

574-151-111
378-242
694
1974

T. C.
DIYARBAKIR ÜNİVERSİTESİ
TIP FAKÜLTESİ
FİZİK VE BİYOFİZİK KÜRSÜSÜ
Kürsü Yöneticisi
Prof. Dr. Rasim CİCİOĞLU

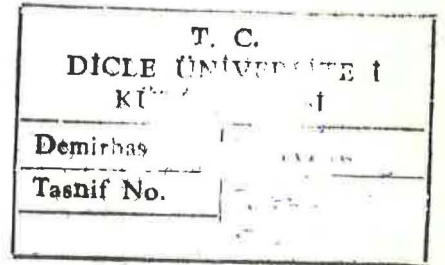
POLİELEKTROLİTİK SOL VE JELLERİN DÜŞÜK FREKANS
ÖZ İLETKENLİKLERİNİN VE YÜKSEK FREKANS
(0.5 — 2.0 MHz)
BAĞIL MAĞNETİK KAYIP FAKTÖRLERİNİN ETÜDÜ

Doktora Tezi

Doktora Yöneticisi
Doç. Dr. Ziya GÜNER

Zülcüf GÜLSÜN

1974
Diyarbakır



İ Ç İ N D E K İ L E R

I. GİRİŞ	
1.1. Polielektrolit çözeltiler	1
1.2. Polielektrolit çözeltilerde iletkenlik ifadesi	2
1.3. Kolloit çözeltiler	4
1.4. Amacımız	10
II. MATERYAL VE YÖNTEM	
2.1. İletkenlik hücresinin empedansı	12
2.2. Paralel rezonans devresi	16
2.3. Kullanılan materyal ve materyalin hazırlanması	18
2.4. Ölçümler ve grafikler	20
III. BULGULAR	
3.1. Öz iletkenlik deneylerinden elde edilen sonuçlar	49
3.2. Bağıl mağnetik kayıp faktörü deneylerinden elde edilen sonuçlar	52
IV. TARTIŞMA VE SONUÇ	
4.1. Deney tekniği	55
4.2. Agar jelinin öz iletkenlik-konsantrasyon ilişkisi	56
4.3. Öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi	56
4.4. Agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenlik karşılaştırması	57
4.5. Bağıl mağnetik kayıp faktörü üzerine	65
4.6. Sonuçlar	68
V. ÖZET	69
LİTERATÜR	71

Ö N S Ö Z

Elektrik ve mağnetik alanların madde ile etkileşimi incelenerek maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler içeren sonuçlara varılabilir. Öyle ki bu sonuçlar canlı madde incelemesine de ışık tutabilir. Örneğin Gel - fan'ın dediği gibi protoplazmanın elektriksel iletkenliğinin tayini, yalnız canlı maddenin bir fiziksel özelliğinin tesbiti değil, fakat bu özelliğin doğru bilinmesi vasıtası ile hücre fizyolojisindeki diğer problemlerin çözümü basitleşebilir; hücre içindeki elektrolitler ve onların karışım durumu problemi, hücre içi öz iletkenliğinin bir bilgisi vasıtası ile cevaplandırılabilir.

Biz bu çalışmamızda polielektrolitik sol ve jellerin düşük frekanslı alternatif elektrik alanda öz iletkenliklerini ve yüksek frekanslı mağnetik alanda bağlı mağnetik kayıp faktörlerini inceleyerek bazı sonuçlar elde ettik. Sonuçlarımızın, incelediğimiz maddelerin bazı özelliklerini açıkladığına ve bir yerde canlı madde incelemesine de kısmen ışık tutacağına inanıyoruz.

Bu sahada önemli araştırma konuları bulunduğuna bizleri inandıran ve çalışmalarımızı, elektrolitlerin, polielektrolitlerin ve biyolojik sıvıların çeşitli yönlerden özelliklerini araştırmaya doğru yönelterek grup çalışması niteliğinde bir organizasyonla yöneten, tez konusunun programlandırılmasında ve olanakların hazırlanmasında bana yakın ilgilerini esirgemeyen doktora yöneticim sayın Doç. Dr. Ziya Güner'e sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Zülcüf Gülsün

Mayıs, 1974

I. G İ R İ Ő

1.1. Polielektrolit Çözeltiiler.

Kolloit Kimyanın, bütün canlı olaylar için fiziksel bir yorum verebileceği hakkında hakim olan görüŐün, bu asrın baŐlarında çok mübalağalı olduğu görüldü. Yüzey olaylarının anlaşılmasında, Brown hareketlerinin ve kolloit parçacıkların elektriksel özelliklerinin yorumundaki müthiŐ ilerlemelererağmen canlı organizmaların işleyiŐinin fiziksel kavranması daima anlaşılmaz kaldı. 1930 larda kolloit kimyaya olan ilgi azalmaya baŐladı ve büyük sayıda bir araŐtirmacı grubu istikbali daha parlak ve yeni doğmuş bulunan polimer kimyası alanına döndü. Yinmi yıldır, biyokolloitlerin polimer tabiatı üzerine yapılan araŐtırmalardan, canlı madde incelemesi için en uyarıcı ve en açıklayıcı görüşler elde edildi.

Polielektrolit deyimi, çözelti içerisinde iyonlara ayrıŐan bütün polimerleri betimler(4). Biraz daha açık bir tanımla polielektrolit, karboksil sülfonik, amino gibi dissosiyeye olabilir birçok gruplar ihtiva eden bir polimerdir(14). Bu tanımlardan anlaşılacağı gibi bir polielektrolit çözeltisi içerisinde makro iyonlar (veya poli iyonlar da denir) ve onlarla zıt işaretli karşıt iyonlar(counter-ions) bulunur. Bir polielektrolitin gözlenebilir özellikleri katı olarak makro iyonun etrafındaki iyonların dağılımına bağlıdır. Bu yüzden teorik ve deneysel çalıŐmaların büyük bir kısmı, bu dağılım hakkındaki bilgiyi elde etmeye yönelmiŐtir. Genel olarak makro iyonun etrafındaki karşıt iyonların makro iyona iki Şekilde bağlı oldukları kabul edilmiştir. Bunlardan biri, karşıt iyonların makro iyonun belirli yerlerine bağlanmasıdır ve bu bağlanma "bölgesel bağlanma" (site-binding) olarak mütalaa edilir. Diğeri ise, makro iyonun civarında herhangi bir yerde bulunan zıt iyonların makro iyon tarafından elektrostatik olarak kuvvetlice çekilmesi sebebiyledir. Bunu da "iyonik atmosfer bağlanması" diye nitelendireceğiz.

Polielektrolitlere tamamı tamamına uygulanabilen genel bir dielektrik sabiti ve kondüktivite teorisi yoktur(16). Basit elektrolitlerin incelenmesinde temel bir kabul, merkezi bir iyonun etrafında zıt yüklü iyonlardan o-

luşan bir iyon atmosferinin mevcudiyetidir. Bir dış alanın etkisi altında iyon atmosferi polarize olur, bu şekilde atmosferik yük merkezinin, atmosferin etrafında olduğu yükün merkezinden ayrılması ile bir dipol moment meydana gelir. Etkin alanın azalmasına sebep olan bu sonuçlar çoğu kere "asimetrik etki" veya "relaksasyon etkisi" olarak deyimlendirilir. Çok daha fazla yüklü olan polielektrolitlerde ise birçok çevresel karşıt iyonlar bulunduğu için ve bunların hareketi daha uzun mesafede olduğundan relaksasyon etkisinin daha büyük olacağını bekleyebiliriz.

1.2. Polielektrolit çözeltilerde iletkenlik ifadesi.

Göz önüne alınan polielektrolit çözeltisinin birim hacim başına c_p mol poli iyon ihtiva ettiğini düşünelim. Her polimerik molekül ν tane iyonize grup taşırsa ilave olarak birim hacimde νc_p tane karşıt iyon bulunacaktır. Polimer konsantrasyonuna

$$c_p = \frac{c_m}{P} \quad (1)$$

bağıntısı ile bağlı c_m monomolal konsantrasyonunu kullanmak çoğu kere uygundur. Burada P polimerizasyon derecesidir. Bu notasyonla karşıt iyonların c_c konsantrasyonu

$$c_c = \nu c_p = (\nu/P)c_m = \alpha c_m \quad (2)$$

olur. Denk.2 de her monomerik birimin iyonlaşabilir bir grup taşıdığını farzederek $\alpha = \nu/P$ iyonizasyon derecesini tanımladık. Polielektrolitlerden bazıları bunlardan da en belli başlı olanları olan polisülfonik ve polifosforik asitler tamamen iyonlaşırlar ve α ları birime eşittir. Diğer yandan polikarboksilik asitlerele poliaminlerin çoğu değişik α lı zayıf elektrolitler olarak davranırlar.

Şimdi bir polielektrolit çözeltisinin elektrik alanı etkisine maruz bırakıldığını düşünelim. Akım yoğunluğunu \vec{I} (coulomb $sn^{-1}cm^{-2}$) ve elektrik alanını \vec{E} (volt/cm) ile ifade edelim. Akım, \vec{J}_c (mol $sn^{-1}cm^{-2}$) tek değerlikli pozitif karşıt iyonları ile \vec{J}_p ν -değerlikli poliiyonlarının akısı sebebiyle olduğundan \vec{I} için

$$\vec{I} = (\vec{J}_c - \nu \vec{J}_p) F \quad (3)$$

yazabiliriz. Burada F Faraday sabitidir. i'yinci türden bir iyonun \vec{J}_i akısı \vec{v}_i hızına

$$\vec{J}_i = c_i \vec{v}_i \quad (4)$$

ile bağlıdır. Böylece söz konusu akılar

$$\vec{J}_c = c_c \vec{v}_c \quad \text{ve} \quad \vec{J}_p = c_p \vec{v}_p \quad (5)$$

olarak yazılabilir. (2) ve (5) bağıntılarını (3) de yerlerine koyarsak

$$\vec{I} = c_p \nu (\vec{v}_c - \vec{v}_p) F \quad (6)$$

elde ederiz. Kuvvet fazla büyük olmamak şartı ile \vec{v}_i hızının, iyi bir yaklaşımla uygulanan kuvvetle doğru orantılı olduğu bulunmuştur. Böylece,

$$\vec{v}_c = u_c \vec{E} \quad \text{ve} \quad -\vec{v}_p = u_p \vec{E} \quad (7)$$

yazabiliriz. Burada u_c ve u_p , ($\text{sn}^{-1} \text{ volt}$) cinsinden sırası ile karşıt iyonun ve poliiyonun genel anlamda mobiliteleridir. Denk.7 yi (6) da yerine koyarsak çok iyi bilinen

$$\vec{I} = c_p \nu (u_c + u_p) \vec{E} F \quad (8)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemden hemen σ iletkenliği ve Λ eşdeğer iletkenliği ile λ_p ve λ_c iyonik iletkenliklerini bulmak mümkündür.

$$\sigma = I/E = c_p \nu (u_c + u_p) F \quad (9)$$

ve

$$\sigma / c_p \nu = \Lambda = \lambda_p + \lambda_c = (u_c + u_p) F \quad (10)$$

elde edilir. Varılan bu sonuç, sadece iki tip iyon ihtiva eden basit elektrolitlerdeki

$$\Lambda = F (U_+ + U_-) \quad (11)$$

eşdeğer iletkenlik ifadesinin aynıdır(3). Bu son ifadede F Faraday sabiti U_+ ve U_- ise sırası ile pozitif ve negatif iyonların mobiliteleridir.

Yukarıda (8) ifadesi ile verilen akım yoğunluğunu, yine basit elektrolitler için verilen akım yoğunluğu bağıntısından çıkarmak mümkündür. Düzgün bir \vec{E} elektriksel alanı içinde bulunan bir elektrolit çözeltide $i=1,2,\dots,s$ farklı türden iyon varsa, çözelti içerisindeki akım yoğunluğu,

$$\vec{I} = \sum (n_i u_i z_i) e \vec{E} \quad (12)$$

şeklinde ifade edilir. Bağıntıda n_i , u_i , z_i sırası ile i 'yinci iyonun konsantrasyonu (birim hacimdeki iyon sayısı), mobilitesi ve değerliğidir. e ise elektron yüküdür. Bu bağıntıyı, içerisinde sadece iki tür iyonun (poli ve karşıt iyonlar) bulunduğu polielektrolit çözeltisine uygularsak Denklem.12 yi

$$\vec{I} = (n_p u_p z_p + n_c u_c z_c) e \vec{E} \quad (13)$$

şeklinde yazmak gerekir. Burada p indisli nicelikler poli iyon ve c indisliler ise karşıt iyon aittirler. Denk.8' i çıkarırken polielektrolit çözeltisinin birim hacimde c_p mol poli iyon ihtiva ettiğini ve her polimerik molekülün ν tane iyonize grup taşıdığını varsaydık. Bir mol poli iyon içinde N Avagadro sayısı kadar poli iyon bulunacağından, birim hacimdeki poli iyon sayısı $n_p = N \cdot c_p$ ve aynı düşünüşle karşıt iyon sayısı $n_c = N \cdot \nu c_p$ olur. $z_p = \nu$ ve $z_c = 1$ alarak Denklem.13,

$$\vec{I} = (N \cdot c_p u_p \nu + N \cdot \nu c_p u_c) e \vec{E}$$

ve buradan

$$\vec{I} = \nu c_p (u_p + u_c) N e \vec{E} \quad (14)$$

olur. Denk.14 de $F = Ne$ Faraday sabitini kullanırsak akım yoğunluğu için

$$\vec{I} = \nu c_p (u_c + u_p) F \vec{E} \quad (15)$$

elde ederiz. Bu da Denk.8'in aynıdır.

1.3. Kolloit Çözeltiler.

Thomas Graham (1805-1860) kolloit kimyanın babası sayılır. O, proteinler, polisakkaritler, tanin ve zank gibi belirli maddelerin, parşömen ve diğer zarlardan kristalize madde (şeker, tuz v.b.) çözeltileri gibi difüze olmadığını gözledi. Difüze olmıyan maddelerin çözeltileri buharlaşma ile a-

morf katılar verir ve çoğunlukla yapışkan karakterdedirler. Graham bu maddelere "kolloitler" dedi (Yunancada gluelike kelimesinden alınmıştır). Zarlardan rahatlıkla difüze olan kristal maddelere de "kristaloitler" dedi(22).

Graham zamanından beri bir çok araştırmacının çalışmalarından görülmüştür ki koloidal hal esasen maddenin bir durumunu gösterir, yoksa maddenin özel bir çeşidini değil. Kolloitsel parçacıklar, çeşitli proteinler ve polisakaritlerde olduğu gibi tek tek molekülleri temsil edebilirler veya daha küçük bir çok molekülün agregatları olabilirler.

Genel olarak bir maddenin diğer bir madde içerisinde daha küçük veya daha büyük parçacıklar halinde dağıldığı sistemlere "dispers sistemler" denir. Bu tanımdan anlaşılacağı gibi dispers sistemler biri homojen dağıtma ortamı ve diğeri küçük parçacıklar halinde dağılmış faz olmak üzere en az iki fazlı sistemlerdir. Dağıtma ortamı sıvı olan dispers sistemleri üç sınıfa ayırmak mümkündür. Bu sınıflar arasındaki sınır çizgisi, taneciklerin adi mikroskopa veya ultra mikroskopa görülebilirlik sınırı vasıtası ile belirlenir(10). "Süspansiyonlar ve emülziyonlar" olarak deyimlenireceğimiz dispers sistemler, adi mikroskop altında görülebilen tanecikler ihtiva ederler. Bu taneciklerin büyüklükleri 100μ dan büyüktür. Böyle bir sistemin heterojenitesi çıplak gözle detekte edilebilir. Büyüklükleri $100 \mu - 1 \mu$ arasında tanecikler ihtiva eden dispers sistemlere ise "KOLLOİT ÇÖZELTİLER" denir. Kolloit çözeltilerin belirgin özelliklerini şöyle özetleyebiliriz: Tanecikler basit kimyasal moleküllere göre çok büyük olmalarına rağmen adi mikroskopta görülemezler, kabın dibine çökmezler, adi süzgeç kağıtlarından geçerler, bir takım optik özellikler gösterirler, uygun işlemlerle çöktürülebilir veya pıhtılaştırılabilirler(21). Bir de büyüklükleri 1μ dan aşağı olan parçacıklar ihtiva eden "gerçek çözeltiler" vardır ki bunların parçacıkları optik araçlarla detekte edilemezler.

Yukarıda söylediklerimizi bir sıra halinde şöylece özetleyebiliriz:

Süspansiyonlar ve emülziyonlar	Kolloit çözeltiler	Gerçek çözeltiler
100μ		1μ
Dispersite derecesi artması →		

Kolloit çözeltilerin bu şekilde genel dispers sistemler içindeki yerini belirledikten sonra, tezimizde kullandığımız bazı elektriksel özelliklerini belirtmeye çalışacağız. Önce, nicel incelemesi ilk defa P. Debye ve E. Hückel tarafından yapılan iyonlar arası çekim teorisinin genel bir özetini vermeyi yararlı buluyoruz. Bu teoriye göre; a) Bir elektrolit çözeltide artı ve eksi yüklü iyonlar bulunur. b) Artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektriksel çekimden dolayı, ortalama olarak herhangi bir iyonun çevresindeki zıt yüklü iyon konsantrasyonu benzer yüklü olanlardan daha büyüktür. c) Herhangi bir iyon etrafındaki zıt yük yoğunluğu (iyon atmosferi) merkezi iyona göre küresel simetri gösterir.

Her bir iyonun etrafında kurulan iyonik atmosfer, bazı özelliklerle karakterize edilir. Örneğin iyon atmosferinin belli bir ortalama kalınlığı vardır. İyon atmosferinin ortalama kalınlığının iletkenlik ve aktivite teorisi için önemi büyüktür. Ek olarak iyon atmosferinin sonlu bir relaksasyon zamanı vardır. Bu atmosfer sonsuz küçük bir zaman aralığı içinde ne kurulabilir ne de yok olur. Eğer çözeltiden ani olarak bir iyon çıkarılmış olsa, bu iyonun çevresindeki düzenlilik devam edemez, çünkü bu düzenliliğin nedeni merkezi iyonun kuvvet alanıdır. İyonun bulunduğu noktaya göre atmosferi oluşturan iyonların rastgele dağılıma geçişi tedricen olur. Bu değişim için gerekli olan zaman "relaksasyon zamanı" dır. Relaksasyon zamanı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu zamanın mertebesinin

$$\theta = \frac{10^{-10}}{\gamma} \quad (16)$$

olduğu gösterilmiştir(7). Burada γ litre başına mol olarak çözelti konsantrasyonudur. Relaksasyon zamanının sonlu bir değere sahip olması, seyreltik elektrolitlerin iletkenliğinin frekansa bağlı olmasını gerektirir. İletkenlik üzerine frekans etkisi Debye ve Falkenhagen tarafından ön görülmüş ve ilk defa Sack tarafından deneysel olarak gösterilmiştir. Elektriksel iletkenliğin frekansa göre bir dispersiyona sahip olması gerektiği Falkenhagen tarafından şu şekilde açıklanmaktadır: Bir iyon dış elektrik

alanı etkisi ile hareket halinde ise iyonun önünde daha az, arkasında daha büyük bir yük yoğunluğu oluşur. Bu nedenle iyon atmosferinin simetrisi bozulur. Simetri bozukluğunun etkisi işrelaksasyon kuvveti denen ve harekete karşı koyucu bir kuvvetin oluşumudur. Uygulanan dış alanın frekansı küçük ise $(f < \frac{1}{\theta})$ iyon atmosferinin simetri bozukluğu, merkezi iyonun hareketini yavaşlatacak şekilde oluşacaktır. Dış alan frekansı $1/\theta$ 'ya göre çok büyük olursa, alan frekansı ile hareket eden iyonlar etrafında zıt yüklü iyon atmosferi oluşamaz. Bu durumda elektriksel relaksasyon kuvveti de ortadan kalkar. Yüksek frekansta atmosferin oluşma imkânı bulamayışı ve simetri bozukluğundan gelen relaksasyon kuvvetinin de olmayışı, dış alanın iyonlar üzerine uyguladığı net kuvvetin artmasını ve iyon hızlarının büyümesini sağlar. Böylece eşdeğer iletkenlik de artar(7). Bu söz konusu etkilerin oluşabilmesi için aynı zamanda uygulanan dış alanın şiddetinin belli bir E_{min} değerinden daha küçük olmaması gerekir.

Basit elektrolitler için ön görülen yukarıdaki görüşler, makro iyonlar ihtiva eden polielektrolitler ve kolloitsel çözeltilere de uygulanabilmelidir. Elektrolit bir çözelti içerisinde bulunan kolloitsel parçacıkların düşük frekans dielektrik dispersiyon teorisini inceleyen Schwarz(19), kolloitsel parçacıkların, iyonların parçacık yüzeyinde adsorblanması sonucu elektriksel olarak yüklendiklerini ve bu parçacıkların bir elektriksel çift tabaka veya iyon atmosferi teşkil edecek şekilde zıt iyonlarla sarıldığını kabul etmiştir. Bu şekilde zıt iyon tabakalı bir küre olarak göz önüne alınan kolloit parçacığı için yapılan hesapların sonucu göstermiştir ki, böyle bir kürenin dielektrik davranışı, zıt iyon tabakası ihtiva etmeyen fakat zahiri dielektrik sabiti

$$\bar{\epsilon}_i = \epsilon_i + \frac{2 \epsilon_s^*}{R} \quad (17)$$

olan bir kürenin dielektrik davranışına eşdeğerdir. Burada ϵ_i parçacığın bağıl dielektrik sabitidir. Denk.17 de ek olarak gözükten dielektrik sabiti

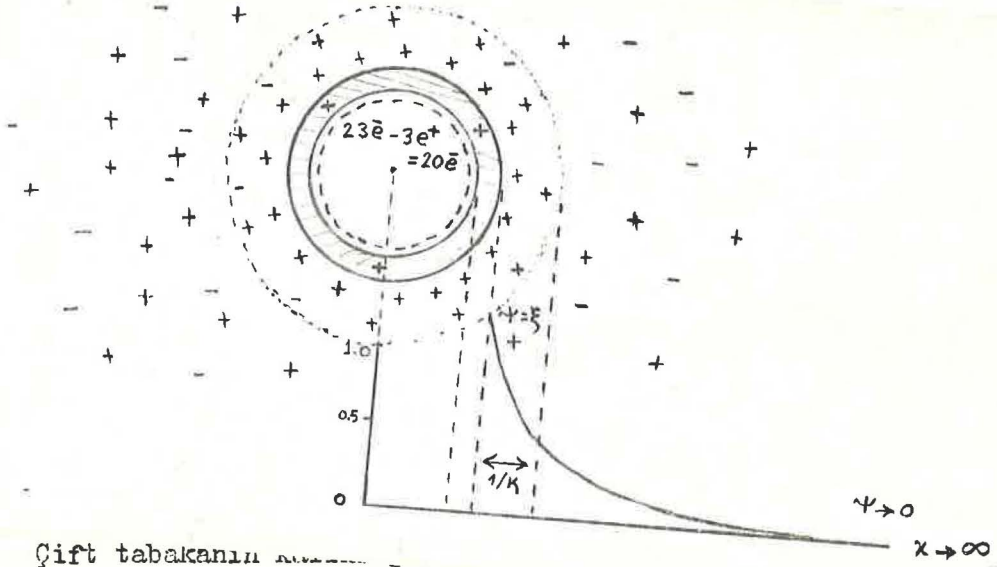
$$\Delta \epsilon_i = \frac{2 \epsilon_s^*}{R} = \frac{1}{1+j\omega\tau} \frac{e_0^2 R \sigma_0}{\epsilon_r k T} \quad (18)$$

gerçek ϵ_1 dielektrik sabitinden çok büyüktür. $\tau = \frac{R^2}{2ukT}$ olarak verilmiş ve zıt iyon yüzey yük yoğunluğundaki değişimin relaksasyonunu karakterize etmektedir. σ_0 ise dış alan olmaması halinde zıt iyon yüzey yük yoğunluğunu gösterir. e_0 kürenin elektriksel yükü, R yarıçapı ve u mobilitesi, ϵ_r boşluğun mutlak dielektrik sabitidir. Böylece Schwarz, elektrolitler içerisinde asılı bulunan kolloitsel parçacıklarla gözlenen alçak frekans dielektrik dispersiyonunun, parçacıkların etrafındaki zıt iyon atmosferinin, dış elektrik alanı etkisi ile polarize olmasından dolayı oluştuğunu söylemiştir.

Sulu bir çözücü içinde asılı duran bütün parçacıklar (örneğin bakteriler, kırmızı kan hücreleri ve protein molekülleri), çözücünün ve parçacığın tabiatına bağlı olarak pozitif veya negatif yük kazanırlar(15). Örneğin protein moleküllerinin yüzeylerinde büyük sayıda serbest amino ve karboksil grupları bulunur. Bu gruplar, protein molekülünün net yük yoğunluğunu belirler ve dolayısıyla bu net yük yoğunluğunun miktarına ve işaretine bağlı olarak bir elektrik alanı içinde belirli bir hızda ve belirli bir yönde protein molekülünün hareket etmesine sebep olurlar. Net yük sabit değildir ve çözücünün pH'sı veya iyonik şiddeti ile değişebilir. Protein moleküllerinde olduğu gibi iyonlaşabilen gruplar ihtiva etmeyen kolloit tanelikleri ise, buldukları ortamdaki iyon adsorblayarak elektrik yükü kazanabilirler. Taneciklerin elektrik yükü taşımaları onların dayanıklı olmasını sağlar. Çünkü tanecikler yalnız bir çeşit(+ veya -) yükü taşıdıklarından birbirlerini çekerek bağlanamazlar.

Yüklü kolloidal bir tanecik homojen bir elektrolitin içine konunca, iyonların normal dağılımında bir değişim meydana gelir. Taneciğin küresel olduğunu ve negatif bir yük taşıdığını farz edelim. O zaman toplam yükü sıfır yapmak için taneciği saran bölgede bir pozitif iyonlar konsantrasyonu oluşacaktır. Helmholtz bu pozitif dış iyonların yüzeyden belirli bir uzaklıkta konsantre olduğunu ve böylece tanecik yüzeyi ile dış tabaka arasında bir potansiyel farkının doğduğunu farz etti. Gouy-Debye teorisine göre, difüz bir iyonik atmosferden oluşan dış tabaka içerisinde yük yoğunluğu, yüzeye yakın

noktalarda ani olarak artar ve yüzeyden sonsuz uzaklıkta asimptotik olarak sıfıra gider. Şekil.1 de çizgili alan, çözücü iyonlarının yüzeye kuvvetli olarak bağlı olduğu ve yüzeyle birlikte hareket ettiği bölgeyi temsil eder. Bu bölgedeki çözücü iyonları hareketsizdir. Bunu daha difüze hareketli bir tabaka takip eder, hareketlilik(mobilite) yüzeye olan uzaklıkla artar.



Böyle bir sistem elektrik alanı etkisine maruz bırakılırsa negatif merkezli iyon alan yönünün tersi doğrultusunda, pozitif yüklü atmosfer ise alan doğrultusunda harekete zorlanır. Yukarıda özet halinde sunduğumuz iyonlar arası çekim teorisine göre iyon atmosferi ile merkezi iyon arasındaki elektriksel çekimden dolayı hasıl olan ve "relaksasyon kuvveti" denen bu ters etki, iyonlar üzerindeki etkin kuvvetin azalmasına sebep olur. Bunun sonucu olarak iyonik hızlar ve dolayısıyla iletkenlik azalır. Yüklü bir kolloit taneciğinin (daha genel bir deyimle bir makro iyonun) etrafında oluşan bu iyonik atmosfer için de bir relaksasyon zamanı göz önüne almak gereklidir. Makro iyondan ayrı olarak tuz çözeltisinde önceden mevcut pozitif ve negatif iyonlara ait relaksasyon olayı da göz önüne alınınca polielektrolit-tuz sistemlerinde iki ayrı relaksasyon olayının bulunması gerektiği sonucuna varılır. Sulu bir çözeltinin

bir alternatif mağnetik alandan soğurduğu enerji alan frekansı ile değişim gösterir. Alan periyodu ortamın relaksasyon zamanı mertebesinde olursa ortam alandan maksimum enerji soğurur. Tek relaksasyonlu bir sistem için μ'' mağnetik kayıp faktörünün alan frekansına göre değişimi

$$\mu'' = \omega k'' \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

şeklinde ifade edilebilir(5). Bağıntıda k'' bir sabit, τ relaksasyon zamanı ve ω alan frekansıdır. $\omega \tau = 1$ şartı sağlandığında enerji kaybının maksimum olacağı görülüyor.

1.4. Amacımız.

Bu çalışmanın birinci kısmında tuzlu ve tuzsuz polielektrolit çözeltilerinin sol ve jel durumlarının öz iletkenlik karşılaştırmasını yaptık. Sol-jel öz iletkenlik farkını polielektrolit konsantrasyonuna göre ve sıcaklığa göre olmak üzere iki ayrı parametre cinsinden inceledik. İncelediğimiz sistemlerin sol ve jel durumlarının bir sıvı kristal teşkil ettiklerini ve bu sistemlerdeki elektriksel iletim mekanizmasının iyonik kristallerdeki iletim mekanizması ile anlaşılabileceğini tartıştık.

Homojen bir elektrolitin içerisinde ayrıca makro iyonların bulunması halinde, elektrolitteki iyonik dağılımın aynı kalmadığını ve elektrolitte mevcut iyonik atmosferlere ek olarak ayrıca makro iyonların etrafında da zıt işaretli yüklerden ibaret atmosferler oluşacağını yukarıda belirttik. Bu nedenle polielektrolit-tuz sistemlerinde iki ayrı relaksasyon olayı ve böylece bu olayları karakterize eden bir parametre olarak iki ayrı relaksasyon zamanı bulunmak gerekir. Göz önüne alınan bu relaksasyon zamanlarının da birbirinden oldukça farklı olması beklenir. Çünkü küçük bir iyonu dengeleyen zıt iyon bulutu ile, bir makro iyonu dengeleyen iyon bulutunun, merkezi iyonlar ortadan kalktığında rastgele dağılıma geçmeleri için gerekli zamanların oldukça farklı olacağı açıktır.

Biz bu tezde esas olarak, polielektrolit-tuz sistemlerinde yukarıda sözü edilen iki tip relaksasyon olayını bir arada gözlemeyi amaçlandığık. Bunun

için de, sabit frekanslı elektrodinamik bir alanda makro iyon konsantrasyonunu sabit tutarak tuz konsantrasyonunu değiştirdik ve bu konsantrasyon değişimine karşı sistemdeki enerji kaybını gözledik. Bu enerji kaybının iki ayrı konsantrasyonda maksimumdan geçtiğini gördük. Maksimumlardan birinin iyonik relaksasyondan ve ikincisinin ise poliiyonik relaksasyondan dolayı oluştuğu sonucuna vardık.

II. M A T E R Y A L V E Y Ö N T E M

2.1. İletkenlik Hücresinin Empedansı.

İletkenlik ölçülerimizi audio frekans bölgesinde yaptık. Bu frekans bölgesinde alkali klorürlerin ve biyolojik sıvıların iletkenlik ölçümlerini yapan PehlivanF.(18), iletkenlik hücresinin, seri bağlı iki elektriksel çift tabaka ile elektrolit direncinden ibaret olduğunu belirtmiştir(Şekil.2). Adı geçen çift tabaka, elektrot-çözelti sınırında oluşan anizotropik bir tabaka olup PehlivanF., bu tabakaya bir eşdeğer devre karşılık tutma yerine, çift tabakayı yalnızca kayıplı bir kondansatör olarak düşünmeyi uygun görmüş ve bu modele göre yapılacak analizlemeden sistemin niteliği hakkında bilgi çarmanın mümkün olacağını söylemiştir.

Şekil.2 de şematik olarak gösterilen iletkenlik hücresinin empedansı

$$Z = 1/C^*wj + 1/C^*wj + R \quad (20)$$

veya,

$$Z = \frac{RC^*wj + 2}{C^*wj} \quad (21)$$

bulunur(18). Bu bağıntılarda R elektrolit direnci, C^* bir elektroda ait çift tabakanın kompleks sığası, w ise alternatif akımın açısal frekansıdır. Elektrodun çözelti ile değmede bulunan yüzeyini A ve çift tabakanın kalınlığını δ ile gösterirsek çift tabakanın kompleks sığası

$$C^* = \xi^* \xi_0 \frac{A}{\delta} \quad (22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu bağıntıda ξ^* çift tabakanın kompleks dielektrik sabiti, ξ_0 boşluğun permitivitesidir. Kompleks dielektrik sabiti yerine $\xi^* = \xi' - j \xi''$ ifadesi yazılarak çift tabakanın kompleks sığası için

$$C^* = \xi_0 \frac{A}{\delta} (\xi' - j \xi'') \quad (23)$$

bulunur. Veya

$$C_0 = \xi_0 \frac{A}{\delta} \quad (24)$$

kısaltması ile

$$C^* = C_0 (\xi' - j\xi'') \quad (25)$$

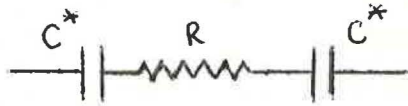
elde edilir. Çift tabakanın kompleks sığasının bu değerini Denk.20 de yerine koyarsak

$$Z = \frac{R C_0 (\xi' - j\xi'') \omega j + 2}{C_0 (\xi' - j\xi'') \omega j} \quad (26)$$

veya

$$Z = \frac{(RC_0 \xi'' \omega + 2) + R C_0 \xi' \omega j}{C_0 \xi'' \omega + C_0 \xi' \omega j} \quad (27)$$

bulunur.



Şekil.2. İletkenlik hücresi elemanları.

Denklem.27 den görüldüğü gibi iletkenlik hücresinin empedansı frekansla değişmektedir. Frekans büyüdükçe empedansın bir limit değere yaklaştığı deneylerle gösterilmiştir(18). Bizim de deneylerimizde tahkik ettiğimiz gibi frekans büyüdükçe iletkenlik hücresi empedansının bir limit değere yaklaşması, Denk.27 ye göre $C_0 \xi'' \omega \gg (2/R)$ koşulunun sağlanması ile mümkündür. Bu koşul altında hücre empedansının yüksek frekans limiti elektrolitin direncine eşit olur ve,

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = R \quad (28)$$

yazılabilir. Deneylerimiz hücre empedansının 10 KHz civarında bu limite ulaştığını göstermiştir. Pehlivan F.'nin de belirttiği gibi iletkenlik hücre empedansının frekans değişim eğrisini çizerek elektrolitin direncini belirlemek mümkün olduğu gibi, 10 KHz ile 25 KHz frekanslar arasında alınan bir tek empedans ölçüsünü de elektrolitin direnci olarak kabul etmek mümkündür.

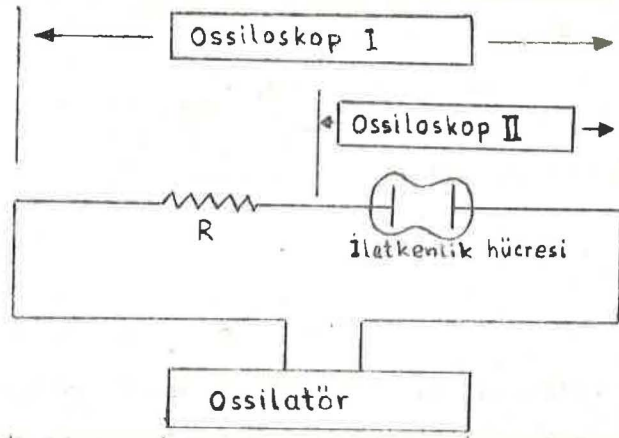
Sabit A kesit alanlı ve l uzunluğunda bir iletkenin direnci,

$$R = \frac{l}{\sigma A} = \frac{K}{\sigma} \quad (29)$$

şeklinde ifade edilebildiğinden, K geometrik faktörü bilinen bir elektrolitik

hücre ile elektrolitin direnci ölçülerek Denk.29 dan elektrolitin öz iletkenliği bulunabilir. K hücre sabiti, hücrenin geometrisinden veya iletkenlikleri bilinen standart çözeltiler kullanılarak hesaplanabilir. Örneğin 25 °C de 0.1 N KCl çözeltisinin öz iletkenliği $0.0128 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak verilmiştir(3). Bu çözeltinin 25 °C deki direnci ölçülerek Denk.29'a göre K'nın hesaplanması mümkündür. Hücre geometrisinden bulduğumuz K'yı kullanarak yukarıda adı geçen standart çözeltinin öz iletkenliği için $(\bar{\kappa} = 0.0125 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$ değerini bulduk. Bu sonuç, iletkenlik ölçümlerinde kullandığımız bu yöntemin amacımıza yeterli olduğunu göstermektedir.

İletkenlik ölçümlerinde kullandığımız devrenin şeması Şekil.3 de gösterilmiştir. Bu devrede R, değeri hücre empedansı yanında çok büyük olan sabit bir dirençtir. Alternatif güç kaynağı olarak 10 Hz - 10 MHz aralığında sürekli olarak değiştirilebilen 75 ohm çıkışlı bir osilatör kullanılmıştır. (VEB FUNKWERT ERFURT - DDR Typ 2016a). Gözlem osiloskoplarının her biri için düşey saptırıcılara ait skala duyarlığı 2 mV/mm dir. (NORDMENDE, Universal Oszillograph U0963). İletkenlik hücresi, karşılıklı iki yüzüne düzlem yüzeyli



Şekil.3. İletkenlik ölçü devresi ve ölçü araçları blok şeması (Ref.18 den kısmen değiştirilerek alınmıştır.)

gümüş elektrotlar yapıştırılmış dikdörtgenler prizması şeklinde bir plastik kutudur. Bütün deneylerde aynı iletkenlik hücresi ve dolayısı ile aynı hacimde çözelti kullanılmıştır. Hücre sabiti, hücre geometrisinden $K=0.329$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil.3 deki I numaralı ossiloskopa, ossilatörün çıkış geriliminin kontrolü yapılmış ve bu suretle bütün ölçülerde ossilatör çıkışının stabilliği, ossilatör üzerindeki göstergeden ayrı olarak ossiloskopa da kontrol edilmiştir. II numaralı ossiloskop ise, iletkenlik hücresinin uçları arasındaki gerilimin ölçülmesinde kullanılmıştır. Hücre empedansını Z ile ve ossilatör çıkış gerilimini V ile gösterirsek Şek.3 deki devreden geçen akım

$$i = \frac{V}{R + |Z|} \quad (30)$$

olur. Burada R yi |Z| yanında çok büyük seçersek devreden yaklaşık

$$i = \frac{V}{R} \quad (31)$$

sabit akımı geçer. Bu sabit akım aynı zamanda seri bağlı iletkenlik hücrelerinden de geçeceğinden II numaralı ossiloskopta gözlenen gerilim

$$v = i \cdot |Z| \quad (32)$$

olur. i için (30) bağıntısını kullanıp Denk.31 den |Z| yi çekersek

$$|Z| = \frac{v}{i} R \quad (33)$$

elde ederiz. Z nin yüksek frekans limitinin (28) bağıntısına göre elektrolitin direncine eşit olduğu göz önüne alınırsa elektrolit direnci için

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = r = \frac{v}{i} R \quad (34)$$

ifadesi bulunur. Burada v, V değerleri I ve II numaralı ossiloskoplarla kolayca okunacağından ve R'nin değeri bilindiğinden elektrolitin direnci hesaplanabilir. Elektrolitin direnci bilinince de Denk.29 dan öz iletkenlik hesabı yapılabilir.

Elektrot-çözelti sınırında oluşan çift tabakanın sığasını da inceleyen Pehlivan F.(18), bu sığanın alternatif gerilim genliği ile değiştiğini ve bu değişimin 100-200 milivolt genliklere kadar sabit kaldığını, 600 milivolt civarında maksimumdan geçtiğini göstermiştir. Bunu göz önüne alarak

iletkenlik ölçülerimizde, iletkenlik hücresi uçları arasındaki gerilimin genliğini, çift tabaka sığasının yaklaşık sabit kaldığı bölgede, takriben 100-200 milivolt arasında tutmaya özen gösterdik.

2.2. Paralel Rezonans Devresi.

Deneylerimizin ikinci kısmında polielektrolit-tuz sistemlerinde magnetik kayıp faktörü etüdü yaptık. Bir L - C titreşim devresinin bobini içerisine konan çözelti, bobinden geçen akımın meydana getirdiği magnetik alandan enerji soğurur. Bobin içerisine çözelti konması ile bobin indüktansında meydana gelen değişimi ve bobindeki magnetik kaybı ifade edebilmek için bobin içerisine konan maddenin bağıl magnetik geçirgenliğini kompleks olarak ifade etmek gerekir. Paralel L-C devresinin analizini yapan Çetin M.(5), bobin içerisine konan maddenin magnetik kayıp faktörü için devre elemanları cinsinden

$$\mu'' = \left(\frac{\omega_0 L_0}{R_0} + \frac{R}{\omega_c L_0} \right) \left(\frac{V_{r0}}{V_r} - 1 \right) \quad (35)$$

bağıntısını yazmıştır. Burada μ'' magnetik kayıp faktörü, ω_0 L-C devresinin boşkenki açısal rezonans frekansı, L_0 titreşim bobininin geometrik indüktansı, R_0 seri bağlı direnç, V_0 osilatör çıkış gerilimi, V_r bobin içerisinde madde varken rezonans gerilimi genliği, ve V_{r0} bobin boşken rezonans gerilimi genliğidir. Birinci parantez içerisindeki terimler belirli bir çalışma frekansı için sabit bir değere sahiptir. Bu terimleri sabit bir sayı ile gösterirsek

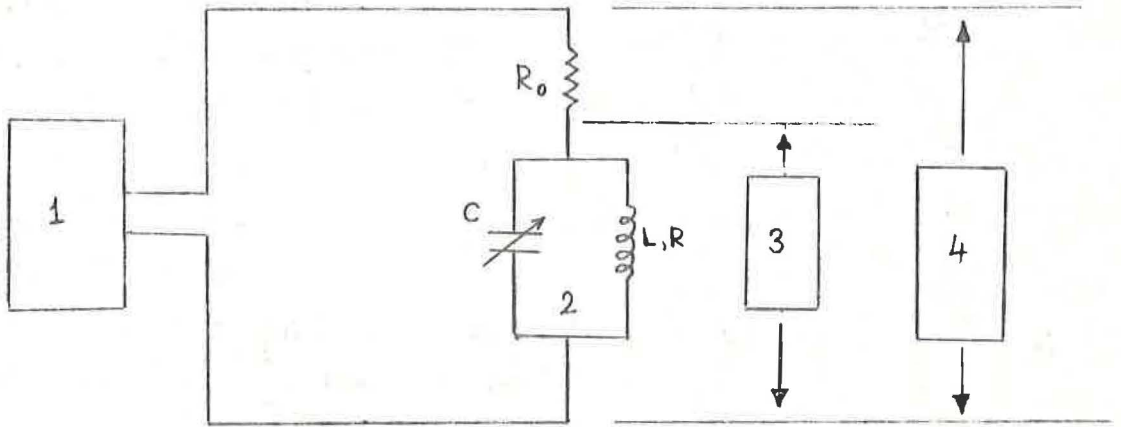
$$\left(\frac{\omega_0 L_0}{R_0} + \frac{R}{\omega_c L_0} \right) \equiv A_0 \quad (36)$$

$$\mu'' = A_0 \left(\frac{V_{r0}}{V_r} - 1 \right) \quad (37)$$

yazılabilir. Böylece magnetik kayıp faktörü μ'' ile, paralel devrede ölçülen rezonans gerilimleri arasındaki ilişki belirlenmiş olur. μ'' 'nün mutlak değer olarak hesaplanabilmesi için A_0 sabitinin her çalışma frekansında tayin edilmesi gerekir. Çalışmalarımızda μ'' 'nün tuz ve polielektrolit konsantras-

yonuna göre değişim biçimi incelenmiş, mutlak değer ölçüleri yapılmamıştır.

Dency sistemi olarak kullandığımız paralel rezonans devresinin blok şeması Şek.4 de verilmiştir. Paralel devrenin rezonans frekansı, değişken kondansatörle istenen değere getirilebilmektedir. Devre, bir geniş band sinüs gerilim üreticine kuple edilmiş ve ossilatör çıkışı Şek.4 de (4) ile gösterilen ossiloskopa kontrol edilerek daima aynı değerde tutulmuştur. Paralel devre üzerindeki gerilimler de başka bir ossiloskop ile ölçülmüştür.



Şekil.4. Paralel rezonans devresi ve ölçü araçları blok şeması.
(Ref.5 den alınmıştır.)

1- Ossilatör: 10 Hz - 10 MHz Breitbandgenerator Typ 2016a

VEB FUNKWERT ERFURT - DDR?

2- Paralel L-C rezonans devresi.

3,4- Ossiloskop: Nordmende Universal Oszillograph U0963

Paralel rezonans devresi $R_0 = 15000$ ohm'luk bir dirençle yüksek frekanslı gerilim üreticine bağlanmıştır. Ossilatör frekansı ve çıkış gerilimi stabildir. Ossilatörün çıkış empedansı 75 ohm mertebesindedir. Bu nedenle R_0 direnci varken ossilatörden çekilen güç ihmal edilecek kadar küçüktür. Kullandığımız titreşim devresinin kondansatörü, metal plakalı ve dielektrik maddesi hava olan bir değişken kondansatördür. Bu özellikte olan kondansatörlerin yüksek frekansta hemen hemen kayıpsız olduğuna işaret edilmekte ve böyle

bir devrede toplam kaybın bobin elemanı üzerinde olduğu belirtilmektedir (1,20). Titreşim bobini oam tüp üzerine sarılmış ve rijitleştirilmiş bakır telden ibarettir. Tellerin direnci R ile gösterilmiştir.

Titreşim devresi ya ossilatör frekansını değiştirerek ya da değişken kondansatörün sığasını değiştirerek rezonansa getirilebilir. Devre rezonans- ta iken titreşim bobini içerisine çözeltili konunca rezonans koşulu bozulmak- tadır. Rezonans koşulunu tekrar oluşturmak için ossilatör frekansını veya değişken kondansatörün sığasını değiştirmek gerekir. Elektrolit çözeltilerin yüksek frekans mağnetik kayıp faktörlerini bu yöntemle inceleyen Çetin M., rezonans koşulunu oluşturmada yukarıda sözünü ettiğimiz iki alternatifi de- neyerek her ikisinden de yaklaşık aynı sonucu elde etmiş, ancak ossilatör frekansını değiştirerek yaptığı deneylerin daha duyarlı olduğunu görmüştür. Biz de bu deneyimden yararlanarak rezonans koşulunu oluşturmak için yalnız- ca ossilatör frekansını değiştirdik. Bir deney serisinde polielektrolit kon- santrasyonunu sabit tutarak tuz konsantrasyonunu değiştirdik ve her konsan- trasyonda devreyi tekrar rezonansa getirerek ölçü aldık. Paralel devrenin uçları arasındaki rezonans voltaşı bilinince Denk.37 den M'' mağnetik kayıp faktörü bağıl olarak hesaplandı ve M'' nün tuz konsantrasyonuna göre deği- şimi incelendi. Sonra aynı tuz için polielektrolit konsantrasyonu deęiști- rilerek, polielektrolit konsantrasyonunun soğurma eğrisine etkisi incelendi.

2.3. Kullanılan materyal ve materyalin hazırlanması.

Deneylerimizde polielektrolit olarak agarın sudaki ve çeşitli tuzlar- daki çözeltilerini kullandık. Agar, kompleks galaktoz polisakkaridinin bir sülfürik asit esteridir(22). Kokusuz ve tatsızdır, soğuk su içerisinde kuv- vetle şişer fakat çözünmez. Sıcak suda sol halinde çözünür, soğutulunca jel olur. Kullandığımız agar Difco Laboratuvarı (Michigan U.S.A.) imalatı olan "Difco Baoto Agar" dır. Agar çözeltilisini hazırlarken çözücü olarak deneyin amacına göre distile su veya tuzlu su kullandık. Kullanılan başlıca tuzlar NaCl, KCl, CaCl₂, BaCl₂, MgCl₂ dür. Yüzde konsantrasyon olarak hazırladığı-

mız agarı, yukarıda sözünü ettiğimiz çözücülerde 95-96 °C de 10-15 dakika kaynatarak agar solü elde ettik. Buharlaşıma ile konsantrasyon bozulmasını önlemek için geri soğutucu sistem kullandık. Sol 35-40 °C ye kadar soğutulunca jel oluştu. Sol ve jel agarın iletkenlik farkını incelemek için şu işlemi takip ettik: 96 °C de elde edilen agar solü iletkenlik hücrelerine kondu ve dolu hücre sabit sıcaklıktaki su banyosuna götürüldü. İletkenlik hücrelerindeki solün sıcaklığı banyonun sıcaklığına inince iletkenlik okuması yapıldı. İletkenlik hücreleri bundan sonra banyodan alınarak bir buz kabına kondu ve hücredeki numunenin sıcaklığı 10-15 °C civarına indirildi. Bu şekilde sıkı bir jel elde ettikten sonra iletkenlik hücreleri sabit sıcaklıktaki banyoya geri götürüldü. Hücrenin sıcaklığı banyonun sıcaklığına ulaşıncaya aynı numuneye ait ikinci iletkenlik okuması yapıldı. Bu ikinci okuma, numunenin jel haline ait iletkenlik değerini veriyor. Sabit sıcaklıkta sol ve jel agarın iletkenlik farkları konsantrasyona göre incelenirken her konsantrasyon için yukarıdaki işlem tekrarlandı. Başka bir deney serisinde ise agar konsantrasyonu sabit tutuldu ve belli konsantrasyondaki agar çözeltilerinin sol-jel iletkenlik farkları sıcaklığa göre incelendi. 96 °C deki agar solü soğumaya bırakılırken belirli sıcaklık aralıkları ile iletkenlik okumaları yapıldı. Agar çözeltilerini ihtiva eden hücre 10-15 °C civarına kadar soğutulmuş sıkı bir jel oluştuktan sonra tekrar ısıtılmaya başlandı ve numune ısınırken yine belirli sıcaklık aralıkları ile jel halinin iletkenlik okumaları yapıldı.

Mağnetik kayıp faktörü etüdünde ise sol-jel farkına bakılmadı. 16 adet ayrı konsantrasyonda takriben 20 cm³ hacimde hazırlanan numuneler tüplere kondu ve bütün tüpler aynı anda 37 °C deki su banyosuna daldırıldı. Numunelerin sıcaklığı banyonun sıcaklığına ulaşıncaya deneye başlandı. Numuneleri ihtiva eden tüplerin yanına bir de distile su tüpü koyarak termometreyi bu tüpe daldırdık ve numunelerin sıcaklıklarının termostatın sıcaklığına erişip erişmediklerini bu termometreden kontrol ettik. İçinde agarı çözdüğümüz tuz çözeltilerini doymuş olarak hazırladık. Doymuş konsantrasyonu birim kabul ederek yarı yarıya seyreltmek sureti ile elde ettiğimiz çözeltilere aynı o-

randa agar ilave ettik ve böylece elde ettiğimiz polielektrolit-tuz sistemlerinde magnetik kayıp faktörünün tuz konsantrasyonuna göre değişimini inceledik. Agar konsantrasyonunu sabit tutarak (birçok deneyde 0.004) yaptığımız deneylerde NaCl ve KCl gibi bir değerlikli tuzlarla CaCl₂, BaCl₂ ve MgCl₂ gibi iki değerlikli tuzlar kullandık. Sonra başka bir deney serisinde tuz çeşidini aynı bırakıp farklı agar konsantrasyonlarında aynı işlemleri tekrarladık, Bu şekilde agar konsantrasyonunun soğurma eğrisine etkisi incelendi. Grafiklerin çiziminde tuz konsantrasyonu ekseninin $-\log_2(C/C_0)$ olarak alınması çok kolaylık sağlıyor. Burada C₀ doymun konsantrasyon, Log₂ ise 2 tabanına göre logaritmadır.

Daha önce de belirttiğimiz gibi μ'' nün mutlak değerini hesaplayabilmek için Denk.37 deki A₀ sabitinin bilinmesine ihtiyaç vardır. Bu yüzden biz μ'' yü bağıl değerler cinsinden ifade ederek grafiğe geçirdik. Bunu yaparken her konsantrasyon için elde edilen μ'' yü, μ'' nün maksimum değerine böldük. Yani herhangi bir C konsantrasyonuna ait bağıl magnetik kayıp faktörü $\mu''_b = \mu''_C / \mu''_{max}$ dır. Buna göre μ''_b nin en büyük değeri 1 olur.

2.4. Ölçümler ve Grafikler.

a) Öz iletkenlik ölçümleri.

Bütün öz iletkenlik ölçülerinde K=0.329 cm⁻¹ hücre sabitli ve gümüş elektrotlu aynı iletkenlik hücresi kullanıldı. İletkenlik hücre empedansının değişim göstermediği frekans bölgesinde çalışıldı(10-25KHz). Kesim.2.3 de ana hatları ile belirtilen öz iletkenlik ölçülerimizi daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1- Tuzsuz agarda öz iletkenlik-agar konsantrasyonu ilişkisi. Bu deneyde agar çözeltisi saf su içerisinde hazırlandı. Deneyler sabit sıcaklıkta yapıldı(37.0 ± 0.1 °C). Elde edilen değerler Tablo-1 de verilmiş ve Şekil.5 de grafiklenmiştir. Bu deneylerde agar çözeltileri jel durumunda incelenmiştir.

2- 0.01 N NaCl çözeltisinin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi. Bu deneyde agarsız tuz çözeltisinin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Tablo-2 de verilmiş ve Şekil.6 da çizilmiştir.

3- 0.01 N NaCl + 0.0. agar (polielektrolit-tuz) sisteminin öz iletken-

lik-sıcaklık ilişkisi. Agar jelinin NaCl iyonlarının mobilitesine etkisini incelemek için yapılan bu deneyin sonuçları da Tablo-3 de verilmiş ve Şek.7 de çizilmiştir.

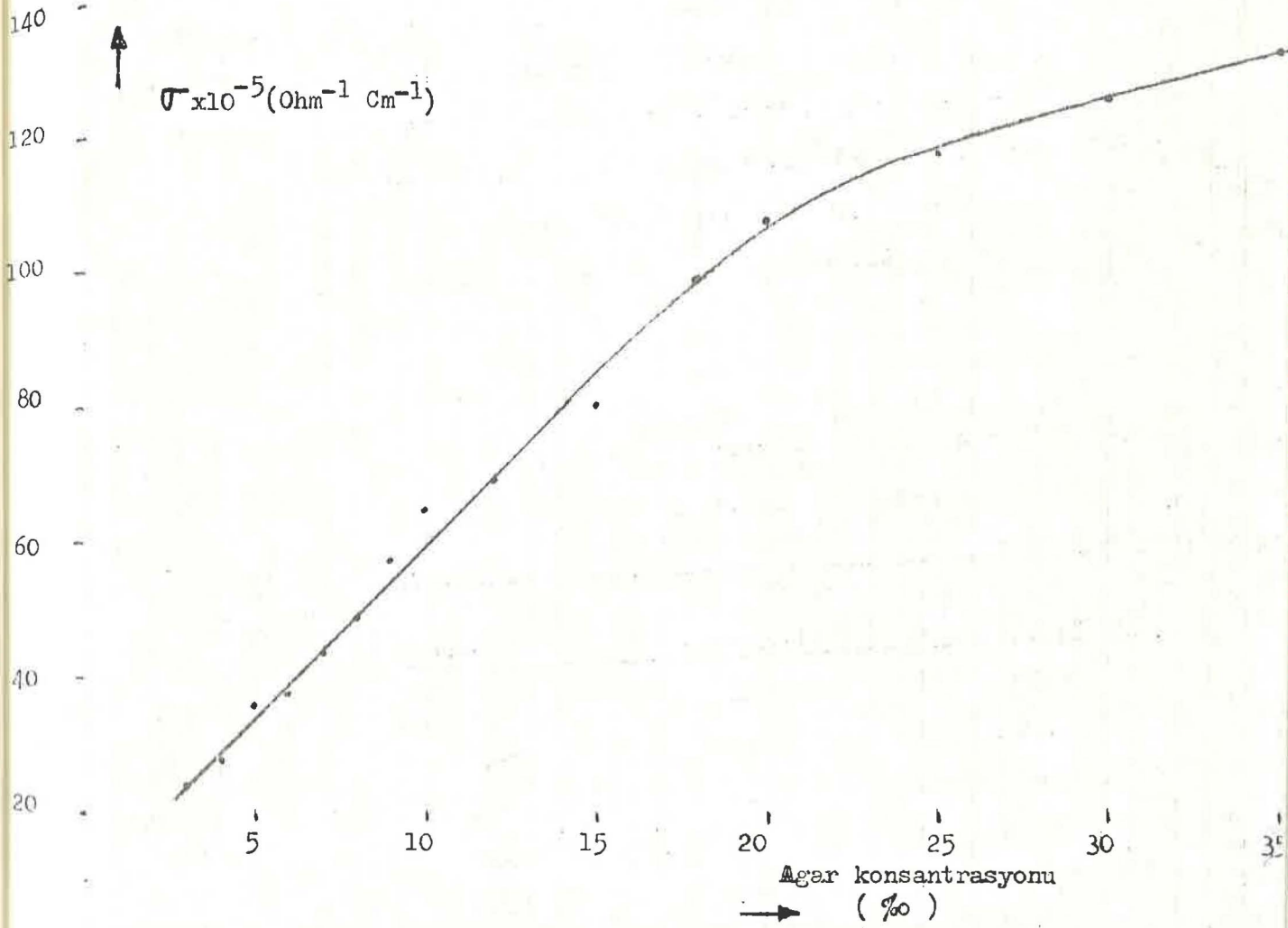
4- Tuzsuz agarın sol-jel öz iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi. Çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan tuzsuz agar çözeltilerinin sol ve jel hallerine ait öz iletkenlik-sıcaklık ilişkileri incelendi. Sol ve jel halleri arasındaki öz iletkenlik farkını agar konsantrasyonuna ve sıcaklığa göre bir arada inceleyen bir seri deneyin sonuçları Tablo-4 ve Tablo-5 de verilmiştir. Bu tablolara ait grafikler de Şekil.8 ve Şekil.9 da çizilmiştir.

5- Tuzlu ve tuzsuz agar çözeltilerinin değişik sıcaklıklardaki sol-jel öz iletkenlik karşılaştırmalarını yapmak amacı ile 0.025 agar ve 0.025 agar + 0.001 N NaCl çözeltileri incelendi. Bu deney sonuçları da Tablo-6 da verilmiş ve Şekil.10 da çizilmiştir.

TABLO-1

Değişik konsantrasyonlarda agar çözeltilerinin (37.0 ± 0.1) °C de jel durumunda öz iletkenlik değerleri.

Agar konsantrasyonu(%)	$\sigma \times 10^{-5}$ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Agar konsantrasyonu(%)	$\sigma \times 10^{-5}$ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
0.3	24.2	1.2	69.3
0.4	27.8	1.5	80.6
0.5	36.2	1.8	99.0
0.6	37.9	2.0	107.0
0.7	44.0	2.5	117.0
0.8	49.0	3.0	125.0
0.9	57.7	3.5	132.0
1.0	65.0		



Şek.5

Agar jelinin öz iletkenlik-konsantrasyon ilişkisi.

($t = 37.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

TABLO-2

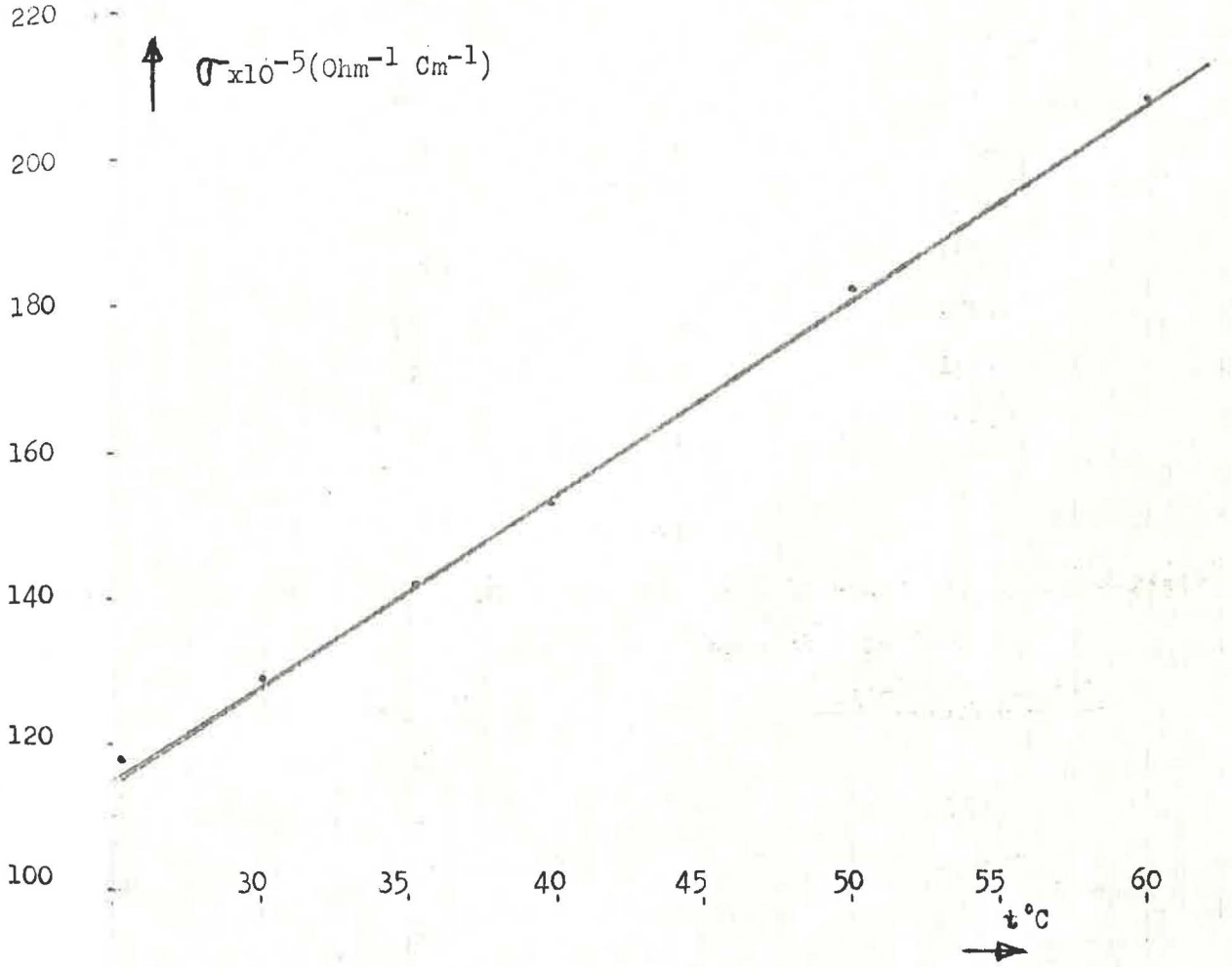
0.01 N NaCl çözeltisinin değişik sıcaklıklardaki öz iletkenlik değerleri

<u>Sıcaklık(t °C)</u>	<u>$\sigma \times 10^{-5}(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$</u>
25.3	118.0
30.0	129.0
35.3	142.0
39.6	153.0
44.8	167.0
50.0	182.2
55.0	194.0
60.0	208.0

TABLO-3

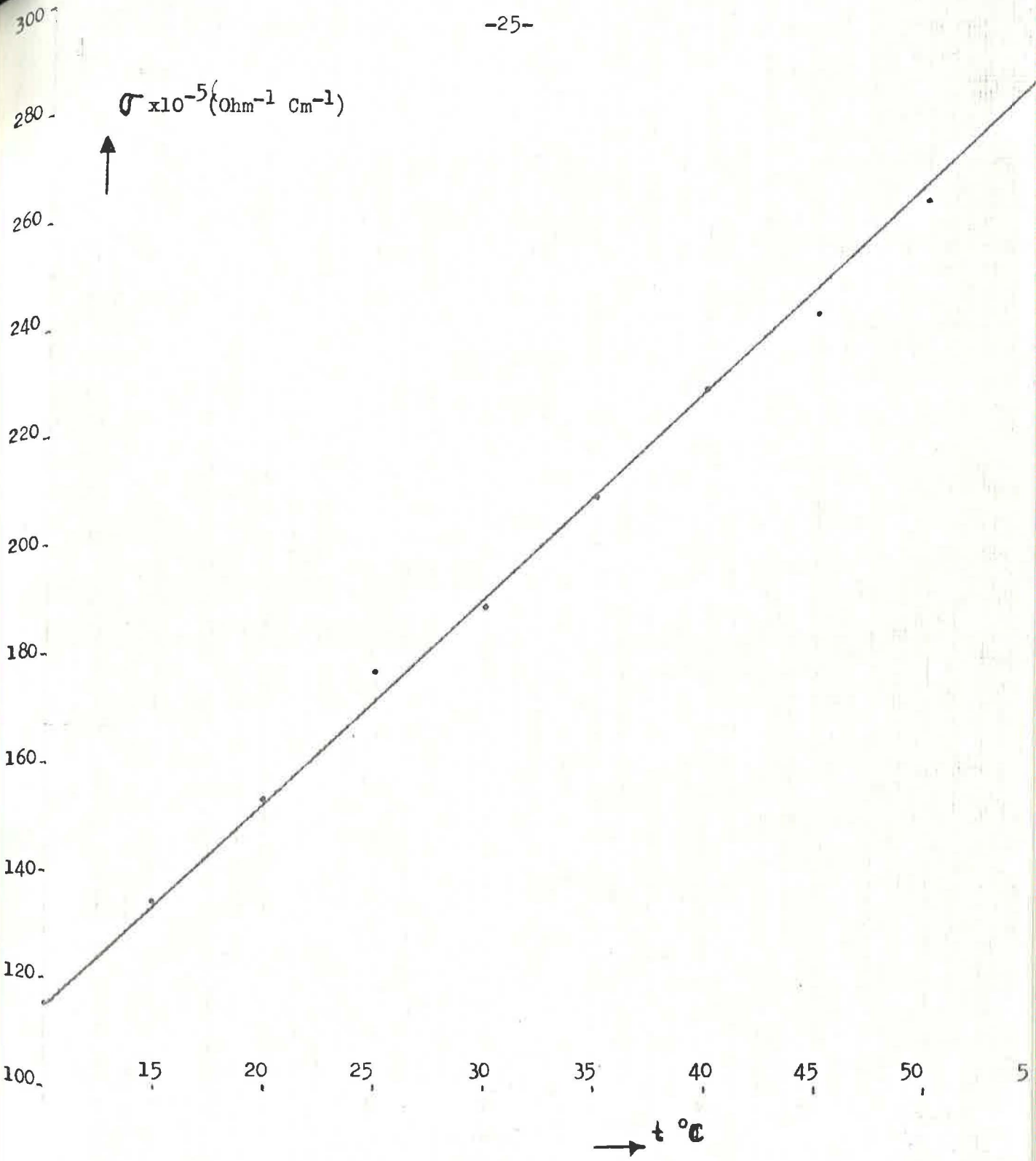
0.01 N NaCl + 0.01 agar(polielektrolit-tuz) sisteminin değişik sıcaklıklardaki öz iletkenlik değerleri

<u>Sıcaklık(t °C)</u>	<u>$\sigma \times 10^{-5}(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$</u>
10.0	115.2
15.0	134.6
20.0	153.4
25.0	170.4
30.0	189.0
35.0	209.0
40.0	228.7
45.0	242.4
50.0	263.4
55.0	289.0



Şek.6

0.01 N NaCl çözeltisinin öz iletkenlik - sıcaklık ilişkisi



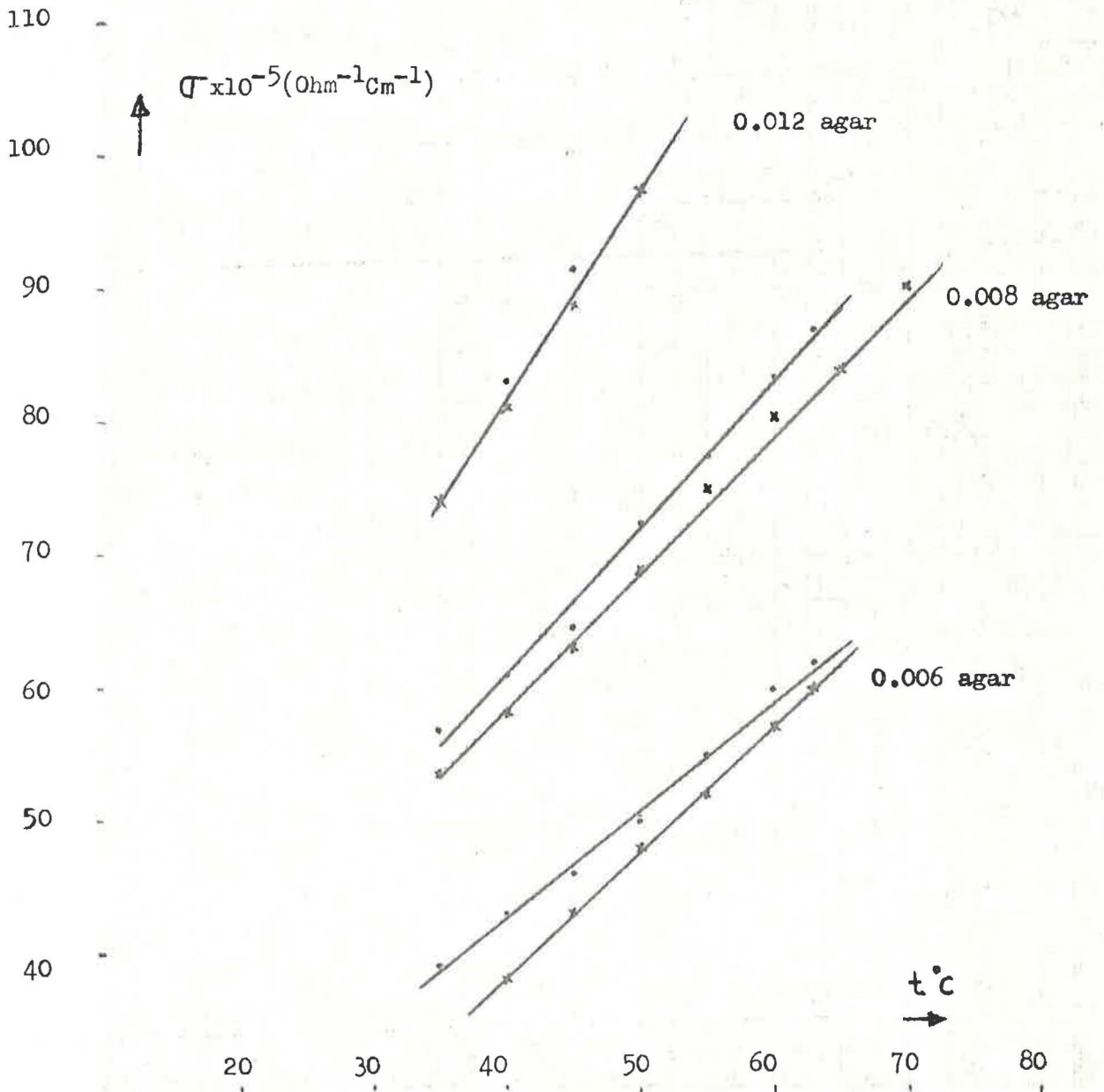
Şek.7

0.01 N NaCl + 0.01 agar sisteminin öz iletkenlik - sıcaklık ilişkisi

TABLO-4

Farklı agar konsantrasyonlarında çözeltilerin sıcaklık değişimine karşı sol-jel öz iletkenlik değerleri

Agar konsantrasyonu(%)	t °C	$\sigma \times 10^{-5}(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	
		Sol	Jel
0.6	35.0	39.0	-
	40.0	43.0	38.0
	45.0	46.0	43.0
	50.0	50.0	48.0
	55.0	55.0	52.0
	60.0	60.0	57.2
	63.0	62.0	60.0
0.8	35.0	56.8	53.6
	40.0	61.0	58.4
	45.0	64.7	63.0
	50.0	72.5	69.0
	55.0	77.5	75.0
	60.0	83.5	80.5
	63.0	87.0	84.0
66.0	-	90.4	
1.2	35.0	74.7	74.7
	40.0	83.2	82.3
	45.0	91.5	87.7
	50.0	97.5	97.5



Şek.8

Farklı konsantrasyonlarda agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişimleri.

.- sol hali, x- jel hali

TABLO-5

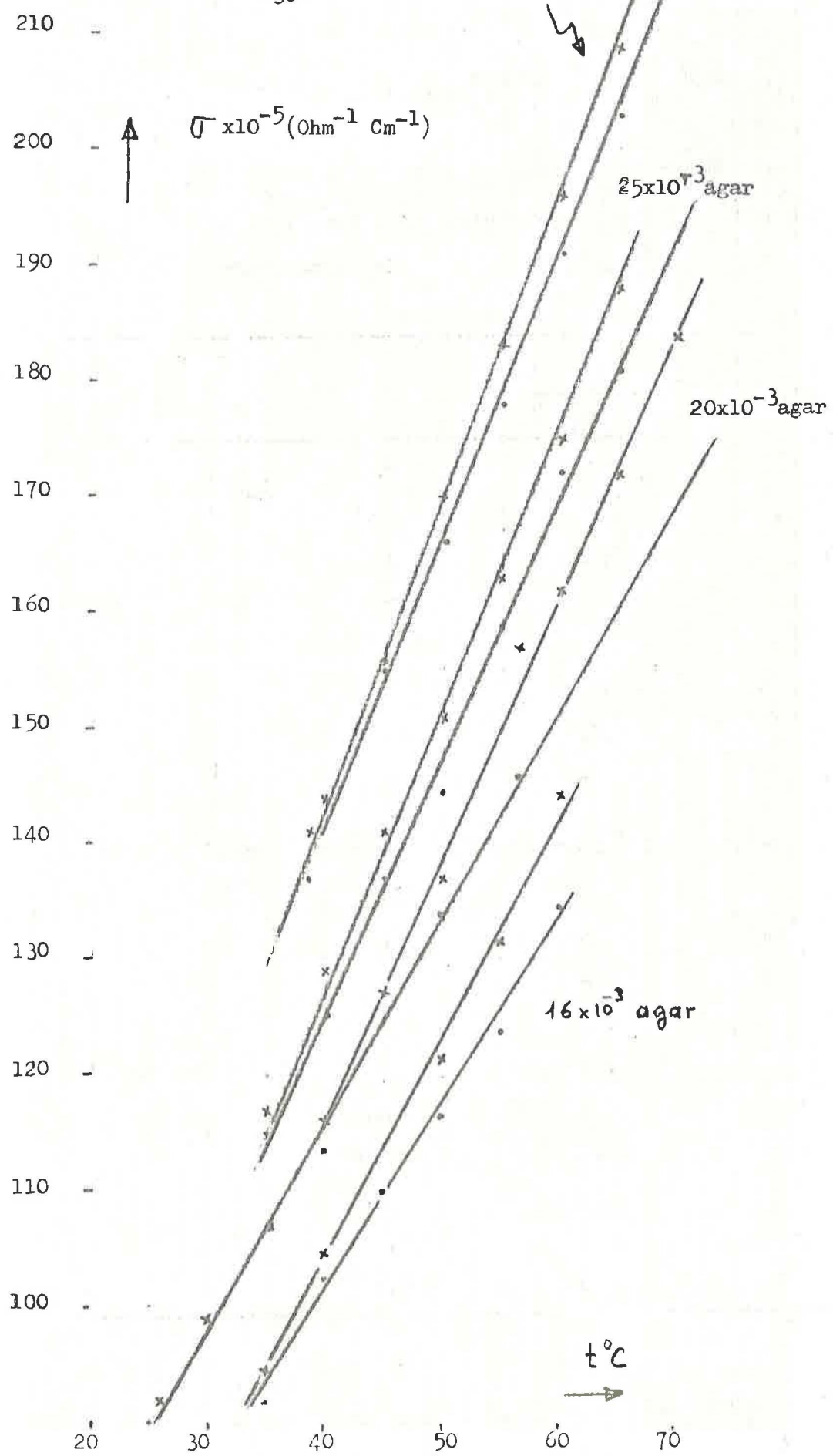
Farklı konsantrasyonlarda agar gözeltilerinin sıcaklık değişimine karşı sol-jel öz iletkenlik değerleri

Agar konsantrasyonu(%)	t °C	$\sigma \times 10^{-5}$ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	
		Sol	Jel
1.6	35.0	91.8	94.6
	40.0	102.5	104.5
	45.0	110.0	-
	50.0	116.5	121.2
	55.0	123.8	131.6
	60.0	134.6	144.0
	68.0	155.0	164.0
	70.0	-	168.8
2.0	25.0	90.0	-
	30.0	99.0	99.0
	35.5	107.0	107.0
	40.0	113.5	116.0
	45.0	-	127.2
	50.0	134.0	137.2
	56.5	146.0	157.2
	60.0	-	162.0
	65.0	-	172.0
	70.0	-	184.0
2.5	35.0	115.0	117.0
	40.0	125.0	128.5
	45.0	137.0	141.0
	50.0	144.5	151.0
	55.0	158.5	163.0
	60.0	172.0	175.0
	65.0	181.0	188.0

TABLO-5

Farklı konsantrasyonlarda agar çözeltilerinin sıcaklık değişimine karşı sol-jel öz iletkenlik değerleri

Agar konsantrasyonu(%)	t °C	$\sigma \times 10^{-5} (\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	
		Sol	Jel
3.0	35.0	120.0	122.0
	40.0	131.0	132.0
	45.0	141.0	143.5
	50.0	155.0	156.0
	55.0	167.0	170.0
	60.0	173.0	180.0
	65.0	191.0	195.0
	70.0	-	208.0
	75.0	-	216.0
3.5	36.0	132.5	132.5
	38.5	137.0	141.0
	40.0	-	144.0
	45.0	155.0	156.0
	50.0	166.0	170.0
	55.0	178.0	183.0
	60.0	191.0	196.0
	65.0	203.0	209.0
	70.0	216.0	-
	73.0	224.0	-



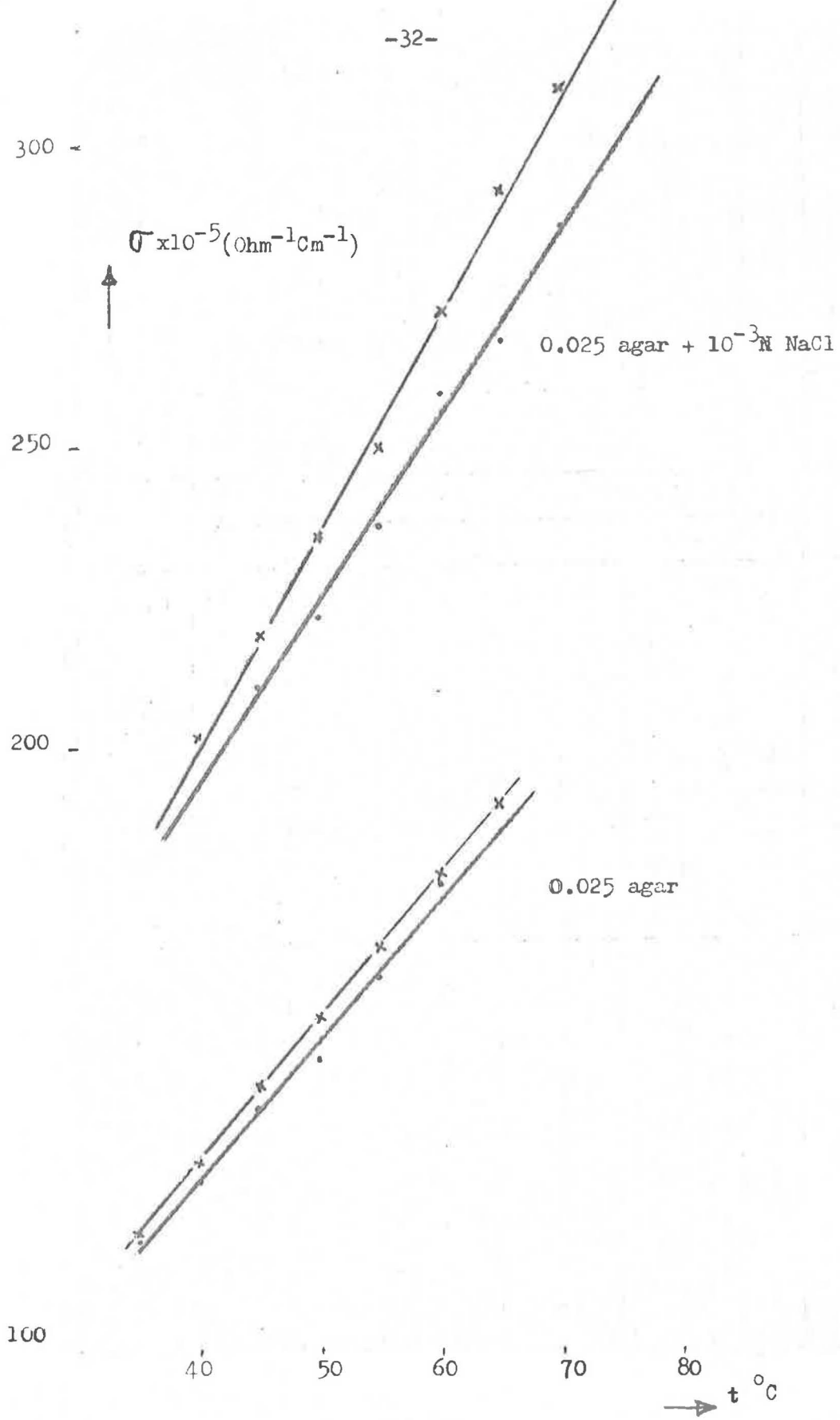
Şek.9

Farklı konsantrasyonlarda agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenliklerinin sıcaklığın göre değişimleri. .- Sol hali, x- Jel hali.

TABLO-6

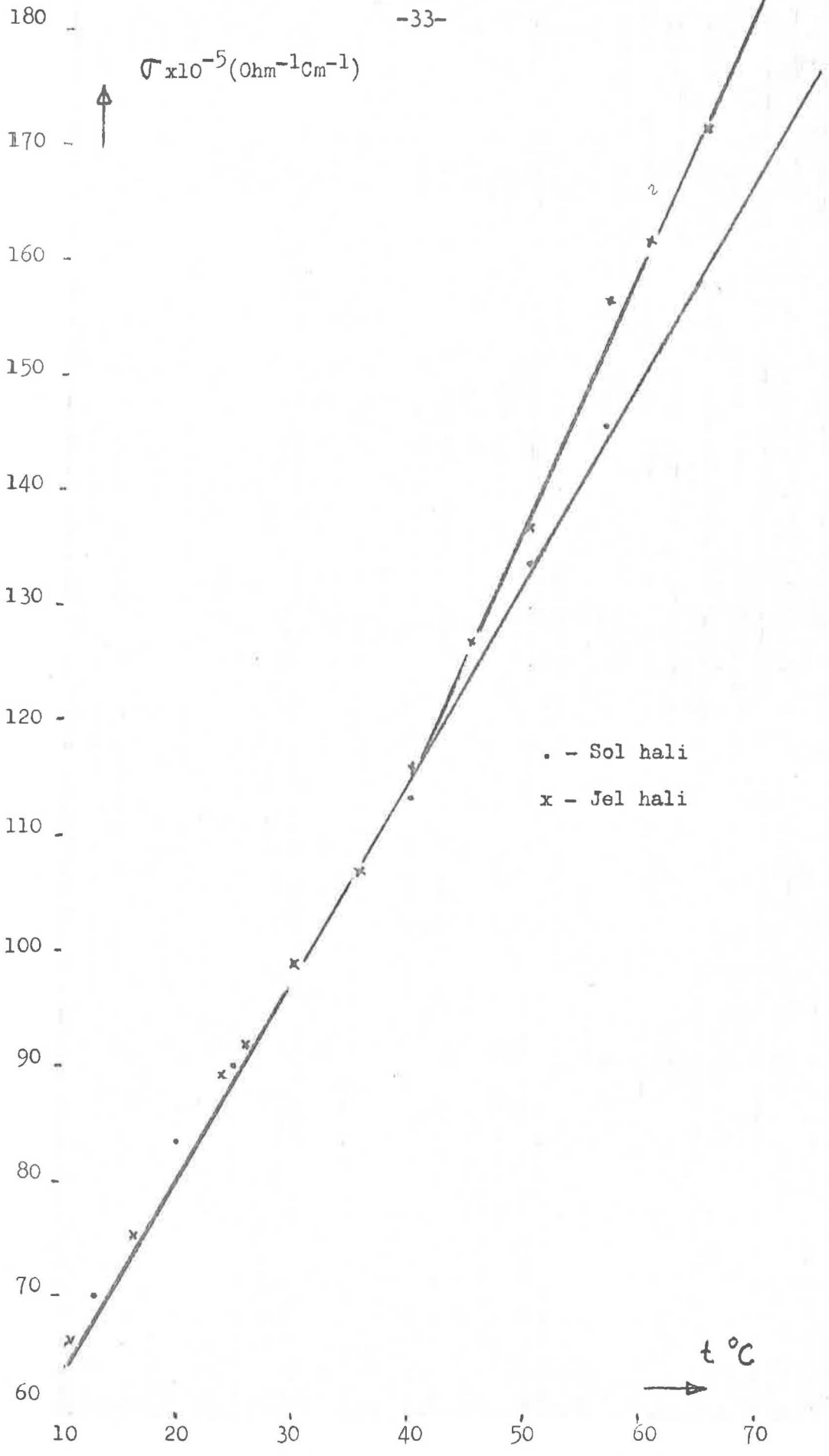
Tuzlu ve tuzsuz agar çözeltilerinin değişik sıcaklıklardaki sol-jel öz iletkenlik değerleri. ($\sigma \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ Cm}^{-1}$)

t °C	0.025 agar		0.025 agar + 0.001 N NaCl	
	Sol	Jel	Sol	Jel
35.0	118.0	119.0	-	-
40.0	128.0	131.0	194.0	202.0
45.0	140.0	144.0	210.0	219.0
50.0	148.0	155.0	222.0	235.5
55.0	162.0	167.0	237.0	250.0
60.0	177.5	179.0	259.0	273.0
65.0	186.5	191.0	268.0	293.0
70.0	-	-	287.0	310.0



Şek.10

Tuzlu ve tuzsuz agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenliklerinin sıcaklığa göre değişimi. (. - Sol hali, x - Jel hali)



Şek.11

0.02 agarın sol-jel öz iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

b) Bağıl Mağnetik Kayıp Faktörü Ölçüleri.

Mağnetik kayıp faktörünü iki tuz serisinde inceledik. Birinci seri NaCl, KCl gibi bir değerlikli tuzlar, ikinci seri ise CaCl₂, BaCl₂ ve MgCl₂ gibi iki değerlikli tuzlardır. Her tuz için doymuş konsantrasyondan başlayarak yarı yarıya seyreltmek sureti ile 16 ayrı konsantrasyonda nümune hazırlandı. Her deney için 20 cm³ lük çözelti kullanıldı. Bütün deneyler sabit sıcaklıkta (37.0 ± 0.1 °C) yapıldı. Bobin boşken 2060 KHz civarında rezonansa girildi. Bobinin içerisine çözelti koyunca rezonans frekansında meydana gelen kaymalar da kaldedildi.

1- NaCl çözeltisi ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo-7 de verilmiştir. Bir örnek olmak üzere her konsantrasyon için rezonans frekansı da tablonun üçüncü kulonunda kaydedilmiştir. Bu tablodaki değerlere ait grafik Şekil.12 de gösterilmiştir. Grafikte $\frac{M}{b}$ nin NaCl konsantrasyonuna göre değişimi ve aynı konsantrasyonlara ait frekans değişimleri birlikte gösterilmiştir. Sistem her konsantrasyonda osilatör frekansı değiştirilerek rezonansa getirilmiştir.

2- NaCl çözeltisi ile yapılan başka bir deney serisi. Burada birinci deneyde olduğu gibi yine doymuş konsantrasyondan başlamak üzere 16 ayrı konsantrasyonda NaCl çözeltileri hazırlandı ve bir deney için her konsantrasyondaki NaCl çözeltisine aynı oranda agar ilave edildi. NaCl çözeltisine ilave edilen agar oranı değiştirilerek başka bir deney yapıldı. Böylece agar oranı değiştirilerek yapılan deneylerden elde edilen değerler Tablo-8 de verilmiş ve Şekil.13 de çizilmiştir.

3- KCl ve KCl + agar çözeltileri ile yapılan deneylerin sonuçları Tablo-9 da verilmiştir. İlave edilen agarın KCl'ün normal soğurma eğrisine etkisini incelemek için ikisi bir arada Şekil.14 de çizilmiştir.

4- CaCl₂, MgCl₂ ve BaCl₂ ile yapılan deneylerin sonuçları sırası ile Tablo-10, Tablo-11 ve Tablo-12 de verilmiştir. Bu değerlere ait grafikler de sırası ile Şekil.15, Şekil.16 ve Şekil.17 de gösterilmiştir.

5- Agar konsantrasyonunun iki değerlikli tuzlara etkisini incelemek i-

çin tuz olarak CaCl_2 kullanıldı ve sırası ile %0.2, % 0.4, % 0.6 ve % 0.8 agar ilave edilerek her biri için ayrı eğriler çizildi. Bu deneylere ait değerler Tablo-13 de bir arada verilmiş ve Şekil.18,19,20,21 de grafiklenmiştir.

6- Çalışma frekansının ikinci soğurma maksimumunun durumuna etkisini incelemek için CaCl_2 + % 0.2 agar çözeltisinin 2000 KHz ve 500 KHz frekanslardaki μ''_b değerleri Tablo-14 de verilmiş ve Şekil.22 de çizilmiştir.

TABLO-7

Bağıl magnetik kayıp faktörünün konsantrasyona göre değişimi.

İncelenen çözelti : NaCl ($C_0 = 5 \text{ N}$)

Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C

$-\text{Log}_2(C/C_0)$	μ''_b	F_T (KHz)
0	0.03	-
1	0.03	1982
2	0.03	1982
3	0.03	1980
4	0.05	1980
5	0.13	1980
6	0.19	1982
7	0.32	1986
8	0.65	1992
9	1.00	2010
10	0.58	2030
11	0.39	2040
12	0.19	2050
13	0.08	2050
14	0.00	2050
15	0.00	2050
16	0.00	2050

TABLO-8

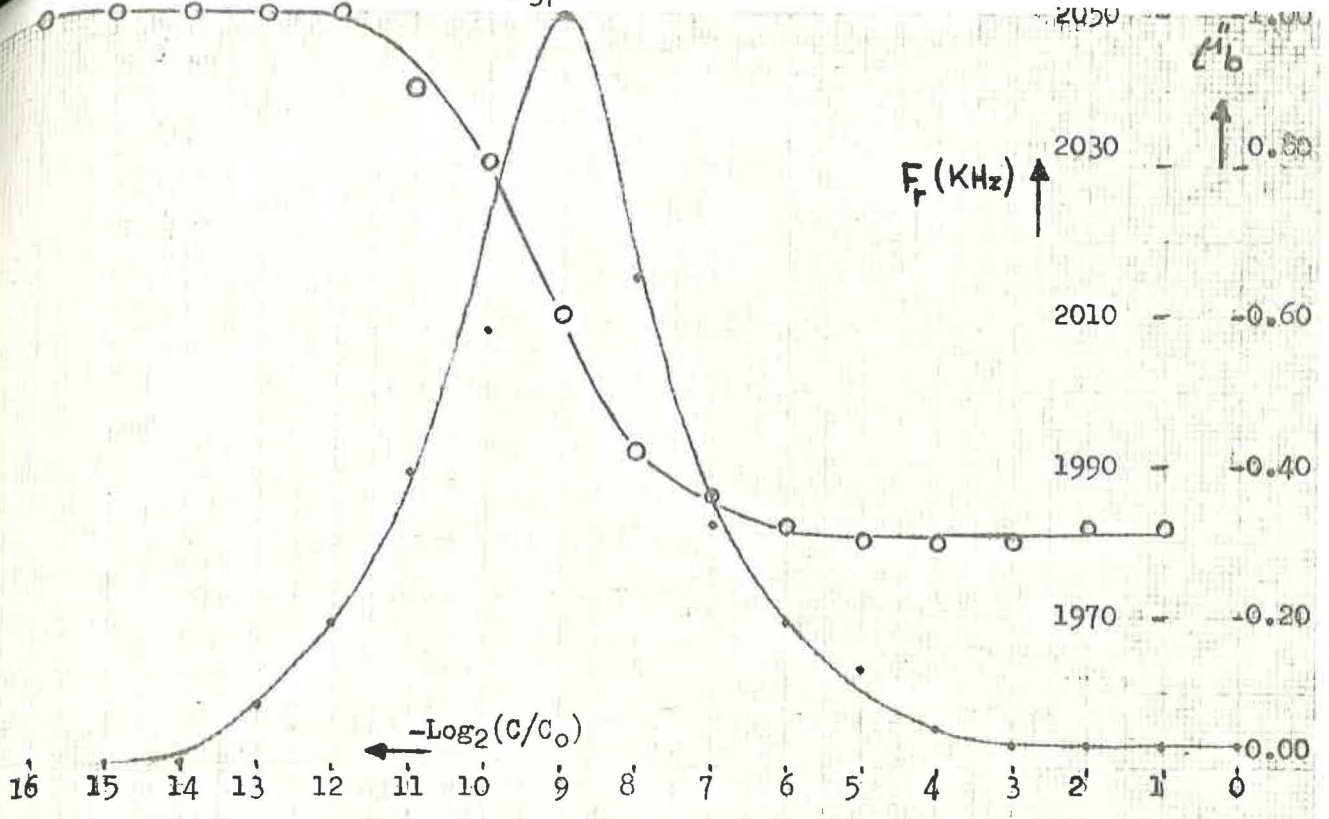
Farklı konsantrasyonlarda bağıl mağnetik kayıp faktörünün (C_b'') NaCl konsantrasyonuna göre değişimi.

İncelenen çözeltili : NaCl ($C_0=5 N$) + Agar

Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C

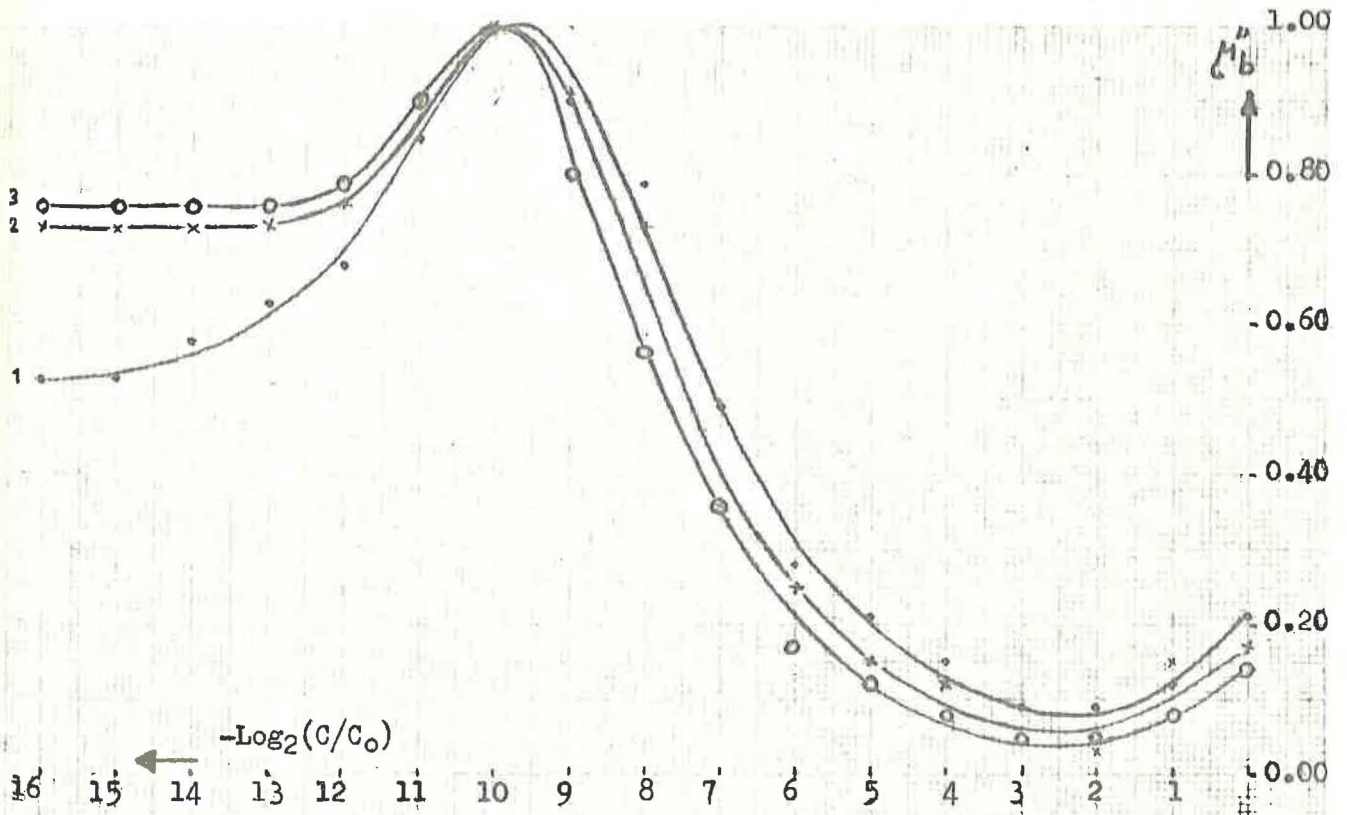
Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

-Log ₂ (C/C ₀)	Agar Konsantrasyonu (%)		
	0.4	0.8	1.6
0	0.21	0.17	0.14
1	0.12	0.15	0.08
2	0.09	0.03	0.05
3	0.09	0.09	0.05
4	0.15	0.12	0.08
5	0.21	0.15	0.12
6	0.28	0.25	0.17
7	0.49	0.36	0.36
8	0.79	0.73	0.56
9	0.90	0.91	0.70
10	1.00	1.00	1.00
11	0.85	0.90	0.90
12	0.68	0.76	0.79
13	0.63	0.79	0.76
14	0.58	0.73	0.76
15	0.53	0.73	0.76
16	0.53	0.73	0.76



Şekil.12. $C_0 = 5$ N NaCl çözeltisinin

- - L_b'' - konsantrasyon ilişkisi
- o - frekans-konsantrasyon ilişkisi



Şekil.13. L_b'' - konsantrasyon ilişkisi.

- 1- NaCl + %04 agar, 2- NaCl + %08 agar, 3- NaCl + %16 agar

TABLO-9

KCl ve KCl + Agar çözeltilerinde bağıl magnetik kayıp faktörünün (ϵ''_b) KCl konsantrasyonuna göre değişimi.

İncelenen çözeltiler : KCl ve KCl + Agar (% 0.4)

Çalışma sıcaklığı : (37.0 \pm 0.1) °C

Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

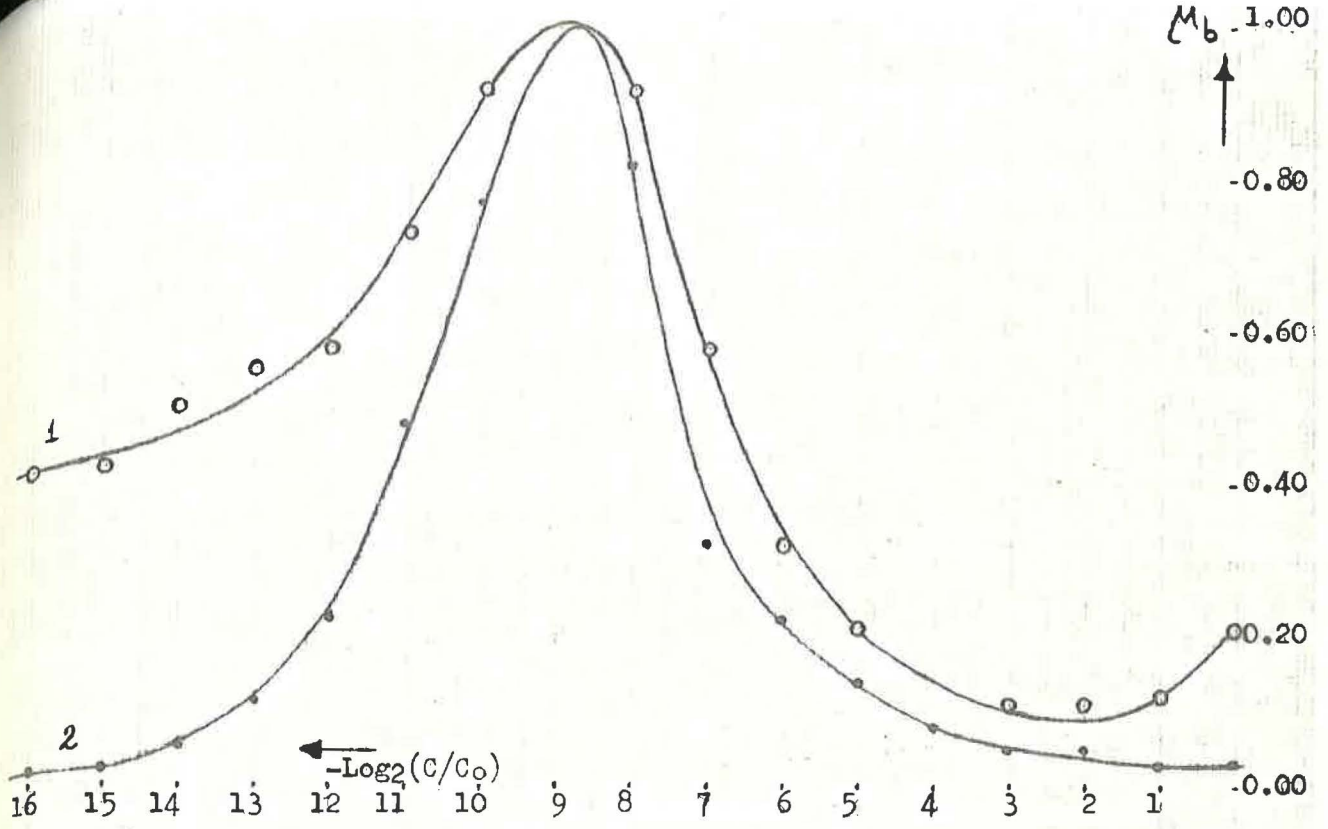
$-\text{Log}_2(C/C_0)$	KCl	KCl + % 0.4 Agar
0	0.03	0.21
1	0.03	0.12
2	0.05	0.11
3	0.05	0.11
4	0.08	-
5	0.14	0.21
6	0.22	0.32
7	0.32	0.58
8	0.82	0.92
9	1.00	1.00
10	0.77	0.92
11	0.47	0.73
12	0.22	0.58
13	0.11	0.55
14	0.05	0.50
15	0.03	0.42
16	0.03	0.42

TABLÖ-10

CaCl₂ ve CaCl₂ + Agar çözeltilerinde bağıl mağnetik kayıp faktörünün (t_b'') CaCl₂ konsantrasyonuna göre değişimi.

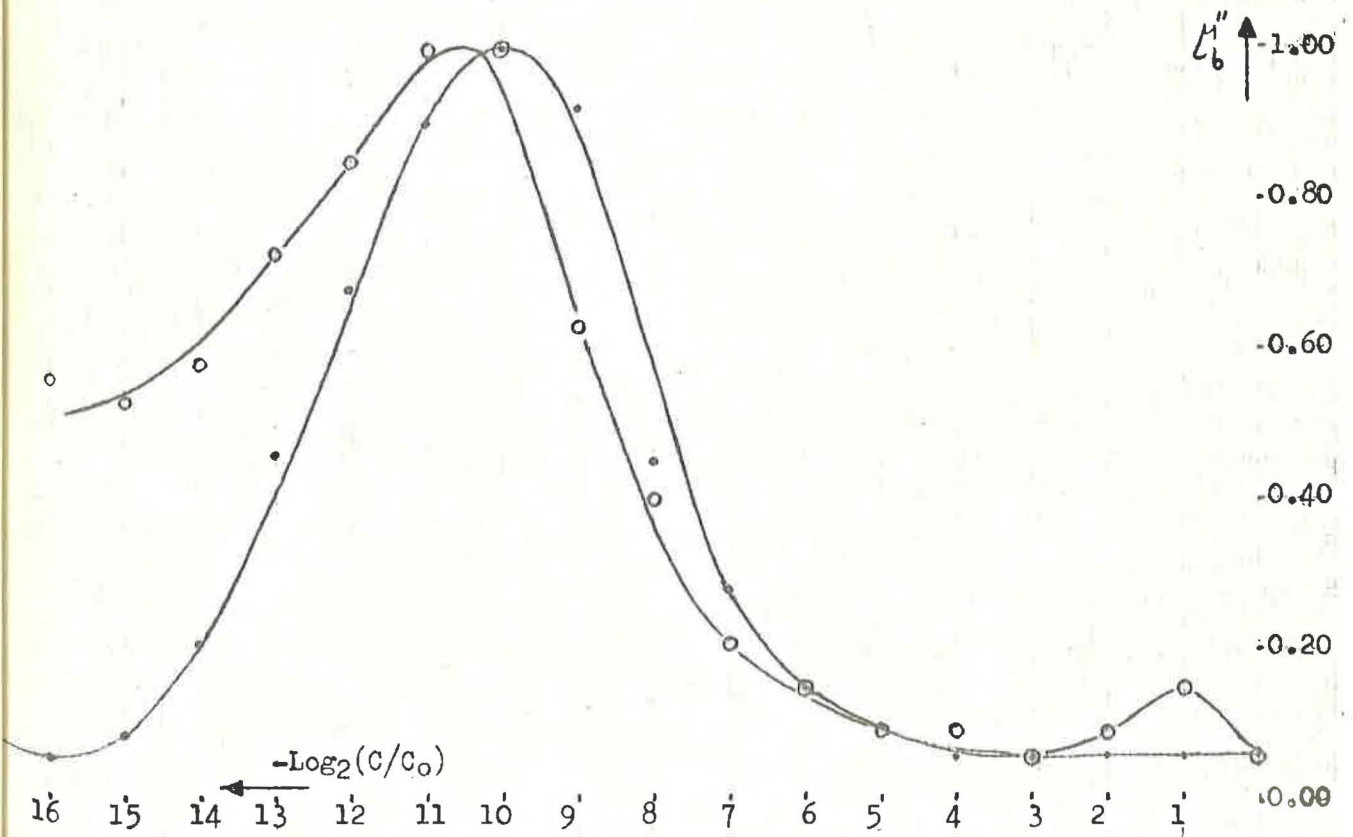
İncelenen çözeltiler : CaCl₂ (C₀ = doygun) ve CaCl₂ + % 0.4 Agar
Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C
Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

$-\text{Log}_2(C/C_0)$	CaCl ₂	CaCl ₂ + Agar
0	0.06	0.06
1	0.06	0.15
2	0.06	0.09
3	0.06	0.06
4	0.06	0.09
5	0.10	0.09
6	0.15	0.15
7	0.28	0.21
8	0.45	0.40
9	0.92	0.63
10	1.00	1.00
11	0.90	1.00
12	0.68	0.85
13	0.36	0.73
14	0.21	0.58
15	0.09	0.53
16	0.06	0.58



Şekil.14. L_b'' -konsantrasyon ilişkisi.

• - K81 , o - KCl + %4 agar



Şekil.15. L_b'' -konsantrasyon ilişkisi.

• - CaCl₂ , o - CaCl₂ + %4 agar

TABLO-11

MgCl₂ ve MgCl₂ + Agar çözeltilerinde bağıl mağnetik kayıp faktörünün (ζ_b'') MgCl₂ konsantrasyonuna göre değişimi.

İncelenen çözeltiler : MgCl₂ (C₀ = doygun) ve MgCl₂ + % 0.4 Agar
Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C
Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

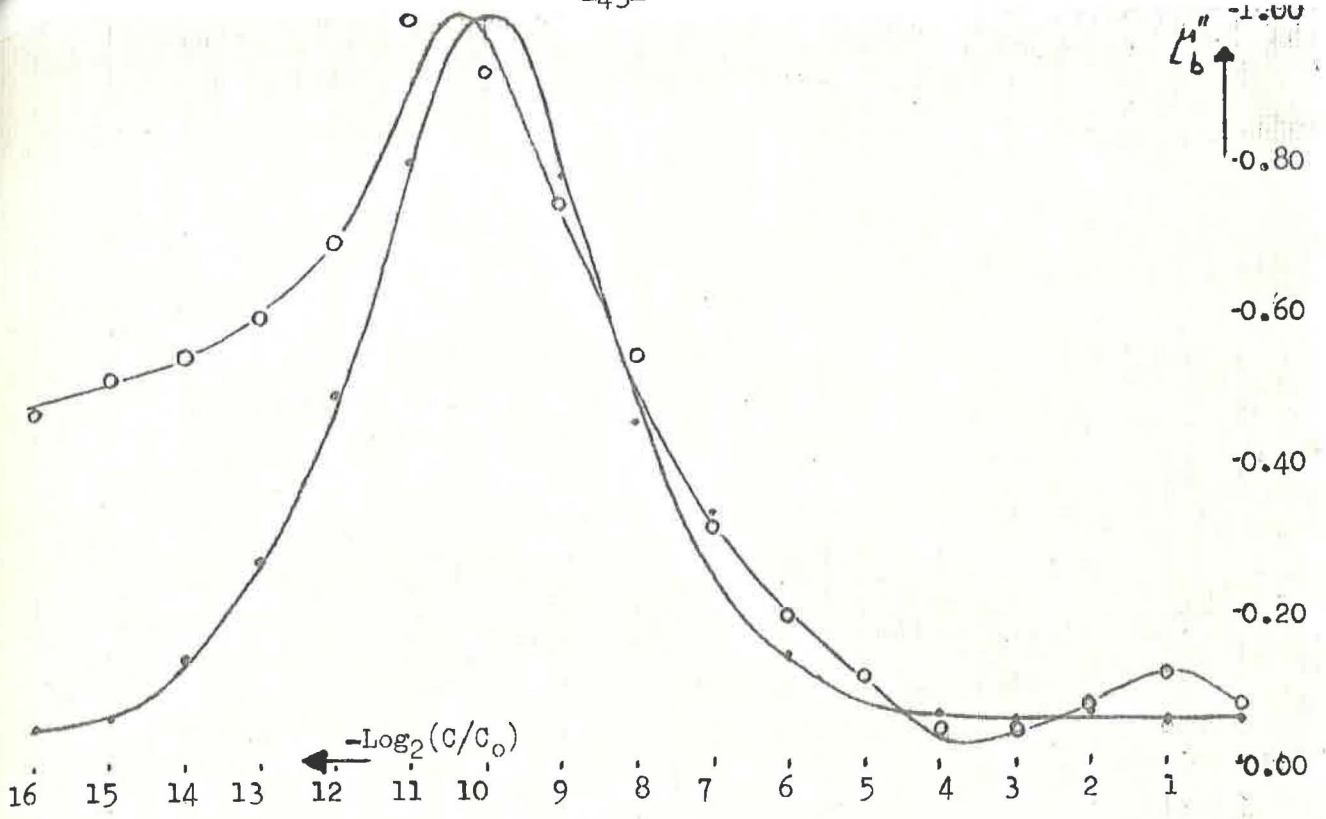
$-\log_2(C/C_0)$	MgCl ₂	MgCl ₂ + Agar
0	0.04	0.00
1	0.04	0.05
2	0.04	0.05
3	0.04	0.00
4	0.07	0.08
5	0.12	0.10
6	0.19	0.22
7	0.29	0.33
8	0.54	0.56
9	1.00	0.64
10	0.82	0.87
11	0.62	1.00
12	0.35	0.71
13	0.20	0.56
14	0.09	0.56
15	0.04	0.56
16	0.02	0.48

TABLO-12

BaCl₂ ve BaCl₂ + Agar çözeltilerinde bağıl mağnetik kayıp z faktörünün (M''_b) BaCl₂ konsantrasyonuna göre değişimi.

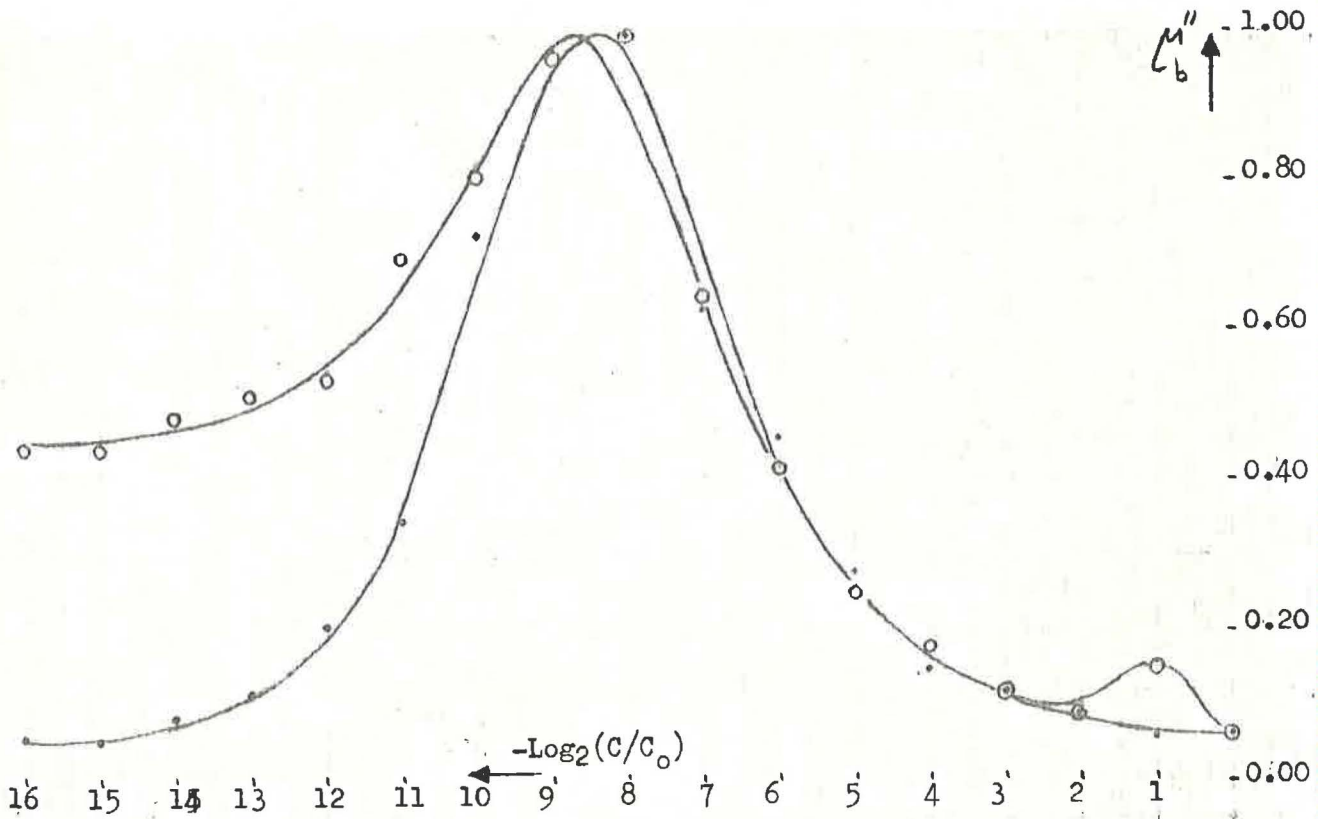
İncelenen çözeltiler : BaCl₂ (C₀ = doygun) ve BaCl₂ + Agar
Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C
Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

-Log ₂ (C/C ₀)	BaCl ₂	BaCl ₂ + Agar
0	0.06	0.06
1	0.06	0.15
2	0.09	0.09
3	0.12	0.12
4	0.15	0.18
5	0.28	0.25
6	0.46	0.42
7	0.63	0.65
8	1.00	1.00
9	0.90	0.97
10	0.73	0.81
11	0.35	0.70
12	0.21	0.54
13	0.12	0.52
14	0.09	0.49
15	0.06	0.45
16	0.06	0.45



Şekil.16. M_b'' -konsantrasyon ilişkisi.

\bullet - $MgCl_2$, \circ - $MgCl_2 + 0.04$ agar



Şekil.17. M_b'' - konsantrasyon ilişkisi.

\bullet - $BaCl_2$, \circ - $BaCl_2 + 0.04$ agar

TABLO-13

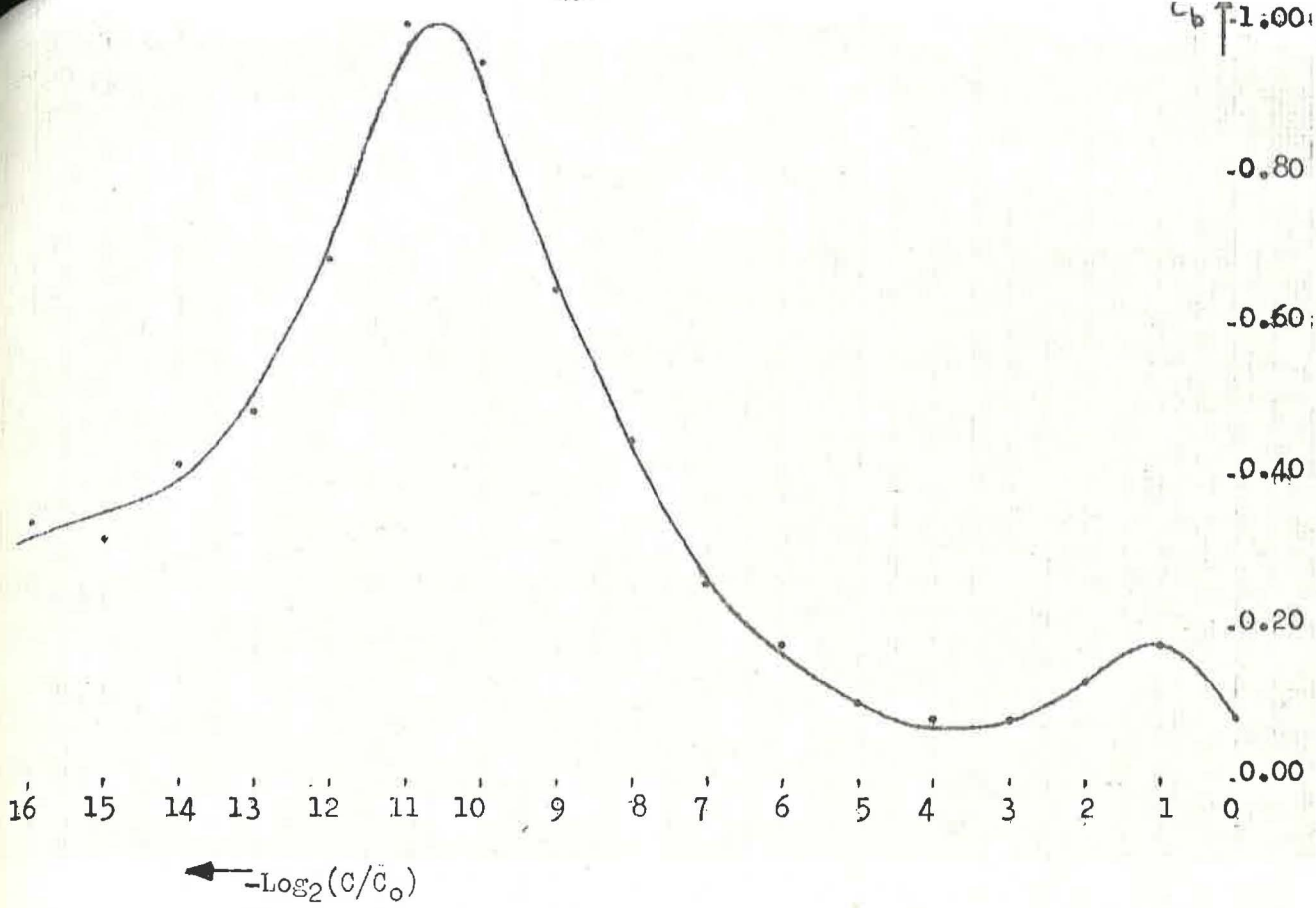
Farklı agar konsantrasyonlarında bağıl mağnetik kayıp faktörünün (μ_b'') CaCl_2 konsantrasyonuna göre değışimi.

İncelenen çözeltiler : CaCl_2 ($C_0 = \text{doğgun}$) + agar

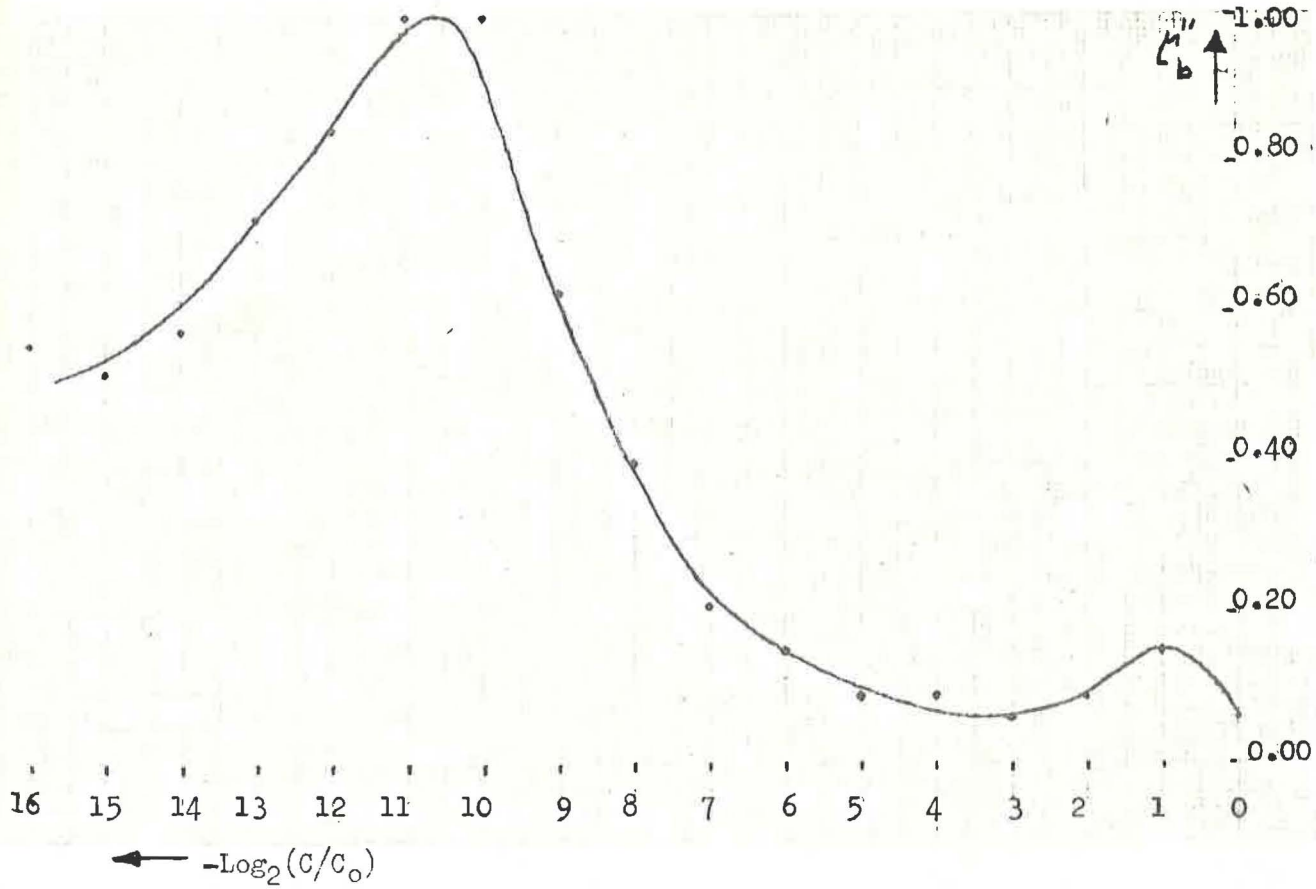
Çalışma sıcaklığı : $(37.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

Çalışma frekansı : 2060 KHz (Bobin boşken rezonans frekansı)

$-\text{Log}_2(C/C_0)$	Agar Konsantrasyonu (%)			
	0.2	0.4	0.6	0.8
0	0.08	0.06	0.07	0.11
1	0.18	0.15	0.10	0.14
2	0.13	0.09	0.11	0.14
3	0.08	0.06	0.07	0.16
4	0.08	0.09	0.06	0.16
5	0.10	0.09	0.10	0.14
6	0.18	0.15	0.15	0.16
7	0.26	0.21	0.24	0.29
8	0.45	0.40	0.50	0.40
9	0.65	0.63	0.53	0.75
10	0.95	1.00	0.90	1.00
11	1.00	1.00	1.00	0.94
12	0.69	0.85	0.83	0.94
13	0.49	0.73	0.70	0.75
14	0.42	0.58	0.60	0.75
15	0.32	0.53	0.60	0.68
16	0.35	0.58	0.60	0.68



Şekil.18. L_b'' -konsantrasyon ilişkisi. (CaCl₂ + %2 agar)



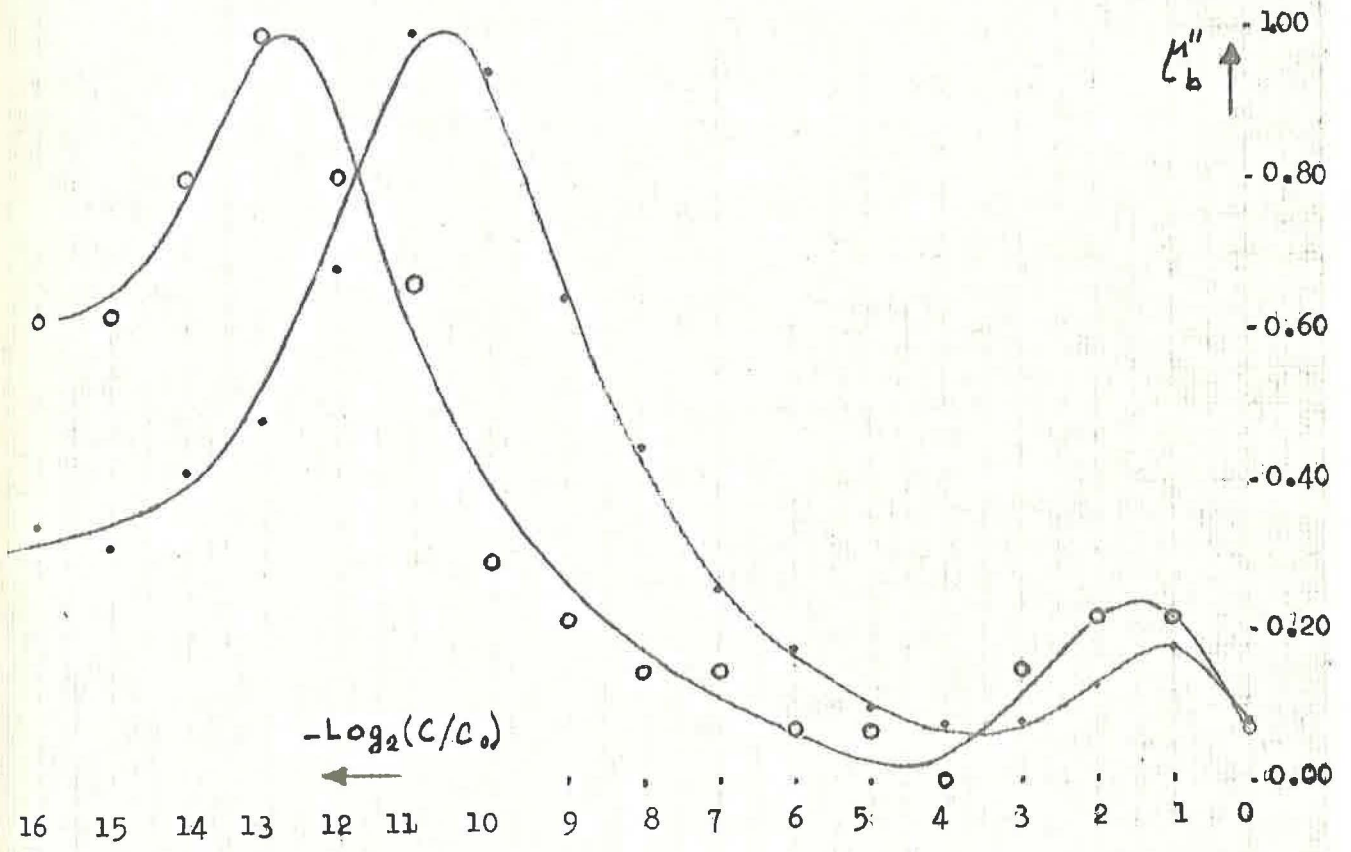
Şekil.19. L_b'' -konsantrasyon ilişkisi. (CaCl₂ + %4 agar)

TABLO-14

2000 KHz ve 500 KHz frekanslarda CaCl_2 + Agar(% 0.2) sisteminin bağıl mağnetik kayıp faktörünün (μ''_b) CaCl_2 konsantrasyonuna göre değişimi.

İncelenen çözeltiler : CaCl_2 (C_0 =doygun) + % 0.2 Agar
Çalışma sıcaklığı : (37.0 ± 0.1) °C
Çalışma frekansı : 500 KHz ve 2000 KHz (Bobin boşken rezonans frekansları)

-Log ₂ (C/C ₀)	FREKANS	
	500 KHz	2000 KHz
0	0.07	0.08
1	0.22	0.18
2	0.22	0.13
3	0.15	0.08
4	0.00	0.08
5	0.07	0.10
6	0.07	0.18
7	0.15	0.26
8	0.15	0.45
9	0.22	0.65
10	0.30	0.95
11	0.67	1.00
12	0.81	0.69
13	1.00	0.49
14	0.81	0.42
15	0.63	0.32
16	0.63	0.35



Şekil.22. L_b'' -konsantrasyon ilişkisi, (CaCl₂ + %02 agar)

- - 2000 KHz
- - 500 KHz

III. B U L G U L A R

3.1. Öz İletkenlik Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar.

a) Şekil.5 de 37 °C de agar çözeltilerinin agar konsantrasyonuna göre öz iletkenlikleri gösterilmiştir. Eğri incelendiğinde düşük agar konsantrasyonlarında eğimin büyük bir hızla arttığı ve konsantrasyon artması ile eğim artış hızında yavaşlama olduğu görülür.

b) Şekil.6 da 0,01 N NaCl çözeltisinin 25-60 °C ler arasında öz iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Şekil.7 de ise polielektrolit-tuz sisteminin (0,01 N NaCl + 0,01 Agar) 10-55 °C ler arasında öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi verilmiştir. Her iki eğri incelendiğinde öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisinin bu sıcaklık bölgelerinde doğrusal olduğu fakat doğruların eğimlerinin farklı olduğu görülür. Polielektrolit-tuz sisteminin öz iletkenliği, aynı konsantrasyondaki tuz çözeltisinin öz iletkenliğinden oldukça büyüktür.

c) Polielektrolitik sol ve jellerin öz iletkenlikleri sıcaklığa göre Şekil.8 de verilmiştir. Şekilden, düşük agar konsantrasyonlarında sol durumunun jel durumuna göre daha fazla iletken olduğu ve bu farkın 0,012 agar konsantrasyonunda detekte edilemediği görülür. Burada göze çarpan bir başka önemli nokta da bu dizideki en düşük konsantrasyon olan 0,006 agar konsantrasyonunda sol-jel öz iletkenlik farkının sıcaklık artması ile azalmakta olduğudur.

Aynı amaçla fakat daha yüksek agar konsantrasyonlarında yapılmış bir başka deney sonucu da Şekil.9 da verilmiştir. Burada ise Şekil.8 dekinin aksine jel durumunun sol durumuna göre daha fazla iletken olduğu görülmektedir. Yine burada da göze çarpan önemli bir nokta bu defa sol-jel öz iletkenlik farkının sıcaklık artması ile artmakta olduğudur.

Bu deneydeki 0,020 agar konsantrasyonlu çözeltinin düşük sıcaklıklara kadar incelemesi yapılmış ve düşük sıcaklıklarda sol-jel öz iletkenlik farkının detekte edilemediği görülmüştür. Bu deneyin sonucu Şekil.11 de veril-

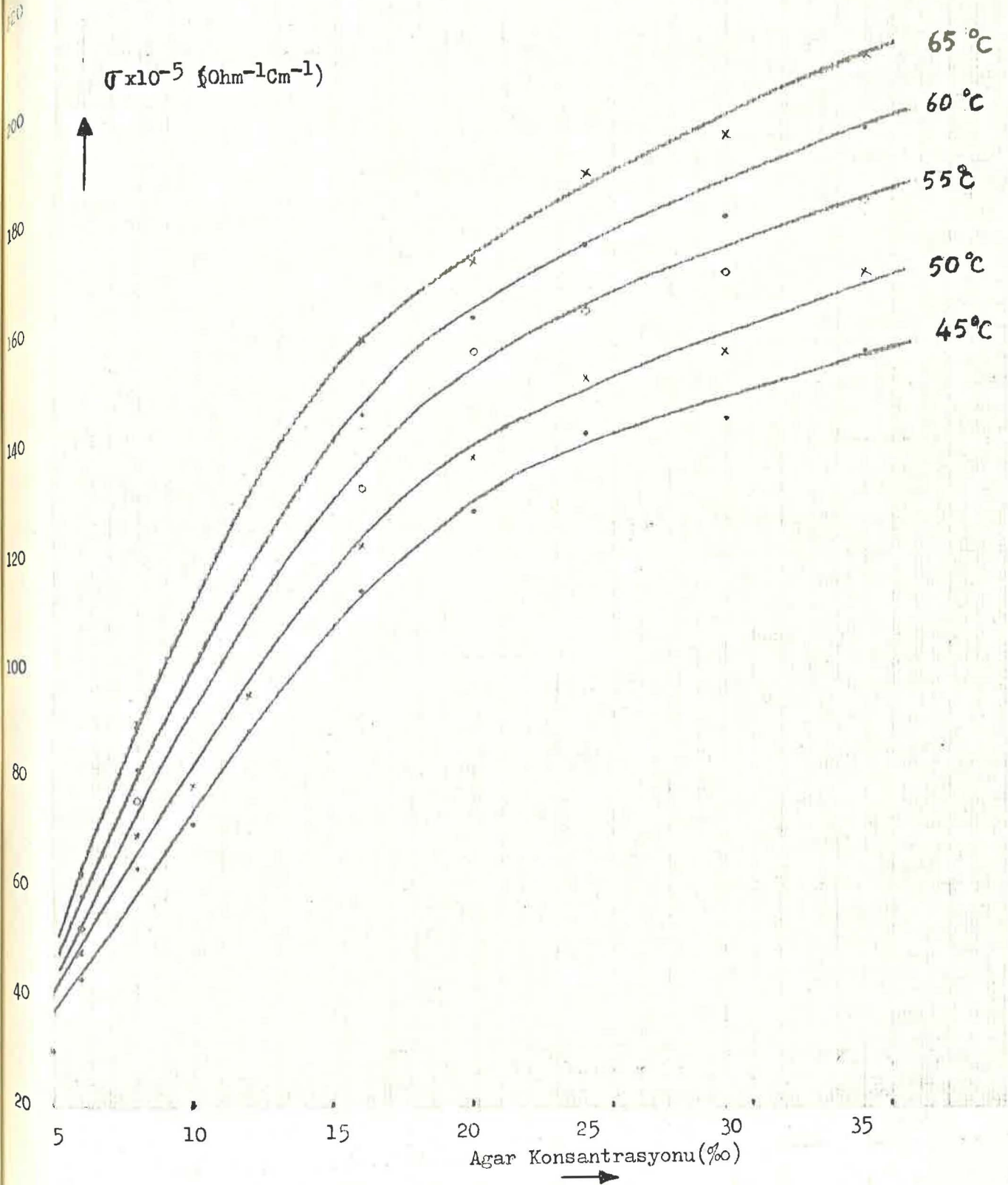
miştir. Burada ancak 40 °C civarından sonra sol-jel öz iletkenlik farkı de-
tekte edilebilmekte ve sıcaklık artışı ile bu fark artmaktadır. Bütün agar
konsantrasyonlarında bu işlem yapılmamış olmakla beraber Şekil.8 deki eğ-
rilerin gidişinden bu serideki bütün konsantrasyonlar için yukarıdaki so-
nucun geçerli olduğunu söylemek mümkündür.

Şekil.8 ve Şekil.9 dan grafik hesaplama ile değişik sıcaklıklardaki
öz iletkenlik-agar konsantrasyonu ilişkisini belirleyen değerleri çıkarmak
mümkündür. Sadece jel durumunda bu yolla elde edilmiş değerler Tablo-15 de
verilmiş ve Şekil.23 de çizilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi aynı sıcak-
lıktaki öz iletkenlik-agar konsantrasyonu ilişkisini belirleyen eğrinin gi-
dişi Şekil.5 deki eğriye benzemektedir. Düşük konsantrasyonlarda öz ilet-
kenlik artış hızı büyük, yüksek konsantrasyonlarda ise bu hız yavaşlamak-
tadır.

TABLO-15

Değişik sıcaklıklarda tuzsuz agar jelinin agar konsantrasyonuna
göre öz iletkenlik değerleri.

Agar konsan- trasyonu(%)	Öz iletkenlik($\times 10^{-5}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$)				
	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C
0.6	43.0	48.0	52.0	57.2	62.0
0.8	63.0	69.0	75.0	80.5	89.0
1.0	70.4	77.6	83.0	89.0	97.0
1.2	87.7	94.0	-	-	-
1.6	113.0	121.2	131.6	144.2	158.0
2.0	127.2	137.2	156.0	162.0	172.0
2.5	141.0	151.0	163.0	175.0	188.0
3.0	143.5	156.0	170.0	180.0	195.0
3.5	156.0	170.0	183.0	196.0	209.0



Şekil.23. Agar çözeltilerinin değişik sıcaklıklarda öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi

Ayrıca polielektrolitik sol ve jeller arasındaki öz iletkenlik farkına tuzların etkisini incelemek için 0.025 agar ve 0.025 agar + 0.001N NaCl çözeltileri incelenmiştir. Bu deneyin sonucu Şekil.10 da görülmektedir. Grafikler aynı ölçekte çizildiği için farklar iyice belli olmaktadır. Şekil.10 un incelenmesinden görülür ki tuz ilavesi agar çözeltisinin sol-jel öz iletkenlik farkını arttırmaktadır.

3.2. Bağlı Mağnetik Kayıp Faktörü Deneylerinden Çıkarılan Sonuçlar.

Daha önce de belirttiğimiz gibi bu deneylerimizde bir değerlikli ve iki değerlikli olmak üzere iki tuz serisi ile çalıştık. Tuz çözeltilerine agar ilavesinin etkisini görmek için agarsız ve agarlı tuz çözeltileri birlikte incelenmiştir. Şekil.12 de NaCl çözeltisinin bağlı mağnetik kayıp faktörü-konsantrasyon ilişkisi gösterilmiştir. Bir örnek olmak üzere frekans kaymaları da konsantrasyona göre işaretlenmiştir. Frekans değişim hızının en büyük olduğu konsantrasyon bölgesi, μ_b'' bağlı mağnetik kayıp faktörünün maksimum olduğu bölgeye tekabül etmektedir.

NaCl çözeltisine agar ilave edilerek yapılan deneylerin sonucu Şekil.13 de görülmektedir. Burada konsantrasyon ekseni yukarıdaki deneyde olduğu gibi yine NaCl konsantrasyonudur. Sıcaklık her iki deneyde de sabit ve 37 °C dir. Çalışma frekansı da keza her iki deneyde aynı ve 2000 KHz civarındadır. Şekil.13 deki eğrilerin incelenmesinden hemen görülür ki bu eğriler Şekil.12 deki gibi simetrik değildir. Simetrisizlik eğrilerin her iki kolunda da kendisini göstermektedir. Seyreltik NaCl konsantrasyon bölgesinde Şekil.12 deki eğriye en yakın olanı, en az agar ihtiva edenidir. Agar konsantrasyonu arttıkça eğrinin seyreltik kolunda simetrisizlik de artıyor. Yoğun konsantrasyon bölgesinde ise eğrilerin gidişi ikinci bir maksimuma varacak şekildedir. Burada da en az agar ihtiva eden eğrinin bu ikinci maksimumu diğerlerine göre büyüktür. Eğrilerin esas maksimumu ise saf NaCl çözeltisinin maksimumunun olduğu konsantrasyon civarında oluşmaktadır. Bunun NaCl çözeltisine ait olduğu açıktır. Ancak agar ilavesinden ileri gelen iyon fazlalığı bu maksimumunun yerini selreltik konsantrasyon tarafına doğru bir

miktar kaydırmaktadır.

Yine NaCl gibi bir değerlikli tuz olan KCl ile yapılan deneyin sonucu Şekil.14 de verilmiştir. Burada da görüldüğü gibi agar ilaveli KCl çözeltisinin soğurma eğrisi, yoğun ve seyreltik konsantrasyonlarda saf KCl çözeltisinin soğurma eğrisinden farklılık arz etmektedir. Yoğun konsantrasyon bölgesinde agar ilaveli çözeltinin soğurma eğrisi NaCl de olduğu gibi ikinci bir maksimuma doğru gitmektedir.

Agar ilavesinin iki değerlikli tuzların soğurma eğrisine etkisini incelemek için CaCl_2 , MgCl_2 ve BaCl_2 tuzları incelendi. Her birine aynı oranda agar(0.004) ilave edildi. CaCl_2 ile yapılan deneyin sonucu Şekil.15 de verilmiştir. Agar ilaveli CaCl_2 çözeltisinin soğurma eğrisi seyreltik konsantrasyon bölgesinde bir değerlikli tuzların soğurma eğrisine benzemektedir. Yoğun konsantrasyon bölgesinde ise, bir değerlikli tuzlarda ulaşılabileceği belirtilen ikinci maksimuma burada ulaşıldığı görülmektedir. CaCl_2 tuzuna ait olduğu bilinen esas soğurma pikinin burada da bir değerlikli tuzlarda olduğu gibi seyreltik konsantrasyon bölgesine doğru bir miktar kaydığı görülmektedir.

MgCl_2 ve BaCl_2 tuzları ile yapılan deneylerden de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu deneylerin sonuçları sırası ile Şekil.16 ve Şekil.17 de görülmektedir. CaCl_2 deneylerinden elde ettiğimiz sonuçlar burada da geçerlidir.

Agar konsantrasyonunun iki değerlikli tuzların soğurma eğrisine etkisini incelemek amacı ile yapılan bir seri deneyin sonuçları Şekil.18-19-20-21 de verilmiştir. Eğrilerin sırası ile incelenmesinden görülür ki agar konsantrasyonu arttıkça ikinci soğurma maksimumunun esas maksimuma göre yüksekliği azalmaktadır. Bu durum bir değerlikli tuzlarda da vardı. Orada ikinci maksimumu giden eğri kolu en düşük agar konsantrasyonunda en yüksekti. CaCl_2 ile yapılan deneylerde en düşük agar konsantrasyonunda soğurma eğrisinin seyreltik taraftaki kolu, saf CaCl_2 çözeltisinin soğurma eğrisine en yakındır. Agar konsantrasyonu arttıkça bu kol, NaCl de olduğu gibi daha yukarılarda kalmaktadır.

$\text{CaCl}_2 + 0.002$ agar çözeltilisinde soğurma eğrisinin iki ayrı frekanstaki (500-2000 KHz) değişimi Şekil.22 de verilmiştir. Burada frekans küçülmesinin soğurma eğrisindeki her iki maksimumu da düşük konsantrasyon bölgesine doğru kaydırıldığı görülmektedir.

IV. T A R T I Ő M A V E S O N U Ő

4.1. Deney tekniği.

Öz iletkenlik ölçülerinde kullandığımız devre düzeneği Pehlivan F.(18) tarafından geliştirilmiş ve literatürdeki öz iletkenlik değerleri ile karşılaştırma yapmak sureti ile duyarlığı bizim tarafımızdan da kontrol edilmiştir. Örneğin bizim yaptığımız ölçülerde 0.1 N KCl çözeltilisinin 25 °C deki öz iletkenliği $0.0125 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bulundu. Aynı çözeltilinin 25 °C deki öz iletkenliğinin literatür değeri $0.0128 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir(3). Gerek Pehlivan F. ve gerekse bizim tarafımızdan yapılan ölçülerde iletkenlik hücrelerinin empedansını 25 KHz civarında bir limit değere ulaştığı gözlenmiş ve bu limit değerin elektrolitin direncine eşit alınabileceği anlaşılmıştır. Böylece 25 KHz civarında bir tek empedans ölçüsü yaparak elektrolitin direncini tayin etmek mümkündür. Nitekim literatürde bu frekans bölgesinde fakat sadece bir frekansta yapılan öz iletkenlik çalışmaları vardır. Örneğin Pottel R.(17) tarafından gliserin-jelatin jelinin değişik sıcaklıklardaki öz iletkenlik ölçüleri 10 KHz de yapılmıştır. Yine Collison R.(2) tarafından buğday nişas-tası jelinin iletkenliği 1 KHz de ölçülmüştür. Genellikle elektrolitik iletkenlik ve direnç tayininde Wheatsone köprü devresi kullanılmaktadır. Collison da bir çift platin elektrotlu hücre ihtiva eden Wheatsone köprü devresi kullanmıştır. Bizim kullandığımız tekniğin de amacımıza yeterli olacak derecede duyarlı olduğunu söyleyebiliriz.

Radyofrekansta bağlı mağnetik kayıp faktörü ölçülerinde kullandığımız paralel L-C titreşim devresi ise Çetin M.(5) tarafından geliştirilmiştir. Bu devrenin çalıştığımız frekanslardaki (500-2000KHz) titreşim bobini, boyu çapına göre büyük olan ve homojen bir mağnetik alan oluşturasilen bir bobindir. Paralel titreşim devresinin sığa elemanı ise, dielektrik maddesi hava olan değişken bir kondansatördür. Paralel devreye 15 kiloohmluk bir direnç seri olarak bağlandığı için ossilatörden güç çekilmemektedir. Devre, ossilatör frekansı veya paralel devrenin sığası değiştirilerek rezonansa g

tirilebilmektedir. Bobinin homojen alanına konan elektrolit veya polielektrolit çözeltilerin devrenin rezonans frekansına veya rezonans genliğine ne şekilde etki ettikleri gözlenmiş ve bağıl manyetik kayıp faktörü bulunmuştur.

4.2. Agar Jelinin Öz İletkenlik-Konsantrasyon İlişkisi.

Sabit sıcaklıkta (37.0 ± 0.1 °C) agar jelinin öz iletkenlik-konsantrasyon ilişkisi Şekil.5 de gösterilmiştir. Bu grup deneyde agar çözeltisinin sadece jel durumundaki öz iletkenliğinin agar konsantrasyonuna göre değişim biçimi incelenmiştir. Kesim.1.1 de belirttiğimiz gibi agar konsantrasyonundaki artmaya göre iletkenlikteki artış, düşük konsantrasyon bölgesinde büyük bir hızla olmakta, konsantrasyonun daha da artması halinde ise giderek yavaşlamaktadır. Bu davranış, Kesim.1.2 de verilen Denklem(9) ile anlaşılabilir: Bu bağıntıya göre her ne kadar öz iletkenlik, poliyon konsantrasyonu ile artmakta ise de, konsantrasyon artışı aynı zamanda karşıt ve poliyonların mobiliteelerinin azalmasına da sebep olacağından öz iletkenlik artış hızının bütün konsantrasyon bölgelerinde aynı kalacağı beklenemez. Şekil.8 ve Şekil.9 dan grafik hesaplama ile elde edilmiş bulunan Şekil.23 deki eğrilerin her biri, Şekil.5'e benzemektedir. Buradaki bütün eğriler agar çözeltisinin jel durumuna karşılıktır. Buna benzer bir çalışma Pottel R.(17) tarafından gliserin-jelatin jelinin öz iletkenliği üzerine yapılmış ve değişik sıcaklıklarda gliserin-jelatin jelinin, jelatin konsantrasyonuna göre öz iletkenliği incelenerek her sıcaklık için bir eğri elde edilmiştir. 10 KHz frekansta yapılan bu çalışmanın eğrileri bizim bulduğumuz Şekil.23 deki eğrilere benzemektedir. Bu sonuçlara göre her sıcaklık için düşük jelatin konsantrasyonlarında öz iletkenlik artış hızı büyük, jelatin konsantrasyonu arttıkça bu artış hızı yavaşlamaktadır.

4.3. Öz İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi.

0.01 N NaCl çözeltisinin 25-60 °C ler arasında öz iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi Şekil.6 da görülmektedir. Deney sonuçlarımız bu ilişkinin doğrusal olduğunu ortaya koymaktadır. 0.01 N NaCl + 0.01 Agar jelinin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisini gösteren bir başka deneysel sonuç Şekil.17 de verilmiştir. Bu polielektrolit-tuz sisteminin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisi

de doğrusaldır. Ancak söz konusu bu doğruların eğimleri farklıdır. Şekil.6 ve Şekil.7 nin karşılaştırılmasından çıkan sonuç şudur: Polielektrolit-tuz sistemi, aynı konsantrasyondaki saf tuz çözeltisinden daha fazla iletkenidir. Bu sonuç olağandır. Çünkü polielektrolit-tuz sisteminde saf tuz çözeltisindeki mevcut iyonlara ek olarak ayrıca poli iyonlar ve karşıt iyonlar bulunur. Farklı çeşitten de olsalar her iyonun Denklem.12 ye göre ortamın iletkenliğine belirli bir katkısı vardır. Böylece ortamda daha çok iyon bulunca daha büyük bir iletkenlik sonucu oluşacaktır.

Çalıştığımız sıcaklık bölgelerinde elektrolitlerin iletkenlik-sıcaklık ilişkisinin doğrusal olduğu hakkında literatür bilgisi vardır. Elektrolit iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığını belirten nicel bir bağıntı

$$\chi_t = \chi_{25} [1 + \alpha (t - 25)] \quad (38)$$

olarak verilmiştir(2). Görüldüğü gibi bu sıcaklığa göre lineer bir bağıntıdır. Bağıntıda χ_t t°C deki ve χ_{25} 25°C deki iletkenlikler, α ise elektrolitin cinsine özgü bir sabittir. α değerinin genel olarak 0.02 civarında olduğu, böylece herhangi bir sıcaklıkta derece başına iletkenlikteki artmanın %2 civarında olduğu belirtilmektedir. Bizim deneylerimizde 0.01 N NaCl çözeltisi için $\alpha = 0.022$ ve 0.01 N NaCl + 0.01 Agar (polielektrolit-tuz) sistemi için $\alpha = 0.020$ bulunmuştur. Bu sonuca göre jelin iyonik davranışı elektrolitlerin davranışına benzemektedir. Böylece jel teşekkülünün iyonların mobilitelerini fazla değiştirmedeği ve ayrıca agar poliiyonları ile Na^+ ve Cl^- iyonları arasında kimyasal bir enteraksiyon olmadığı ortaya çıkmaktadır.

4.4. Agar Çözeltilerinin Sol-Jel Öz İletkenlik Karşılaştırması.

0.02 agar çözeltisinin 10-70 °C ler arasında sol-jel öz iletkenliği incelenmiş ve öz iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi Şekil.11 de gösterilmiştir. Sıcaklık artması ile agar çözeltilerinin iletkenliklerinin arttığı ve bu değişim biçiminin doğrusal olduğu görülmektedir. Şekil.11 deki eğrinin incelenmesinden, 35-40 °C den aşağı sıcaklıklarda 0.02 agar çözeltisinin sol v

jel durumu arasındaki iletkenlik farkının detekte edilemediği görülür. 40°C nin üzerindeki sıcaklıklarda ise jel durumunun sol durumundan daha fazla iletken olduğu görülür.

Agar solü, agarın 95-96 °C de bir süre kaynatılması ile elde edilir. Sol soğumaya bırakılırsa 35-40 °C de jel teşekkül eder. Bundan daha aşağı sıcaklıklarda agar çözeltisi hep jel durumundadır. 10 °C ye düştükten sonra sıcaklığı tekrar yükselterek öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisini izlemeye devam edersek 35-40 °C civarına kadar önceki eğriyi tersinir olarak takip edeceğimiz tabiidir. Çünkü 90 °C deki solü soğumaya bırakarak öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisini incelediğimizde 90-40 °C bölgesinde sol durumunda olan agar çözeltisi, 40-10 °C bölgesinde ^{Jel durumuna dönüşmüş ve böylece} çözeltide durum değişikliği olmadığı için geldiğimiz sonuç doğrudur. Çözeltiyi 10 °C civarına kadar soğutup jel teşekkülü olduktan sonra tekrar ısıtmaya devam edersek 90 °C civarına kadar hala jel durumunu muhafaza eder(13). Omun için 90 °C deki solü soğutmak sureti ile geldiğimiz 1 doğrusunun, 10°C den ısıtmak sureti ile çıktığımız 2 doğrusundan 40°C civarında ayrılması olağandır. 40 °C nin üzerinde 1 ve 2 doğrularının biri sol durumu için diğeri jel durumu için çizilmiştir.

İletkenliğin sıcaklıkla artış nedenlerinden biri olarak ortam viskozluğunun azalması düşünülebilir. Ortamın viskozluk engellemesine ek olarak hareketli bir iyon üzerine dielektrik relaksasyonun sebep olduğu engelleme-yi de göz önüne almak sureti ile Stokes bağıntısını Born-Fuoss-Boyd-Zwanzig formalizmi ile

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| F^2}{6\pi\eta [r_i + C/r_i^3]} \quad (39)$$

şeklinde yazmak mümkündür(4). Burada C, $(2/3)(1/6\pi)(\tau/\eta)(z_i^2 e^2/\epsilon_s) [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\epsilon_s]$ dir. τ , ϵ_s , ϵ_∞ ise sırası ile çözücünün relaksasyon zaman sabiti, statik dielektrik sabiti ve dielektrik sabitinin yüksek frekans limitidir. λ_i^0 sonsuz selrelemede iyonun eşdeğer iletkenliği, z_i ve r_i sırası ile iyonun yükü ve yarıçapı, F Faraday sabiti ve η çözücünün viskozitesidir. Denk.39 dan iletkenliğin viskozite ile ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Yu-

karıda değindiğimiz gibi sıcaklık artması ile iletkenlikte meydana gelen artmanın ortam viskozluğunun azalmasına atfedilmesi düşünülebilirse de, jelasyon esnasında viskozitede çok büyük bir artma olmasına rağmen iletkenlikte çok az bir değişim oluşması, viskozluk etkisinin çok önemsiz kaldığını göstermektedir. Böylece iletkenliğin sıcaklıkla artışı bu mekanizma ile anlamak olanaksızdır.

İncelediğimiz sistemlerde elektriksel iletimin sıcaklığa göre değişim mekanizmasını anlamak için probleme sıvı kristal (Liquid Crystal) modeli ile yanaşmayı uygun bulduk. Bunun için de önce kristallerdeki problemi tartışıp sonra sıvı kristallere uygulamayı deneyeceğiz.

İçerisindeki bütün lattis noktaları bizzat iyonlar tarafından işgal edilmiş bulunan mükemmel bir lattiste iyonların difüzyonu mümkün değildir. Çünkü bir iyonun gidebileceği bir yer mevcut değildir. Kristal içerisinde difüzyon olabilmesi için lattis dizilişinde bir düzensizlik bulunmak gerekir. Keza bir iyonik kristal de belirli bir miktar lattis düzensizliği ihtiva eder. Bu düzensizliklerin başlıcaları, lattis noktalarındaki boşluklar ve lattis aralarındaki atomlardır. Kristaller içerisinde difüzyon ve iyonik iletkenlik mekanizmaları, bu söz konusu boş lattis noktalarının hareketi ile açıklanmaktadır. Boş bir lattis noktasına, komşu lattis noktasında bulunan bir iyon sıçrama yaptığında bu iyonun arkasında bıraktığı lattis boşluğuna ise başka bir iyon sıçrama yapar. Böylece ard arda pluşan bu sıçramalar lattis boşluklarının kristal içerisinde hareket etmelerine sebep olur. Herhangi bir iyonun arkasında bıraktığı lattis boşluğu iyonla zıt yüklü olarak telakki edilir. Örneğin bir pozitif iyon boşluğu etkin bir negatif yüke sahiptir ve bir elektr. alanında anoda doğru hareket eder. Benzer olarak negatif iyon boşlukları ise katoda doğru hareket ederler. Pozitif iyon boşluklarının mobilitelerinin negatif iyon boşluklarının mobilitelerinden çok daha büyük oldukları deneyler gösterilmiştir. Böylece iletkenliğin tamamen pozitif iyon boşluklarının hareketi sebebiyle oluştuğu farzedilmektedir.

Noktaları arasındaki uzaklık a olan bir latis örgüsünde E elektrik alanı x -doğrultusunda sağa doğru uygulanmışsa, pozitif iyon boşlukları daha büyük bir olasılıkla alan yönünün tersine (sola doğru) sıçrama yapacaklardır. Çünkü yükleri negatiftir. Bir pozitif iyon boşluğunun sol tarafa ve sağ tarafa saniye başına bir sıçrama yapma olasılıkları sırası ile

$$\begin{aligned} p_{\leftarrow} &= (1/3) \nu \exp\left[-\left(\xi_j - \frac{1}{2} aeE\right)/kT\right] \\ p_{\rightarrow} &= (1/3) \nu \exp\left[-\left(\xi_j + \frac{1}{2} aeE\right)/kT\right] \end{aligned} \quad (40)$$

olduğu açıktır. Burada ξ_j , boşluğun bir sıçrama yapabilmesi için gerekli aktivasyon enerjisi, ν ise titreşim frekansıdır. Akım yoğunluğu, yani bir cm^2 den birim saniyede geçen net yük miktarı

$$I = (1/2a^2) (n/N) (p_{\leftarrow} - p_{\rightarrow}) e \quad (41)$$

olur. Burada $1/2a^2$, x -eksenine dik $1 cm^2$ yüzeyli bir düzlemdeki toplam pozitif iyon noktalarının sayısı ve n/N ise böyle bir noktanın boşluk olması olasılığıdır. ($N cm^3$ deki pozitif iyon noktalarının sayısı, n ise cm^3 deki pozitif iyon boşluklarının sayısıdır). $aeE \ll kT$ yaklaşımı ile

$$J = I = (n/N) \cdot (e^2 E/6akT) \exp(-\xi_j/kT) \quad (42)$$

olur. Başka bir hesapla ile n için bulunmuş olan $n = NC \exp(-\phi/2kT)$ değeri yerine konursa iletkenlik ifadesi

$$J = (Ce^2 \nu / 6akT) \cdot \exp\left[-\left(\xi_j + \phi/2\right)/kT\right] \quad (43)$$

olur(6). Burada C bir sabit ve ϕ ise latisde bir boşluk oluşması için gerekli enerjidir. Bu ifadenin sıcaklığa göre değişim biçimini daha iyi görmek için $Ce^2 \nu / 6ak = A$ ve $(\xi_j + \phi/2)/k = B$ tanımlaması ile

$$J = (A/T) \cdot \exp(-B/T) \quad (44)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Kristaller için yaklaşık $A = 10^6 - 10^7$ ve $B = 10^4$ mertebesinde dir. (44) bağıntısının sıcaklığa göre değişimi incelenirse sıcak-

lık artması ile iletkenliğin önce arttığı, bir maksimumdan geçtiği, sonra da azaldığı görülür.

Sıvı kristal hali için A sabitinin mertebesi hakkında katı kristallere göre kesin bir ayırım koymak zordur. Fakat B sabitinin sıvı kristal durumunda küçük kalacağı açıktır. Çünkü lattis noktaları katılardaki kadar rijit olmadığı için ϕ hakkında bir fikir yürütemesek bile ξ_j aktivasyon enerjisinin çok küçüleceğini (mühtemelen 10 kat veya 100 kat) söyleyebiliriz. Sıvı kristal hali için $A = 10^6$ ve $B = 10^3$ alarak oda sıcaklığı mertebesindeki sıcaklıklarda iletkenliğin sıcaklıkla arttığı sınanabilir. Örneğin $T = 300^\circ K$ $T = 350^\circ K$ ve $T = 400^\circ K$ için hesap yapılırsa bunlara karşılık iletkenlik değerleri sırası ile 122, 163 ve 205 (birim) olur. O halde elektrolitlerle polielektrolitleri sıvı kristal maddeler olarak göz önüne alıp bu sistemlerdeki elektriksel iletim mekanizmasının katı kristallerdeki mekanizmaya benzer olduğunu söylersek deney sonuçlarımızı açıklamış oluruz.

Agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenlik durumlarına agar konsantrasyonunun etkisini incelemek amacı ile yapılan bir seri deney sonuçları Şekil.8 ve Şekil.9 da grafiklenmiştir. Şekil.8 deki deneylerin sonuçlarına göre 0.012 den aşağı agar konsantrasyonlarında jel durumu sol durumundan daha az iletendir. Şekil.9 da ise 0.016, 0.020, 0.025 ve 0.035 gibi daha yüksek konsantrasyonlardaki deney sonuçları verilmiştir. Burada ise jel durumlarının sol durumlarına göre daha çok iletken oldukları görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda iletkenlik bakımından sol ve jel durumları arasında bir farkın bulunmadığını Şekil.9 daki doğruların gidişinden anlamak mümkündür. Çünkü hepsi de $35-40^\circ C$ civarında kesişmektedirler. Şekil.8 de en düşük konsantrasyon olan 0.006 ya ait eğri ise hemen hemen yukarıdekilerin tersine bir davranış göstermektedir. Burada sol ve jel durumlarına ait doğruların uzantılarının $70^\circ C$ civarında kesişecekleri görülüyor. Agar konsantrasyonu çok küçük olduğu için bu konsantrasyonda teşekkül eden jel çok rijit değildir. Bu yüzden sıcaklık biraz yükseltilince çözeltinin jel tabiatı sole doğru bozulmaya yüz tutuyor.

0.001 N NaCl ihtiva eden agar çözeltilisinin sol ve jel iletkenlik durumlarını sıcaklığa göre inceleyen bir deney sonucu Şekil.10 da verilmiştir. Burada sol-jel iletkenlik durumlarına elektrolitin etkisini görmek için tuzlu ve tuzsuz agar çözeltilerinin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkileri aynı ölçekte grafiklenmiştir. Görüldüğü gibi tuzlu agarın sol-jel öz iletkenlik farkı tuzsuz agarinkinden daha büyüktür.

Literatürde elektrolitik veya polielektrolitik sol ve jellerin iletkenlikleri üzerine yapılmış bazı araştırmalara rastladık. Bunlardan bazıları, sol ve jel durumlarındaki iletkenliklere bakarak sol ve jel durumlarının misellar yapısı hakkında bilgi edinmeyi amaçlamışlardır. Gelfan ve Quigley (8), kanın pıhtılaşması esnasında viskozitede çok büyük bir artma olmasına rağmen iletkenlikde her hangi bir değişme detekte edememişlerdir. Keza Gelfan (9) tarafından protoplazmanın iletkenliğinin viskoziteden bağımsız kaldığı tesbit edilmiştir. Bu araştırmacılar, jelasyon olayında viskozitedeki muazzam değişmeler esnasında rezistansın görülür derecede değişmemesini, jelin yapısının misellar olduğuna kuvvetli bir delil olarak gösterdiler; öyleki iyonik hareket misellar ağın aralıklarında önemli derecede engellenmez.

Laing ve McBain misellar teoriyi daha da ileri götürerek jel halindeki misellar birimin sol halindeki ile idantik olduğunu ileri sürdüler. Onlar da sodyum oleat için solden jele geçişte meydana gelen çok büyük viskozite değişmesine rağmen elektriksel iletkenlik, buhar basıncı azalması, kırılma indisi ve sodyum iyon konsantrasyonu gibi özelliklerin sol ve jel durumların her ikisinde aynı kaldığını buldular.

Daha sonra jelatinin sol ve jel durumunun iletkenliği üzerine bir çalışma yapan Greenberg ve Mackey (11), yukarıda ileri sürülen iddiaları çürütecek sonuçlara vardılar. Yaptıkları iki dizi deneyin birincisinde değişik konsantrasyonlarda saf jelatin çözeltilisinin sol ve jel öz iletkenlik karşılaştırmasını yaparak jelatinin jel durumunun sol durumundan %3-7 oranında daha az iletken olduğunu tesbit ettiler. İkinci deneyde ise jelatinin sol-jel durumuna ait iletkenliklerine elektrolitlerin etkisini araştırdılar. Bu amaçla

çok seyreltik konsantrasyonlardan başlamak üzere jelatine değişik elektrolitler ilave ettiler. Çok düşük elektrolit konsantrasyonlarında sol ve jel durumu arasında yukarıdaki gibi bir fark elde ettikleri halde belirli bir konsantrasyondan sonra (NaCl için 8.05×10^{-3} N) bu fark artık detekte edilemez oldu. Elektrolit ihtiva eden jelatin çözeltileri üzerine yapılan bu deneyler, protoplazma için Gelfan tarafından ve kan pıhtılaşması olayları için Gelfan ve Quigley tarafından ileri sürülen sonuç üzerinde ciddi şüpheler uyandırır. Adı geçen yazarların inceledikleri sistemlerdeki serbest elektrolitlerin büyük fazlalığı karşısında viskozitedeki veya jelasyondaki değişimlere karşı iletkenliğin değişmediğini bulmaları gerçeği, inceledikleri sistemlerin farklı fiziksel durumlarındaki misellar yapı idantikliğinin delili değildir. Greenberg ve Mackey bu sonuca vardıldıktan sonra, jelatinin sol ve jel durumu arasındaki iletkenlik farkını jelasyonda jelatin birimlerinin agregasyonuna atfettiler.

Bakır sülfat ihtiva eden agar çözeltileri üzerinde araştırmalar yapan Hatschek ve Humphry(12), bu karışımın jel durumunun aynı sıcaklıkta (burada 50°C) sol durumundan %2 civarında daha fazla iletken olduğunu buldular. Bu farklılığı şöyle izah ettiler: Jelasyon, agar bakımından sole göre daha zengin bir faz ile daha fakir bir sıvı fazın ayrılmasıdır. Sol durumunda bu şekilde bir faz ayrılması söz konusu olmadığından viskozite her yerde ortalama bir değere sahiptir. Halbuki jel durumunda akımı taşıyan sıvı faz, agarca sole göre daha fakir olduğundan viskozitesi düşük, dolayısıyla sole göre akıma karşı daha az bir direnç göstermektedir.

Krishnamurti ise, Hatschek'in vardığı bu sonucu şu şekilde açıklamaktadır (13): Jel halinde iletkenlikteki artmanın, miseller arası sıvıda elektrolit konsantrasyonunu arttıran bir etkenden dolayı olduğu açıktır. Bu etkenin, agar parçacıklarının elektrolitten ziyade suyu adsorblama kapasitesi olduğu çok muhtemeldir. Böylece miseller arası sıvı ve adsorblanan su arasındaki elektrolit dağılım oranı (bu durumda bakır sülfat) birden büyüktür.

Hatschek ve Humphry, %3 ve daha yukarı agar konsantrasyonlarında çalıştıkları için onların sonuçları bizim Şekil.9 daki sonuçlarımıza uymaktadır.

Düşük agar konsantrasyonlarında ise jel durumunun sol durumuna göre daha düşük bir iletkenlik özelliği gösterdiğini Şekil.8 deki deney sonuçlarımızdan söyledik. Literatürde bu konsantrasyon bölgesinde yapılmış iletkenlik ölçümlerine rastlamadığımız için bu sonuç üzerinde fazla tartışma yapmadan deneysel sonuçlarımızla yetineceğiz. Ancak 40 °C nin üzerinde agar solünün moleküler dispers bir sistem mi olacağı yoksa kolloidal parçacıklar mı ihtiva edeceği sorusu tartışılmış ve bu konuda agar konsantrasyonu bir kriter olarak kullanılmıştır (13). %1'lik veya daha yüksek konsantrasyonlu agar sollarından elde edilen kuvvetli Tyndall konisi, maddenin bir kısmının kolloidal olarak dispers olmuş şartlarda bulunması gerektiğine dair kesin bir delildir. Diğer yandan %0.2 konsantrasyon mertebesindeki zayıf sollarde bu gibi solların çok düşük ışık saçma kapasiteleri vasıtası ile gösterildiği gibi agar önemli bir dereceye kadar moleküler dispers bir şekilde bulunur. Böylece kolloidal muhteviyat solün konsantrasyonu ile artar.

Agar çözeltilerinin sol ve jel durumları arasındaki öz iletkenlik farkları üzerinde yapılan bu tartışmalardan görüldüğü gibi bu farkın oluşmasının nedeni hakkında kesin bir açıklama yapılamamıştır. Sol-jel öz iletkenlik farklarının agar konsantrasyonuna göre üç bölgede farklı özellikler göstermesi bize göre, bu bölgelerde çözelti içerisindeki karşıt iyonların mobilitelerinin farklılığına atfedilmelidir. Polielektrolitlerde iletkenlik ifadesi olan Denklem.9'zu açarsak

$$\sigma = c_p \nu u_c F + c_p \nu u_p F \quad ((9'))$$

elde ederiz. Poli iyonlar karşıt iyonlara göre çok büyük olduklarından $u_p u_c$ olmak gerekir. Böylece Denklem.(9') deki ikinci terimi ihmal edersek poli elektrolitlerde akımın taşınımından başlıca karşıt iyonlar sorumlu olur. O halde agarın jel durumunun sole göre daha az iletken olduğu konsantrasyon bölgesinde karşıt iyonların mobilitelerinin jel durumunda sole göre daha küçük olması gerekir. Bu konsantrasyon bölgesi agarın daha çok moleküler olarak çözüldüğü bölgedir. 0.012 agar konsantrasyonunda ise sol-jel öz iletkenlik farkı detekte edilememektedir. Bu konsantrasyon civarında karşıt iyonların mobilitesi

sol ve jel durumunda farklılık göstermemektedir. Bu bölgede ağarın bir kısmı moleküler olarak bir kısmı ise kolloidal olarak çözünmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlarda bu defa karşıt iyonların jel durumundaki mobiliteleri sol durumundakinden daha büyük olmakta ve bu konsantrasyon bölgesi ağarın çoğunun kolloidal olarak çözündüğü bölgeye tekabül etmektedir.

4.5. Bağlı Magnetik Kayıp Faktörü Üzerine .

Radyofrekarda elektrolitlerin magnetik alandan enerji soğurmasını karakterize eden absorpsiyon eğrilerine polielektrolitlerin ne şekilde etki ettiklerini görmek için tuz çözeltileri ve polielektrolit-tuz sistemleri bir arada incelenmişlerdir. Saf tuz çözeltilerinin, konsantrasyon değişimine karşı bağlı magnetik kayıp faktörleri bir maksimumdan geçmekte ve bu maksimumun iki tarafında simetrik bir eğri oluşturacak biçimde davranmaktadır. Enerji absorpsiyonunun maksimum olduğu konsantrasyonu C_{opt} ile göstermek adet olmuştur (5).

Elektrolit çözeltilerin yüksek frekanslı magnetik alanda magnetik kayıp faktörlerinin konsantrasyona göre değişimini inceleyen Çetin M.(5), elektrolit çözeltilerde iyon atmosferinin belirli bir relaksasyon zamanına sahip oluşunun bu gibi çözeltilerin yüksek frekanslı alandan soğurduğu enerjinin çözelti konsantrasyonuna ve alan frekansına bağlı olmasını gerektirdiğini belirterek saf tuz çözeltilerinden elde edilen absorpsiyon eğrilerinin davranışını şöyle izah etmektedir: Düşük konsantrasyonlu çözeltilerde relaksasyon zamanı oldukça büyük olduğu için iyon atmosferi oluşmamakta ve çözeltinin enerji soğurması oluşmamaktadır. Çok yüksek frekanslarda ise iyonik relaksasyon zamanı çok küçük olduğu için iyon atmosferi oluşabilmekte ve alanın değişimlerini takip edebilen bir iyonik polarizasyon görülmektedir. Yani bu bölgede de enerji soğurması olmamaktadır. Alan periyodu ile relaksasyon zamanı aynı mertebede olunca maksimum enerji soğurulması oluşmaktadır.

Bizim esas olarak incelediğimiz polielektrolit-tuz sistemlerinde ise absorpsiyon eğrisinin şekli, ilgili saf tuz çözeltisine göre üç bölgede farklılık arz etmektedir.

a- İçindeki polielektrolit miktarı her konsantrasyonda aynı olduğu için tuz çözeltisini belli bir yerden sonra seyreltmek mümkün değildir. Bu yüzden eğrinin seyreltik tuz konsantrasyonuna tekabül eden bölgesinde poliiyon ve karşıt iyon konsantrasyonundan dolayı daima bir soğurma mevcuttur. Bu soğurmanın poliiyon ve karşıt iyon konsantrasyonu ile artmakta olduğu Şekil.13 den görülmektedir.

b- Polielektrolit-tuz sistemlerinde de ilgili saf tuz çözeltilerinde olduğu gibi soğurma eğrisi belli bir konsantrasyonda maksimumdan geçmektedir. Saf tuz çözeltisi ve polielektrolit-tuz sistemi karşılaştırıldığında, polielektrolit-tuz sistemindeki C_{opt} un saf tuz çözeltisindeki C_{opt} civarında, fakat ondan bir miktar küçük olduğu görülür. Yani agar ilaveli tuz çözeltilerine ait absorpsiyon eğrilerinin maksimumu, ilgili saf tuz çözeltisine göre konsantrasyon bakımından seyreltik tarafa doğru bir miktar kayma göstermektedir. Polielektrolit-tuz sistemindeki bu maksimum absorpsiyonun, saf tuz çözeltisindeki C_{opt} civarında oluşması nedeni ile tuz çözeltisine ait iyonik relaksasyondan dolayı olduğu açıktır. Maksimumun yerinin seyreltik tuz konsantrasyonuna doğru bir miktar kayma göstermesi ise doğaldır. Çünkü agar ilave etmekle çözeltideki toplam iyon miktarını arttırmış olduğumuzdan ve Debye - Falkenhagen relaksasyon zamanı $\tau = k_0/C$ ile ifade edilebildiğinden(7), daha büyük bir konsantrasyon daha küçük bir relaksasyon zamanına karşılık olur. Her iki örnekte çalışma frekansımız aynıdır ve maksimum soğurma için istenen koşul, uygulanan alanın periyodunun sistemin relaksasyon zamanı mertebesinde olması gerektiğidir. Agar ilave etmekle relaksasyon zamanını küçültmüş olduğumuz için saf tuz çözeltisinin C_{opt} 'una tekabül eden konsantrasyonda maksimum soğurma elde edemeyiz. Maksimum soğurma elde edebilmek için relaksasyon zamanının uygulanan alanın periyodu mertebesine çıkması gerekmektedir. Bunun için de polielektrolit-tuz sistemindeki C_{opt} , ilgili saf tuz çözeltisinin C_{opt} 'una göre bir miktar küçük olmalıdır.

c- Polielektrolit-tuz sistemine ait absorpsiyon eğrisinin yoğun tuz konsantrasyonuna tekabül eden bölgesi ise daha ilgi çekicidir. Bu bölge bir ve iki değerlikli tuzlar için ayrıca farklılık göstermektedir. NaCl + agar ve

KCl + agar sistemleri için absorpsiyon eğrisinin bu söz konusu bölgesi, ikinci bir maksimuma varacak biçimde davranış göstermektedir(Şekil.13 ve Şekil.14) CaCl₂ + agar, MgCl₂ + agar ve BaCl₂ + agar sistemlerinde ise bu sözü edilen ikinci maksimuma ulaşıldığı görülmektedir(Şekil.15,16,17). Soğurma eğrisine polielektrolitin etkisini açıkça görmek için ilgili saf tuzlara ait absorpsiyon eğrileri de aynı grafiklerde birlikte çizilmişlerdir. Büyük absorpsiyonda başlıca rolün tuz iyonlarında olduğunu, poli ve karşıt iyonların etkisinin ise bu maksimumun yerini biraz maydırmaktan ibaret olduğunu yukarıda belirttik. Fakat yoğun tuz konsantrasyonu bölgesindeki bu ikinci maksimumun ise tamamen ortamdaki poli iyonlardan dolayı olduğunu söyleyebiliriz. Bu söz konusu ikinci maksimumun yoğun tuz konsantrasyonu bölgesinde oluşması iddiamızı destekler. Tuz iyonlarına göre yükleri çok daha fazla olan poli iyonların etrafında da zıt yüklü iyonlardan ibaret bir iyon atmosferi mevcuttur ve poli iyonu dengelemek için bu atmosferin yük yoğunluğu, tuz çözeltilerindeki iyonik atmosferlere göre çok daha büyük olmak durumundadır. Bu nedenle poliiyonik relaksasyonun yoğun tuz konsantrasyonu bölgesinde oluşması tesadüfi değildir. Bir değerlikli tuzlarda, doygun konsantrasyondan başladığımız halde poliiyonlara ait maksimum soğurmayı sağlayacak konsantrasyonu elde edemeyişimizin nedeni, bu tuz iyonlarının az yük taşımalarındandır. Daha konsantre çözeltili hazırlamak mümkün olsaydı bu şarta ulaşabileceğimizi Şek.13 ve Şek.14 den görmek mümkündür. Nitekim daha fazla yük taşıyan iki değerlikli tuzlarla yapılan deneylerde poliiyonik relaksasyonun sebep olduğu soğurmayı rahatlıkla görebiliyoruz. Böylece polielektrolit-tuz sistemlerinde biri tuz iyonlarına ve diğeri poliiyonlara ait olmak üzere en az iki tip relaksasyonun varlığına hükmetmiş bulunuyoruz.

4.6. Sonuçlar.

1- Polielektrolit olarak kullandığımız agar jelinin sabit sıcaklıktaki (37,0 ± 0,1 °C) öz iletkenliği agar konsantrasyonuna göre incelendi ve düşük konsantrasyonlarda iletkenliğin büyük bir hızla arttığı, konsantrasyon artmaya devam ettikçe iletkenlik artış hızında yavaşlama olduğu görüldü.

2- Agar çözeltilerinin ve agar-tuz çözeltilerinin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisini sol ve jel hallerin her ikisinde 20-70 °C ler arasında doğrusal olduğu bulundu. Sol-jel öz iletkenlik farkı da konsantrasyon belli bir sınırdan küçük olmamak şartı ile sıcaklıkla artış gösterdi.

3- Değişik konsantrasyonlardaki agar çözeltilerinin sol ve jel durumları arasındaki öz iletkenlik farkları incelenerek, 0.012 konsantrasyondan aşağı bölgelerde jel durumunun daha düşük ve yukarı bölgelerde ise daha büyük bir iletkenlik özelliği gösterdiği tesbit edildi.

4- Agar çözeltilerinin sol-jel öz iletkenlik farkına elektrolitlerin etkisini araştırmak için 0.025 konsantrasyonlu agar çözeltilerine 0.01 N NaCl çözeltileri ilave edince sol-jel öz iletkenlik farkının arttığı görüldü.

5- Bir değerlikli tuzlarla yapılan bağıl mağnetik kayıp faktörü deneylerinde polielektrolit olarak kullanılan agar konsantrasyonunun tuzun soğurma eğrisine etkisi incelenmiş ve tuz iyonlarına ait iyonik relaksasyondan ayrı olarak bir de poli iyonik relaksasyonun varlığı sezinlenmiştir.

6- Yine polielektrolit konsantrasyonunun iki değerlikli tuzların soğurma eğrilerine etkileri incelenmiş ve bu defa poliiyonik relaksasyonun sebep olduğu ikinci soğurma maksimumu kesin olarak görülmüştür.

V. Ö Z E T

Polielektrolitlerin düşük frekans öz iletkenlikleri ve yüksek frekanslı mağnetik alanda bağıl mağnetik kayıp faktörleri çeşitli alternatiflere göre etüd edildi. Öz iletkenlik ölçüsü için nümune, gümüş elektrotlu dikdörtgenler prizması şeklindeki 0.329 cm^{-1} hücre sabitli iletkenlik hücresine kondu ve hücrenin empedans değişimi ossilatör frekansına göre tesbit edildi. Hücre empedansının frekansla değişim göstermediği bölgede alınan bir tek empedans ölçüsü nümunenin direnci olarak kabul edildi. Polielektrolit olarak agar çözel-tisi kullanıldı. Polielektrolit öz iletkenlikleri; a) polielektrolit konsan-trasyonuna göre, b) sıcaklığa göre, c) sol ve jel durumlarına göre olmak üze-re çeşitli yönlerden incelendi. Polielektrolit konsantrasyonuna göre öz ilet-kenlik artışı bütün konsantrasyon bölgelerinde aynı derecede olmadı. Düşük konsantrasyon bölgelerinde öz iletkenlik büyük bir hızla artarken daha yüksek konsantrasyonlarda artış hızında yavaşlama olduğu görüldü. Polielektrolitle-rin öz iletkenlik-sıcaklık ilişkisinin ise doğrusal olduğu ve bu ilişkinin sol ve jel durumlarının her ikisi için de geçerli olduğu, ancak elde edilen doğruların eğimlerinin farklı olduğu tesbit edildi. Yani polielektrolitlerin sol-jel öz iletkenlik farkı, konsantrasyon belli bir sınırdan aşağı olmamak şartı ile, sıcaklıkla artmaktadır. Yaptığımız deneylerde $10-25 \text{ }^\circ\text{C}$ bölgesinde sol-jel öz iletkenlik farkının sıfır olduğu ancak sıcaklık yükselmesi ile birlikte bir fark meydana geldiği ve bu farkın sıcaklıkla arttığı görüldü. Ayrıca sol-jel öz iletkenlik farkı polielektrolit konsantrasyonuna göre de önemli değişiklikler arz etmektedir. 0.012 konsantrasyondan aşağı bölgelerde jel durumu sol durumuna göre daha düşük bir iletkenlik özelliği gösterirken yukarı konsantrasyon bölgelerinde ise daha büyük bir iletkenlik özelliği gös-termektedir. Sol-jel öz iletkenlik farkına elektrolitlerin etkisi araştırıldı ve yapılan deneyde elektrolit ilavesinin sol-jel öz iletkenlik farkını arttır-dığı tesbit edildi.

Bağıl mağnetik kayıp faktörü ölçülerinde ise bir paralel L-C titreşim devresi kullanıldı ve nümune, paralel devrenin bobin elemanı içerisinde oluşturulan yüksek frekanslı homojen alternatif mağnetik alanın etkisine maruz bırakıldı. Nümunenin alandan soğurduğu enerjiyi karakterize eden bağıl mağnetik kayıp faktörü, tuz çözeltileri ve polielektrolit-tuz sistemleri için tuz konsantrasyonuna göre incelendi. Polielektrolit ihtiva eden tuz çözeltilerinin soğurma eğrileri, ilgili saf tuz çözeltilerine ait soğurma eğrilerine göre farklılık gösterdi. Deney bir ve iki değerlikli tuzlarla yapıldı. Bir değerlikli tuz olarak NaCl ve KCl, iki değerlikli tuz olarak CaCl₂, MgCl₂ ve BaCl₂ kullanıldı. Polielektrolit-tuz sistemlerinin soğurma eğrilerinde tuz iyonlarının relaksasyonunun sebep olduğu esas maksimumdan ayrı olarak ve ondan çok farklı konsantrasyonda ikinci bir maksimum daha tesbit edildi. Bu ikinci maksimumun ise poli iyonlarla bu iyonların etrafındaki zıt atmosferin relaksasyonundan dolayı olduğu sonucuna varıldı.

L İ T E R A T Ü R

- 1- BROPHY, J.J. : Basic Electronics For Scientists, sec. ed. s.100-102, McGraw-Hill Book Company, London(1972)
- 2- COLLISON,R. : Electrolytic Conduction in Gels of Wheat Starch. Die Starke, 16, No.6 (1964)
- 3- CONDON, E.U. ; ODISHAW, H. : Handbook of Physics, Sec. Ed. Chap.9, McGraw-Hill Book Company, London(1967)
- 4- CONWAY, B.E. and BARRADAS, R.G. : Chemical Physics of Ionic Solutions, s. 327,333, 361. John Wiley Sons, Inc., New York(1966)
- 5- ÇETİN, M. : Yüksek frekanslı manyetik alanda elektrolit çözeltilerin manyetik geçirgenlik ve kayıp faktörlerinin konsantrasyona göre değişiminin incelenmesi. Doktora tezi, Diyarbakır Tıp Fakültesi, Diyarbakır(1973)
- 6- DEKKER, E.J. : Solid State Physics, Mac Millan, London(1962)
- 7- FALKENHAGEN, H.; WILLIAMS, J.M. : The Frequency Dependence of Electrical Conductance of Solutions of Strong Electrolytes. J.Phys.Chem.33,1121(1962)
- 8- GELFAN,S; QUIGLEY, J.P.: Conductivity of Blood During Coagulation. Am. J. Physiol., 94, 531(1930)
- 9- GELFAN, S. : The Electrical Conductivity of Protoplasma. Protoplasma, 4, 192(1928)
- 10-GLINKA, N. : General Chemistry, Gordon and Breach Science Publishers, New York, N.Y. 10011 (1965)
- 11-GREENBERG, D.M. ; MACKEY, M.A. : The Sol-Gel Transformation in Gelatin. J. Gen. Physiol., 15, 161(1931)
- 12-HATSCHEK, E. and HUMPRY, R.H. : On Certain Physical Difference Between Sols and Gels of Agar. Trans. Faraday Soc., Vol.20, p18(1924)
- 13-KRISHNAMURTI, K. : Investigations on the Scattering of Light in Colloidal Solutions and Gels. Part-I Agar Sol and Gel. Proc. Roy. Soc. London, Series A, 122, 76, (1929)
- 14-LING, G.N. : The Physical Theory of The Living State. Blaisdell Publishing Company, New York (1962)

- 15- MOORF, D.H. : Physical Techniques in Biological Research. Volume II A s. 122, Academic Press New York.
- 16- O'KONSKI, C.T. : Electric Properties of Macromolecules.V. Theory of Ionic Polarization in polyelectrolytes. J. Phys. Chem. 64, 605(1960)
- 17- POTTEL, R. : Measurements of The Complex Dielectric Constant of Aqueous Glycerine and Glycerine-Gelatine Gels at Frequencies Between 100 Mc/s and 15 Gc/s. Z. Angew. Phys., 15(6), 501-505 (1963)
- 18- PEHLİVAN, F. : Biyolojik sıvıların ve alkali klorürlerin kondüktivite-leri ve metal-çözelti yüzeylerarası kompleks dielektrik sabitinin kar-şılaştırmalı etüdü. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi(1973)
- 19- SCHWARZ, G. : A Theory of The Low-Frequency Dielectric Dispersion of col-loidal Particles in Electrolyte Solutions. J.Phys.Chem.66, 2636(1962)
- 20- TERMAN, F.E. ; PETTIT, J.M. : Electronic Measurements. 2 nd ed.(1952)
- 21- ÜNERİ, S. : Kolloit Kimyası, s.1-2, Ankara Üniversitesi Basımevi(1969)
- 22- WEST,E.S. ; TODD,W.R. ; MASON, H.S. ; VAN BRUGGEN, J.T. : Textbook of Biochemistry, s. 248, The Mac Millan Company, New York (1966)