonra kuru olarak 0,8 milimetre altında öğütülür. Öğütülen cevher, reaktörlerde % 96'lık H_2SO_4 ile $100^\circ C$ da reaksiyona girer; reaksiyon sonunda yapay ürün jips ($CaSO_4$) çökelir ve basınçlı filtrelerde süzülür. Süzüntü olan H_3BO_3 kristalizatörlerde soğutularak kristallendirilir. Santrifüjlerde ve kurutucularda kurutularak torbalanır.

U.S. Boraks adlı şirket borik aside olan talebin özellikle selüloz yalıtkanlarda, ateşe dayanıklı cam ve kumaş yapımında, cam elyafı üretiminde büyük artış göstereceğini gözlemleyerek borik asit üretim kapasitesini arttırmayı planlamıştır (4).

Bor mineralleri ve bileşikleri bundan başka; suda erimesi ve dezenfekte edici oluşundan dolayı diştozu yapısında; deri ve tekstil boyama, deri temizleme işleri ile boya ve kola üretiminde; küflenmeyi önlediğinden meyve, deri gibi organik maddelerin korunmasında kullanılan ilaçların üretiminde; yavaş eritici olarak gübre üretiminde; borozon denilen elmas kadar sert bir tür çelik elde edilmesinde; oksijeni yok eden eleman olarak demir dışındaki metallerin elde edilmesinde; gecikmeli kapsül, radyo lambası yapısında, kaplama ürünleri olarak güneş bataryalarında; bor hidratların elde edilmesi ve kâğıt üretiminde; termal nötron emicisi olarak atom reaktörlerinde; tutuşturucu olarak radyo tüplerinde; bor triflüorit, magnezyum yangınlarının söndürülmesinde; polimerizasyon, esterleşme gibi organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Borun gelecek yıllarda önemli miktarda kullanılacağı bir üretim dalı da çimento sanayiidir. Farine bor eklenerek üretilen çimento klinkerinin ve çimentonun önemli avantajları olmasına rağmen, bu konudaki uygulamaların uzun yıllar sonra başlaması beklenmektedir. Borlu çimentonun özellikleri arasında; klinkerin öğütülme enerjisinde % 50'ye kadar azalma, çimentonun basınç direncinin iki misline kadar artması, klinkerin pişme sıcaklığının düşmesi ve üretilen borlu çimento betonunun radyasyona karşı direncinin yüksek olması sayılabilir.

1.7. KOLEMANİT VE ULEKSİTİN TANITILMASI

a) Kolemanit :

Kolemanit ismi Kaliforniya boraks endüstrisini kuran ve bu maddenin sahibi olan William T. Coleman'a izafeten verilmiştir.

İlk olarak Kaliforniya'da bulunmuştur. Türkiye'de en çok bulunan bor cevheridir. Dünyada en çok bulunduğu yerler: S.S.C.B. , Kazakistan, Arjantin; Türkiye'de, Balıkesir-Bigadiç ve Kütahya-Emet bölgeleridir. Genellikle havlit, uleksit, jips, kalsit ve selestit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır.

Kristal sistemi monokliniktir. Prizmatik kristaller halinde veya masif agreratlar halinde bulunur. Sertliđi 4,5 yoğunluğu 2,4 parlaklığı camsıdır. Beyaz, sarımsı beyaz veya çamurlu beyaz renklindedir ve saydamdır.

Bir kalsiyum-borat hidratı olan kolemanit ticari önemi büyük olan bir mineraldir. Özellikle cam yünü ve borik asit imalinde kullanılır ve tercih edilir.

Kimyasal olarak % 27,31 CaO , % 50,70 B₂O₃ ve % 21,87 H₂O bileşimini verir. Bunzen alevinde düzensiz olarak ergir. 20-25°C ısıda çok az çözünür.

b) Uleksit :

Bir sodyum-kalsiyum borat hidratı olan uleksit bol miktarda bulunan ve ticari önemi büyük bir bor mineralidir.

Kurak bölgelerde ve tuzlu göllerde bulunur. Bor içeren sedimanların ve kayaçların meteorik sularla etkileşmesi sonucu oluştuğu sanılmaktadır.

Boraks, halit, kolemanit ve diğer kalsiyum-borat gibi birleşik mineraller uleksitten oluşmuşlardır. Kolemanit ve diğer boratlarla beraber tersiyer sedimanlar içinde; Inyo County, Kramer'de, Türkiye'de Bigadiç bölgesinde, S.S.C.B.'de, Kazakistan'da Inder gölünde bol miktarda bulunur. İlk olarak 1870 yılında Nevada gölünde bulunmuş ve pamuk topu ismi verilmiştir.

Kristal sistemi trikliniktir. Ufak yumrular, mercekler halinde bulunur. Genellikle lifli bir görünüm verir; lifler daha ziyade radyal olarak sıralanmışlardır, kristal halinde nadir olur. Sertliđi 2,5 ; yoğunluğu 1,95-2,00'dir. Agreratları beyaz renktedir. Kristali renksizdir.

Kimyasal analizi yapıldığında % 7,09 Na₂O , % 14,06 CaO , % 42,94 B₂O₃ , % 35,54 H₂O verir. Sıcak suda soda eriyiği bırakarak ayrışır.

1.8. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

1950 yılından itibaren Türkiye'de kolemanit cevherlerinin kimyasal bileşimleri ve jeolojik etütleri ile ilgili ilginç çalışmalar yapılmıştır (7,8,9,10,11,12).

Uleksit ile yapılan çalışmalarda daha çok bu mineralin termik dekompozisyonu üzerinde durulmuştur (13).

Bor minerallerinin çeşitli şekillerdeki çözünürlükleri üzerinde yapılan çalışmalar oldukça fazladır.

Uleksit, kolemanit, pandemit gibi önemli bor minerallerinin çeşitli asitlerdeki çözünürlükleri, çözünme olaylarının mekanizmaları, hızları ve bu çözünme olaylarına ait fizikokimyasal veriler çeşitli çalışmalarla ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir (14,15,16,17,18,19,20).

Adı geçen bor minerallerinin sudaki çözünürlükleri ile ilgili çalışmalar üzerinde de durulmuş, bu çalışmalarda çözünme hızı ve çözünürlük üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir (21,22,23).

Özellikle kolemanit mineralinin değişik sıcaklıklardaki kalsinasyon ürünlerinin sudaki çözünürlüklerini inceleyen önemli bazı çalışmalar da yapılmıştır (7,8,24,25).

Ayrıca bor minerallerinin kalevi ortamdaki çözünürlükleri ile ilgili çalışmalar da mevcuttur (26,27).

Bor minerallerinin ve özellikle kolemanitin CO_2 içeren bir çözeltide çözülerek, çözünmeyen $CaCO_3$ yanında borik asit (H_3BO_3) ve boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) üretilmesi üzerinde de ilginç çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların birinde; değişik sıcaklık ve zaman şartları altında, kalsine kolemanitin sulu ortamda CO_2 gazı ile muamele edilerek borik aside dönüşmesinin esasları incelenmiştir (12).

Son yıllarda yapılan bir çalışmada borik asit ve boratlar ile anorganik tuzlar arasındaki etkileşmeler ele alınmıştır. Sabit bir sıcaklıkta yürütülen çalışmada borik asit ve boratların çözünürlükleri üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Spektral ve potansiyometrik yöntemlerle çalışılmış, çözünürlük azalması ve çözünürlük artışı olayları çeşitli sistemler için genelleştirilerek yapısal ve sterik faktörler açısından tartışılmıştır (28).

Bazı kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinin farklı ortam ve sıcaklıklardaki çözünürlüklerini inceleyen çalışma, tuzların çözünürlük üzerine olan etkisini göstermek açısından ilginçtir. Bu çalışmada kalsiyum ve magnezyum bileşiklerinin % 0-70'lik sakkaroz çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine, değişik anorganik tuzların etkileri incelenmiştir. Çözünürlüğün sıcaklıkla, NaCl veya KCl konsantrasyonu ile arttığı, CaCl_2 veya K_2HPO_4 konsantrasyonunun artmasıyla ise azaldığı saptanmıştır (29).

Başka bir çalışmada, inyoite ve ascharite mineral - lerinin 25 ve 50°C'da sudaki çözünürlükleri üzerine çeşitli elektrolitlerin (KCl, NaCl, MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2) etkileri incelenmiştir. Sudaki çözünürlük değerleri bir maksimuma kadar artmıştır. ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun arttırılmasıyla ascharite'in çözünürlüğünün sabit kaldığı veya azaldığı saptanmıştır. Inyoite'in çözünürlüğü ise sıcaklık ve CaCl_2 konsantrasyonu ile artış göstermiştir. (30)

Kolemanit mineralinin flotasyon yolu ile değerlendirilmesi, kolemanitten borik asit üretimi ve arseniğin temizlenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar da mevcuttur. (12, 31, 32, 33).

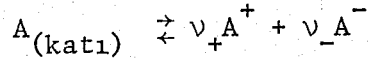
Flotasyon yolu ile değerlendirme çalışmalarının birinde, sonuç olarak, düşük tenörlü kolemanit cevherleri ile endüstriyel konsantrasyon deneylerinin yapılması gerektiği öne sürülmüştür.

1.9. ÇÖZÜNÜRLÜK

Çözünürlük; genellikle 100 ml. çözücüde çözünen madde miktarı olarak verilir. Fakat maddeler az çözündüklerinde; 100 ml. çözücüde çözünen madde, 100 ml. çözeltildeki madde olarak alınabilir.

1.9.1. Çözünürlük Çarpımı

Doymuş çözeltiliyle dengede bulunan kristal bir bileşik tuz alalım. Çözünen tuzun tamamıyla dissosiyeye olduğunu varsayalım. Denge reaksiyonu şu şekildedir :



Bu heterojen dengeye kütlelerin etkisi kanununu uygulayalım :

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = K_s \quad (9.1)$$

Burada a_+ ve a_- katyon ve anyonun aktiviteleridir. Aktivitelere göre ifade edilen K_s 'ye gerçek çözünürlük çarpımı veya doymuşluk çarpımı denir. İyonların konsantrasyonları gözönüne alındığında,

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} \cdot \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} = K_s \quad (9.2)$$

veya

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} \cdot \gamma_{\pm}^{\nu} = K_s \quad (9.3)$$

yazılır.

Ortamın iyonik kuvveti çok küçükse,

$$c_+^{\nu_+} \cdot c_-^{\nu_-} = k_s \quad (9.4)$$

yazılır. Burada c_+ ve c_- katyon ve anyonun iyongram cinsinden konsantrasyonudur. k_s 'ye zahiri çözünürlük çarpımı denir.

Tuzun saf sudaki çözünürlüğü (litrede molgram) S_0 ise, tamamıyla dissosiyeye olduğu varsayılan bir tuz için,

$$v_+ \cdot S_0 = C_+ \quad \text{ve} \quad v_- \cdot S_0 = C_- \quad (9.5)$$

dir. Buna göre (9.2) şöyle yazılabilir :

$$K_s = (v_+ \cdot S_0)^{v_+} \cdot (v_- \cdot S_0)^{v_-} \cdot \gamma_{\pm}^v \quad (9.6)$$

$$K_s = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot S_0^v \cdot \gamma_{\pm}^v$$

veya $\gamma_{\pm} = 1$ alındığında

$$k_s = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot S_0^v \quad (9.6')$$

olur. Burada $v = v_+ + v_-$ ve γ_{\pm} de ortalama aktivite katsayısıdır.

1.9.2. Çözünürlüğü Etkileyen Faktörler

Çözünürlüğü etkileyen çeşitli faktörler vardır.

Bunların başlıcaları şunlardır :

- a) Ortak iyon etkisi
- b) İyonik şiddet
- c) Çözücünün cinsi
- d) Sıcaklık
- e) PH ve hidroliz
- f) Moleküler çözünme
- g) Kompleks oluşumu

1.9.2.1. Ortak iyon etkisi

Çözünürlüğü az olan bir maddenin, sulu ortamdaki iyonlarından birinin konsantrasyonu, dışarıdan bu iyonun, suda çözünen bir tuzunu ilave etmek suretiyle arttırılabilir. Çözünürlük çarpımı K_s belirli bir sıcaklıkta sabit olduğundan, çarpanlarından birisi büyürse, diğeri küçülür. Bu

şekilde bir tuzun doymuş çözeltisine bununla ortak iyonlu bir tuz ilave edildiğinde, tuzun çözünürlüğü azalır. Tuzun saf sudaki çözünürlüğü S_0 (molgram/litre) ise, (9.6) ya göre

$$K_s = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot S_0^v \cdot \gamma_{\pm}^v \quad (9.7)$$

yazılır.

1.9.2.2. İyonik Şiddet

İyon şiddeti I ile gösterilir ve iyonların ayrı ayrı yüklerinin kareleriyle, konsantrasyonlarının çarpımı toplamının yarısına eşittir.

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (9.8)$$

Az çözünen tuzların doymuş çözeltilerine (onunla ortak iyonu bulunmayan ve tuzun iyonları ile kompleks veya çok az dissosiyeye olan ürünler vermeyen) nötral bir tuzun düşük konsantrasyonlarının ilave edilmesi, çözünürlüğü artırır. Çünkü düşük konsantrasyonlarda geçerli olan

$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot z_1 \cdot z_2 \sqrt{I} \quad (9.9)$$

Debye-Hückel limit bağıntısına göre nötral bir tuzun ilavesi, iyonik şiddeti arttıracığından aktivite katsayıları küçülür; K_s sabit olduğundan (9.3) bağıntısına göre konsantrasyonlar ve dolayısıyla çözünürlük artar.

Diğer bir yönden, ortama ilave edilen nötral tuzun iyonları, çözünürlüğü az olan tuzun iyon atmosferini ve dolayısıyla çözünürlüğü değiştirirler. Nötral tuz iyonlarıyla sarılmış bir iyon, çözünürlük çarpımına esas alınan iyonların dışında düşünülür; onun yerine az çözünen tuzdan yeni iyonlar gelir. Böylece çözünürlük artmış olur.

Ortama ilave edilen nötral tuz konsantrasyonunun daha fazla olması halinde, yüksek tuz konsantrasyonlarında geçerli olan

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9.10)$$

Debye-Hückel bağıntısına göre, iyonik şiddetin artmasıyla aktivite katsayıları büyür; K_s sabit olduğundan (9.3) bağıntısına göre çözünürlük azalır.

1.9.2.3. Çözücünün Cinsi

Anorganik maddelerin sudaki çözünürlükleri genel olarak organik çözücülerinkinden daha fazladır. Buna göre sulu ortama organik çözücülerin katılması, anorganik maddelerin çözünürlüğünü bir hayli azaltır. Örneğin, sulu ortamda fazla çözünen kalsiyum sülfat % 50'lik alkolde hiç çözünmez.

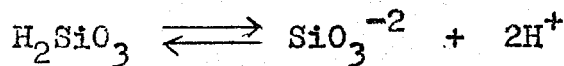
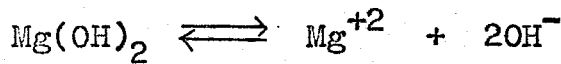
1.9.2.4. Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın artmasıyla maddelerin çözünürlüğü artar. Fakat CaSO_4 , Ca(OH)_2 gibi çözünürlüğü sıcaklıkla azalan maddeler de vardır.

Çözünme, ekzotermik ise, sıcaklık arttığında çözünürlük azalır; endotermik ise artar.

1.9.2.5. PH ve Hidroliz

Ortamın P^{H} 'ı çözünürlüğü arttırabilir veya azaltabilir. Çözünürlüğü az olan madde için H^+ veya OH^- ortak iyon gibi etki ediyorsa P^{H} çözünürlüğü azaltır. Örneğin,



dengelerinde çözünürlüğü azaltır.

Az çözünen maddenin iyonlarından biri veya her ikisi ortamdaki H^+ veya OH^- ile başka dengeler veriyorsa PH çözünlüğü arttırır.

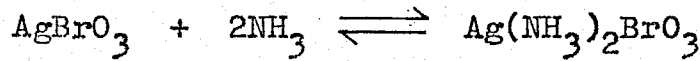
Hidrolizin çözünlüğe etkisi oldukça karışıktır. Hidroliz ortamın PH 'ını değiştiren bir olay olduğundan PH etkileri içerisinde incelenir.

1.9.2.6. Moleküler Çözünme

Az çözünen bir madde molekül halinde de çözünebilir. Moleküler çözünme, genellikle, iyonik çözünme yanında ihmal edilir. Ancak bazı maddelerde ihmal edilemeyecek büyüklüktedir. Örneğin, AgCl için bazı özel hallerde moleküler çözünme, iyonik çözünmeden daha fazla olabilir.

1.9.2.7. Kompleks Oluşumu

Bazı hallerde az çözünen bir tuza, bununla ortak iyonu bulunan veya bulunmayan bir elektrolitin ilavesi, çözünlükte azalma yerine artışa neden olur. Örneğin, gümüş bromatın sudaki çözeltisine amonyum hidroksit ilave edersek, gümüş bromat, amonyum hidroksitle



reaksiyonuna göre çözünebilien bir kompleks tuz verir. Bu şekilde çözünlük artar.

II. ARAÇ, GEREÇ VE YÖNTEMLER

2.1. MINERALLERİN TEMİNİ VE HAZIRLANMASI

Çalışmalara konu olan bor mineralleri, Batı Anadolu'daki belirli ocaklardan temin edilmiştir.

Kolemanit minerali, Susurluk ilçesi yakınlarında, Sultançayırı mevkiinde, Türk Boraks Madencilik A.Ş. ocaklarından toplanan tamamen saf kristallerdir.

Uleksit, Bigadiç ilçesi yakınlarındaki Ali Şayakçı Tic. Ltd. Şt. ocaklarından toplanan tamamen saf kristallerdir.

Sözkonusu mineraller, mekanik yöntemlerle öğütüldükten sonra, 100 mech'lik standart eleklerle elenmiş ve elek altına geçen kısımlar alınmıştır.

Bu şekilde hazırlanan örneklerin, klasik yöntemlerle yapılan analizlerinde aşağıda gösterilen kimyasal bileşimde oldukları görülmüştür :

Uleksit : Na_2O : % 7,66
 CaO : % 13,80
 B_2O_3 : % 42,80
 H_2O : % 35,74

Kolemanit : CaO : % 27,27
 B_2O_3 : % 50,80
 H_2O : % 21,91

Çalışmalara konu olan bor minerallerinin formülleri ve bu formüllerden çıkarılan komponentlerin teorik % miktarları ile bileşimlerdeki B_2O_3/CaO oranları çizelge 5' te verilmiş bulunmaktadır.

2.2. CİHAZLARIN VE MADDELERİN TANITILMASI

Çalışmada şu cihazlardan yararlanılmıştır :

NEL-821 model PH-metre, METLER H-10 model duyarlı terazi ve J.W. Towers manyetik karıştırıcı .

Spektrofotometrik yöntemle yapılan çalışmalarda HITACHI 180-80 model, zeeman etkili atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

Kullanılan kimyasal maddeler aşağıda gösterilmiştir -

Titripleks III	:	E. Merck
Mannitol	:	"
Fenolftalein	:	"
$Ba(NO_3)_2$:	"
$Ca(NO_3)_2$:	"
HCl	:	"
NaOH	:	"
$Sr(NO_3)_2$:	R.D.H.

Söz konusu kimyasal maddeler, piyasadan sağlandıkları şekliyle kullanılmıştır.

2.3. BORUN KANTİTATİF TAYİNİYLE İLGİLİ YÖNTEMLER

Borun kantitatif tayiniyle ilgili çok çeşitli yöntemler vardır. Ancak en geniş olarak kullanılan yöntem alkali şekerler veya polihidrik alkoller ile asidin oluşturduğu kompleks bileşiğin titrasyonuna dayanan titrimetrik yöntemdir. Gravimetrik yöntemler de yaygın bir şekilde kullanılır.

ÇİZELGE 5 : ÇALIŞMA KONUSU MİNERALLERLE İLGİLİ BAZI VERİLER

Mineral	Formülü	% CaO	% B ₂ O ₃	% H ₂ O	% Na ₂ O	B ₂ O ₃ /CaO
Kolemanit	2CaO . 3B ₂ O ₃ . 5H ₂ O	27,28	50,81	21,91	-	1,86
Uleksit	Na ₂ O . 2CaO . 5B ₂ O ₃ . 16H ₂ O	13,84	42,96	35,55	7,65	3,10

Çeşitli enstrümantal ve fiziksel yöntemler de mevcuttur. Bunlar içerisinde en çok kullanılan, alev atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemidir.

2.3.1. Gravimetrik Yöntemler

Gravimetrik yöntemler, sadece mikrogram miktarlarındaki borun tayini için kullanılan diğer yöntemlere göre bazı avantajlara sahip olmasına rağmen, duyarlılığı daha düşüktür.

2.3.1.1. Ca veya Mg-borat şeklinde tayin

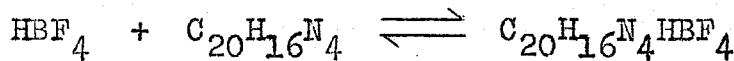
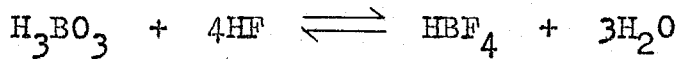
Bu yöntemin esası borun metil-borat şeklinde ayrılması ve kalsiyum veya magnezyum oksitin bilinen miktarı ile esterin saponifikasyonundan sonra borik asidin absorpsiyonudur.

Bu yöntemle 1 gram örnekte % 3-4 oranında bulunan borun % \pm 0,3-0,4 gibi bir hata ile tayini mümkündür. Yöntem mineral ve kayalardaki borun tayini için kullanılır (34).

2.3.1.2. Nitron-tetrafloroborat şeklinde tayin

Bor, önce nitron ($C_{20}H_{16}N_4$) ilavesi ile nitron tetrafloroborat şeklinde çöktürülür; daha sonra gravimetrik tayin yapılır .

Bor hidroflorik asit nitron fazlalığında aşağıdaki reaksiyonlara göre, tetrafloroboratın çözünebilen organik tuzları şeklinde ayrılır (35).



Bu metotla oldukça fazla miktarlardaki bor tayin edilebilir.

Nitrat, perklorat, iyodat, tiyosiyanat, kromat, klorat ve bromatların varlığı tayini engeller.

2.3.1.3. Baryum-borosakkarat Şeklinde Tayin

Borun baryum-borosakkarat şeklinde çöktürülmesi diğer birçok yöntemden daha uygundur. Çünkü dönüşüm faktörü daha küçüktür. Böylece mikro tayinlerin yapılabilmesini sağlar. Bu yöntem deniz suyundaki borun tayini için kullanılır.

Karbonat, sülfat, kromat, okzalit, kalsiyum ve magnezyum tayini engeller.

2.3.1.4. Baryum-borat Şeklinde Tayin

Bor, tartarik asit ve baryum klorür varlığında, amonyak çözeltisinden $Ba_5B_2C_{12}H_8 \cdot 4H_2O$ şeklinde çöktürülür; çökeleğin sudaki çözünürlüğü düşük olduğundan mikromiktarlardaki tayini yapılabilir (5-20 mikrogram) (36).

Bu yöntem, özellikle, demir-bor alaşımlarındaki borun tayininde uygundur.

Borun gravimetrik tayini ile ilgili daha birçok yöntem vardır. Fakat duyarlılık dereceleri düşüktür.

2.3.2. Titrimetrik Yöntemler

Titrimetrik yöntemlerde bor, borik asit şeklinde tayin edilir. Borik asidin alkaliler ile direk titrasyonu mümkün değildir. Çünkü, borik asit sulu çözeltilerde zayıfça dissosiyasyon olur. Ekvivalens noktası yaklaşık $pH = 11$ 'dedir. Bu pH bölgesinde kesin bir renk değişimi veren indikatör bulmak çok zordur.

Titrimetrik metotların çoğu, borik asidin polihidrik alkollerle veya şekerlerle oluşturduğu, daha kuvvetli

asidik özellikler gösteren komplekslerin oluşum kapasitesine dayanır ve borik asit bu şekilde alkaliler ile titre edilebilir. Bunun için genellikle mannitol kullanılır. Bu metodun duyarlılığı, borun miktarı 0,02-0,2 mg. olduğu zaman % $\pm 0,5$ 'tir. Daha fazla miktarlarda bor % $\pm 0,05$ duyarlılıkta tayin edilebilir. Titrimetrik yöntemlerin başlıcaları alkalimetrik, iyodometrik, ve kompleksometrik titrasyon yöntemleridir.

2.3.2.1. Alkalimetrik Yöntem

Borik asidin direk alkalimetrik tayini için genellikle mannitol kullanılır. Borik asidin bazı şekerler ve polihidrik alkollerle oluşturduğu komplekslerin PK değerleri aşağıda verilmiştir (37) .

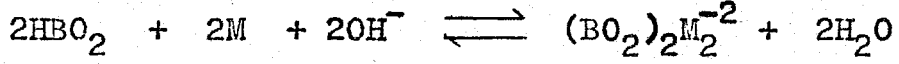
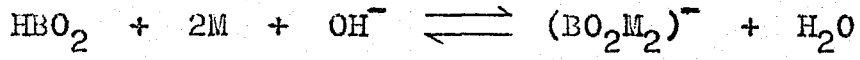
Borik asit	1,2
Borik asit + 1M mannitol	4,0
Borik asit + 1M fruktoz	4,0
Borik asit + 1M gliserol	6,5
Borik asit + 3,5M gliserol	5,7

Mannitol-borik asit komplekslerinin bileşimi üzerine birçok farklı görüşler vardır. Bazı araştırmacılar reaktif maddelerin konsantrasyonuna bağlı olmaksızın mannitolün bir molekülü ile borik asidin üç molekülünün kompleksi oluşturduğu sonucuna varmışlardır. Bazılarına göre ise, kompleksin bileşimi, ilave edilen mannitolün miktarına bağlıdır; mannitolün fazla olması halinde $(HB_2)_M^{\#}$ şeklindeki kompleks $(HB)_2M_2$ şekline dönüşür.

Antikainen'e göre, kompleks başlıca HBM_2 ve bunun yanında küçük bir miktar HBM 'den oluşur (38).

Souchay'e göre ise borik asit ve mannitol karıştırıldığı zaman, hemen hemen kompleks meydana gelmez. Kompleksin oluşumu sadece aşağıdaki denklemlere göre alkaliler ile titrasyona dayanır (39).

(x) Mannitol



Borik asidin alkalimetrik tayininin temel ilkesi şöyledir :

Analizin başlangıcında çözeltideki asit fazlalığı bir dereceye (borik asit serbest hale geçinceye) kadar titre edilir. Burada metil kırmızısı, nitrofenol, bromfenol mavisi, paranitrofenol gibi indikatörler kullanılır. Bir polihidrik alkol veya invert şeker çözeltisinin ilavesinden sonra kompleks asit, ikinci bir indikatör kullanmak suretiyle titre edilir. Titrasyon mannitol varlığında daha duyarlı sonuçlar verir. Çünkü, bu durumda indikatör kesin bir renk değişimi sağlar. Mannitolün uygun konsantrasyonu, 0,1N borik asidin her 10 ml.'si için 1 gramdır.

Asit fazlalığını ve kompleks asidi, timol mavisi veya fenolftalein gibi tek bir indikatör kullanmak suretiyle titre etmek de mümkündür.

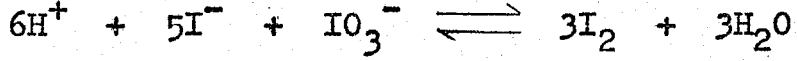
Reaktif olarak 0,1N NaOH çözeltisi kullanıldığında 1 ml. NaOH 3,482 mg. B_2O_3 'e ve 6,184 mg. H_3BO_3 'e eşdeğerdir.

Zayıf asitler, hidroksitler, amonyum tuzları ve florür iyonları borik asidin alkalimetrik tayinini tamamen engeller.

Alkalimetrik titrasyon yöntemi sudaki, bitkilerdeki, candaki, çelik ve elektrolitlerdeki ve minerallerdeki borun tayininde kullanılır.

2.3.2.2. İyodometrik Yöntem

Mannitoborik asit, KI ve KIO_3 ilavesinden sonra iyodometri ile tayin edilebilir.



reaksiyonuna göre serbest hale geçen iyot, tiyosülfat çözeltilisi ile titre edilir veya tiyosülfatın fazlası ilave edilerek, reaksiyona girmeyen tiyosülfat, iyot ile geri titre edilir.

2.3.2.3. Kompleksometrik Yöntem

Borik asit, baryum klorür çözeltilisinin fazlası ile $Ba_5B_2C_{12}H_8O_{24} \cdot H_2O$ şeklinde çöktürülür. Baryumborotartaratın çökmesinden sonra, baryum fazlalığı süzüntüden tayin edilir. Bu tayin için süzüntü amonyaklandırılır, komplekson III ile titre edilir.

Diğer bir yol, çözeltiliye Komplekson III'ün fazlasının ilave edilmesi ve fazlalığın Eriochrome Black T ve Tropaeolin indikatörü kullanmak suretiyle, $MgCl_2$ çözeltilisiyle titre edilmesidir. Borun 0,1-2 mg.'ının tayini için hata % 2'den daha küçüktür.

2.3.3. Spektrofotometrik Yöntem (Atomik absorpsiyon spektroskopisi)(40,41)

2.3.3.1. Teori ve Temel Prensipler

Atomar halde ve buhar fazındaki bir element, kendine özgü belirli dalga boylarında radyasyon absorblar. Bu olaya "atomik absorpsiyon" denir.

Metal katyonları içeren bir çözeltili, uygun bir alev içine püskürtüldüğünde, elementel atomlar buhar haline

geçer. Bu arada metal atomlarının bir kısmı, emisyon yapabilecek bir üst enerji konumuna yükselirse de, alev bölgesindeki metal atomlarının çoğunluğu emisyon yapmayan kararlı bir konumda (ground state) kalırlar. Bu kararlı konumdaki atomlar, karakteristik rezonans dalgaboylarında bir radyasyona uğratılırlarsa bu radyasyonu absorblarlar; ölçülen absorpsiyon değeri alevdeki atomların miktarı ile orantılıdır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (A.A.S.) tekniğinde her element için, o elemente özgü bir katot lambası kullanılır. Bu lambadan belirli bir dalgaboyunda çıkan radyasyonlar tayini yapılmak istenen elementin atomar buharları tarafından absorblanır. Absorpsiyondan sonra bir monokromatörden geçirilen ışık, şiddeti (intensitesi) zayıflamış olarak dedektöre ulaşır. Bu şekilde absorpsiyon ölçülerek madde konsantrasyonuna geçilir.

2.3.3.2. Atomizasyon

A.A.S. tekniğinde atomların absorpsiyonu ölçüldüğünden, tayin edilen element önce, buhar fazında atomar hâle geçirilmelidir. Bunun için alevli atomizasyon, elektrotermal atomizasyon ve indirgeme-ısıtma yöntemleri olmak üzere üç yöntemden yararlanılır.

2.3.3.3. Tayini Etkileyen Parametrelerin Kontrolü

Analizcinin denetleyebileceği değişkenler dalgaboyu, çözelti ve alevdir. Alevin kontrolü şu şekilde yapılır :

Yakıcı yüksekliği seçilir, oksidan gaz (hava veya N_2O) sabit bir debiye ayarlanır. Uygun bir standart çözelti alev içine beslendiğinde, yakıt gazı debisi, pik absorpsiyon alacak şekilde belirlenir.

En sık kullanılan hava-asetilen sistemidir. Ancak, farklı elementler için yakıt gazı gereksinmesi değişir.

2.3.3.4. Ölçüm Teknikleri

A.A.S. tekniğinde analizler çeşitli yöntemlerle yapılır. Bunlardan başlıcaları aşağıda verilmiştir :

a) Sadece ilgilenilen elementi içeren basit standart çözeltilere karşı yapılan tayinler.

b) Basit ölçek genişletme ile yapılan eser element tayinleri.

c) Örnek ve standartlara kimyasal enterferans bastırıcısı ilavesi gerektiren tayinler.

d) Karma organik-sulu çözeltilerle duyarlılığın yükseltildiği tayinler.

e) Analiz çözeltilerinin bileşimini taklit edecek biçimde hazırlanmış karmaşık standart çözeltiler gerektiren tayinler.

f) Ekstraktif derişiklendirme tekniklerinin kullanıldığı tayinler.

g) Doğrudan ve tüm olarak sulu olmayan çözücü sistemlerinde yürütülen tayinler.

h) Makro bileşenlerin tayini.

ı) Kimyasal şiddetlendirme reaksiyonlarından yararlanılan dolaylı tayinler.

i) Standart katkı yöntemi.

Standart katkı yönteminde uygun seyreltiklikteki analiz çözeltileri A,B,C gibi eşit kısımlara ayrılır. A kısmının tek başına absorbansı okunur, diğer kısımlara tayin edilen elementin bilinen miktarları katıldıktan sonra absorbansları okunur. Böylece absorbans değerleriyle katkı konsantrasyonları arasında bir kalibrasyon doğrusu çizilir. Yöntemin başarısı katkısız ve katkılı örneklerin verdiği absorbansların lineer bölgeye rastlamasına ve geriplan (background) absorpsiyonunun (istenmeyen absorpsiyon) ihmal edilir düzeyde olmasına bağlıdır.

Grafiksel olarak ppm. standart katkı konsantrasyonları absise, absorbanlar ordinata konularak çizilen doğrunun absis eksenini kestiği noktanın origine uzaklığı, bilinmeyen örneğin başlangıç konsantrasyonunu ppm. olarak verir.

Son yıllarda geliştirilen atomik absorpsiyon spektrofotometreleri, tüm grafiksel işlemleri gerçekleştirerek, direk olarak bilinmeyen örneğin konsantrasyonunu vermekte ve background düzeltmesini de otomatik olarak yapmaktadır.

III. DENEL KISIM

Bu çalışmada kolemanit ve uleksit minerallerinin çözünürlükleri üzerine, iki değerli tuzların ve çözücü konsantrasyonunun etkileri incelendi. Çalışmalar; sabit, tek bir sıcaklıkta yapıldı. Tuz etkisinin incelendiği çalışmalarda çözücü olarak 0,1N EDTA; tuz olarak $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ ve $Ca(NO_3)_2$ kullanıldı. Çözücü etkisinin incelendiği çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda EDTA ve HCl çözeltileri kullanıldı.

Minerallerin çözünürlükleri alkalimetrik titrasyon yöntemi ile saptandı. EDTA ve $Sr(NO_3)_2$ kullanarak yapılan incelemeler, kontrol ve karşılaştırma amacıyla spektrofotometrik (atomik absorpsiyon) yöntemle de çalışıldı. Ölçümlerde alevle atomizasyon tekniği kullanıldı.

Çalışmada aşağıda açıklanan sıra izlendi :

1. Minerallerin 0,1N EDTA'daki çözünürlükleri
2. Minerallerin değişik tuz konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlükleri
3. Minerallerin değişik çözücü konsantrasyonlu çözeltilerdeki çözünürlükleri

EDTA'nın sudaki çözünürlüğü sınırlı olduğundan, Titripleks III veya Komplekson III olarak isimlendirilen disodyum tuzu kullanıldı.

3.1. MİNERALLERİN EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ

3.1.1. Kolemanit ve Uleksitin 0,1N EDTA'daki Çözünürlükleri

1,8612 g. Titripleks III duyarlı bir şekilde tartıldı; 50 ml. lik bir balon joje içerisine kondu. Balon hacmi destile su ile 50 ml.ye tamamlandı. Daha sonra, tartılan 1,5000 g. kolemanit 250 ml.lik bir beher içerisine alındı; 50 ml. Titripleks III çözeltisi mineral üzerine ilave edildi. Beher kapsamlı bir manyetik karıştırıcıda 30 dakika süre ile karıştırıldı. Bu süre sonunda, çözünmeden kalan mineral mavi-band süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzün-tüden 25 ml. alındı; 100 ml.ye seyreltildi.Çözeltinin ta-mamı 25 ml.lik kısımlar halinde 0,1N NaOH ile titre edil-di.Titrasyon aşağıda açıklanan şekilde yapıldı :

Alınan 25 ml. gözelti, 250 ml.lik bir behere kon-du; yeterli miktarda fenolftalein indikatörü ilave edildi. Çok açık bir pembe renk oluşuncaya kadar 0,1N NaOH gözeltisi ile titre edildi. Bu ilk aşamada gözden gelebilecek bir hatayı önlemek amacıyla titrasyon,ilk dönüm noktasın-da $PH=8$ olacak şekilde potansiyometrik olarak kontrol e-dildi. Bunun için bir potansiyometre kullanıldı.İkinci a-şamada ortama 2,5-3,0 g. mannitol ilave edildi; mannitol ilavesiyle kaybolan pembe renk yeniden gözlenene kadar titrasyona devam edildi.Harcanan NaOH miktarından gözeltideki B_2O_3 miktarı hesaplanarak kolemanit mineralinin 50 ml.deki çözünürlüğüne geçildi.

Bu bölümde anlatılan tüm işlemler 1,8000 g. mine-ral kullanmak suretiyle uleksit için de tekrarlandı.

Sonuçlar kolemanit için çizelge 6'da,uleksit için çizelge 7'de gösterilmiştir.Spektrofotometrik yöntem ile yapılan çalışmalar 3.2.1.1.'de özetlenecektir.

ÇİZELGE 6 : KOLEMANİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
Alkalimetrik titrasyon yöntemine göre saptanan B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,5153	0,5126	0,5070	0,4958	0,4847
Alkalimetrik titrasyon yöntemine göre kolemanitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,0137	1,0083	0,9973	0,9753	0,9535
Spektrofotometrik yönteme göre saptanan bor miktarı (g./50 ml.)	0,1411	0,1407	0,1250	0,1370	0,1322
Spektrofotometrik yönteme göre kolemanitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	0,8938	0,8913	0,7918	0,8678	0,8374

ÇİZELGE 7 : ULEKSİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
Alkalimetrik titrasyon yöntemine göre saptanan B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,6184	0,6323	0,6268	0,6100	0,5961
Alkalimetrik titrasyon yöntemine göre uleksitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,4399	1,4723	1,4595	1,4204	1,3880
Spektrofotometrik yöntemine göre saptanan bor miktarı (g./50 ml.)	0,1882	0,1962	0,1941	0,1898	0,1845
Spektrofotometrik yöntemine göre uleksitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,4112	1,4712	1,4554	1,4224	1,3834

3.2. MİNERALLERİN EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ ÜZERİNE TUZ ETKİSİ

3.2.1. Kolemanit ve Uleksitin Değişik Tuz Konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki Çözünürlükleri

3.1.1.de belirtilen miktarda Titripleks III tartıldı.Çalışılan tuz konsantrasyonuna bağlı olarak duyarlı bir şekilde tartılan tuz,Titripleks III ile birlikte 50 ml.lik bir balon jøjeye alındı;balon hacmi destile su ile tamamlandı. Karıştırma,süzme ve titrasyon işlemleri 3.1.1. de açıklanan şekilde tekrarlandı.

3.2.1.1. 0,10; 0,50; 0,90 ve 1,30N $Sr(NO_3)_2$ İçeren Çözeltilerdeki Çözünürlük

Bu bölümde minerallerin çözünürlükleri iki ayrı yöntem ile tayin edildi :

a) Alkalimetrik titrasyon yöntemiyle tayin.

Çalışılan her tuz konsantrasyonu için gereken miktarlarda $Sr(NO_3)_2$ tartılarak 3.2.1.de açıklanan işlemler tekrarlandı.

b) Spektrofotometrik (atomik absorpsiyon)yöntemle tayin.

3.2.1.de alkalimetrik titrasyon yöntemine göre yapılan çalışmalar spektrofotometrik yöntemle de ele alındı :

3.1.de açıklanan tartma,karıştırma ve süzme işlemlerinden sonra,süzüntüden 25 ml.lik örnek çözelti alındı; 0,10; 0,50; 0,90 ve 1,30N $Sr(NO_3)_2$ içeren her örnek çözelti için mineralsiz bir karşılaştırma çözeltisi hazırlandı.Örnekler ve herbiri için hazırlanan karşılaştırma çözeltileri çizelge 8'de gösterilmiştir.

ÇİZELGE 8 : ÖRNEK VE KARŞILAŞTIRMA ÇÖZELTİLERİ

ÖRNEK NO	ÖRNEK ÇÖZELTİLERİNİN İÇERİĞİ	ÖRNEKLER İÇİN HAZIRLANAN KARŞILAŞTIRMA ÇÖZELTİLERİNİN İÇERİĞİ
1	0,1N EDTA Mineral (doymuş)	0,1N EDTA
2	0,1N EDTA Mineral (doymuş) 0,10N Sr(NO ₃) ₂	0,1N EDTA 0,10N Sr(NO ₃) ₂
3	0,1N EDTA Mineral (doymuş) 0,50N Sr(NO ₃) ₂	0,1N EDTA 0,50N Sr(NO ₃) ₂
4	0,1N EDTA Mineral (doymuş) 0,90N Sr(NO ₃) ₂	0,1N EDTA 0,90N Sr(NO ₃) ₂
5	0,1N EDTA Mineral (doymuş) 1,30N Sr(NO ₃) ₂	0,1N EDTA 1,30N Sr(NO ₃) ₂

Çizelge 8'de belirtilen 25 ml.lik tüm örnek ve karşılaştırma çözeltileri 100 ml.ye seyreltildi. Bu aşamadan sonra 1 nolu örnek ve karşılaştırma çözeltisi için şu işlemler yapıldı :

Beş tane 25 ml.lik balon jöje alındı. 1 nolu balon jöjede örnek çözelti, 2 nolu jöjede de karşılaştırma çözeltisi destile su ile 10/25 oranında son defa seyreltildi. 3, 4 ve 5 nolu balon jöjelerde sırasıyla, 25 ml. olacak şekilde 200, 400 ve 600 ppm.lik seri standart bor çözeltileri hazırlandı; bu serileri hazırlamak için 5000 ppm.lik standart bor çözeltisi kullanıldı. Bu beş çözeltinin hazırlanış şekli çizelge 9'da gösterilmiştir.

2 nolu jöjedeki karşılaştırma çözeltisinden ve iğdiği bor miktarı bilinen (3,4,5 nolu) standart bor çözeltilerinden yararlanarak, 1 nolu örnekteki bor konsantrasyonu ppm. mertebesinde saptandı. Herbir örneğin analizi sonucunda ölçülen bor konsantrasyonları çizelge 10'da gösterilmiştir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle, 12,5 miliamper lamba akımı ve 249,8 nm. dalgaboyunda gerçekleştirilen analiz sonucunda; 1 nolu örnek için bor konsantrasyonu, 282,2 ppm. olarak ölçüldü. Kolemanit mineralinin 50 ml.deki çözünürlüğüne geçmek için yapılan hesaplar (1 nolu örnek için) aşağıda açıklanmıştır.

Ölçümü alınan 1 nolu örnek çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştı: Süzüntüden 25 ml. alınarak (süzüntünün tamamı 50 ml. idi) 100 ml.ye seyreltildi. Ele geçen çözelti yeniden 10/25 oranında seyreltilerek ölçüm alındı. Buna göre :

1 ppm. = 1 mikrogram/ml.
olduğuna göre

282,2 ppm. = 282,2 mikrogram/ml. dir.

ÇİZELGE 9 : ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE ÖLÇÜM ALABİLMEK İÇİN ÖRNEK VE KARŞILAŞTIRMA ÇÖZELTİLERİNE UYGULANAN İŞLEMLER

Balon joje No	Alınan örnek çözelti (ml.)	Alınan karşılaştırma çözeltisi (ml.)	İlave edilen 5000 ppm.lik standart bor çözeltisi (ml.)	İlave edilen destile su (ml.)
1	10	-	-	15
2	-	10	-	15
3	-	10	1	14
4	-	10	2	13
5	-	10	3	12

ÇİZELGE 10 : ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİNDE
ÇALIŞILAN ÖRNEKLERİN ANALİZ SONUÇLARI

ÖRNEK NO	ÖLÇÜLEN BOR KONSANTRASYONU (ppm.)	
	Kolemanit	Uleksit
1	282,2	376,4
2	281,4	392,4
3	250,0	388,2
4	274,0	379,6
5	264,4	369,0

10/25 oranında seyreltilen 100 ml. örnek çözeltilisinin 10 ml.sindeki bor miktarı

$$282,2 \times 25 = 7055 \text{ mikrogram}$$

olur. 100 ml. örnek çözeltilisinin tamamındaki bor miktarı

$$7055 \times 10 = 70550 \text{ mikrogram} = 0,07055 \text{ g.}$$

dır. 100 ml. örnek çözeltilisi, tamamı 50 ml. olan süzüntünün 25 ml.sinin seyreltilmesiyle elde edildiğine göre, süzüntünün tamamındaki bor miktarı

$$0,07055 \times 2 = 0,1411 \text{ g.}$$

dır. Kolemanit mineralinin formül ağırlığının 410,86 ve borun atom ağırlığının 10,81 olduğu gözönüne alınarak, 0,1411 g. bora eşdeğer kolemanit minerali (mineralin 50 ml.deki çözünürlüğü)

$$0,1411 \times \frac{410,86}{6 \times 10,81} = 0,8938 \text{ g.}$$

olarak hesaplandı.

1 nolu örnek için yapılan tüm işlem ve hesaplar çizelge 8'de yer alan diğer örnekler için de tekrarlandı.

Alkalimetrik titrasyon yönteminden yararlanarak elde edilen sonuçlar, kolemanit için çizelge 6 ve grafik 1-a'da, uleksit için çizelge 7 ve grafik 2-a'da gösterilmiştir.

Spektrofotometrik yöntemden yararlanarak elde edilen sonuçlar, kolemanit için çizelge 6 ve grafik 3'te, uleksit için çizelge 7 ve grafik 4'te gösterilmiştir.

3.2.1.2. 0,10; 0,50; 0,90 ve 1,30N Ba(NO₃)₂ İçeren Çözeltilerdeki Çözünürlük

Çalışılan tuz konsantrasyonları için gereken miktarlarda Ba(NO₃)₂ duyarlı bir şekilde tartıldı. Her tuz konsantrasyonu için 3.2.1.de açıklanan işlemler tekrar edildi.

Sonuçlar kolemanit için çizelge 11 ve grafik 1-b' de, uleksit için çizelge 12 ve grafik 2-b'de gösterilmiştir.

3.2.1.3. 0,10; 0,50; 0,90 ve 1,30N Ca(NO₃)₂ İçeren Çözeltilerdeki Çözünürlük

Gerekli miktarlarda Ca(NO₃)₂ duyarlı bir şekilde tartıldı. Her tuz konsantrasyonu için 3.2.1.de açıklanan işlemler tekrar edildi.

Sonuçlar, kolemanit için çizelge 13 ve grafik 1-c' de, uleksit için çizelge 14 ve grafik 2-c'de gösterilmiştir.

3.3. MİNERALLERİN ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ ÜZERİNE ÇÖZÜCÜ KONSANTRASYONUNUN ETKİSİ

3.3.1. Kolemanit ve Uleksitin Farklı Konsantrasyonlu EDTA ve HCl Çözeltilerindeki Çözünürlükleri

Bu bölümde ele alınan çözünürlük çalışmalarında çözücü konsantrasyonu değişken faktör olarak seçildi. Buna bağlı olarak çözücü konsantrasyonunun artmasıyla minerallerin çözünürlüğünde de artış olacağı gözönüne alındı ve çözeltinin mineral bakımından doymuş olması için kullanılması gereken mineral miktarları, deneme yolu ile saptandı.

ÇİZELGE 11 : KOLEMANİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $Ba(NO_3)_2$
KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,5153	0,5098	0,5042	0,4931	0,4791
Kolemanitin Çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,0137	1,0029	0,9919	0,9700	0,9425

ÇİZELGE 12 : ULEKSİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $Ba(NO_3)_2$
KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

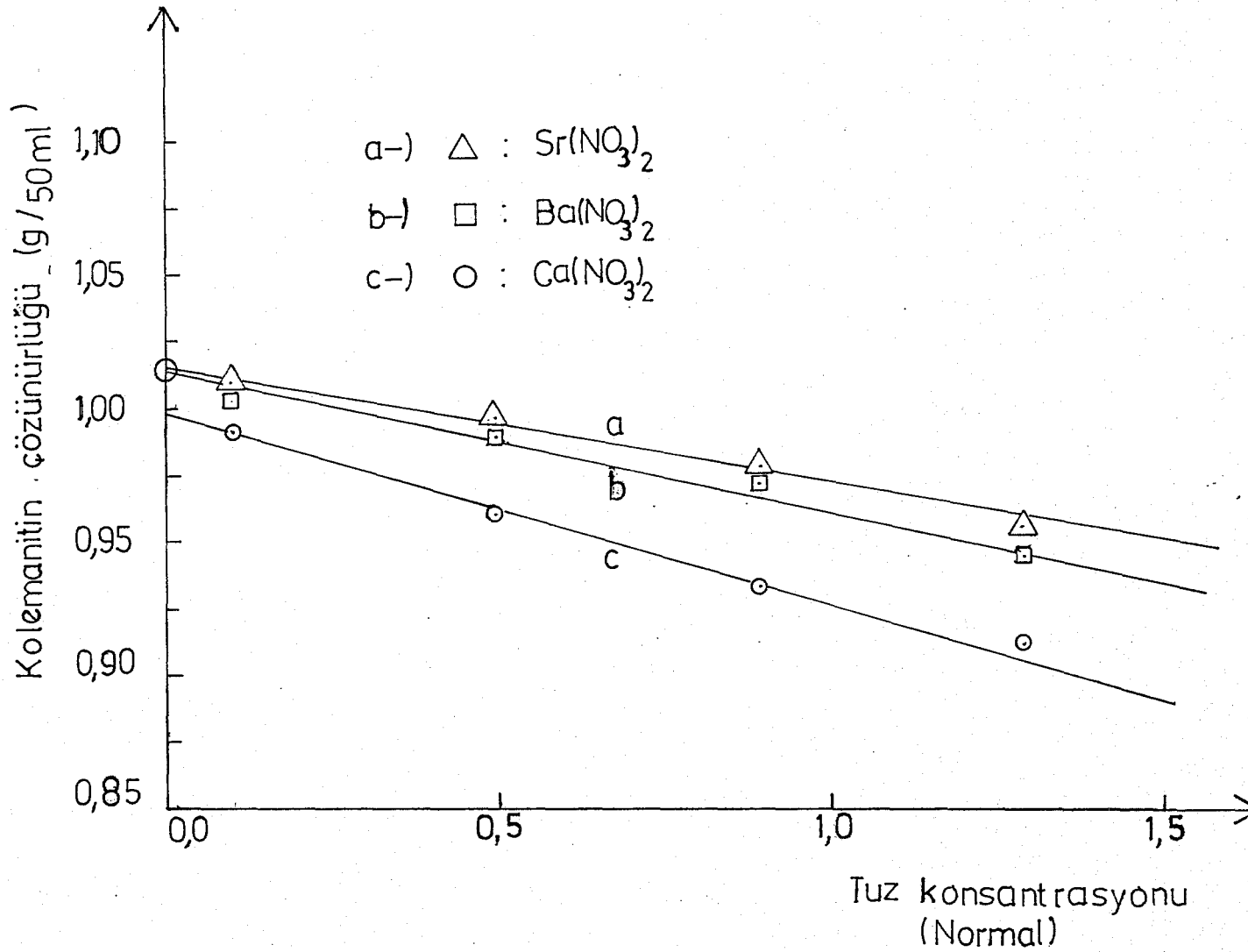
Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,6184	0,6295	0,6240	0,6073	0,5933
Uleksitin Çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,4399	1,4658	1,4530	1,4141	1,3814

ÇİZELGE 13 : KOLEMANİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

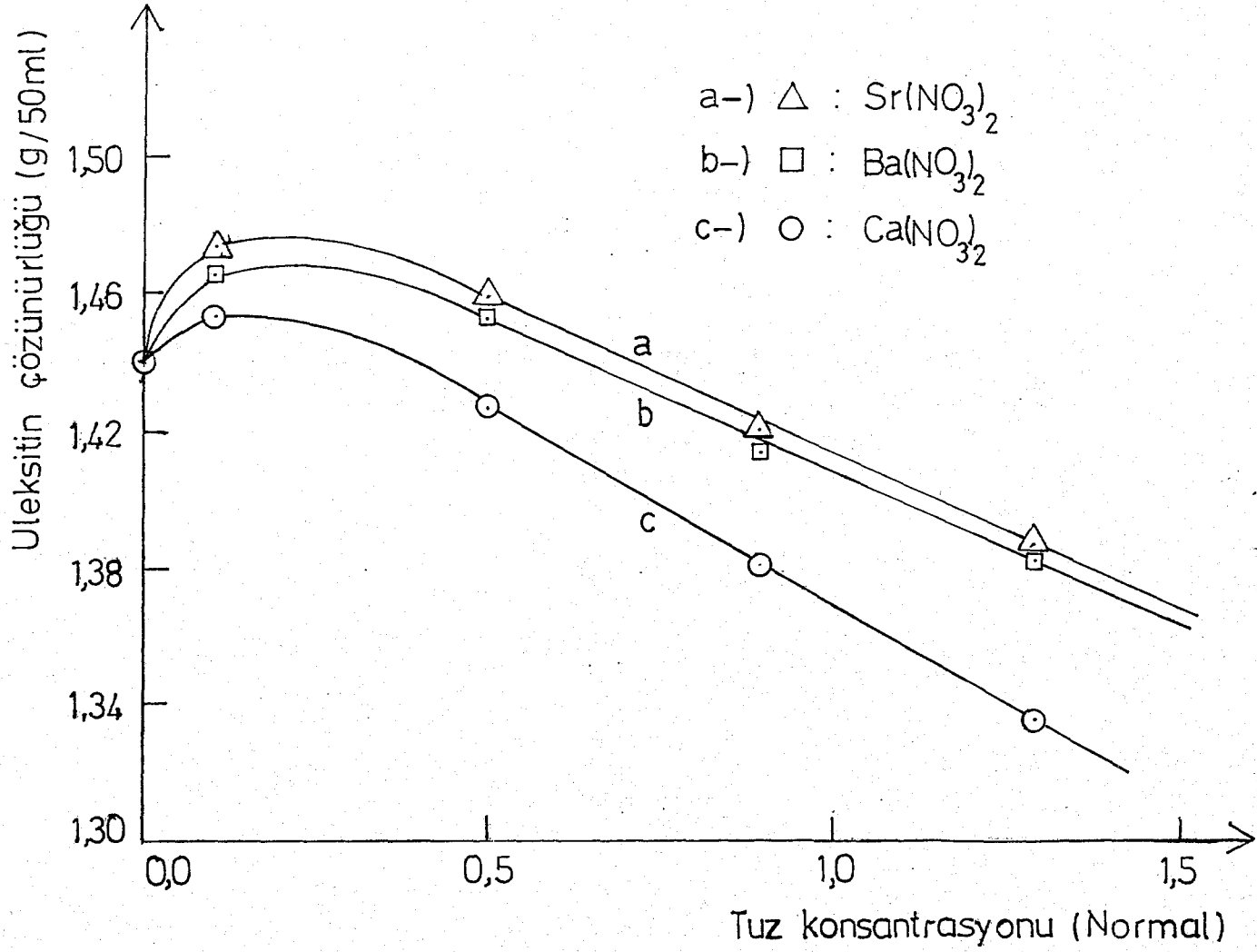
Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,5153	0,5042	0,4875	0,4736	0,4624
Kolemanitin Çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,0137	0,9918	0,9590	0,9317	0,9096

ÇİZELGE 14 : ULEKSİTİN 0,1N EDTA VE DEĞİŞİK $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
KONSANTRASYONLU 0,1N EDTA'DAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

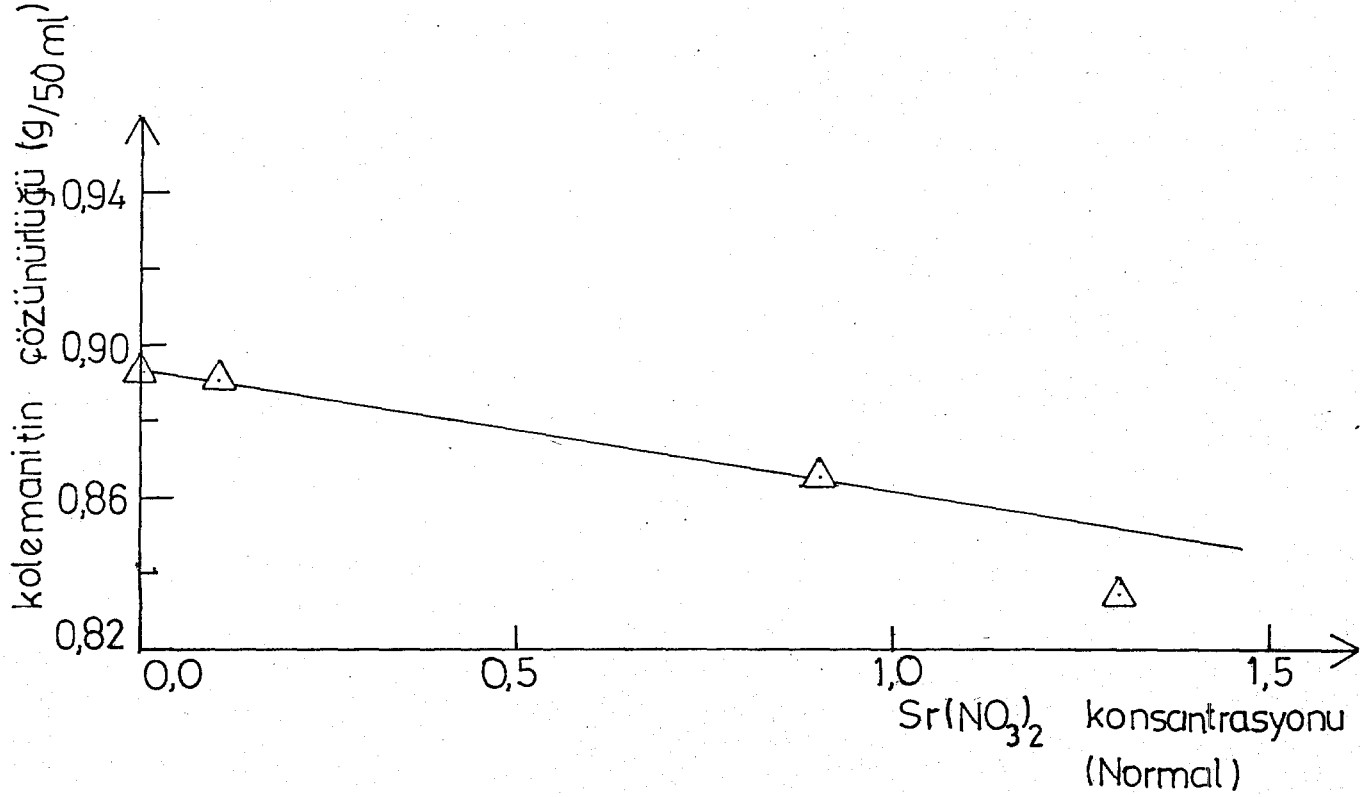
Tuz konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,10	0,50	0,90	1,30
B_2O_3 miktarı (g./50 ml.)	0,6184	0,6240	0,6128	0,5933	0,5738
Uleksitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	1,4399	1,4530	1,4269	1,3815	1,3361



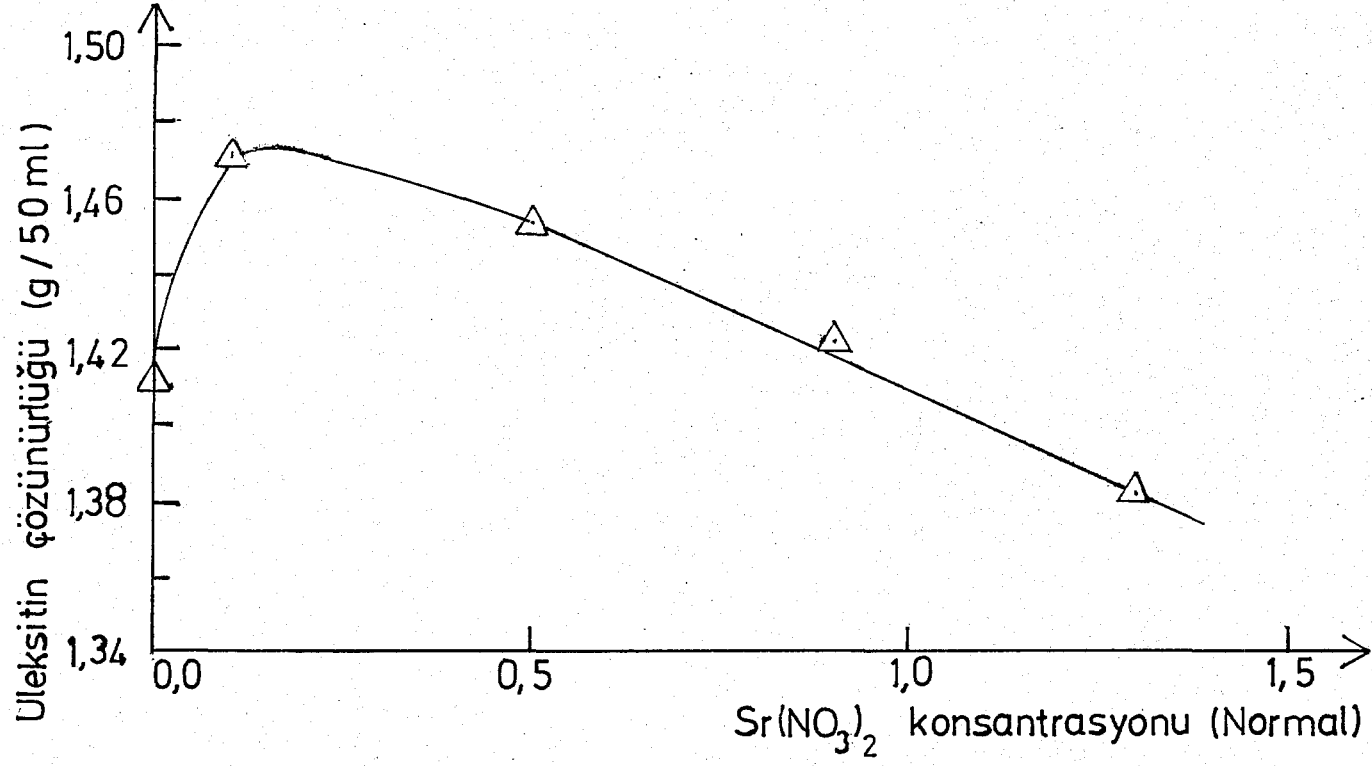
GRAFİK 1 : Kolemanitin değişik tuz konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlüğü



GRAFİK 2 : Uleksitin değişik tuz konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlüğü



GRAFİK 3 : Kolemanitin değişik Sr(NO₃)₂ konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlüğü



GRAFİK 4 : Uleksitin değişik Sr(NO₃)₂ konsantrasyonlu 0,1N EDTA'daki çözünürlüğü

3.3.1.1. Değişik Konsantrasyonlu EDTA Çözeltilerindeki Çözünürlük

0,00; 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 ve 0,30N olmak üzere altı farklı EDTA konsantrasyonu için çalışıldı. 3.3.1.de belirtilen çalışmalara bağlı olarak kolemanit 2,5000 g. ; uleksit 3,5000 g. kullanıldı.

Alınan mineral 250 ml.lik bir behere kondu. Çalışılan konsantrasyondaki 50 ml. EDTA çözeltisi mineralin bulunduğu behere ilave edildi. Karıştırma, süzme, titrasyon işlemleri 3.1.1.de açıklanan şekilde tekrarlandı.

Sonuçlar,kolemanit için çizelge 15 ve grafik 5-a' da, uleksit için çizelge 16 ve grafik 6-a'da gösterilmiştir.

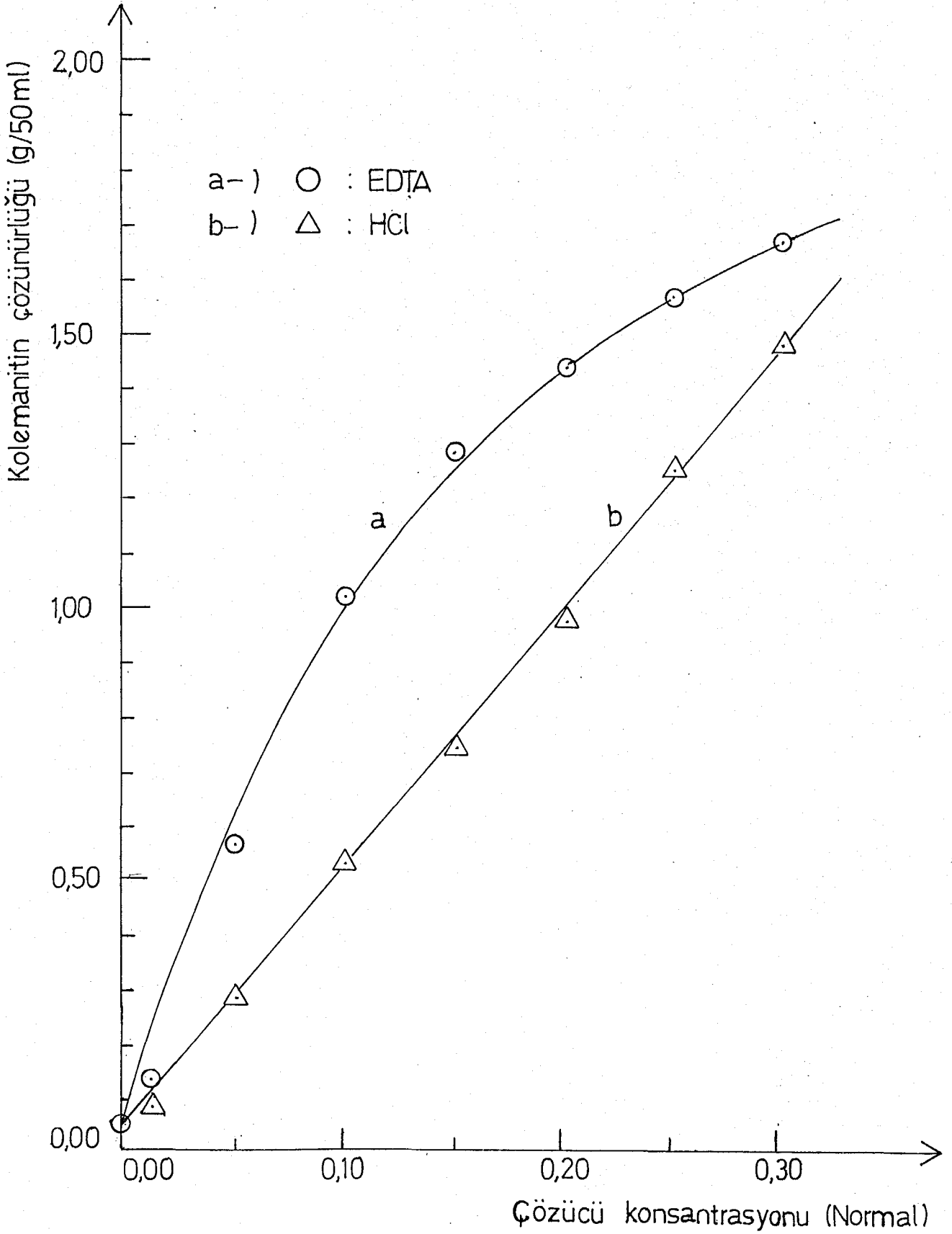
3.3.1.2. Değişik Konsantrasyonlu HCl Çözeltilerindeki Çözünürlük

3.3.1.1.de açıklanan çalışmalar EDTA yerine HCl kullanmak suretiyle tekrarlandı.Kolemanit 2.0000 gram, uleksit 2,5000 gram kullanıldı.

Sonuçlar,kolemanit için çizelge 17 ve grafik 5-b' de, uleksit için çizelge 18 ve grafik 6-b'de gösterilmiştir.

ÇİZELGE 15 : KOLEMANİTİN DEĞİŞİK KONSANTRASYONLU EDTA ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

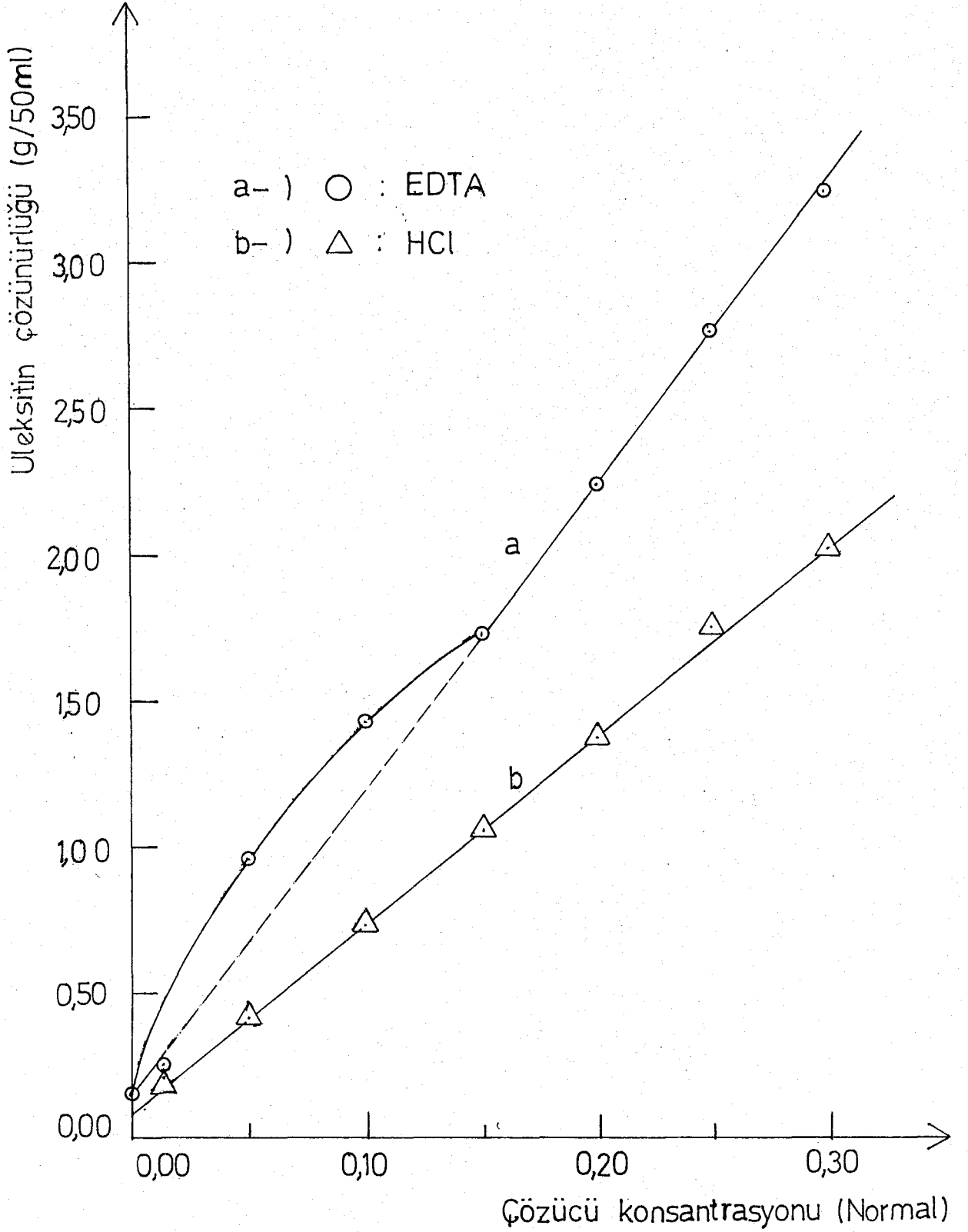
EDTA konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
B ₂ O ₃ miktarı (g./50 ml.)	0,0223	0,0613	0,2841	0,5153	0,6490	0,7270	0,7939	0,8468
Kolemanitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	0,0439	0,1206	0,5589	1,0137	1,2767	1,4302	1,5618	1,6658



GRAFİK 5 : Kolemanitin değişik konsantrasyonlu EDTA ve HCl çözeltilerindeki çözünürlüğü

ÇİZELGE 16 : ULEKSİTİN DEĞİŞİK KONSANTRASYONLU EDTA ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

EDTA konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
B ₂ O ₃ miktarı (g./50 ml.)	0,0641	0,1059	0,4123	0,6128	0,7437	0,9638	1,1867	1,3928
Uleksitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	0,1493	0,2466	0,9600	1,4269	1,7317	2,2442	2,7632	3,2431



GRAFİK 6 : Uleksitin değişik konsantrasyonlu EDTA ve HCl çözeltilerindeki çözünürlüğü

ÇİZELGE 17 : KOLEMANİTİN DEĞİŞİK KONSANTRASYONLU HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

HCl konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
B ₂ O ₃ miktarı (g./50 ml.)	0,0223	0,0390	0,1421	0,2674	0,3761	0,4931	0,6351	0,7521
Kolemanitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	0,0439	0,0767	0,2795	0,5260	0,7399	0,9700	1,2494	1,4795

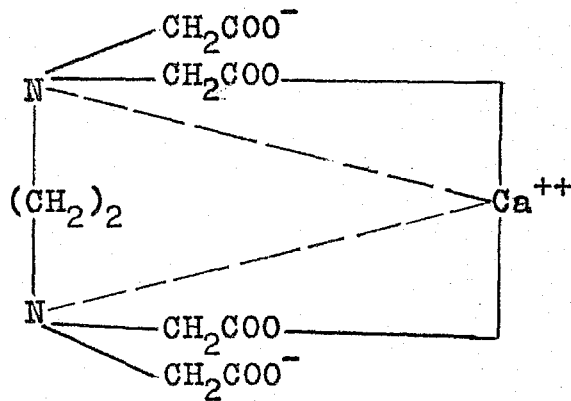
ÇİZELGE 18 : ULEKSİTİN DEĞİŞİK KONSANTRASYONLU HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

HCl konsantrasyonu (Normal)	0,00	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
B ₂ O ₃ miktarı (g./50 ml.)	0,0641	0,0919	0,1783	0,3120	0,4541	0,5905	0,7103	0,8691
Uleksitin çözünürlüğü (g./50 ml.)	0,1493	0,2140	0,4152	0,7265	1,0574	1,3750	1,6539	2,0236

IV. SONUÇ VE TARTIŞMA

Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) mineralleri suda çok az çözünürler. 3.1.1.de yapılan çalışmalarda bu minerallerin EDTA'daki çözünürlüklerinin, saf sudaki çözünürlüklerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiş ve çözünmenin kompleks oluşumu üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

$\text{R-N}-(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ genel formülüyle gösterilen kompleks yapıcı amino polikarboksilli asitlerden en çok tanınanı etilen diamin tetraasetik asittir. EDTA'nın pratikte en çok kullanılan şekli disodyum tuzudur. Bütün organik chelate yapıcı bileşikler gibi EDTA'da, özellikle iki değerliler olmak üzere metal iyonları ile çok sağlam kompleksler meydana getirir. Örneğin EDTA, Ca^{++} iyonu ile



bileşimindeki chelate'ları meydana getirmektedir. EDTA'nın meydana getirdiği komplekslerin sulu çözeltilerinin termik stabiliteleri de çok yüksektir. Her iki mineralin de kristal şebeke enerjileri, EDTA'nın kompleks oluşturma enerjisinden daha küçüktür.

3.1.1.de yapılan çalışmalar incelendiğinde, uleksitin EDTA'daki çözünürlüğünün kolemanite göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonucu, minerallerin formül yapılarına ve kristal şebekelerinin sağlamlık derecelerine göre yorumlamak gerekmektedir: Uleksit mineralinin bileşiminde, kolemanitten farklı olarak sodyum bulunması nedeniyle, bu mineralin kristal şebekesinin kolemanite göre daha zayıf olduğu söylenebilir. Ayrıca kolemanitin formül yapısında, iki mol CaO'ye karşılık üç mol B_2O_3 bulunmaktadır; kolemanitin çözünmesi sırasında, iki CaO molekülünün kristalden ayrılmasıyla, üç tane B_2O_3 molekülü serbest hale geçebilir. Uleksitte ise iki CaO molekülüne karşılık serbest kalan B_2O_3 molekülü sayısı beştir. Bu nedenle uleksit kolemanitten daha fazla çözünmektedir.

3.2.de kolemanitle yapılan çalışmalarla ilgili olarak çizelge 6, çizelge 11, çizelge 13, grafik 1 ve grafik 3 incelendiğinde, EDTA çözücü ortamına değişik konsantrasyonlarda tuz ilavesinin, kolemanit çözünürlüğünde azalma meydana getirdiği görülmektedir; çözünürlükte meydana gelen azalmanın, ortama ilave edilen tuzların iyonik şiddeti arttırmalarının bir sonucu olduğunu söylemek mümkündür. (9.10) bağıntısına göre iyonik şiddetin artmasıyla aktivite katsayıları büyür; K_s sabit olduğundan (9.3) bağıntısına göre çözünürlük azalır. İlave edilen Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} iyonları, kolemanit mineralindeki kalsiyumun EDTA ile chelate kompleksi oluşturmasını önlemek sureti ile de çözünürlüğü azaltmış olabilirler.

Çözücü ortamına ilave edilen $Ca(NO_3)_2$ 'ın, kolemanitin çözünürlüğünde meydana getirdiği azalma, diğer tuzlara göre ($Ba(NO_3)_2$ ve $Sr(NO_3)_2$) daha fazladır (grafik 1). Bu sonucu, kolemanitin bileşiminde kalsiyum bulunması nedeniyle, $Ca(NO_3)_2$ 'ın iyonik şiddetle birlikte ortak iyon etkisi de yapmasıyla açıklamak mümkündür.

Uleksitin çözünmesi de aynı olaylar çerçevesinde gerçekleşmesine rağmen, birtakım farklılıklar söz konusudur. 3.2.de uleksit ile yapılan çölgüşmelerde, ilave edilen tuz konsantrasyonunun 0,1N olması halinde çözünürlük hissedilir bir şekilde artmış, daha yüksek tuz konsantrasyonlarında ise, kolemanitte olduğu gibi çözünürlükte azalma meydana gelmiştir (grafik 2). Bilindiği gibi düşük tuz konsantrasyonları halinde iyonik şiddetin çözünürlüğü arttırıcı etkisi vardır; düşük tuz konsantrasyonlarında geçerli olan (9.9) bağıntısına göre tuz ilavesi iyonik şiddeti arttırdığından aktivite katsayıları küçülür. K_s sabit olduğundan (9.3) bağıntısına göre çözünürlük artar. Genel olarak, çözücü ortamına çeşitli tuzların ilavesi çözünürlükte azalma meydana getirmesine rağmen, literatürde çözünürlüğün sabit kaldığı veya arttığı durumlar da mevcuttur (30).

Daha yüksek tuz konsantrasyonlarının ilavesinde (0,50 ; 0,90 ve 1,30N) uleksitin çözünmesi kolemanit ile paralellik göstermektedir ve minerallerin çözünmesinin aynı olayların etkisi altında gerçekleştiği söylenebilir.

0,1N $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'ın, uleksitin çözünürlüğünde meydana getirdiği artışın diğer tuzlara göre daha az olmasını, yine ortak iyon etkisi kavramıyla açıklamak mümkündür. Kalsiyum nitrat, uleksitin bileşiminde kalsiyum bulunması nedeniyle, iyonik şiddetle birlikte ortak iyon etkisi de yapmakta ve bu etki, iyonik şiddetin düşük tuz konsantrasyonundaki çözünürlüğü arttırıcı etkisini kısmen engellemektedir. Daha yüksek tuz konsantrasyonlarında (0,50N ; 0,90N ; 1,30N) ise, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ iyonik şiddet yanında ortak iyon etkisiyle de çözünürlüğü bir miktar azaltmakta ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'ın çözünürlükte meydana getirdiği azalma stronsiyum nitrat ve baryum nitrate göre daha fazla olmaktadır (grafik 2).

Grafik 1-a ile grafik 3 ve grafik 2-a ile grafik 4 karşılaştırıldığında; 3.2.1.1.de atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle yapılan analizlerle, alkalimetrik titrasyon yöntemine göre yapılan tayinlerin uygun bir paralellik içerisinde olduğu gözlenmektedir.

3.3.de yapılan çalışmalar incelendiğinde, HCl ve EDTA konsantrasyonlarının artmasıyla minerallerin çözünürlüklerinde de artış olduğu; kolemanitin EDTA'daki çözünürlüğünün üstel, uleksitin ise lineer bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. Ancak, 0,05 ve 0,10N EDTA konsantrasyonlarında uleksit çözünürlüğünün lineerlikten bir miktar saptığı gözlenmiştir (grafik 5-a ve grafik 6-a). Her iki mineralin de HCl'deki çözünürlüğü lineer bir değişim göstermektedir (grafik 5-b ve grafik 6-b). 3.3.de yapılan çalışmalar, her iki mineralin de EDTA'daki çözünürlüklerinin, HCl'deki çözünürlüklerine nazaran daha yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre belirli bir konsantrasyondaki EDTA çözeltisinin saf kalsiyum-borat minerallerini kolaylıkla çözebileceği ortaya konmuş bulunmaktadır. Bazı bor minerali kristallerinde yapılan B_2O_3 tayinlerinde, çözücü olarak HCl yerine EDTA çözeltisi kullanarak, çok daha kısa zamanda sonuca gidilebilir. Ayrıca HCl ile yapılan çözme çalışmalarında, mineralleri tam olarak çözebilmek için derişik HCl kullanmak gerekmekte, ısıtma ve geri soğutma işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Çözücü olarak EDTA kullanıldığında bu tür işlemlere gerek kalmayacaktır. Çünkü, EDTA HCl gibi kuvvetli bir asit değildir.

V. KAYNAKLAR

- 1) Polat, O., Türkiye Bor Mineralleri Envanteri, Ankara (1976)
- 2) Malinko, S.V., Zap. Vses. Mineral Obshchest., 1974, 103(1), 117-21
- 3) İzdar, K.E., Türkiye borat yataklarının jeolojisi ve yeni saha potansiyelleri ile ilgili bazı görüşler, Türkiye madencilik bilimsel ve teknik IV. kongresi, Ankara (1975)
- 4) U.S.B.M., M.C.P. Boron, May. (1979)
- 5) AIME Industrial minerals and rocks, (1975)
- 6) Rosenfelder, W.J., Chemistry and Industry, 17 June (1978)
- 7) Constable, F.H., et. al., Rev. Fac. Sci. Ist., 1952, 17-A, 191-5
- 8) Meixner, H., Hochschule Leoben, 1953, 98, 86-92
- 9) Meixner, H., Fortschr. Mineral., 1952, 31, 39-42
- 10) Meixner, H., Petrog., 3, 1953, 445-55
- 11) Demircioğlu, A., Bull. of Mineral Research and Exploration Inst. of Turkey, 1973, No:180, 114-117
- 12) Çakaloz, T., Kalsine kolemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi, TÜBİTAK proje çalışması, MAG-234, Ankara (1973)
- 13) Tuğtepe, M., et. al., Rev. Fac. Sci. Ist., 1962, 27-2, 98-114
- 14) İmamutdinova, V.M., Zh. Prikl. Khim., 1967, 40(11), 2593-6
- 15) Zdanovskii, A.B., et. al., Zh. Prikl. Khim., 1963, 37(5), 1095-9
- 16) İmamutdinova, V.M., et. al., Zh. Prikl. Khim., 1967, 40(7), 1616-18
- 17) İmamutdinova, V.M., Zh. Prikl. Khim., 1970, 43(2), 425-8
- 18) Kim, G.E., et. al., Tr. Inst. Khim. (Nefti Prir. Solei, Akad. Nauk), 1973, 5, 19-23
- 19) Nauruzova, G. Kh., et. al., Tr. Inst. Khim. (Nefti Prir. Solei), 1973, 5, 41-53

- 20) Mun, A.I., et. al., Tr. Inst. Khim. (Akad. Nauk), 1973, 36, 70-5
- 21) Spiryagina, A.I., Inst. Galurgil, 1953, 27, 77-83
- 22) Zdanovskii, A.B., et. al., Miniskerrstvo Khim., 1959, 36, 96-118
- 23) Zdanovskii, A.B., et. al., Zh. Fiz. Khim., 1956, 40(1), 12-15
- 24) Murdock, T.G., Batı Anadolu bor yatakları, MTA yayınları, No: 15855 Ankara (1975)
- 25) Alpar, S.R., et. al., Rev. Fac. Sci. Ist., 1961, 26, 3-4, 153-65
- 26) Zdanovskii, A.B., et. al., Zh. Prikl. Khim., 1973, 46(10), 2303-5
- 27) Mardenenko, V.K., et. al., Zh. Prikl. Khim., 1974, 47(2), 439-41
- 28) Skvartsov, V.G., Zh. Neorg. Khim., 1985, 30(9), 2341-52
- 29) Frias, M.N., Cent Azucar, 1982, 9(2), 41-9
- 30) Karazhanov, N.A., et. al., Tr. Inst. Khim. (Nauk Akad. Nauk Kaz. SSR), 1981, 54, 64-80
- 31) Yarar, B., Kolemanit mineralinin flotasyon yolu ile değerlendirilmesi, TÜBİTAK proje çalışması, MAG-228, Ankara (1971)
- 32) Ayok, T., Kolemanit flotasyonu ve poliollerin etkisi, TÜBİTAK proje çalışması, MAE-10, Gebze (1975)
- 33) Çakaloz, T., Removal of arsenic from colemanite, TÜBİTAK proje çalışması, MAG-158, Ankara (1969)
- 34) Knipovich, Yu. N., et. al., Analiz mineral'nogo syr'ya (Analysis of mineral law material), Leningrad, Gask - himizdat (1959)
- 35) Wamser, C.A.J., Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1209
- 36) Bovalini, E., et. al., Ann. Chimica, 1959, 49, 1051
- 37) Charlot, G., et. al., Quantitative Inorganic Analysis, London, Methuen (1957)
- 38) Antikainen, P.J., Acta Chem. (Scand), 1955, 9, 1008
- 39) Souchay, P., et. al., Bull. Soc. Chim. (France), 1956, 893

- 40) Welz, B., Atom-Absorbtions-Spektroskopie, 2.Auflage, Weinheim, Verlag chemie, (1975)
- 41) Price, W.J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption, London, Philadelphia, Rheine, Heyden & Son Ltd. (1979)