



BAZI TOPRAK ALKALİSİ MİNERALLERİNİN
(Barit, Sölestin, Magnezit, Talk, Hovlit ve Tunellit)
EDTA ÇÖZELTİLERİNDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNİN İNCELENMESİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
« Fen Doktoru »
Ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Yunus ERDOĞAN

Tezin Dekanlığa Veriliş Tarihi : 10.7.1981
Sözlü Sınav Tarihi : 9.11.1981

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof. Dr. Halidun CİVELEKOĞLU
Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. Ertuğrul AYÇA
Doktora Komisyon Üyesi : Prof. Dr. İbrahim ÖZDEMİR

KTÜ Basımevi 23 FRD *

T E Ő E K K Ü R

Tezimi yöneten ve çalışmalarım boyunca bana her konuda önder olup yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Halidun CİVELEKOĞLU'na sonsuz şükranlarımı sunarım.

Yine, çalışmalarım esnasında kıymetli görüşlerinden istifade ettiğim Prof.Dr. Hüseyin GULENSOY ve Prof.Dr. Raşit TOLUN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarım ile ilgili gerekli izinleri veren KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Dekanlığına, İTÜ Kimya Fakültesi Dekanlığına ve laboratuvarlarından istifade ettiğim İTÜ Kimya Fakültesi, Sınai Kimya Kürsüsü Başkanı değerli hocam Sayın Prof.Dr. Halidun CİVELEKOĞLU başta olmak üzere tüm kürsü elemanlarına teşekkür ederim.

Y u n u s E R D O Ğ A N

Ö Z E T

Bu çalışmada, toprak alkalisi metallere ait Barit ($BaSO_4$), Sölestin($SrSO_4$), Magnezit($MgCO_3$), Talk($3MgO.4SiO_2.H_2O$), Hovlit($4CaO.2SiO_2.5B_2O_3.5H_2O$) ve Tunellit($SrO.3B_2O_3.4H_2O$) mineralleri ile, bunlardan değişik sıcaklıklarda elde edilen kalsine ürünlerin, farklı pH'lara sahip disodyum EDTA çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Denemeler oda sıcaklığında($20-25^{\circ}C$) ve sıcakta($95\pm 2^{\circ}C$) yürütülmüştür.

Kalsinasyon esnasında dekompozisyona ve sonuç olarak da yapısal bozunmaya uğrayan Magnezit, Hovlit ve Tunellit minerallerinin kalsine ürünlerinin daha fazla çözünmeye uğradığı görülmüştür. Bu üç mineralin çözünmeleri, ayrıca, X-Ray çalışmaları ile de takip edilmiştir. Sonuç olarak, adı geçen mineraller ve onların kalsine ürünlerinin belirli konsantrasyondaki(0,1 molar) disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri üzerinde sıcaklığın olumlu ve pH'nın değişken etkileri gözlenmiştir.

Talk minerali ile bütün kalsine ürünleri, pratik olarak çözünmemişlerdir.

Hovlit mineralinin $750-850^{\circ}C$ 'lerdeki kalsine ürünleri hariç diğer ürünleri, Magnezit ve Tunellit minerallerinin orijinal ve kalsine ürünleri 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisinde sıcakta tamamen çözülmüşlerdir.

Barit ve Sölestin minerallerinin yüksek bir çözünme göstermeleri için, çözücü pH'nın ve sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir(pH : 12).

Ayrıca, NaOH ile kalevilendirilen (pH : 12) 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisi kullanarak, Barit mineralinden, kontinü bir işlemle ve %70`lik bir verimle %99,4-99,5 saflığında $BaSO_4$ ekstrakte etmek de mümkün olmuştur. Çözücü olarak amonyakla kalevilendirilmiş aynı molaritede disodyum EDTA çözeltisi kullanıldığında, pH`ın 11,30 olduğu halde, bahsedilen verim %40 fakat ürün saflığı ise %99,9 olmaktadır.

S U M M A R Y

In this work, solubilities have been investigated in disodium EDTA solutions having different pH values of six alkaline earth minerals and calcine products from these minerals produced at various temperatures. These six minerals were : Barite(BaSO_4), Celestine(SrSO_4), Magnesite(MgCO_3), Talc($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Howlite($4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and Tunellite($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). The solubility experiments have been conducted at room($20-25^\circ\text{C}$) and as at higher($95 \pm 2^\circ\text{C}$) temperatures.

It is observed that calcine products of the minerals Magnesite, Howlite and Tunellite which undergone structural destruction as a result of decomposition during calcination have dissolved at higher rates. The dissolution of these three minerals have also been searched using X-Ray methods. We conclude that the temperature has positive and pH value of the solvent has various effects on the solubilities of these minerals and their calcine products in a definite concentrated(0,1 molar) disodium EDTA solution.

The Talc mineral and all of calcine products were practically not dissolved.

Original and calcine products of Magnesite and Tunellite plus products of Howlite mineral except its calcine products at $750-850^\circ\text{C}$, have been completely dissolved in hot solution of 0,1 M disodium EDTA.

For the minerals Barite and Celestine to dissolve more, the solvent should have high pH values(ex. pH : 12).

Furthermore, it has proved possible to extract 99.4-99.5% pure BaSO_4 from Barite mineral by a continuous process at an efficiency of 70% which uses a 0,1 molar disodium EDTA solvent (pH : 12) alkalined with NaOH. If a disodium EDTA solution at the same molarity but alkalined with ammonia is used the efficiency becomes 40% but the purity of the product reaches 99.9%, although the pH value is 11.30.

İ Ç İ N D E K İ L E R

1. TEORİK BÖLÜM	1
1.1. GİRİŞ	1
1.1.1. Etilen Diamin Tetra Asetik Asit	4
1.1.2. Üzerinde Çalışılan Mineraller	8
1.1.2.1. Barit. $BaSO_4$	8
1.1.2.2. Sölestin. $SrSO_4$	9
1.1.2.3. Magnezit. $MgCO_3$	10
1.1.2.4. Talk. $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	11
1.1.2.5. Hovlit. $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$	12
1.1.2.6. Tunellit. $SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$	12
1.1.3. EDTA'nın Çözme ve Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılışı	13
2. METODLAR VE CİHAZLAR	16
2.1. MINERALLERİN TEMİNİ VE ANALİZLERİ	16
2.1.1. Minerallerin Temini	16
2.1.2. Minerallerin Öğütülmesi ve Elek Analizleri	16
2.1.3. Kimyasal Analizler	17
2.1.3.1. Barit ve Sölestin Analizleri	17
2.1.3.2. Magnezit Analizi	18
2.1.3.3. Talk ve Hovlit Analizleri	18
2.1.3.4. Tunellit Analizi	18
2.2. KALSİYASYON ÇALIŞMALARI	19
2.3. ÇÖZELTİLERİN VE İNDİKATORLERİN HAZIRLANMASI	20
2.3.1. Çözücülerin Hazırlanması	20
2.3.2. Geri Titrasyon Çözeltisinin Hazırlanması	21
2.3.3. İndikatörün Hazırlanması	21
2.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI	21
2.4.1. Geri Titrasyon Metodu	22
2.5. NUMUNELERİN X-IŞINLARI İLE İNCELENMESİ	24
3. DENEL BÖLÜM	25
3.1. ELEK ANALİZLERİ SONUÇLARI	25
3.2. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	25
3.3. KALSİYASYON ÇALIŞMALARI SONUÇLARI	25
3.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI SONUÇLARI	26
3.4.1. Barit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	28

3.4.1.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki Çözünürlükler	28
3.4.1.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:8) Çözünürlükler.	29
3.4.1.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki(pH:12) Çözünürlükler	30
3.4.2. Sölestin Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	33
3.4.2.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki(pH : 4,5) Çözünürlükler	33
3.4.2.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki(pH:8) Çözünürlükler	34
3.4.2.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:12) Çözünürlükler	35
3.4.3. Magnezit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	37
3.4.3.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH:4,6) Çözünürlükler	37
3.4.3.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki(pH:8) Çözünürlükler	39
3.4.3.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki(pH:12) Çözünürlükler	41
3.4.4. Talk Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	46
3.4.5. Hovlit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	48
3.4.5.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH:4,6) Çözünürlükler	48
3.4.5.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:8)Çözünürlükler	50
3.4.5.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:12) Çözünürlükler	52
3.4.6. Tunellit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	56
3.4.6.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH:4,6) Çözünürlükler	56
3.4.6.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:8) Çözünürlükler	58
3.4.6.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH:12) Çözünürlükler	60
3.5. EDTA ÇÖZELTİLERİNİN GİRİ KAZANILMASI YOLUYLA BARİT MİNERALİNDEN YÜKSEK SAFLIKTA BaSO ₄ ELDESİ	65
3.5.1. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisi(pH:12) Kullanarak BaSO ₄ Eldesi	66

3.5.2. 0,1 M Bazik EDTA Çözeltisi (pH:11,3) Kullanılarak BaSO ₄ Eldesi	67
4. TARTIŞMA	70
5. LİTERATÜR	73
6. FAYDALANILAN ESERLER	76
7. ÖZGEÇMİŞ	77

Bunlardan başka, bugün en az 20'den fazla komplekson tipi daha bilinmektedir ve bütün kompleksonların en tipik ortak özellikleri de, metal katyonları ile sağlam kompleksler teşkil etmeleridir. Bu şekildeki metal komplekslerine şelat "Chelate" adı da verilmektedir.

Metal-aminopolikarboksilli asit şelatlarının yüksek olan bu dayanıklılıkları şu sebeplerden ileri gelmektedir.

A. Molekulde kompleks teşkil edebilecek olan uçların sayısı fazladır. Mesela, etilen diamin tetra asetik asit molekülü ile N-Hidroksi etil etilen diamin tri asetik asit molekülleri 6, Di etilen tri amin penta asetik asit molekülü ise 8 aktif uca sahip bulunmaktadır.

B. Bu moleküller şelat teşkilini azot ve oksijen atomları vasıtası ile yaparlar. Bu atomlar ise, bilindiği gibi, en kuvvetli kompleks verici uçları temsil etmektedirler.

C. Teşekkül eden şelat halkaları beşli halkalar olup, fevkalade dayanıklıdırlar.

D. Sözü edilen şelatlar, sulu çözeltilerinde temperatur değişikliklerinden pek etkilenmezler. Diğer bir ifade ile, bu tip şelatların termik stabiliteleri oldukça yüksektir(1).

Sunulan bu çalışmada, sudaki çözünürlükleri çok sınırlı olan Barit, Sölestin, Magnezit, Talk, Tunellit ve Hovlit minerallerinin, etilen diamin tetra asetik asidinin disodyum tuzu çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir.

Çalışmaların amacı, aşağıda belirtilen ana fikirleri değerlendirmektir.

- Muayyen bir şebeke enerjisi ile sulp bir faz meydana getirerek suyun dipol kuvvetine karşı direnen ve dolayısıyla sudaki çözü-

nürlükleri çok sınırlı olan Barit, Sölestin, Magnezit, Talk, Hovlit ve Tunellit minerallerinin, yüksek bir kompleks teşkil edici özellikteki EDTA'nın sulu çözeltilerindeki davranışları ne olacaktır?

- Adı geçen minerallerin sulp fazında belli ve sabit bir atomal yapıda bulunan Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} ve Ca^{2+} atom iyonlarını, minerallerin şebeke enerjilerini yenerek likit faza çekebilmek mümkün müdür? Mümkün ise, hangi mineraller için ne gibi şartlarda ve ne derecede gerçekleştirilebilmek mümkün olabilmektedir?

- Minerallerin bu şekildeki çözünme sonuçlarından yararlanabilmek mümkün müdür?

- Sözü edilen minerallerin kalsinasyon ürünlerinin çözünürlükleri de incelenerek, minerallerdeki yapı değişikliklerinin çözünme üzerindeki etkilerini ortaya koymak mümkün müdür?

Bu soruların cevaplandırabilmek için, çalışmalara geçmeden önce, araştırmanın materyallerini teşkil eden çözücü ve çözünenlerin etraflıca bilinmesinde yarar olacaktır.

1.1.1. Etilen Diamin Tetra Asetik Asit.

Kısaca adı EDTA olan bu bileşiğin formülü, birçok defa H_4Y olarak da ifade edilir. Beyaz toz kristaller halinde, zehirsiz, kokusuz ve asit tadında bir maddedir. Asitlerde ve organik çözücülerde çözünmez. $22^{\circ}C$ de sudaki çözünürlüğü 0,2 g EDTA/100 ml H_2O dir. NH_3 ve kavevi mevcudiyetinde suda daha fazla ve daha kolay çözünür. EDTA'yı saflaştırmak için, sulu çözeltisini anorganik bir asitle pH=1 e kadar asitlendirmek kafidir. Bu takdirde EDTA derhal kristallenecektir. Saflaştırılmış EDTA kristallerinin erime noktası $241,5^{\circ}C$ dir. Bu kristaller higros-

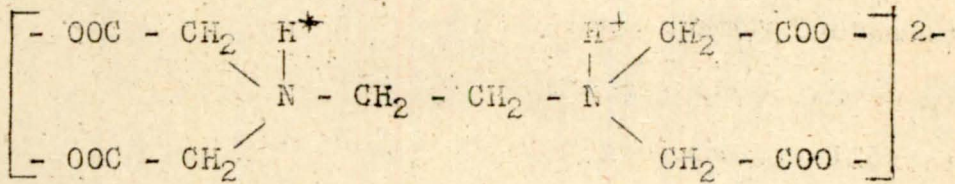
kopik olmadığı gibi, kristal suyu da ihtiva etmezler ve yüksek sıcaklıklarda bozunmaları söz konusu değildir.

İhtiva ettiği 4 adet karboksilik asidin hidrojenlerinin dissosiyasyon sabitlerinin nümerik pK değerleri sırasıyla:

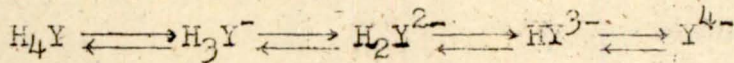
$$pK_1 = 2,0 \quad pK_2 = 2,67 \quad pK_3 = 6,16 \quad pK_4 = 10,30$$

şeklinde dir.

Bu değerlerden de anlaşıldığı üzere, H_2Y^{2-} şeklinde ifade edilebilen bir EDTA anyonunu aşağıdaki şekilde formüle edebilmek mümkündür.

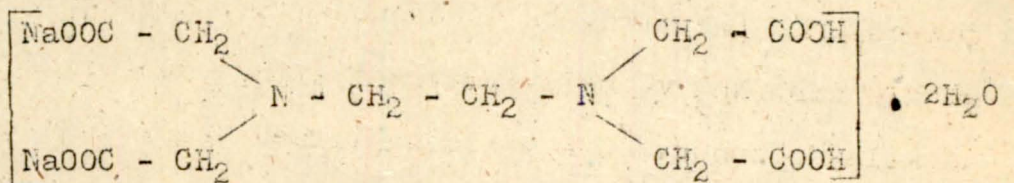


EDTA moleküllerinin sulu çözeltilerdeki iyonlaşması, ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Bu iyonlaşma:



şeklinde gerçekleşmektedir.

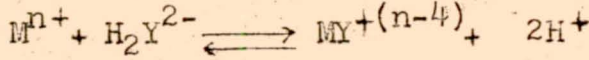
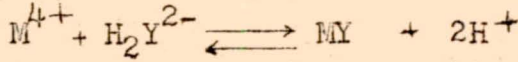
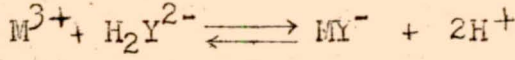
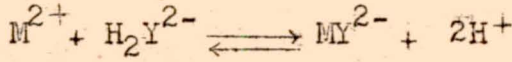
pH'ın 12 ve daha yüksek olduğu sulu çözeltilerde bulunabilen yegane iyon Y^{4-} dir. Bugün EDTA'nın NaH_3Y , Na_2H_2Y , Na_3HY ve Na_4Y tuzlarının ayrı ayrı sentez edilmeleri mümkündür. Bunlardan, gayet saf kristaller halinde elde edilebilen 2 mol kristal sulu disodyum EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) tuzu, analitik kimya sahasında en fazla kullanılanıdır. $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ tuzunun formülü aşağıdaki gibi olacaktır.



Çalışmalarımızda kullanılan disodyum EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$,

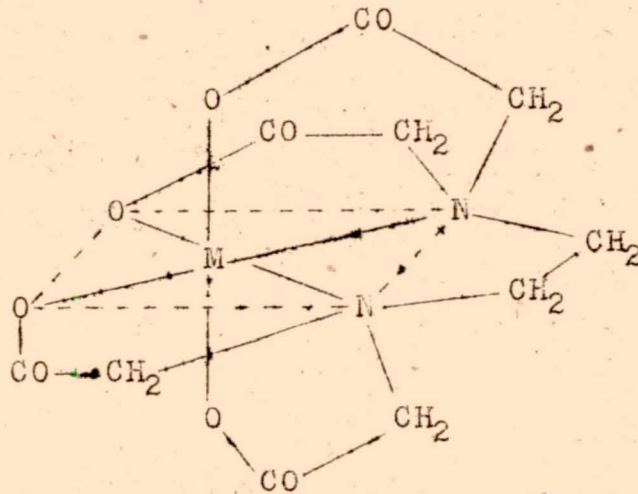
Titriplex III, Merck), en fazla % 0,3 kadar absorplanmış nem ihtiva ettiğinden primer standard olarak kullanılıp, her ihtimale karşı önceden 30°C'ı geçmeyecek şekilde 2-3 saat kadar kurutulmuştur. Molekül ağırlığı 372,25 olan bu tuz, suda (20-25°C de) 10 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml H_2O oranında çözünür. Beyaz bir bileşik olup, doymuş çözeltisinin pH'ı 4,5 civarındadır.

Disodyum EDTA, metal katyonları ile aşağıdaki şekilde suda çözünen kompleksler verir.

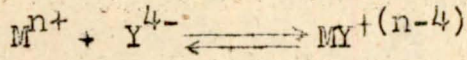


Görüldüğü gibi, metal katyonları kaç değerlikli olursa olsun, daima 1 formül-gram $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile 1 iyon-gram metal katyonu birleşmekte ve 2 hidrojen iyonu açığa çıkmaktadır.

A.E.Martell, yükseltgenme basamağı 2 olan bir katyonun, M^{2+} - EDTA kompleksinin yapısını aşağıdaki gibi vermektedir(2).



Y^{4-} şeklindeki tam olarak iyonize olmuş bir EDTA anyonu ile M^{n+} kasyonu göz önüne alınırsa:



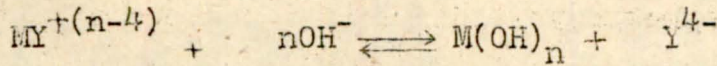
yazılabilir. Buradan da, kütlelerin tesiri kanunu uygulanarak K denge sabiti,

$$K = \frac{[MY^{+(n-4)}]}{[M^{n+}] [Y^{4-}]}$$

olarak hesaplanır.

K denge sabiti, stabilite veya teşekkül sabiti olarak adlandırılır. $1/K$ ise dissosiyasyon veya dayanıksızlık sabitidir.

Kuvvetli kalevi ortam ile ortamdaki (OH^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} v.s.) gibi çöktürücü anyonlar kompleksleşme verimine tesir eder. Nitekim,



denge reaksiyonu, OH^- iyonları konsantrasyonunun artması ile dengenin sağa kayarak kompleksleşme veriminin azalacağını ifade etmektedir. Belli şartlarda hesaplanan denge sabitine "efektif denge sabiti" denir.

Bazı metal-EDTA komplekslerine ait teşekkül sabitlerinin logaritmaları aşağıda verilmiştir.

<u>Kasyon</u>	<u>LogK</u>
Na^+	1,66
Ba^{2+}	7,76
Sr^{2+}	8,63
Mg^{2+}	8,69
Ca^{2+}	10,70

Uygun metal indikatörleri kullanarak birçok katyonların ayarlı bir disodyum-EDTA çözeltisi ile titre edilebilmesi mümkün olabilmektedir. Bu tür indikatörler, genellikle, katyonlarla renkli kompleksler veren organik boyalardır. İndikatör seçiminde dikkat edilecek husus, indikatör-metal kompleksinin, metal-EDTA kompleksinden daha az dayanıklı olmasıdır.

EDTA titrasyonları, genellikle,

- a- Direkt titrasyonlar
- b- Geri titrasyonlar
- c- Yen değiştirme titrasyonları
- d- İndirekt titrasyonlar

şeklinde sınıflandırılabilir.

EDTA bileşiği ayrıca, alkalimetrik, potansiyometrik ve fotometrik titrasyonlarda da başarı ile kullanılmaktadır.

1.1.2. Üzerinde Çalışılan Mineraller

Çözünürlük çalışmaları için, aşağıdaki toprak alkali mineralleri seçilmiştir.

1.1.2.1. Barit. $BaSO_4$

Schwerspat adı da verilen barit mineralinin yoğunluğu $4,5 \text{ g/cm}^3$ kadardır. Saf barit minerali beyaz, opak veya yarı saydam görünüştedir. Safsızlık olarak ihtiva ettiği demirden dolayı kırmızı veya kahverengi, karbonlu maddelerden dolayı da siyah, sarımsı kırmızı ve mavi renklerle olabilir. Sertliği 2,5-3,5 olan $BaSO_4$ bileşimindeki barit minerali, saf halde iken % 65,7 BaO ve % 34,3 SO_3 ihtiva eder. Rombik sistemdeki kırılma indisi 1,64, erime noktası 1580°C dir. Alevi yeşil boyaya barit, suda ve asitlerde pratik olarak çözünmez (30°C deki çö-

çözünürlüğü $2,85 \cdot 10^{-4}$ g/100 g H₂O).CO₂, alkali karbonatlar ve Cl⁻ iyonu çözünmeyi kolaylaştırır(3).

Endüstriyel hammaddelerin en önemlilerinden biri olan barit minerali üzerinde çözünürlüğü ile ilgili birçok araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar, daha ziyade BaSO₄ tane büyüklüğünün çözünürlük üzerindeki etkisi (4) ile sodyum karbonat, mineral asitlerinden özellikle sülfat asidi ve meta- noldeki çözünürlüklerinin tayini konularında yoğunlaştırılmıştır(5,6,7,8).

Diğer bir çalışmada ise, BaSO₄ süspansiyonu içerisine anyon ve kation değiştirici reçine ilave etmek suretiyle bu tuzun tamamen çözündüğü tesbit edilmiştir. Çözünme olayı, ortamda bulunan Ba²⁺ ve SO₄²⁻ iyonlarının adsorplanmasıyla açıklanmıştır(9).

Bu arada, barit ve diğer bazı minerallerin, yüksek basınç ve sıcaklıklarda, su buharındaki çözünürlükleri de araştırılmıştır(10).

1.1.2.2. Sölestin. SrSO₄

Stronsiyum bileşiklerinin temel ham maddelerinden biri olan sölestin minerali renksiz, mavi, gri ve pembe kristaller halinde bulunur. Sertliği 3-3,5, kırılma indisi 1,62, erime noktası 1605°C ve özgül ağırlığı 3,95-3,97 g/cm³ dür. Kristal sistemi rombusaldır. SrSO₄ bileşimindeki sölestin minerali, saf halde iken % 56,41 SrO ve % 43,39 SO₃ ihtiva eder.

SrSO₄'ın muhtelif sıcaklıklarda sudaki çözünürlükleri incelenerek, sıcaklık yükselmesinin çözünürlük üzerindeki etkileri açıklığa kavuşturulmuştur(11,12).

Ayrıca, SrSO_4 'ın Nitrat asidi(13), Klorür asidi, Sodyum klorür ve Sodyum sülfat(14), Sodyum nitrit(15), Potasyum klorür ve Sodyum klorür(16) çözeltilerindeki çözünürlükleri de etraflıca incelenmiş bulunmaktadır.

Literatürde , SrSO_4 'ın bazı organik solventlerdeki çözünürlüklerinin de incelendiği göze çarpmaktadır. Bunlar arasında en dikkat çekenleri, sözü edilen bileşiğin dioksan, piridin ve dimetil formamid'in sulu karışımları(17) ile metanoldeki(18) çözünürlüğüdür.

Bunların dışında, sölestin'in termal reaksiyonları da (19) etraflıca incelenmiş bulunmaktadır.

1.1.2.3. Magnezit. MgCO_3

Magnezit minerali teorik olarak % 47,8 MgO ve % 52,3 CO_2 ihtiva eder. Mineral genellikle iri kristalli(spatik magnezit) ve kripto kristalin(jel magnezit) hallerinde bulunmaktadır. Jel magnezit iri kristalli magnezite nazaran daha saf bir yapıdadır.

Magnezitin, nadiren de olsa hidratlar halindeki tezahürleri de mevcuttur. Neskhonit, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Lansfordit, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Hidromagnezit, $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bu arada sayılabilir.

Kristal sistemi hegzagonal, sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 3,1 ve kırılma indisi 1,515-1,71 olan magnezit, çok defa renksiz, gri, beyaz ve sarı renklerde bulunur. Midye kabuğu şeklinde cam pırıltılı bir görünüştedir. Genellikle saydam ve yarı saydam halindedir.

Sudaki çözünürlüğü $3,4 \cdot 10^{-3}$ g/100 g H_2O (25°C) olan magnezit, klorür asidinde rahatlıkla çözünür. Çözünmeyen kısım

genellikle silistir.

$MgCO_3$, tabiatta çok defa dolomit şeklinde de bulunur. $CaCO_3.MgCO_3$ formülü ile gösterilen dolomitteki $MgCO_3$, teorik olarak % 45,65 kadardır(20).

Magnezit'in Karbonik asitte(21), basınçlı CO_2 ihtiva eden değişik sıcaklıklardaki sular(22) ile gene değişik baskı ve sıcaklıklarda CO_2 'siz sulardaki(23) çözünürlükleri oldukça ayrıntılı bir şekilde etüd edilmiştir. Adı geçen mineralin Klorür asidindeki çözünürlüğünün mekanizması da aydınlatılmıştır(24).

Rutin analizlerde karbonatlı minerallerin karbonatsız minerallerden ayrılması amacı ile yapılan çalışmalarda, magnezit'in, sırasıyla HCl, CH_3COOH ve $HCOOH$ asidi çözeltilerindeki çözünürlükleri bir başka açıdan etraflıca incelenmiştir(25).

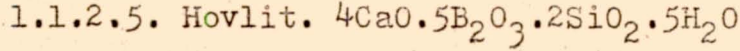
M.ADACHI ve mesai arkadaşları ise, bunların dışında, kalsine magnezit'in CO_2 li sulardaki optimum çözünürlük şartlarını tesbit eden çalışmaları ile dikkat çekmişlerdir(26).

1.1.2.4. Talk. $3MgO.4SiO_2.H_2O$

Kristal şekli monoklinik, özgül ağırlığı 2,7-2,8, sertliği 1, kırılma indisi 1,59 olan bu mineral, saf halde iken % 31,88 MgO, % 63,37 SiO_2 ve % 4,75 H_2O bileşimindedir. Renksiz, beyaz, açık yeşil, koyu yeşil, kahverengi ve gri renklerde bulunur. Yarı saydam görünüşü ve elle dokununca yağlımsı his vermesi karakteristik özelliklerindedir. Asitlerde çözünmeyen bir silikat mineralidir(27).

Talk minerali ile yapılan çözünürlük çalışmaları çok sınırlıdır. Bu hususta, talk'in HF - $HClO_4$ ve HF- $HClO_4$ - H_2SO_4

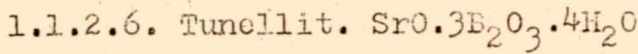
asitleri karışımlarında yapılan çözünürlük çalışmaları belirtilebilir(28).



Kristal şekli monoklinik, özgül ağırlığı 2,53-2,59 g/cm^3 , kırılma indisi 1,586-1,605 olup teorik bileşimi % 23,66 CaO, % 15,34 SiO_2 , % 44,49 B_2O_3 ve %11,51 H_2O şeklindedir. Beyaz renkli olan bu mineral, genellikle, tebeşire benzer yumrular halinde bulunur.

Kapalı bir tüpte ısıtılan numuneden su çıkar. Asitlerde kolayca çözünür. Çözelti buharlaştırıldığında jelatinimsi görünüşte bir silika artığı teşekkül eder.

Az bulunan bir mineral olması dolayısıyla üzerinde fazlaca bir çalışma yapılmamıştır. Söz konusu mineral ile ilgili çalışmalardan en dikkat çekici olanları, kristal strukturünün aydınlatılması(29) ile kalsinasyonu ve sudaki çözünürlüğü(30) hedef alanlardır. Bunların dışında, hovlit'in diferansiyel termik analizi ile x-ray analizlerini ve mikroskopik etüdünü ortaya koyan çalışmalar da yapılmıştır(31).



Kristal sistemi monoklinal, sertliği 2,5, yoğunluğu 2,39 g/cm^3 , kırılma indisi 1,519-1,569 olan bu mineral, saf halde iken % 26,94 SrO, % 54,32 B_2O_3 , % 18,74 H_2O bileşimindedir.

Kuvvetli mineral asitlerde kolaylıkla çözünen tunellit mineralinin NaOH ve KOH gibi kalevilerdeki çözünürlükleri ile dehidratasyonu, mineralojik ve kimyasal özellikleri(32), katı faz reaksiyonları(33) ve kristal strukturu(34) araştırılmıştır.

Ayrıca, Na_2CO_3 ile katı fazda vermiş olduğu reaksiyondan elde edilen boraksın, reaksiyon temperaturüne göre verimleri de açıklanmıştır(35).

1.1.3. EDTA'nın Çözme ve Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılışı

Etilen diamin tetra aset asidinin çözme ve ekstraksiyon işlemlerindeki uygulamasına ait araştırmalar, analitik ve kompleksometrik mahiyette olanlara kıyasla yok denecek kadar azdır.

Süzme işlemlerinde kullanılan cam krozelerin gözeneklerini tıkayan bazı çökeltilerin, EDTA çözeltilerinde kaynatılarak çözülebileceği belirtilmiştir(36).

Pribil ve Maricova, BaSO_4 'ün amonyaklı EDTA çözeltilerinde sıcakta çözünmesi ve bilahare $\text{pH} = 4,5-5$ 'de BaSO_4 halinde yeniden çöktürülmesi ile, istenmeyen birçok iyondan tasfiye edilebileceğini ortaya sürmüştür(37). Bu çalışmanın benzer araştırmalara bir başlangıç olduğu söylenebilir.

Belcher ve çalışma arkadaşları da, SO_4^{2-} veya Ba^{2+} iyonlarının BaSO_4 halinde tayini için indirekt bir tayin metodu geliştirmişlerdir. Buna göre, çöktürülmüş olan BaSO_4 , önce amonyaklı EDTA çözeltisinin fazlasında sıcakta çözünmekte ve aşırı EDTA, daha sonra ayarlı bir Mg^{2+} çözeltisi ile geri titre edilmektedir(38).

W.HILL ve R.T.RUNNELS, yayınladıkları bir çalışmada, bazı kayalardaki kalsit mineralinin EDTA çözeltilerinde gayet elverişli bir şekilde çözünebildiğini göstermişlerdir(39). Adı geçenler, kalsit'in bu şekilde bir ekstraksiyonunun mümkün olabileceğini ileri sürmektedirler.

E.D.GLOVER ise, bu konudaki araştırmaları daha da geliştirerek boyutlandırmış ve kalsitin bu Şekildeki çözünlüğü, tane büyüklüğü, çözelti konsantrasyonu, ortamın pH'ı ve çözücünün temperaturu ile olan ilgisini tesbit etmiştir (40).

Benzer diğer bir çalışmada ise, kireç taşının EDTA çözeltilerindeki çözünme hızı incelenmiştir(41).

Apatit $[Ca_5(PO_4)_3F]$ mineralinin EDTA çözeltilerinden az etkilenmesinin sonucu olarak, fosfatik mikrofosillerdeki bazı karbonatların ekstraksiyonunun mümkün olabileceği, R.G. WELCH tarafından ilginç bir çalışma ile gösterilmiş bulunmaktadır(42).

HILL ve EVANS, yaptıkları diğer bir çalışmada, kireç taşında bulunan tali minerallerden yirmisinin EDTA çözeltilerindeki çözünürlüklerini incelemişler ve Na-EDTA, K-EDTA ve NH_4 -EDTA çözeltilerindeki çözünürlüklerini, % 10-25'lik HCl ve CH_3COOH çözeltilerindeki çözünürlükleri ile karşılaştırmışlardır. Çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların ayrılmasında, belirtilen çözücülerin avantajları ve dezavantajları tartişılmıştır(43).

Diğer enteresan bir çalışma da, uleksit, kolemanit, pandemit, jips, memmer gibi kalsiyum mineralleri ile fosfat ve oksalat gibi kalsiyum preparatlarının EDTA çözeltilerindeki çözünürlüklerinin tesbiti hususunda gerçekteştirilmiştir. Adı edilen bu çalışmada, kompleks teşkili ile borat ve karbonat minerallerinin tamamen, jips minerali ile oksalat ve fosfat tuzlarının Őartlara bağlı olarak kısmen çözündükleri gös-

terilmiştir(44).

Literatürde verilen bütün bu araştırmalara karşılık, barit, sölestin, magnezit, talk, hovlit ve tunellit minerallerinin EDTA çözeltilerindeki çözünürlükleri üzerinde yürütülen bir çalışmaya rastlamak mümkün olmamıştır.

Bu noktadan hareketle, ana fikirleri daha önce belirtilen çalışmalarımızı gerçekleştirmek için yapılan denemelerde, çözücü olarak, etilen diammin tetra asetik asidinin disodyum tuzunun değişik pH'lardaki 0,1 molar çözeltileri kullanılmıştır. Çözündürme denemeleri, gerek orijinal ve gerekse bahsedilen minerallerin kalsine ürünleri ile, oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan sonra da, bir uygulama olarak, barit minerallerinden yüksek saflıkta $BaSO_4$ eldesini hedef tutan bir araştırmanın gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Böyle bir çalışmada, prosesin ekonomikliği açısından, çözücü olarak kullanılan disodyum EDTA çözeltisinin resirkülasyonu da göz önüne alınmıştır.

2. METODLAR VE CİHAZLAR

2.1. MINERALLERİN TEMİNİ ve ANALİZLERİ

2.1.1. Minerallerin Temini.

Çalışmalara konu teşkil eden minerallerin temin edildiği kuruluşlar ve ocaklar aşağıda belirtilmiştir:

Barit: Madeni ve Kimyevi Fab. Ltd.Şt'nin Antalya ili, Gazipaşa ilçesi, Hüseyinler mevkiinden getirdiği cevherden seçilerek alınmıştır.

Sölestin: Kütahya ili, Emet ilçesi, Hisarcık mevkiindeki Kolemanit ocaklarında bizzat tarafımızdan seçilerek toplanmıştır.

Magnezit: Eskişehir ili, Mihallıççık ilçesine bağlı Dereyalak bölgesindeki ocaklardan, İstanbuldaki Sacit ve Sakı Şenkal Koll. Şt.'ine getirilen cevherlerden seçilerek alınmıştır.

Talk: M.T.A. Enstitüsü Endüstriyel Hammaddeler Şubesinden temin edilmiştir. (Marmara adası, Çınarlı köyündeki tezahürden bir numune)

Hovlit: M.T.A. Enstitüsü Endüstriyel Hammaddeler Şubesinden temin edilmiştir.(Geliş yeri: Sındırgı, Danyan Sağır köyü, Balıkesir).

Tunellit: Eskişehir ili, Seyitgazi ilçesi, Kırka nahiyesine bağlı Göcenoluk mevkiindeki Etibank Kolemanit işletmesinden bizzat tarafımızdan alınmıştır.

2.1.2. Minerallerin Öğütülmesi ve Elek Analizleri

Yukarıda açıklanan ocaklardan veya ilgili kuruluşlardan, itina ile seçilerek temin edilen mineral numuneleri önce,

üzelerinde bulunan az miktardaki kil ve toprak cinsinden safsızlıklardan dikkatle temizlenmiştir. Temizlenen mineraller evvela çeneli kırıcılarda ufalanmış ve sonra bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. Öğütülen mineraller bilahare 100 meş (0,149 mm) elekten geçirilmiştir.

Çalışmalara esas teşkil eden 100 meş elek altı mineral numunelerinin, tane büyüklüklerine göre fraksiyonları ise, yapılan elek analizleri sonunda tesbit edilmiştir. Tane büyüklüğü dağılımları Denel Bölümde Tablo-1`de verilmiş bulunmaktadır.

2.1.3. Kimyasal Analizler.

Hazırlanışları yukarıda izah edilmiş olan numunelerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Her mineral numunesi için takip edilen analiz metodu aşağıda belirtilmiştir. Detaylı açıklamalar, verilen kaynaklarda mevcuttur.

Yapılan seri analiz sonunda elde edilmiş bulunan noticelerin ortalaması, minerallerin teorik yüzde değerlerine çok yakındır. Bu da, üzerinde çalışmaların yürütüleceği mineral örneklerinin tatminkar bir temizlikte hazırlanmış olduğunu göstermektedir.

Adı edilen 6 mineralin, gerek teorik ve gerekse analizlerle bulunan bileşimleri Denel Bölümde Tablo-2`de verilmiş bulunmaktadır.

2.1.3.1. Barit ve Sölestin Analizleri.

Kristal suyu ihtiva etmeyen sülfat minerallerinden barit ve sölestin`e aynı analiz metodu uygulanmaktadır. Bu mineraller önce standart metolla (Standart Method of the New

Jersey Zinc Company) analiz edilmiştir(45). Barit'te bulunan az miktardaki stronsiyum ile, sölestin'in ihtiva ettiği gene az miktardaki kalsiyum ve baryum, alev fotometresi metodu ile tayin edilmiştir.

2.1.3.2. Magnezit Analizi.

Magnezit minerali iki ayrı metodla analiz edilmiştir. Bunlar Cleave Metodu(46) ile silis dışındaki kalsiyum, magnezyum, demir ve alüminyum miktarlarının disodyum EDTA çözeltisi ile uygun indikatörler kullanarak tayinine imkan veren titrimetrik yoldur(47).

Her iki metod da, gerek orijinal ve gerekse kostik kalsine ile sinter magnezit numunelerine uygulanabilmektedir.

2.1.3.3. Talk ve Hovlit Analizleri.

Bir magnezyum silikat minerali olan talk ile kalsiyum silikoborat yapısındaki hovlit mineraline, tipik silikat analizleri için gereken yöntemler uygulanmıştır.

Her iki mineralin yapısında bulunan kristal suyu miktarları ile hovlit'in ihtiva ettiği B_2O_3 yüzdesi tayinleri, aşağıda tunellit analizinde açıklanmıştır.

2.1.3.4. Tunellit Analizi.

Toz numunesinin "Asit ekstraksiyon metodu" ile çözülmesinden sonra, polihidroksi kompleksleştirici(Mannitol) mevcudiyetinde, karbonat ihtiva etmeyen ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek, numunenin ihtiva ettiği B_2O_3 yüzdesi bulunmuştur. Hovlit numunesindeki B_2O_3 yüzdesi de aynı yolla tayin edilmiştir.

Tunellit mineralinin SrO komponentinin miktarı, ayar-

lı disodyum EDTA çözeltisi ile yapılan volumetrik tayinle tesbit edilmiştir.

Numunelerdeki kristal suyu yüzdeleri de, tunellit için 600°C'a, hovlit için 850°C'a ve talk için 1200°C'a kadar ısıtılan kristallerin ağırlık azalmaları olarak tayin edilmiştir.

2.2. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI

Kalsinasyon çalışmaları için, Dinamik ve Statik olmak üzere başlıca iki metod vardır.

Dinamik metotta, temperatur muntazam olarak yükselirken, numunelerin uğradıkları ağırlık azalmaları, belirli zaman aralıklarında otomatik bir şekilde tayin edilir.

Statik metotta ise, numune belirli sıcaklıklarda, her defasında sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır ve bilahare soğutulularak tartılır.

Bu çalışmalarda statik metod kullanılmıştır. Bunun için de, sabit tartıma getirilmiş olan krözeler içerisinde hassas tam 5,0000 g numune tartılmış ve bir mufla fırın içerisinde, fırın kalsinasyon sıcaklığına ulaştıktan sonra, tam 5 saat bekletilmiştir. Fırından çıkarılan krözeler 45 dakika bekletildikten sonra tartılmışlardır.

Bu süre zarfında numunelerin uğramış bulunduğu ağırlık azalmaları hassas şekilde tesbit edilmiştir. Talk, hovlit ve tunellit minerallerindeki ağırlık azalmalarının, bünyelerindeki kristal suyunun kaybindan ileri geldiği bilinmektedir. Magnezit ise, $MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$ termal reaksiyonuna göre CO_2 kaybederek MgO 'e dönüşmekte ve ağırlık azalmasına uğramak-

tadır. Barit ve sölestin mineralleri kayda değer bir ağırlık azalması göstermemişlerdir.

Çalışmalara konu olan sözü edilen bütün minerallerin kalsinasyonları, aslında, daha önce etraflıca incelenmiş bulunmaktadır. Tarafımızdan yapılan bu kalsinasyon çalışmalarındaki amaç, minerallere ait kalsinasyon eğrilerini yeniden vermekten ziyade, denemelere materyel teşkil eden kalsine numuneleri elde etmek ve tanımlamaktır.

Bu şekilde elde edilen kalsine mineral numunelerinin bileşimleri(2.1.3.)`de belirtilen analiz metodlarıyla ayrıca tayin edilmiştir. Denel Bölümde Tablo-3`de, mineral numunelerinin kalsinasyon temperaturlerinde uğradıkları ağırlık azalmaları ile ele geçen kalsine ürünlerdeki ana komponentlerin % miktarları toplu halde verilmiş bulunmaktadır.

2.3. ÇÖZELTİLERİN VE İNDİKATORLERİN HAZIRLANMASI

Çözünürlük çalışmalarında kullanılan çözücüler ile miktar tayinlerinde kullanılan geri titrasyon çözeltisi ve indikatörün hazırlanışları aşağıda açıklanmıştır.

2.3.1. Çözücülerin Hazırlanması.

1. Disodyum EDTA çözeltisi, 0,1 M : 37,225 g sulp haldeki $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu, bir balon joje içerisinde bir miktar destile suda çözülerek bilahare bir litreye tamamlanır.

2. Alkali EDTA çözeltisi, 0,1 M (pH=8) : 37,225 g sulp $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu, bir balon joje içerisinde bir miktar destile suda çözüldükten sonra hassas bir ölçü kabına alınır. pH-metrenin elektrodu ölçü kabındaki çözeltiliye daldırılır. Manyetik karıştırıcı ile devamlı karıştırılan bu çözeltiliye,

yavaş yavaş ve dikkatle 0,1 molar NaOH çözeltisi ile su ilave edilerek, pH= 8 olacak şekilde 1 litreye tamamlanır.

3. Alkali EDTA çözeltisi, 0,1 M (pH= 12) : 37,225 g sulp $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu alınarak yukarıda belirtilen tarzda, bu sefer pH= 12 olan bir çözelti hazırlanır.

2.3.2. Geri Titrasyon Çözeltisinin Hazırlanması.

Çözme çalışmalarında kullanılan disodyum EDTA çözeltisinin fazlasını titre ederek tayin edebilmek için 0,1 M Mg^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için de, 24,65 g $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ "püranaliz" tuzu, bir balon jöjede destile suda çözülerek 1 litreye tamamlanır. Bu çözeltinin, bilahare ayarlı EDTA çözeltisi ile titre edilerek faktörü tayin edilir.

2.3.3. İndikatörün Hazırlanması.

Geri titrasyonlarda, Merck preparatlarından "İndikatör Puffer Tablet" kullanılmıştır. Gayet dayanıklı tabletler halinde ve özel ambalajlar içinde bulunan bu indikatör piyasada temin edilmiştir. Tabletler Erio-Chromschwarz T ile bir miktar tampon tuzlar ihtiva etmektedir. Erio-Chromschwarz T, bilindiği gibi, metal katyonlarına karşı spesifik bir tesiri olan metal indikatörlerindedir.

2.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI

Bu bölümde, orijinal ve bir seri temperaturde kalsine edilmiş bulunan mineral numunelerinin, 0,1 M disodyum EDTA ve alkali EDTA (pH= 8 ve pH= 12) çözeltilerinde adi temperaturdeki (20-25°C) ve sıcakta (95 ± 2°C) çözünürlük incelemeleri yapılmıştır. Sıcakta 0,1 M disodyum EDTA çözeltisinde tamamen çözünen numuneler için alkali EDTA çözeltileriyle gene sıcakta

yürütülen çözünürlük deneylerine devam etmeye gerek duyulmamıştır.

Çözünürlük çalışmaları için tam 0,5 g numune alınarak (magnezit numuneleri için 0,25 g alınmıştır) 100 ml çözücü içine konmuş ve sabit tutulan bir hızla çalışan magnetik karıştırıcı yardımı ile 1 saat karıştırılmıştır. Ele geçen karışımın önce pH'ı ölçülmüş ve burdan sonra da kap muhteviyatı sabit tartımdaki bir cam krozeder süzülerek, çözünmeyen kısım likit fazdan ayrılmıştır. Etüvde 105-110°C de 1 saat bekletilen kröze, desikatörde 30 dakika tutulduktan sonra tartılmıştır. Bu suretle, gravimetrik olarak, alınan 0,5 gramlık numune bazına göre çözünen kısım tayin edilmiştir. Süzüntünün geri titrasyonu ile de, sarfedilen 0,1 molar EDTA çözeltisi miktarından, çözünen numune miktarı, bir kere de volumetrik olarak tayin edilmiştir.

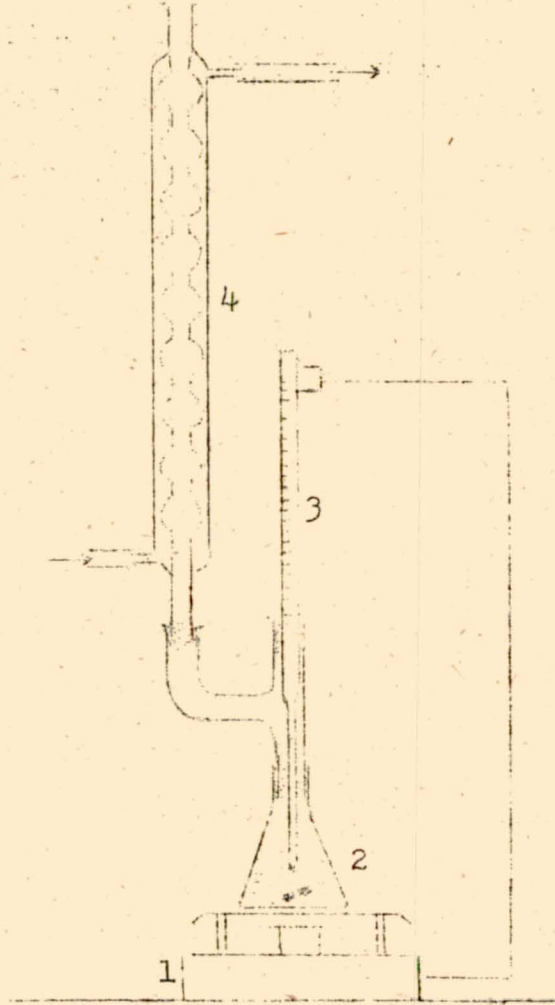
Sıcakta yapılan çözünürlük çalışmaları, geri soğutucu altında, yine sabit hızda çalışan, kontakt termometre tertibatlı bir manyetik karıştırıcı üzerinde, 60 dakikalık bir karıştırma süresi içinde yapılmıştır. Süzerek çözünürlük tayinlerine geçmeden önce de sıcak çözeltilerin pH'ları ölçülmüştür. Aşağıda Şekil-1 de, sıcaaktaki çözünürlük tayinleri için kullanılan aparat görülmektedir.

2.4.1. Geri Titrasyon Metodu

EDTA fazlasını ihtiva eden çözelti takriben 100 ml'ye seyreltilir. Eğer ortam çok kuvvetli asidik ise, NaOH çözeltisi ilavesi ile takriben nötralleştirilir. Sonra 1 adet indikatör puffer tableti, bunun çözünmesinden sonra da 1 ml amonyak

çözeltisi ilave edilir. Bu anda çözeltinin rengi yeşildir. 0,1 M Mg^{2+} çözeltisi ile titre edildiğinde, titrasyonun sonunda renk açık gri ton üzerinden kesin bir şekilde kırmızıya dönecektir.

pH'in 11 den yüksek olduğu hallerde, bu tür tayinlerin gerçekleştirilebilmesi için, ortama NH_3-NH_4Cl tampon çift ilave edilerek pH'in 10 civarında tutulması gerekmektedir.



Şekil 1. Sıcakta yürütülen çözünürlük çalışmalarında kullanılan aparat.
 1. Manyetik karıştırıcı
 2. 250 ml'lik erlenmayer
 3. Kontakt termometre
 4. Soğutucu

2.5. NUMUNELERİN X-IŞINLARI İLE İNCELENMESİ

Söz konusu mineral numunelerinden bazılarının X-ışını difraksiyonları alınmıştır. Bununla, çözünürlük çalışmalarına ait sonuçların aydınlatılması amaçlanmıştır.

Toz difraksiyon (Powder Diffraction) metodu ile çalışılmış olup, elde edilen eğriler Denel Bölümde, çözünürlük sonuçlarının yorumlandığı yerlerde kıymetlendirmeye tabi tutulmuştur.

3. DENEY BÖLÜMÜ

3.1. ELEK ANALİZLERİ SONUÇLARI

2.1.2.'de açıklandığı şekilde yürütülen elek analizlerinin sonuçları, Tablo-1'de toplu olarak verilmiştir.

Tane iriliği (mm)	Barit %	Sölestin %	Magnezit %	Talk %	Hovlit %	Tunellit %
0,149-0,125	1,20	5,08	0,00	5,26	2,00	0,74
0,125-0,105	2,39	3,51	0,00	6,96	1,30	3,19
0,105-0,088	27,66	33,69	1,14	29,91	50,17	7,45
0,088-0,063	41,83	28,92	43,05	20,55	4,52	18,11
0,063-0,044	13,51	14,45	41,33	24,88	5,39	15,13
(-) 0,044	18,41	14,35	14,48	12,44	36,62	55,38

Tablo-1. 100 meş altı olacak şekilde öğütülmüş bulunan mineral numunelerinin elek analizleri

3.2. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Bölüm 2.1.3.'de analiz metodları açıklanan minerallerin, gerek teorik ve gerekse analizlerle bulunan bileşimleri Tablo-2'de verilmiştir.

3.3. KALSİNASYON ÇALIŞMALARI SONUÇLARI

Bölüm 2.2.'de açıklanan şekilde yürütülen kalsinasyon çalışmalarında, mineral numunelerinin kalsinasyon sıcaklıklarında uğradıkları ağırlık azalmaları ve ele geçen kalsine ürünlerdeki bazı ana bileşenlerin yüzde miktarları Tablo-3'de toplu bir şekilde verilmiş bulunmaktadır. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklıkları ile % ağırlık azalmaları göz önüne alınarak

çizilen eğriler, Bölüm 3.4'de, çözünürlük ve pH eğrileri ile birlikte grafikler halinde sunulmuştur.

Mineral	Komponentler	Analizle bulunan değerler	Formülden hesaplanan değerler
BARİT (BaSO ₄)	BaO	% 62,11	% 65,70
	SO ₃	32,67	34,30
	SiO ₂	4,23	-
	CaO	0,15	-
	SrO	0,83	-
SÖLESTİN (SrSO ₄)	SrO	% 56,22	% 56,41
	SO ₃	43,34	43,59
	BaO	0,14	-
	SiO ₂	0,07	-
MAGNEZİT (MgCO ₃)	MgO	% 46,62	% 47,82
	CO ₂	51,77	52,18
	Fe ₂ O ₃	0,74	-
	CaO	0,86	-
TALK (3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O)	MgO	% 28,68	% 31,68
	SiO ₂	57,84	63,37
	H ₂ O	5,40	4,75
	Fe ₂ O ₃	5,87	-
	Al ₂ O ₃	2,23	-
	CaO	0,12	-
HOVLİT (4CaO.2SiO ₂ .5B ₂ O ₃ .5H ₂ O)	CaO	% 28,61	% 28,66
	SiO ₂	15,19	15,35
	B ₂ O ₃	43,73	44,48
	H ₂ O	11,70	11,51
	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,32	-
	MgO	0,38	-
TUNELLİT (SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O)	SrO	% 27,42	% 26,95
	B ₂ O ₃	53,73	54,33
	H ₂ O	18,83	18,72

Tablo-2. Çalışmalara esas teşkil eden minerallerin teorik ve analizlerle bulunan bileşimleri.

3.4. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI SONUÇLARI

Bu husustaki çalışma esasları 2.4.'de açıklandı gibi-
dir. Mineral numuneleri ile soğukta(20-25°C) ve sıcakta(95±2°C)
yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar tablolar ve grafik-
ler halinde verilmiş bulunmaktadır.

Mineral	BARİT		SÜLESTİN		MAGNEZİT		TALK		HOVLİT		TUNELLİT	
	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede BaO %	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede SrO %	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede MgO %	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede MgO %	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede B ₂ O ₃ %	Ağırlık Azalması	Kalsine Nümunede B ₂ O ₃ %
100	-	62,11	-	56,22	0,128	46,68	0,02	28,68	0,10	43,35	0,34	53,91
150	-	62,11	-	56,22	0,226	46,72	0,03	28,69	0,12	43,36	3,16	55,48
200	-	62,11	-	56,22	0,336	46,78	0,04	28,69	0,25	43,42	9,48	59,36
250	-	62,11	-	56,22	0,44	46,82	0,07	28,70	0,46	43,51	12,57	61,45
300	-	62,11	-	56,22	0,53	46,87	0,072	28,70	0,48	43,52	13,77	62,31
350	-	62,11	-	56,22	0,74	46,97	0,096	28,71	0,67	43,58	14,78	63,05
400	-	62,11	-	56,22	1,40	47,28	0,17	28,73	1,22	43,84	16,62	64,44
450	-	62,11	-	56,22	5,56	49,36	0,33	28,77	2,66	44,49	18,00	65,52
500	-	62,11	-	56,22	25,05	62,20	0,44	28,81	2,68	44,50	18,32	65,78
550	-	62,11	-	56,22	51,01	95,16	0,84	28,92	10,69	48,49	18,50	65,93
600	-	62,11	-	56,22	51,33	95,79	1,242	29,04	11,26	48,80	18,79	66,16
650	-	62,11	-	56,22	51,52	96,16	1,40	29,09	11,60	48,99	18,83	66,19
700	-	62,11	-	56,22	51,72	96,56	1,44	29,10	11,63	49,01	-	-
750	0,05	62,14	0,07	56,26	51,83	96,78	1,63	29,15	11,65	49,02	-	-
800	0,06	62,15	0,09	56,27	-	-	2,036	29,28	11,70	49,04	-	-
850	0,07	62,15	0,09	56,27	-	-	4,79	30,12	11,70	49,04	-	-
900	0,09	62,16	0,09	56,27	-	-	5,34	30,29	-	-	-	-
950	0,10	62,17	0,09	56,27	-	-	5,35	30,30	-	-	-	-
1000	0,10	62,17	0,09	56,27	-	-	5,36	30,30	-	-	-	-
1050	0,33	62,32	0,15	56,30	-	-	5,36	30,31	-	-	-	-
1100	0,62	62,50	0,20	56,33	-	-	5,40	30,32	-	-	-	-

Tablo-3. Mineral nünunelerinin kalsinasyon temperaturlerinde uğradıkları ağırlık azalmaları ile ele geçen kalsine ürünlerdeki ana komponentlerin % miktarları.

3.4.1. Barit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

3.4.1.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Soğukta ve sıcakta, 0.1 M disodyum EDTA çözeltisi (pH : 4,6) kullanarak barit minerali için yapılmış olan çözünürlük incelemelerinden elde edilen değerler, Tablo-4'de topluca verilmiştir.

Çözücü : 0,1 M Disodyum EDTA (pH : 4,60)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,0040	4,50	0,0025	4,65
100	0,0040	4,55	0,0032	4,62
150	0,0040	4,55	0,0030	4,66
200	0,0032	4,55	0,0030	4,63
250	0,0043	4,56	0,0031	4,66
300	0,0041	4,59	0,0028	4,59
350	0,0035	4,54	0,0028	4,71
400	0,0035	4,59	0,0029	4,70
450	0,0040	4,56	0,0031	4,70
500	0,0040	4,55	0,0031	4,70
550	0,0047	4,53	0,0027	4,70
600	0,0041	4,59	0,0030	4,71
650	0,0034	4,58	0,0030	4,65
700	0,0032	4,60	0,0032	4,70
750	0,0035	4,59	0,0035	4,70
800	0,0033	4,60	0,0032	4,71
850	0,0028	4,61	0,0031	4,65
900	0,0028	4,61	0,0027	4,62
950	0,0046	4,59	0,0028	4,67
1000	0,0037	4,59	0,0028	4,68
1050	0,0040	4,59	0,0028	4,69
1100	0,0040	4,59	0,0028	4,69

Tablo-4. Orijinal ve kalsine barit numunelerinin 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda elde edilen çözeltinin pH'ları.

3.4.1.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 8)
Çözünürlükler.

Soğukta ve sıcakta yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo-5`de toplu halde verilmiştir.

Çözücü : 0,1M Alkali EDTA (pH : 8)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,0296	7,87	0,1240	7,34
100	0,0284	7,87	0,1291	7,31
150	0,0279	7,87	0,1287	7,35
200	0,0283	7,90	0,1255	7,38
250	0,0279	7,88	0,1216	7,38
300	0,0300	7,88	0,1249	7,39
350	0,0312	7,91	0,1298	7,39
400	0,0280	7,91	0,1241	7,39
450	0,0323	7,93	0,1255	7,36
500	0,0320	7,93	0,1280	7,37
550	0,0293	7,92	0,1295	7,35
600	0,0309	7,89	0,1242	7,35
650	0,0301	7,89	0,1285	7,30
700	0,0325	7,89	0,1250	7,28
750	0,0313	7,92	0,1275	7,30
800	0,0322	7,92	0,1322	7,32
850	0,0329	7,92	0,1300	7,30
900	0,0270	7,94	0,1300	7,30
950	0,0260	7,94	0,1302	7,33
1000	0,0267	7,94	0,1302	7,35
1050	0,0259	7,93	0,1302	7,30
1100	0,0251	7,94	0,1304	7,25

Tablo-5. Orijinal ve kalsine barit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA (pH : 8) çözeltisindeki çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları

3.4.1.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH 0 12)
Çözünürlükler.

Soğukta ve sıcakta yapılan çalışlardan elde edilen değerler Tablo-6'da toplu halde verilmiştir.

Çözücü : 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisi (pH : 12)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,0567	11,90	0,3435	10,25
100	0,0563	11,90	0,3430	10,25
150	0,0560	11,90	0,3379	10,18
200	0,0569	11,91	0,3450	10,27
250	0,0532	11,91	0,3400	10,30
300	0,0510	11,88	0,3442	10,30
350	0,0519	11,88	0,3411	10,22
400	0,0560	11,83	0,3269	10,20
450	0,0492	11,85	0,3310	10,25
500	0,0521	11,85	0,3380	10,25
550	0,0545	11,83	0,3440	10,17
600	0,0471	11,86	0,3413	10,18
650	0,0499	11,86	0,3290	10,18
700	0,0512	11,86	0,3417	10,18
750	0,0467	11,86	0,3500	10,25
800	0,0551	11,83	0,3500	10,27
850	0,0483	11,85	0,3285	10,27
900	0,0466	11,82	0,3390	10,30
950	0,0485	11,86	0,3520	10,32
1000	0,0557	11,86	0,3480	10,32
1050	0,0553	11,86	0,3512	10,32
1100	0,0559	11,86	0,3410	10,35

Tablo-6. Orijinal ve kalsine barit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA (pH : 12) çözeltisindeki çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

Tablo-4'ün tetkikinden, barit minerali ile kalsine ürünlerinin 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisinde (pH : 4,6), gerek soğukta ve gerekse sıcakta hissedilir bir çözünmeye uğramadıkları anlaşılmaktadır. Çözünmeye tabi tutulan nümune miktarının 0,5 g olduğu göz önünde tutulursa, en yüksek çözünme değerinin, 550°C'de kalsine edilen barit minerali için, % 0,94 oranında olduğu anlaşılabilecektir. Bu orandaki bir çözünürlüğün de, barit mineralinin bünyesindeki safsızlıklardan (CaSO₄, SrSO₄ v.s.) ileri geldiği sanılmaktadır. Bu hususun kesinlik kazanması için, saf BaSO₄ preparatı kullanarak, aynı şartlarda yeni bir deneme yapılmış ve sözü edilen preparat'ın 0,1 N disodyum EDTA çözeltisinde hiçbir şekilde çözünmediği tesbit edilmiştir. Diğer taraftan, CaSO₄ ve CaCO₃ minerallerinde de 0,1 N disodyum EDTA çözeltisindeki çözümlerinin çok yüksek olduğu bilindiğine göre (44). BaSO₄ mineralinin yanın^{da} bulunabilen sölestin'in de aynı çözücüdeki çözünürlüğü göz önüne alınırsa (Tablo-7), ortaya çıkan maksimum % 0,94 çözünürlüğün kaynağı belirlenmiş olur.

Elde edilen bu sonuçlar, Barit mineralinin, böyle bir ekstraksiyon yolu ile, bünyesinde ihtiva edebileceği bazı safsızlıklardan arıtılabileceğini göstermektedir.

Tablo-5 incelendiğinde, sıcağıdaki çözünürlüğün adi sıcaklıkta çözünürlüğe oranla 4 misli kadar fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca dikkati çeken bir husus da, orijinal barit minerali ile kalsine ürünlerin çözünürlükleri arasında bir farkın olmamasıdır. Aslında bu da normaldir. Çünkü, BaSO₄ minerali 1100°C'ye kadar herhangi bir bozunmaya uğramamaktadır.

Disodyum EDTA çözeltisinin pH'ının artması ile nümune-

lerin çözünürlük oranlarının da yükseldiği, Tablo-6'nın incelenmesinden kolaylıkla görülmektedir. Sıcak disodyum EDTA çözeltilerinde, pH'nın 12 olduğu hallerde, çözünürlüğün % 70'e ulaştığı görülmektedir.

Alkali EDTA çözeltileri ile yapılan çözünürlük çalışmalarında, çözünürlüğün artmasına paralel olarak, ortamın pH'nın bir miktar düştüğü görülmektedir ki, bunun da sebebi, çözünme sonucu olarak çözeltiliye geçen sulfat anyonlarıdır.

Sonuç olarak, gerek orijinal barit mineralinin ve gerekse kalsinasyon ürünlerinin disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlüklerinin çözeltinin temperatur ve pH'ı ile doğru orantılı olarak geliştiği anlaşılmıştır.

3.4.2. Sölestin Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

3.4.2.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH : 4,6) Çözünürlükler.

Soğukta Ve sıcakta yapılmış olan çözünürlük denemelerinden elde edilen sonuçlar ve pH değerleri Tablo-7`de topluca verilmiştir.

Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Çözücü :	0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisi (pH : 4,60)			
Orijinal	0,0602	4,49	0,0706	4,62
100	0,0602	4,49	0,0725	4,62
150	0,0618	4,48	0,0710	4,62
200	0,0650	4,48	0,0735	4,62
250	0,0630	4,48	0,0720	4,65
300	0,0640	4,48	0,0748	4,65
350	0,0625	4,50	0,0727	4,65
400	0,0596	4,50	0,0779	4,67
450	0,0617	4,51	0,0693	4,63
500	0,0580	4,49	0,0708	4,65
550	0,0666	4,49	0,0727	4,67
600	0,0654	4,51	0,0741	4,62
650	0,0642	4,48	0,0708	4,63
700	0,0673	4,48	0,0739	4,65
750	0,0675	4,47	0,0742	4,62
800	0,0674	4,47	0,0745	4,62
850	0,0683	4,49	0,0755	4,65
900	0,0615	4,49	0,0708	4,65
950	0,0586	4,51	0,0715	4,63
1000	0,0566	4,48	0,0698	4,65
1050	0,0684	4,49	0,0712	4,65
1100	0,0650	4,51	0,0700	4,65

Tablo-7. Orijinal ve kalsine sölestin numunelerinin 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisindeki (pH:4,60) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları

3.4.2.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 8)
Çözünürlükler.

Aynı çalışma metodu ile elde edilen çözünürlük değerleri Tablo-8'de gösterilmiştir.

Çözücü : 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisi (pH : 8)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,3312	7,06	0,5000	6,35
100	0,3300	7,06	0,5000	6,35
150	0,3325	7,05	0,5000	6,35
200	0,3330	7,04	0,5000	6,30
250	0,3220	7,10	0,5000	6,35
300	0,3330	6,95	0,5000	6,32
350	0,3300	6,95	0,5000	6,37
400	0,3351	7,03	0,5000	6,30
450	0,3357	7,05	0,5000	6,30
500	0,3400	6,96	0,5000	6,30
550	0,3271	7,00	0,5000	6,28
600	0,3228	6,90	0,5000	6,28
650	0,3370	6,92	0,5000	6,32
700	0,3442	6,98	0,5000	6,30
750	0,3324	6,95	0,5000	6,30
800	0,3222	7,04	0,5000	6,27
850	0,3418	6,90	0,5000	6,35
900	0,3392	6,95	0,5000	6,30
950	0,3357	6,90	0,5000	6,30
1000	0,3355	6,97	0,5000	6,30
1050	0,3423	7,02	0,5000	6,30
1100	0,3410	7,00	0,5000	6,30

Tablo-8. Orijinal ve kalsine sölestin numunelerinin 0,1 molar
alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 8) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

3.4.2.3. 0,1 M Alkali EDTA çözeltilisindeki (pH : 12)
Çözünürlükler.

Orijinal ve kalsine sölestin numunelerine soğukta ve sıcakta uygulanan çözme işlemleri sonucu elde edilen çözünürlük ve pH değerleri, Tablo-9'da sunulmuştur.

Çözücü : 0,1 M, Alkali EDTA çözeltisi (pH : 12)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soguk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,4261	11,93	0,5000	10,35
100	0,4302	11,93	0,5000	10,35
150	0,4300	11,95	0,5000	10,35
200	0,4196	11,92	0,5000	10,35
250	0,4326	11,90	0,5000	10,35
300	0,4225	11,90	0,5000	10,35
350	0,4275	11,90	0,5000	10,28
400	0,4391	11,90	0,5000	10,30
450	0,4098	11,90	0,5000	10,30
500	0,4126	11,90	0,5000	10,30
550	0,4316	11,91	0,5000	10,30
600	0,4045	11,92	0,5000	10,30
650	0,4328	11,95	0,5000	10,32
700	0,4275	11,93	0,5000	10,28
750	0,4250	11,92	0,5000	10,28
800	0,4157	11,90	0,5000	10,32
850	0,4016	11,90	0,5000	10,35
900	0,4255	11,90	0,5000	10,30
950	0,4290	11,91	0,5000	10,30
1000	0,4100	11,90	0,5000	10,30
1050	0,4350	11,90	0,5000	10,28
1100	0,4522	11,90	0,5000	10,28

Tablo-9. Orijinal ve kalsine sölestin numunelerinin 0,1 molar alkali EDTA çözeltilisindeki (pH:12) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

Sölestin, gerek bir silfat minerali olmak ve gerekse mineralojik yapısı itibariyle barite benzemektedir. Nitekim, kalsinasyon çalışmalarında, sölestin'in de 1100°C'e kadar bir termik bozunmaya uğramadığı tesbit edilmiştir. Bunun bir sonucu olarak da, orijinal ve kalsine sölestin minerali numunelerinin pH'ı 4,60 olan 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri hemen hemen aynı seviyede kalmaktadır(% 13 - 15 kadar),

Temperütürün çözünürlük üzerindeki tesiri pH'ı 8 ve 12 olan çözeltilerde bariz bir şekilde görülmektedir. Aynı şey pH : 4,6 olan 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisi için pek söylenemez.

Çözücünün pH değerinin artmasının çözünürlük üzerinde olumlu bir tesir gösterdiği tabloların mukayeseli olarak incelenmesinden net olarak görülmektedir. Nitekim, soğukta yapılan denemelerde, numunelerin pH'ı 8 olan çözeltideki çözünürlüğü ortalama % 66-67 seviyesinde iken, pH'ı 12 olan çözeltilerde bu değer gene ortalama olarak % 85-90 kadar olmaktadır. Sözü edilen bu iki çözeltinin sıcak olması halinde ise çözünürlük, gerek orijinal ve gerekse kalsine ürünler için % 100 dür.

3.4.3. Magnezit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

Çalışma esasları(2.4) de belirtilen şekilde yürütülen çözünürlük çalışmaları, pH'ı 4,6 olan disodyum EDTA çözeltisi ile hem sıcak ve hem de soğukta yapılmıştır. Sıcak çözütüdeki çözünürlük tam olduğu için, pH'ı 8 ve 12 olan çözeltilerdeki çözünürlük çalışmaları sadece soğukta uygulanmıştır. Kalsine ürünlerden 0,5 g tartımlı numuneleri çözmek için 0,1 M disodyum EDTA çözeltisinin 100 ml'si yetmediğinden, bu çalışmalarda, gerek orijinal mineralden ve gerekse kalsine numunelerden 0,25 g tartım alınarak çalışılmıştır.

3.4.3.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH : 4,6) Çözünürlükler.

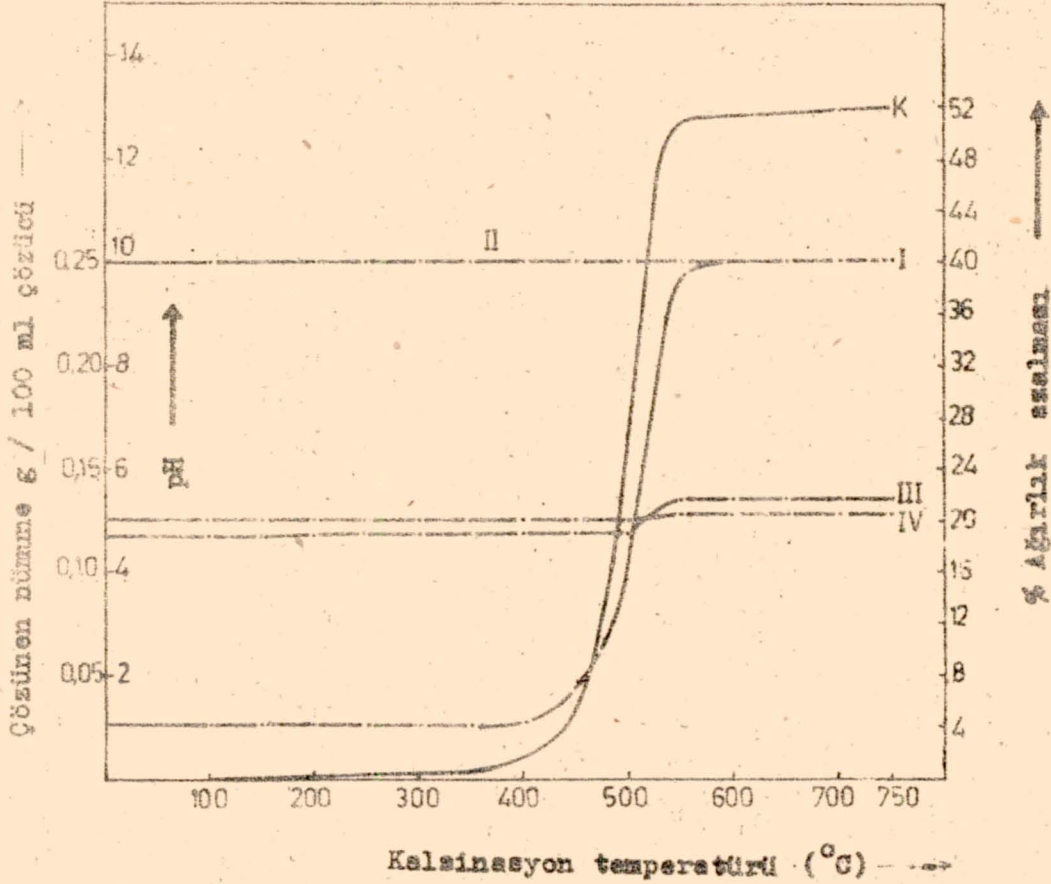
Çalışmalar sonucunda elde edilen çözünürlük ve pH değerleri, Tablo-10'da topluca verilmiş bulunmaktadır.

Çözünürlük :	0,1 M Disodyum EDTA çözeltisi (pH : 4,60)			
	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
Kalsinasyon Temperatürü °C	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,0254	4,65	0,2500	5,00
100	0,0258	4,66	0,2500	5,00
150	0,0255	4,67	0,2500	5,00
200	0,0258	4,70	0,2500	5,00
250	0,0257	4,71	0,2500	5,00
300	0,0253	4,69	0,2500	5,02
350	0,0259	4,70	0,2500	5,03
400	0,0252	4,70	0,2500	5,03
450	0,0405	4,70	0,2500	5,04
500	0,1160	4,73	0,2500	5,05
550	0,2449	5,40	0,2500	5,08
600	0,2500	5,45	0,2500	5,10
650	0,2500	5,43	0,2500	5,12
700	0,2500	5,44	0,2500	5,14
750	0,2500	5,40	0,2500	5,15

Tablo-10. Orijinal ve kalsine magnezit numunelerinin 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki(pH:4,60) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları

Tablo-10'daki değerlerle elde edilen çözümlülük ve pH eğrileri ile magnezit'in kalsinasyon eğrisi ağada bir arada verilmiğ bulunmaktadır.



Şekil-2

- K : Magnezit mineralinin kalsinasyon eğrisi .
- I : 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki çözümlülük (soğukta) .
- II : 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki çözümlülük (sıcakta) .
- III : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri .
- IV : Sıcaktaki çalışmalara ait pH değerleri .

3.4.3.2. 0,1 M Alkali EDTA çözeltilisindeki (pH : 8)
Çözünürlükler.

Çalışma sonuçları Tablo-11`de toplu halde verilmiştir.

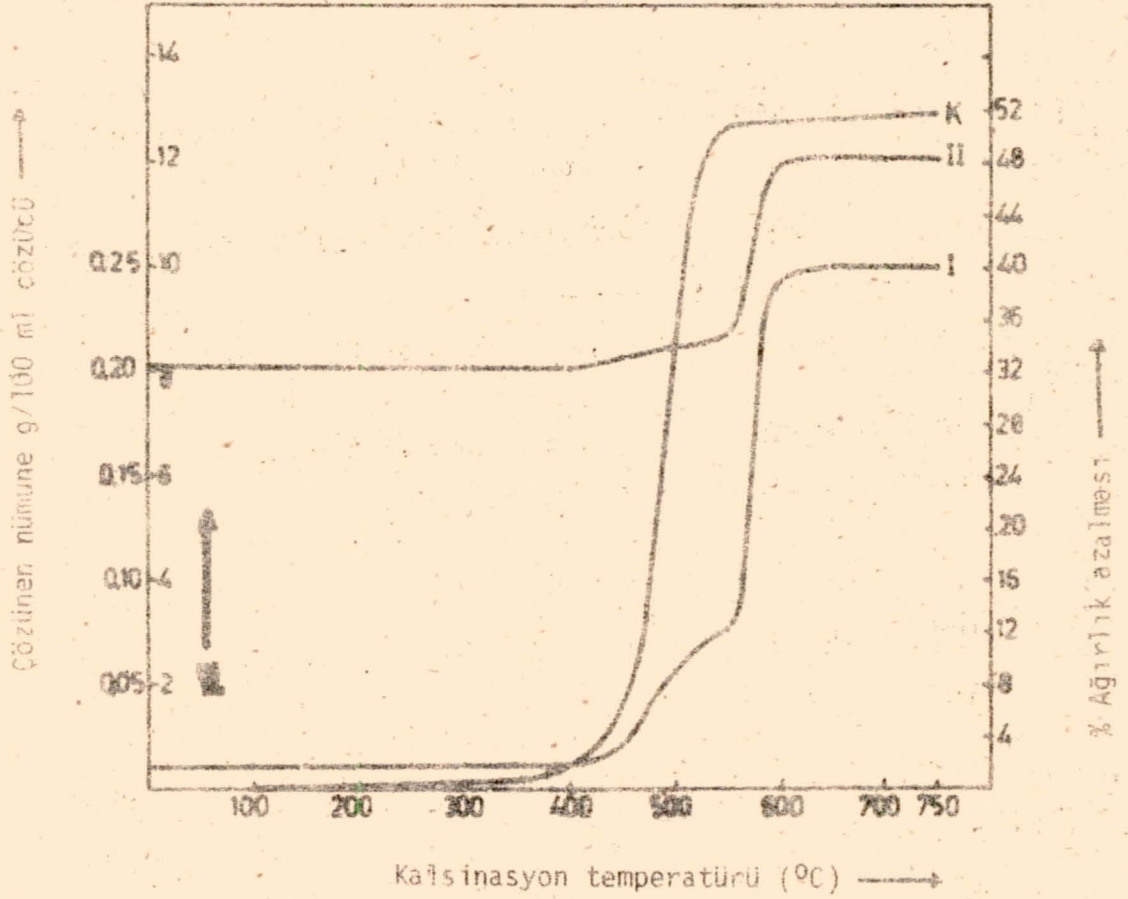
Çözücü : 0,1 M alkali EDTA çözeltisi (pH : 8)

Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	pH ^x
Orijinal	0,0070	8,02
100	0,0073	8,00
150	0,0091	8,05
200	0,0085	8,03
250	0,0095	8,04
300	0,0080	8,04
350	0,0069	8,04
400	0,0070	8,02
450	0,0213	8,25
500	0,0640	8,50
550	0,0750	8,68
600	0,2469	11,95
650	0,2500	12,05
700	0,2500	12,08
750	0,2500	12,10

Tablo-11. Orijinal ve kalsine magnezit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH:8) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH`ları.

Tablo II'deki değerlerle elde edilen çözünürlük ve pH eğrileri ile magnezitin kalsinasyon eğrisi aşağıda bir arada verilmiş bulunmaktadır.



Şekil - 3

K : Magnezit mineralinin kalsinasyon eğrisi

I : 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH:8) çözünürlük (soğukta),

II : Soğuktaki çalışma için pH değerleri

3.4.3.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 12)
Çözünürlükler.

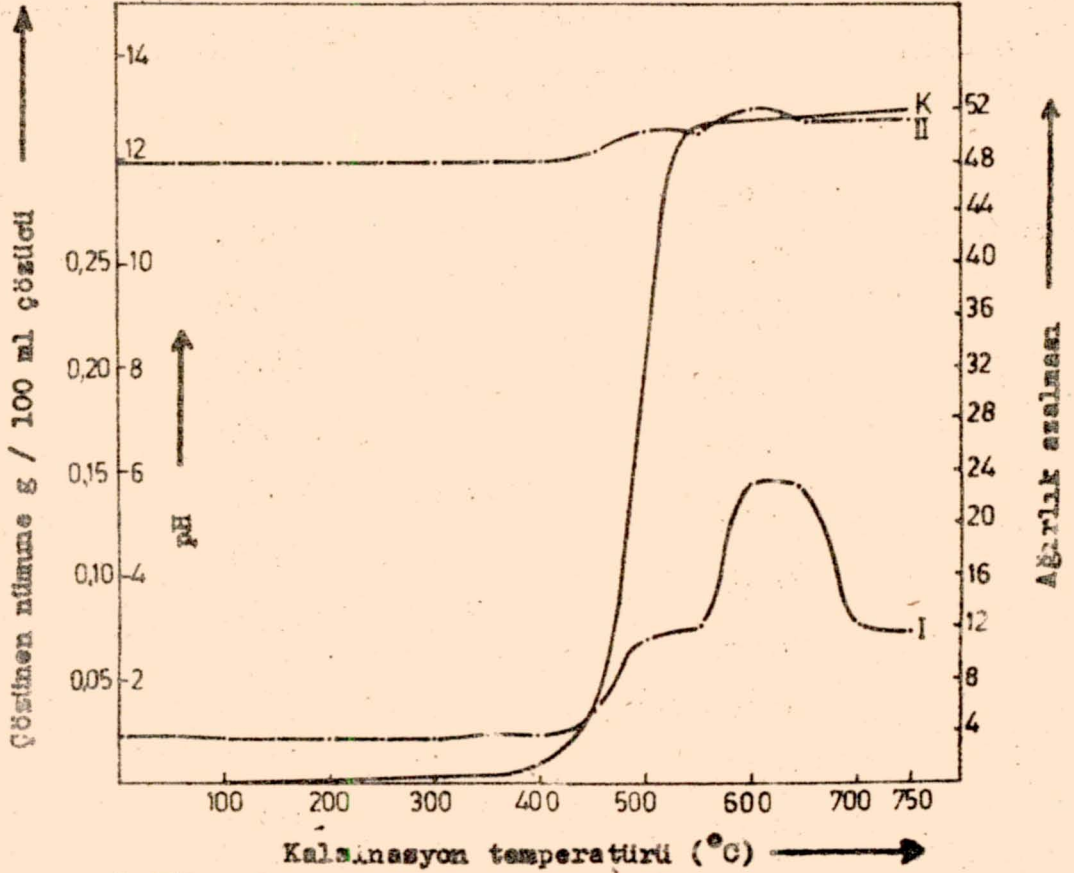
Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen çözünürlük ve pH değerleri, aşağıda tablo halinde topluca verilmiş bulunmaktadır.

Çözücü :	0,1 M Alkali EDTA çözeltisi (pH:12)	
Kalsinasyon	Çözünen mad. Çözücü	
Temperatürü	(g/100 ml)	
°C	Soğuk	pH ^x
Orijinal	0,0226	11,95
100	0,0220	11,90
150	0,0230	11,93
200	0,0240	11,95
250	0,0229	11,94
300	0,0235	11,96
350	0,0247	11,94
400	0,0240	11,93
450	0,0356	12,14
500	0,0719	12,52
550	0,0741	12,51
600	0,1468	12,85
650	0,1461	12,83
700	0,0760	12,75
750	0,0750	12,70

Tablo-12. Orijinal ve kalsine magnezit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH:12) çözünürlükleri.

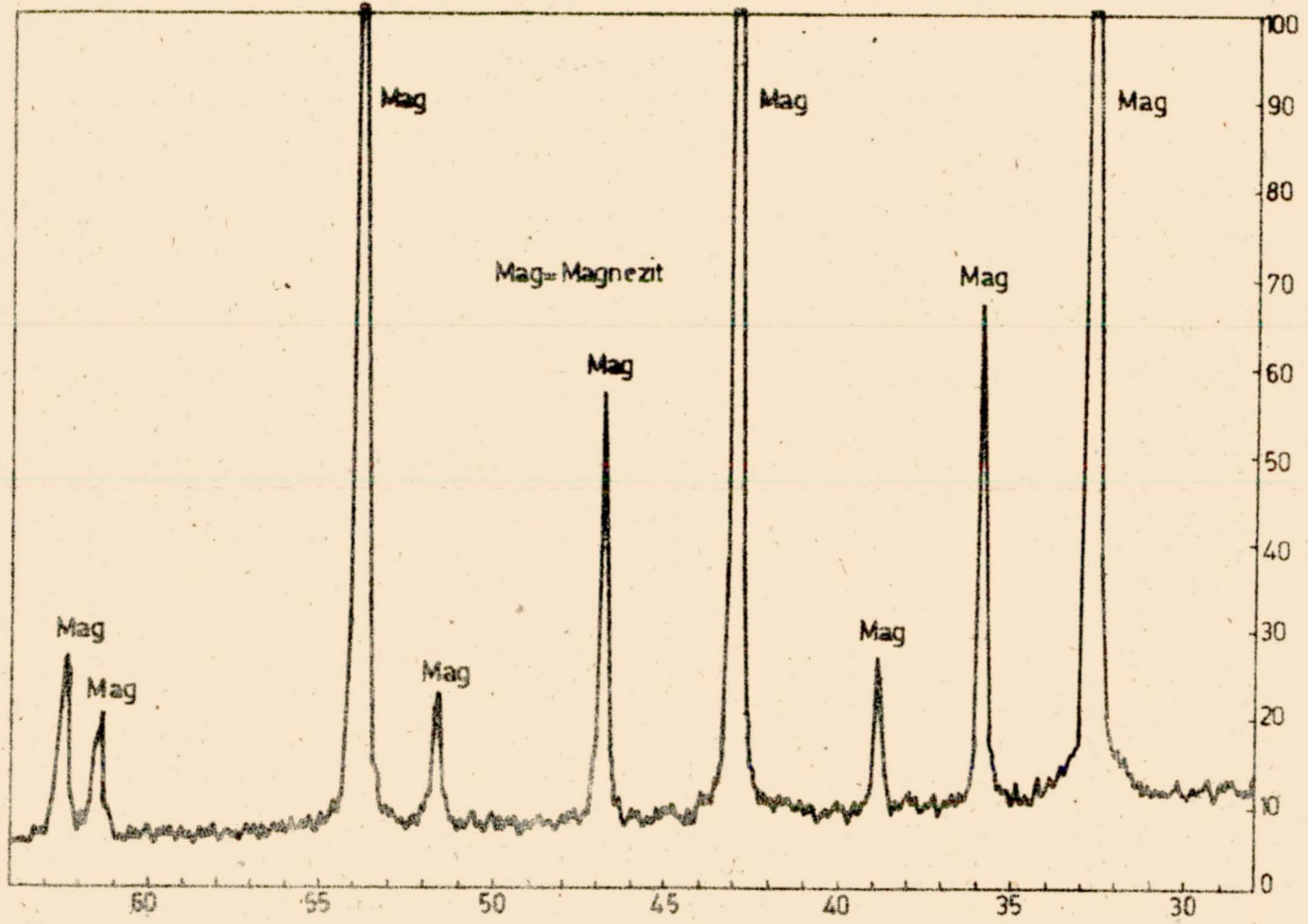
(x). Çözenme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları

Tablo- 12'deki değerlerle elde edilen çözünürlük ve pH eğrileri, magnezitin kalsinasyon eğrisi ile birlikte aşağı - da bir arada verilmiş bulunmaktadır.



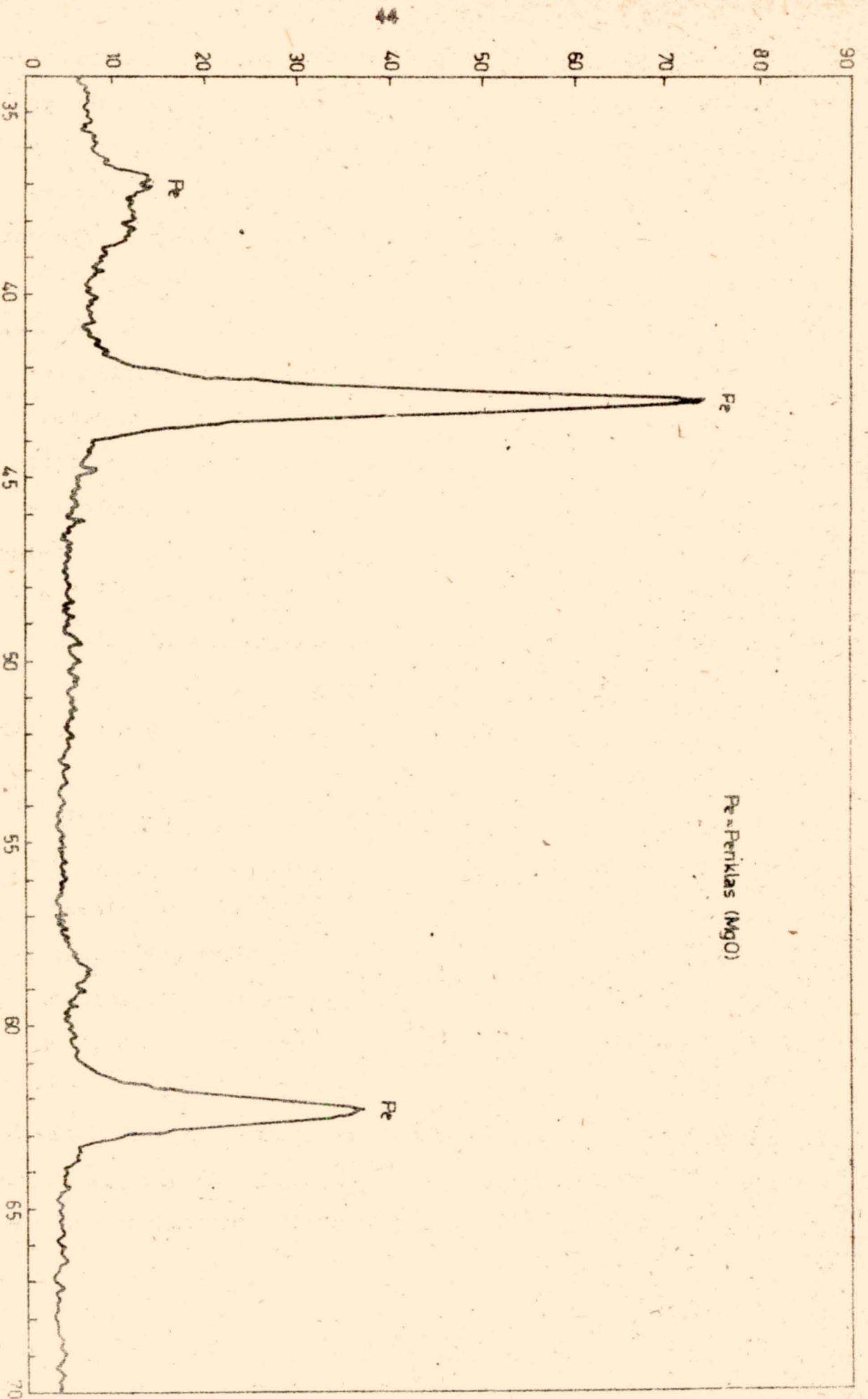
Şekil - 4

- K : Magnezit mineralinin kalsinasyon eğrisi.
 I : 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 12) çözünürlük (soğukta).
 II : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri.



Şekil - 5, Original magnetit münunesinin x-ışını difraksiyon pikleri

Sekil - 6 700°C deki kaltsine edilmi magnezit mineralinin X-ışını difraksiyon pikleri



Gerek orijinal ve gerekse kalsine magnezit nümunelerinin tamamı 0,1 M disodyum EDTA zltisinde (pH:4,6) sıcakta % 100 oranında znmektedir. Soğuk zcdeki durum ise böyle değildir. Orijinal ve 450°C ye kadar kalsine edilen ürünler kısmen znrlerken, magnezitin kalsinasyonunun bağlaması ile znrlk de artmakta ve 600°C lik kalsine ürünler için znrlk % 100 olmaktadır. Bu durum, Şekil-2'nin tetkikinde, kalsinasyon ve znrlk eğrilerinin seyreden paralelliklerinden de gayet net olarak görülmektedir. Böylece, magnezit mineralinin termik dekompozisyonunun 450°C'de bağlayıp takriben 600°C'de tamamlandığı orijinal Şekilde bir kere daha ispatlanmış olmaktadır. Nitekim, Şekil-5 ve Şekil-6'daki X-ışınları difraksiyon piklerinin karŐılaŐtırılmasından, 700°C'de kalsine edilmiş nümunelerde maddenin artık tamamen MgO'dan ibaret olduğu net olarak görülmektedir.

Bu durum pH'ı 8 olan üzücü takdirinde de bir kere daha kendini göstermektedir.

Üzücü pH'ının 12 olduğu hallerde ise, nümunelerin znrlği hiçbir zaman % 100 olamamaktadır. znrlğin maksimum % 60 olduğu nümuneler, 600° ve 650°C'deki kalsine ürünlerdir. Buradan da, bir bazık anhidrit olan MgO'in disodyum EDTA ile kompleks teşkil ederek znmesine, ortamın pH'ının olumsuz bir tesiri olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü,



reaksiyonunun sağ tarafa olan gidiliŐi, ortamda önceden fazlaca bulunan OH⁻ iyonları dolayısıyla (zcnn pH'ının yüksek olması hali) kısmen de olsa engellenecektir. Yukarıdaki reaksi-

yonun belirtilen şekilde oluşu, bilhassa Tablo-11'deki pH değerlerinin seyriinin takibinden de anlaşılmaktadır.

3.4.4. Talk Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

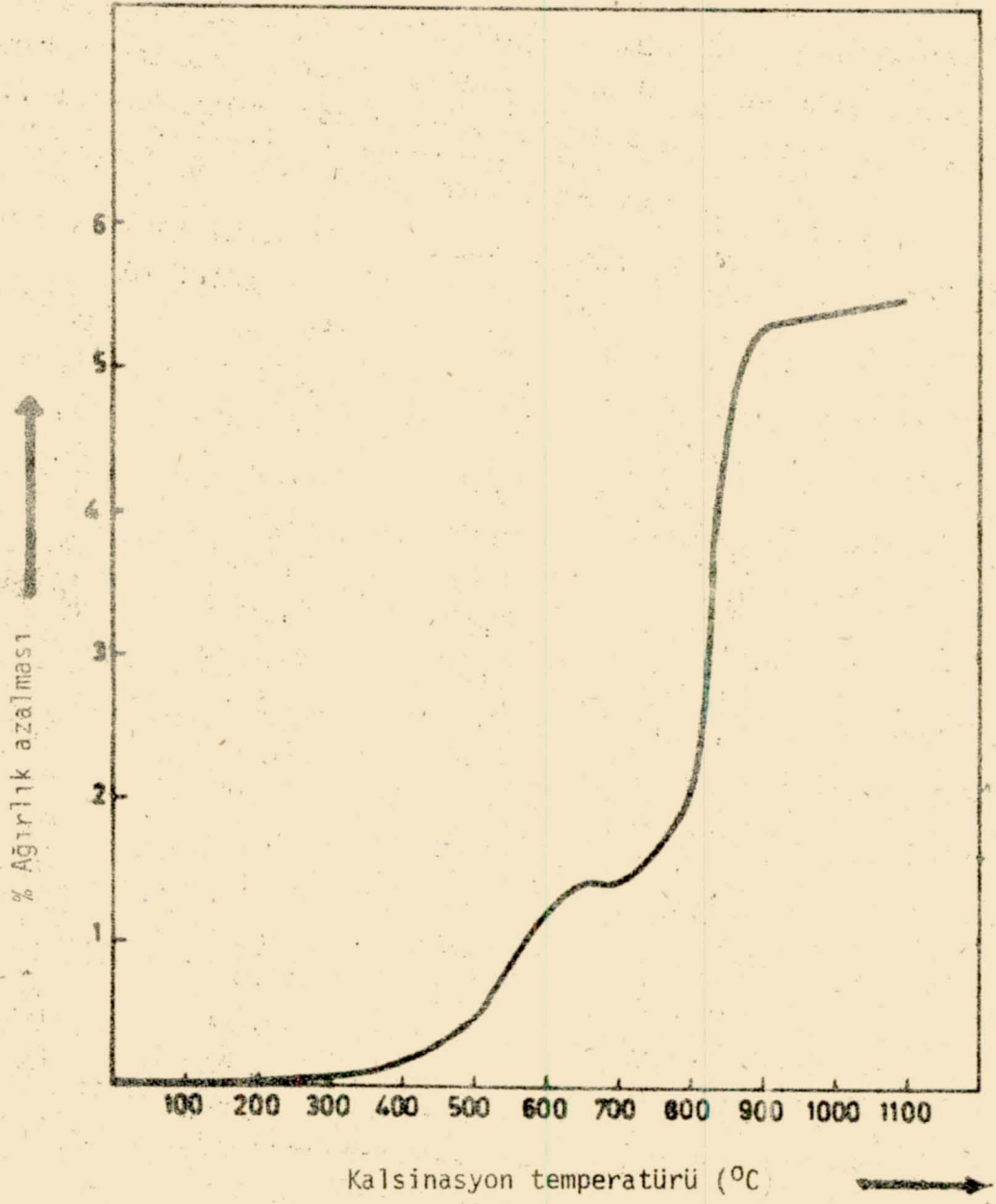
Gerek orijinal ve gerekse kalsine talk minerali nünunelerinin değişik pH değerlerine (pH : 4,6, pH : 8 ve pH : 12) sahip bulunan 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükleri, prensipleri (2.4) de açıklanan şekilde incelendi.

Denemeler, orijinal ve kalsine talk mineralinin sözü edilen çözücülerde pratik olarak çözünmediğini göstermiştir. Çalışmalarda tesbit edilen maksimum "0,0025 g nümune/100 ml çözücü" değeri, genellikle % 0,5 oranında bir çözünürlüğü ifade etmektedir ki, bunun da, talk mineralinin yapısında bulunan safsızlıklardan ileri geldiği kabul edilmektedir.

Şekil-7'de talk mineralinin kalsinasyon eğrisi görülmektedir. Takriben 400°C den başlayarak 850°C ye kadar olan temperatur aralığında, mineralin % 5.50 kadar bir ağırlık azalmasına uğradığı ortaya çıkmaktadır. Bunun da, mineral bünyesindeki sudan ileri geldiği malumdur. Ancak, mineralin bu şekilde destrüktüre olması, bünyesinde ihtiva ettiği Magnezyum komponentinin EDTA ile kompleks teşkil ederek sıvı faza çekilmesine kafi gelmemektedir. Diğer bir deyişle, gerek orijinal ve gerekse kalsine talk minerallerinin şebeke enerjileri, EDTA'nın kompleks teşkil edici kuvveti tarafından yenilememektedir. Bu durum ise, talk mineralinin kendine has mineralojik yapısından ileri gelmektedir.



67



Şekil - 7 Talk mineralinin kalsinasyon eğrisi.

3.4.5. Hovlit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

3.4.5.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH : 4,6) Çözünürlükler.

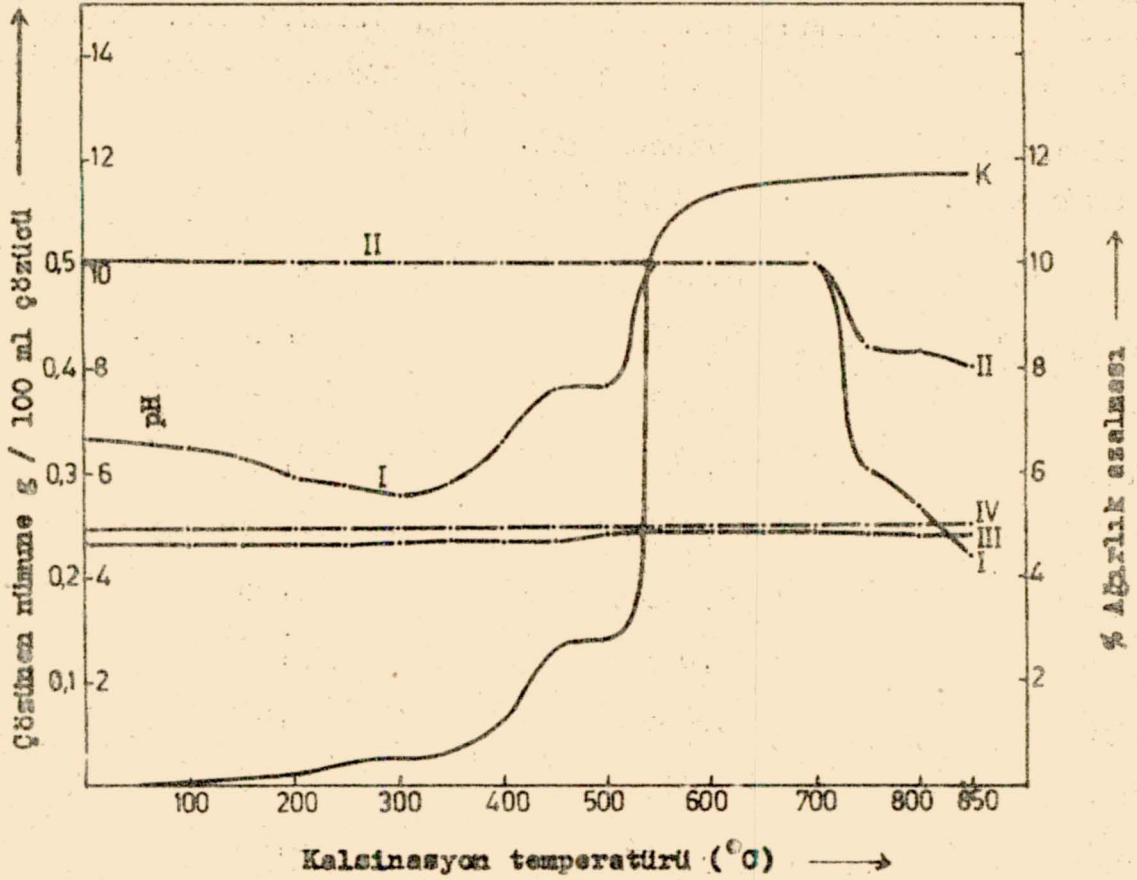
Çözünürlük çalışmaları (4.2) de belirtilen şekilde yapılmıştır. Sıcakta ve soğukta yapılan çözünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo-13'de verilmiş bulunmaktadır.

Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,3270	4,65	0,5000	4,98
100	0,3248	4,65	0,5000	4,98
150	0,3169	4,65	0,5000	4,97
200	0,2949	4,67	0,5000	4,97
250	0,2900	4,67	0,5000	4,98
300	0,2726	4,68	0,5000	4,96
350	0,2923	4,68	0,5000	4,96
400	0,3257	4,68	0,5000	4,96
450	0,3808	4,68	0,5000	4,98
500	0,3792	4,85	0,5000	4,95
550	0,5000	4,90	0,5000	4,95
600	0,5000	4,90	0,5000	4,94
650	0,5000	4,90	0,5000	4,94
700	0,5000	4,90	0,5000	4,94
750	0,3045	4,85	0,4198	4,96
800	0,2690	4,80	0,4180	4,94
850	0,2196	4,80	0,4010	4,95

Tablo-13. Orijinal ve kalsine hovlit numunelerinin 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki (pH : 4,60) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları,

Tablo - 13'deki değerlerle elde edilen çözünlülük ve pH eğrileri ile hovlit'in kalsinasyon eğrisi aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil - 8 Orijinal ve kalsine hovlit miktarlarının 0,1 M disodyum EDTA çözeltisinde, soğukta ve sıcakta çözünlülük ve pH eğrileri .

- K : Hovlit mineralinin kalsinasyon eğrisi.
- I : 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki çözünlülük (soğukta).
- II : 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki çözünlülük (sıcakta).
- III : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri.
- IV : Sıcaktaki çalışmalara ait pH değerleri.

3.4.5.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 8)
Çözünürlükler.

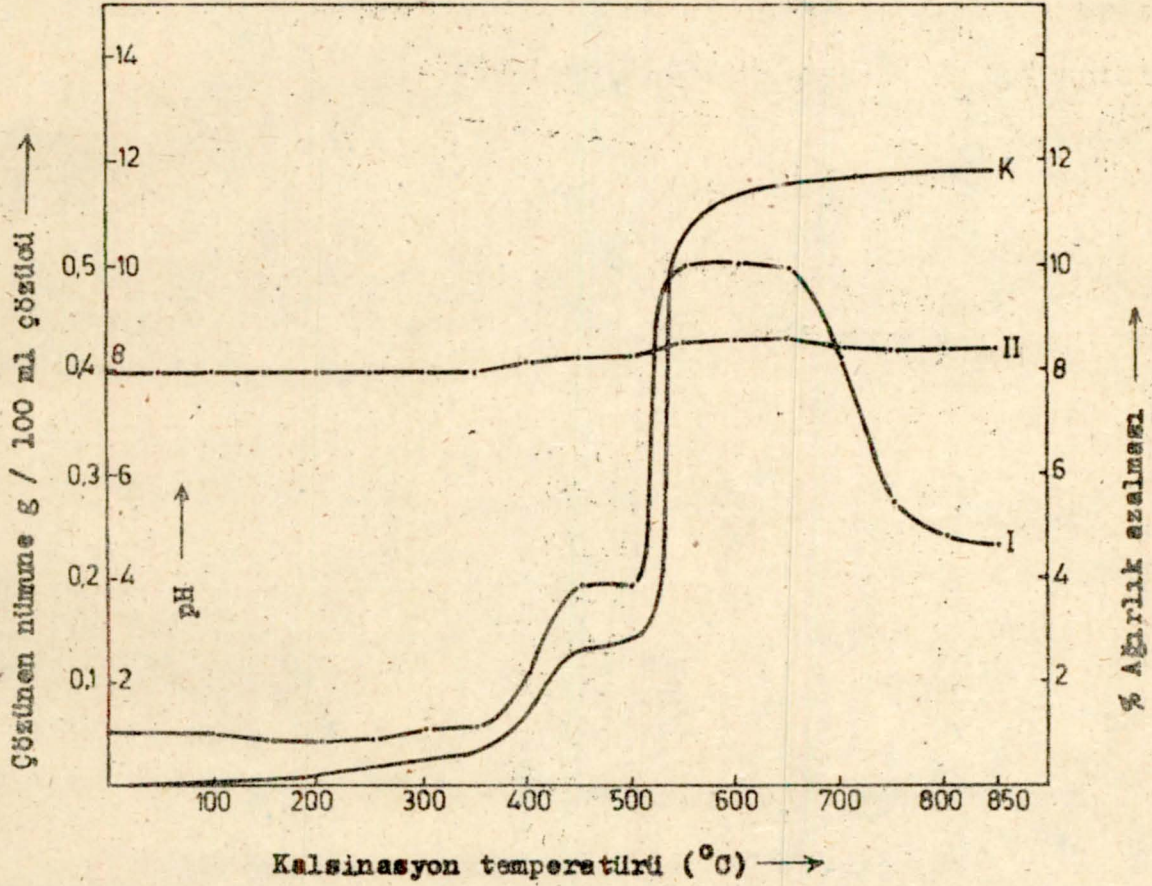
Soğukta yapılan çözme denemelerinden elde edilen sonuçlar Tablo-14 de sunulmuştur.

Çözücü :	0,1 M alkali EDTA çözeltisi (pH : 8)	
Kalsinasyon	Çözünen mad./Çözücü	
Temperatürü	(g/100 ml)	
°C	Soğuk	pH ^x
Orijinal	0,0510	8,05
100	0,0518	8,05
150	0,0452	8,05
200	0,0453	8,05
250	0,0458	8,05
300	0,0552	8,06
350	0,0578	8,08
400	0,1090	8,17
450	0,1942	8,23
500	0,1895	8,24
550	0,5000	8,50
600	0,5000	8,52
650	0,5000	8,48
700	0,4102	8,40
750	0,2685	8,42
800	0,2430	8,40
850	0,2310	8,41

Tablo-14. Orijinal ve kalsine hovlit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 8) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

Tablo - 14'deki değerlerle elde edilen çözünlülük ve pH eğri-
leri, hovlit'in kalsinasyon eğrisi ile birlikte ağa -
ęıda grafik halinde verilmiğtir.



Şekil- 9 Orijinal ve kalsine hovlit nümunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltilisinde (pH : 8) soğuktaki çözünlülük ve pH eğrileri.

K : Hovlit mineralinin kalsinasyon eğrisi.

I : 0,1 M alkali EDTA çözeltilisindeki (pH : 8) çözünlülük (soğukta).

II : pH değerleri.

3.4.5.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 12)
Çözünürlükler.

Sadece soğukta yapılan bu çözme çalışmalarına ait sonuçlar aşağıda Tablo - 15`de verilmiş bulunmaktadır.

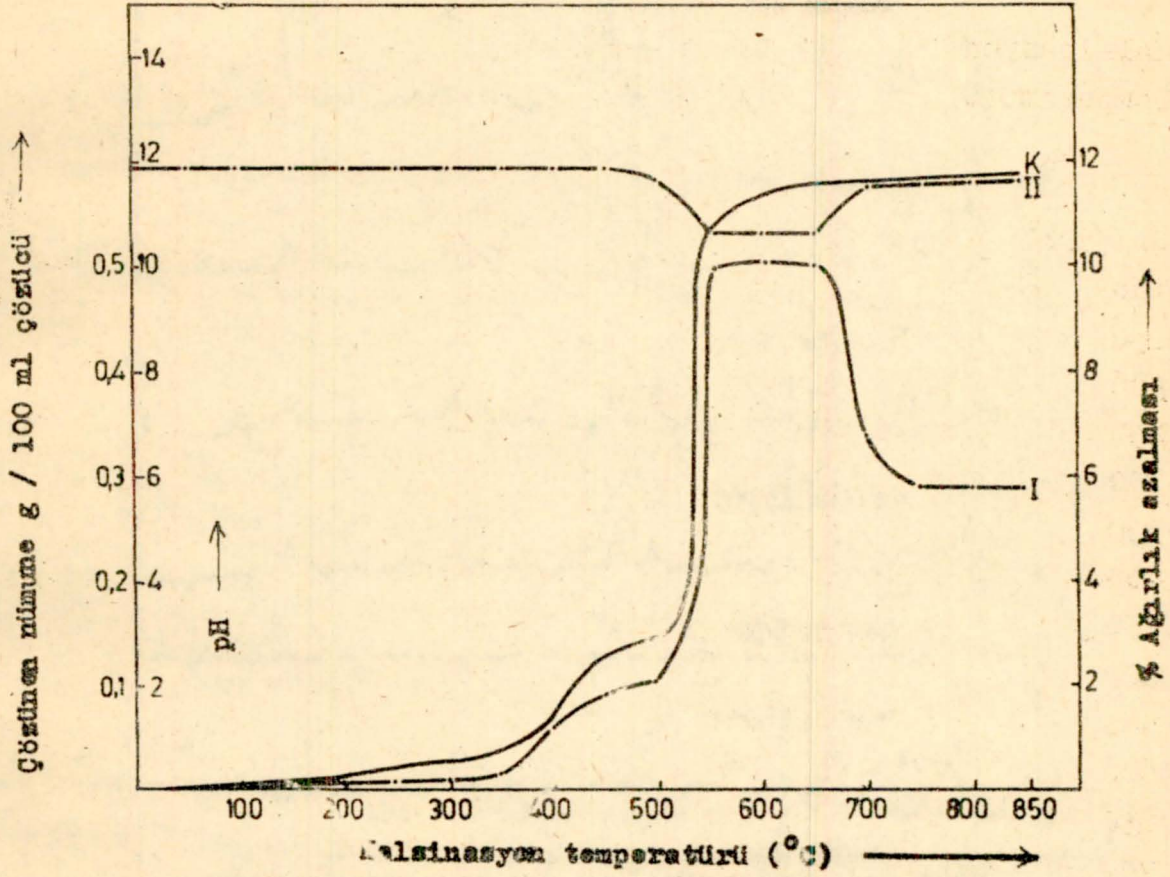
Çözücü : 0,1 M alkali EDTA çözeltisi (pH : 12)

Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x
Orijinal	0,0177	11,97
100	0,0175	11,96
150	0,0168	11,97
200	0,0165	11,97
250	0,0166	11,97
300	0,0173	11,97
350	0,0198	11,94
400	0,0659	11,91
450	0,0996	11,90
500	0,1154	11,70
550	0,5000	10,68
600	0,5000	10,64
650	0,5000	10,65
700	0,3869	11,60
750	0,2870	11,65
800	0,2815	11,60
850	0,2802	11,60

Tablo-15. Orijinal ve kalsine hovlit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 12) çözünürlükleri.

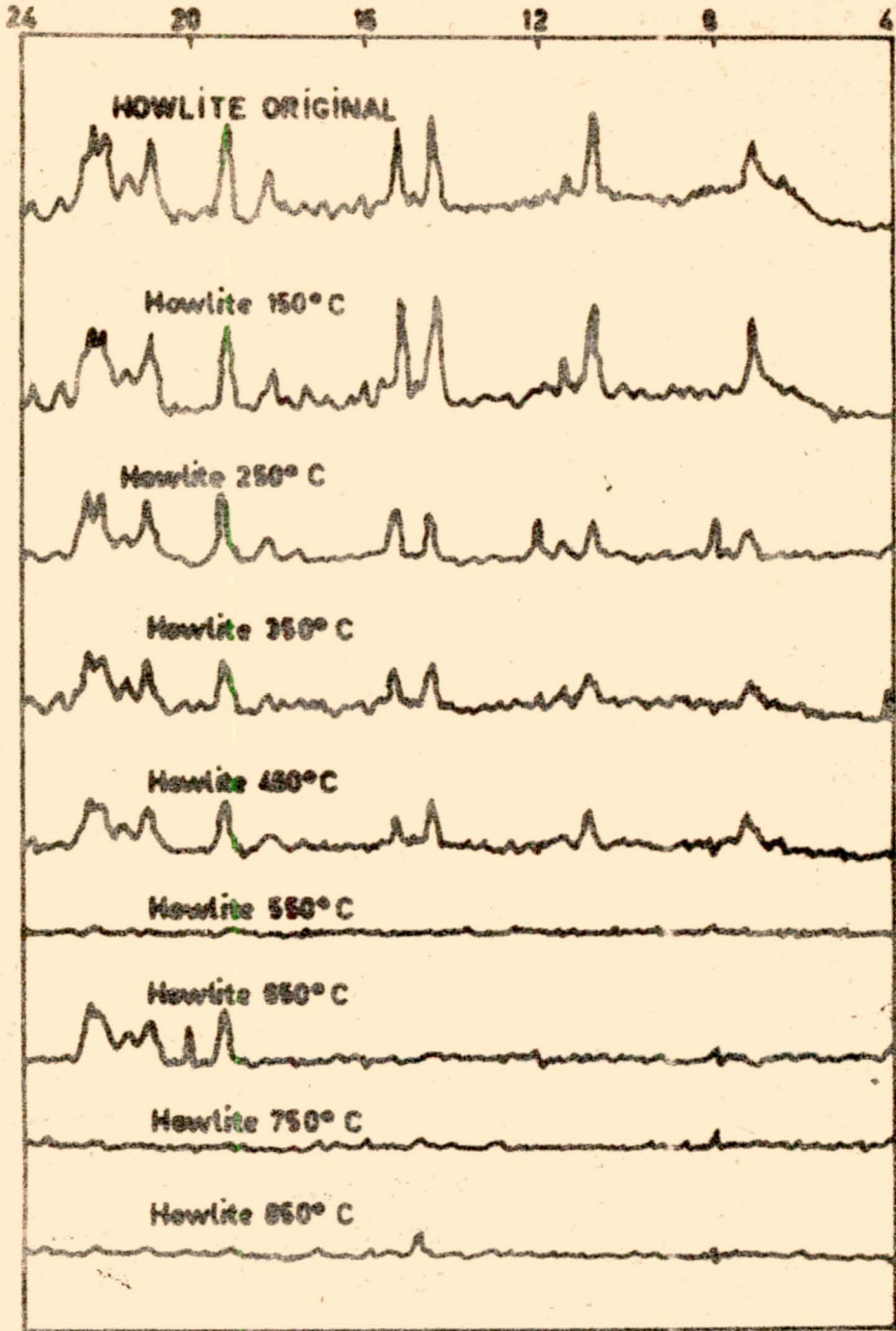
(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH`ları.

Tablo - 15'deki değerlerle elde edilen çözünürlük ve pH eğrileri ile hovlit mineralinin kalsinasyon eğri - si , aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil - 10

- K : Hovlit mineralinin kalsinasyon eğrisi.
 I : 0,1 N alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 12)
 çözünürlük (-soğukta) .
 II : pH değerleri .



Sekil 11. Howlit mineraline ait orijinal ve kalsine nümunelerin X-ışını difraksiyon eğrileri (31).

Bir Kalsiyum Siliko Hidro Borat yapısında olan Hovlit mineralinin pH'ı 4,6 olan disodyum EDTA çözeltisindeki (0,1 molar) çözünürlüğü gerçekten dikkat çekicidir. Soğukta yapılan çalışmalarda tam bir çözünürlük ancak 550^o-700^oC de kalsine edilen mineral nünunelerinde görülmektedir. Halbuki 550^oC den düşük sıcaklıklarda kalsine edilen mineral örneklerinin sıcak çözeltiye tam olarak çözüldükleri görülmektedir. Kolemanit, Uleksit ve Fandermit minerallerinin bu şartlardaki çözünürlükleri ise, bilindiği gibi, çok farklıdır(44). 750^oC den sonra, mineral nünunesinin kısmi bir sinterleşme gösterdiği (31) ve bunun sonucu olarak da çözünürlüğün % 100 olmaktan uzaklaştığı bu çalışmalarla bir kere daha anlaşılmiş bulunmaktadır. Bu husus, çözücü pH larının 8 ve 12 olduğu hallerde de kendini göstermektedir.

Yukarıda sözü edilen Kolemanit, Uleksit ve Fandermit gibi diğer tipik bor minerallerinde gerek orijinal ve gerekse kalsine mineral nünunelerinin çözünürlükleri tam iken Hovlit mineralinin farklılık göstermesinin sebebini bu mineralin mineralojik yapısında ve kimyasal bileşiminde aramak gerekir. Hovlit mineralinin tam bir şekilde destrüktüre oluşunun 550^oC de meydana geldiği, daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilen minerallerin şebeke enerjilerinin disodyum EDTA nın kompleks teşkil edici tesirine, diğer bor minerallerinin aksine, karşı geldiği anlaşılmaktadır. Bunun da, daha ziyade, mineral bünyesindeki SiO₂ den ileri geldiği tahmin edilmektedir.

Hovlit mineralinin dekompozisyonunun tam olarak 550^oC de gerçekleştiği Şekil-11 deki x-ışınları difraksiyon eğrilerinin incelenmesinden de anlaşılmaktadır.

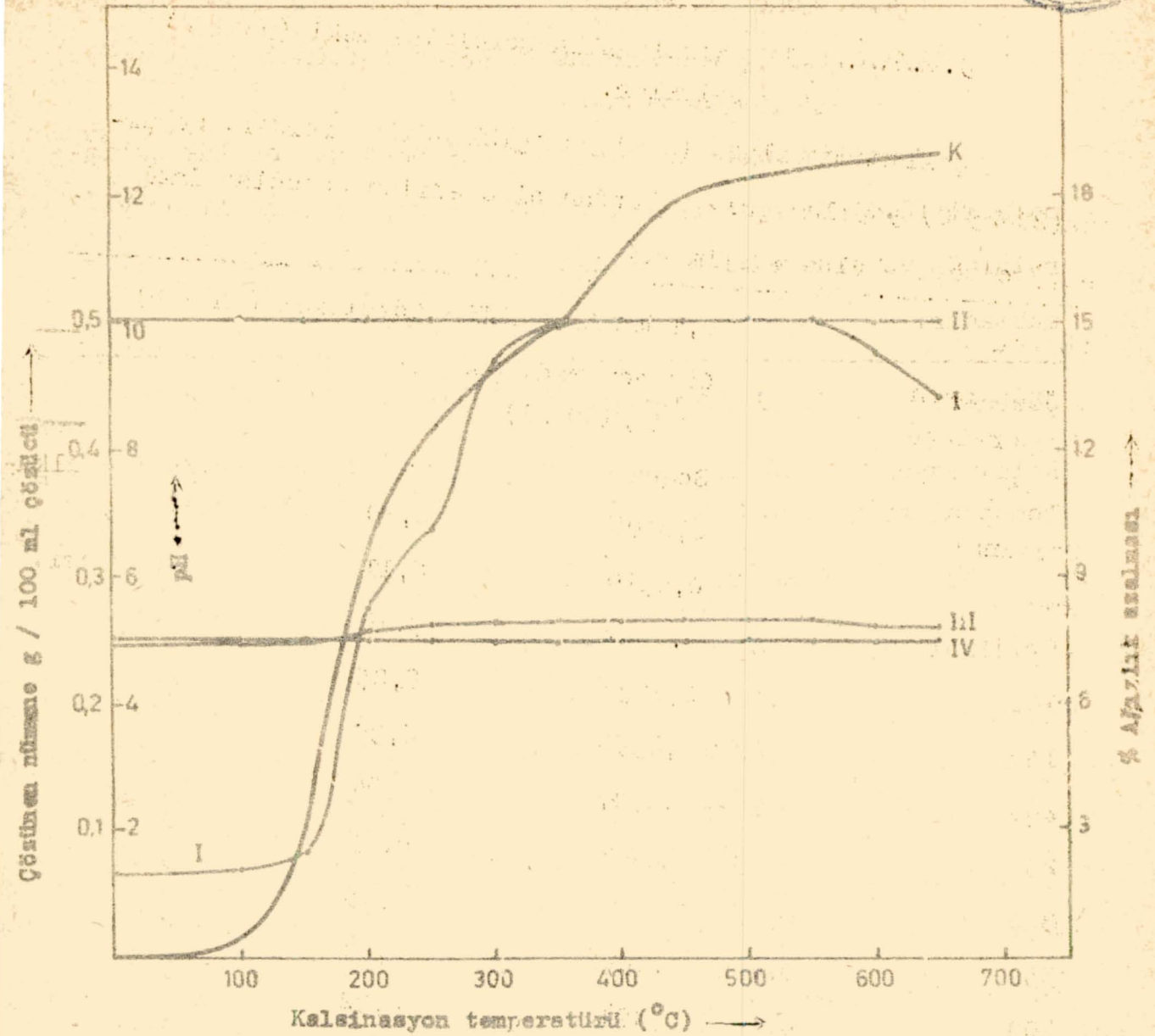
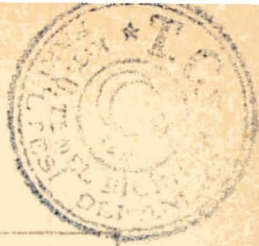
3.4.6. Tunellit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

3.4.6.1. 0,1 M Disodyum EDTA Çözeltisindeki (pH : 4,6) Çözünürlükler.

Tunellit minerali ile yapılmış olan çözünürlük çalışmaları, (2.4) de açıklanan çalışma prensipleri dahilinde yürütülmüş ve elde edilen değerler Tablo-16'da verilmiş bulunmaktadır.

Çözücü : 0,1 N Disodyum EDTA çözeltisi (pH : 4,60)				
Kalsinasyon Temperatürü °C	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)		Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
	Soğuk	pH ^x	Sıcak	pH ^x
Orijinal	0,0550	4,96	0,5000	5,00
100	0,0588	4,96	0,5000	5,00
150	0,0804	4,98	0,5000	5,00
200	0,2735	5,18	0,5000	5,04
250	0,2384	5,24	0,5000	5,04
300	0,4645	5,27	0,5000	5,04
350	0,4896	5,30	0,5000	5,04
400	0,5000	5,30	0,5000	5,05
450	0,5000	5,30	0,5000	5,05
500	0,5000	5,30	0,5000	5,06
550	0,5000	5,30	0,5000	5,06
600	0,4732	5,25	0,5000	5,05
650	0,4413	5,25	0,5000	5,05

Tablo-16. Orijinal ve kalsine tunellit numunelerinin 0,1 M disodyum EDTA çözeltisindeki (pH : 4,60) çözünürlükleri. (x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.



Şekil - 12 Orjinal ve kalsine tunellit numunelerinin, 0,1 M disodyum EDTA çözeltisinde soğukta ve sıcakta çözünürlük ve pH eğrileri .

K : Tunellit mineraline ait kalsinasyon eğrisi .

I : 0,1 M Disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükler (soğukta) .

II : 0,1 M Disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlükler (sıcakta) .

III : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri .

IV : Sıcaktaki çalışmalara ait pH değerleri .

3.4.6.2. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 8)
Çözünürlükler.

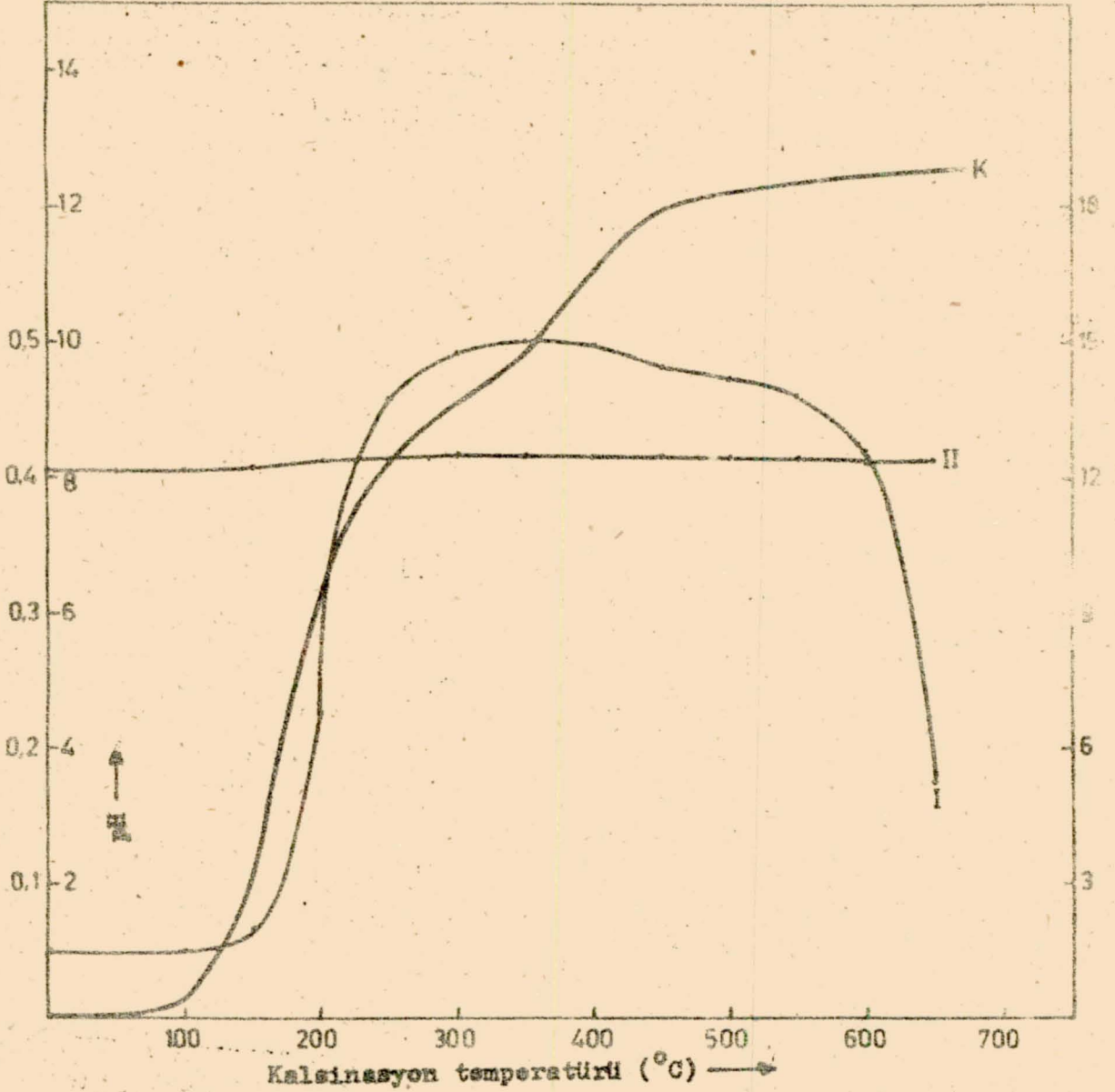
Çalışma esasları (2,4) de açıklandığı gibidir. Soğukta(20-25°C) yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo-17'de toplu halde verilmiştir.

Çözücü :	0,1 M Alkali EDTA Çözeltisi (pH : 8)	
	Çözünen mad./Çözücü (g/100 ml)	
Kalsinasyon Temperatürü °C	Soğuk	pH ^x
Orijinal	0,0508	8,10
100	0,0519	8,11
150	0,0687	8,14
200	0,2272	8,25
250	0,4598	8,30
300	0,4947	8,34
350	0,5000	8,35
400	0,5000	8,35
450	0,4826	8,34
500	0,4746	8,32
550	0,4680	8,32
600	0,4232	8,28
650	0,1757	8,25

Tablo-17. Orijinal ve kalsine tunellit numunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki(pH : 8) çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

Tablo - 17'deki değerlerle elde edilen çözünürlük ve pH değerleri ile tunellitın kalsinasyon eğrisi grafik halinde sunulmuştur .



Sekil.- 13 Orijinal ve kalsine tunellit nımunelerinin 0,1 M alkali EDTA çözeltisinde (pH : 8) soğuktaki çözünürlük ve pH eğrileri .

K : Tunellit mineraline ait kalsinasyon eğrisi .

I : 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 8) özünürlük(soğukta)

II : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri .

3.4.6.3. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisindeki (pH : 12) Çözünürlükler.

Orijinal ve kalsine nümunelere, soğukta uygulanan çözme işlemlerinden elde edilen değerler, Tablo-18'de verilmiştir.

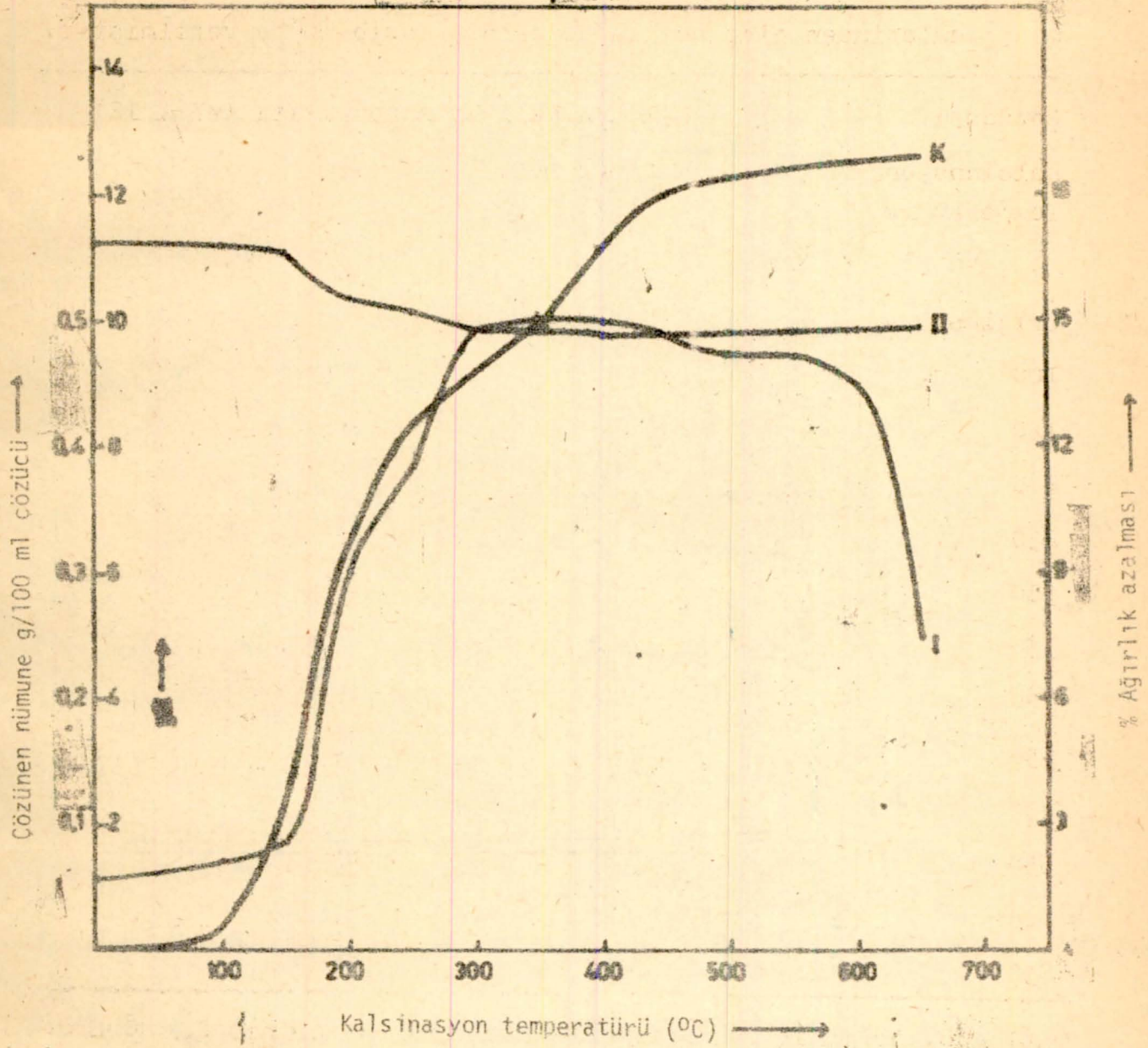
Çözücü :	0,1 M Alkali EDTA çözeltisi (pH : 12)	
	Kalsinasyon	Çözünen mad./Çözücü
Temperatürü	(g/100 ml)	
°C	Soguk	pH ^x
Orijinal	0,0544	11,26
100	0,0706	11,20
150	0,0679	11,09
200	0,3034	10,32
250	0,3822	10,12
300	0,4963	9,90
350	0,5000	9,81
400	0,5000	9,78
450	0,4885	9,78
500	0,4777	9,85
550	0,4756	9,85
600	0,4573	9,87
650	0,2478	9,95

Tablo-18. Orijinal ve kalsine tunellit nümunelerinin 0,1 M alkali EDTA (pH : 12) çözeltisindeki çözünürlükleri.

(x). Çözünme denemeleri sonunda ele geçen çözeltilerin pH'ları.

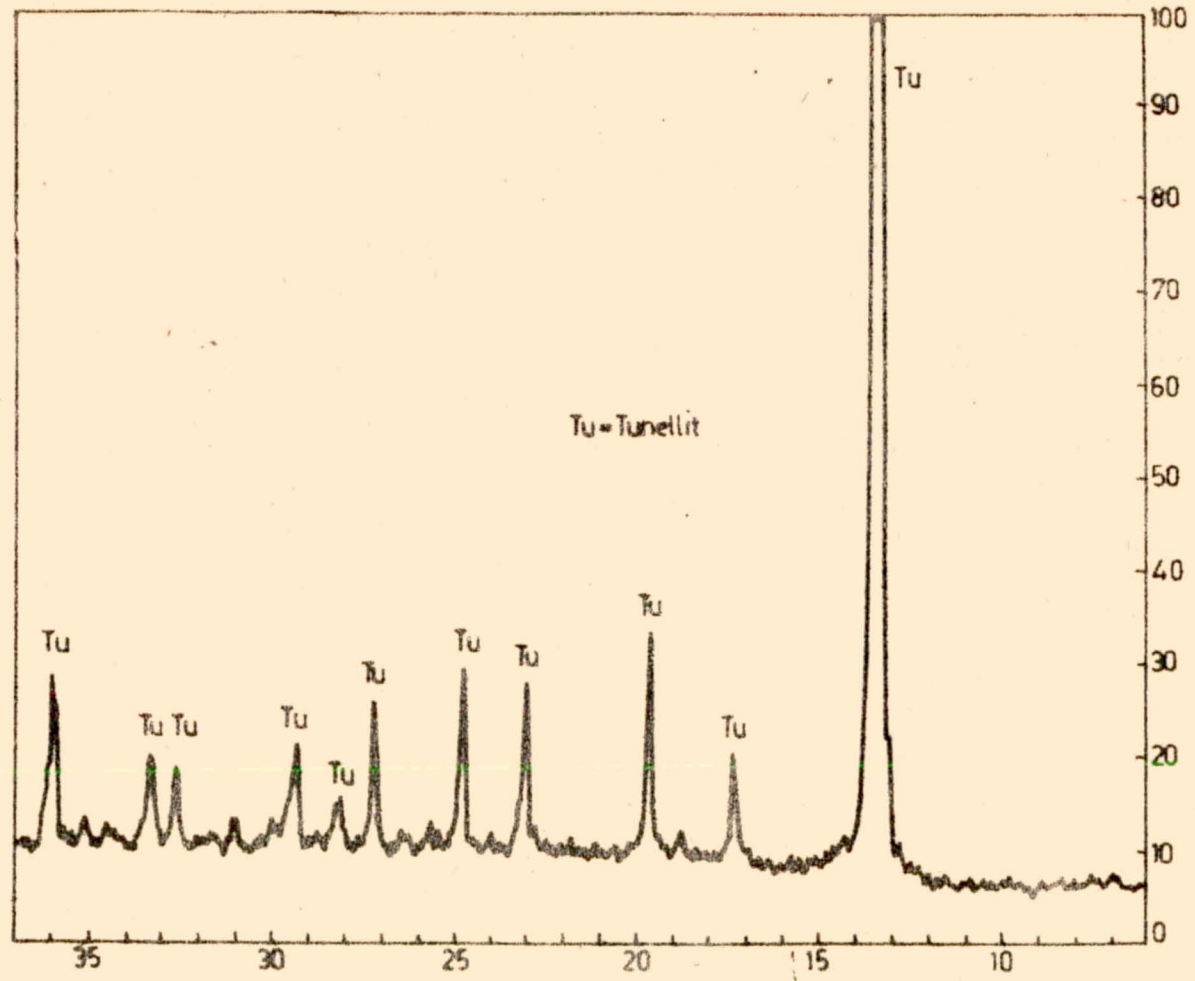


Tablo-18'deki değerlerle elde edilen çözünürlük ve pH eğrileri ile tunellitin kalsinasyon eğrisi aşağıda grafik halinde sunulmuştur.

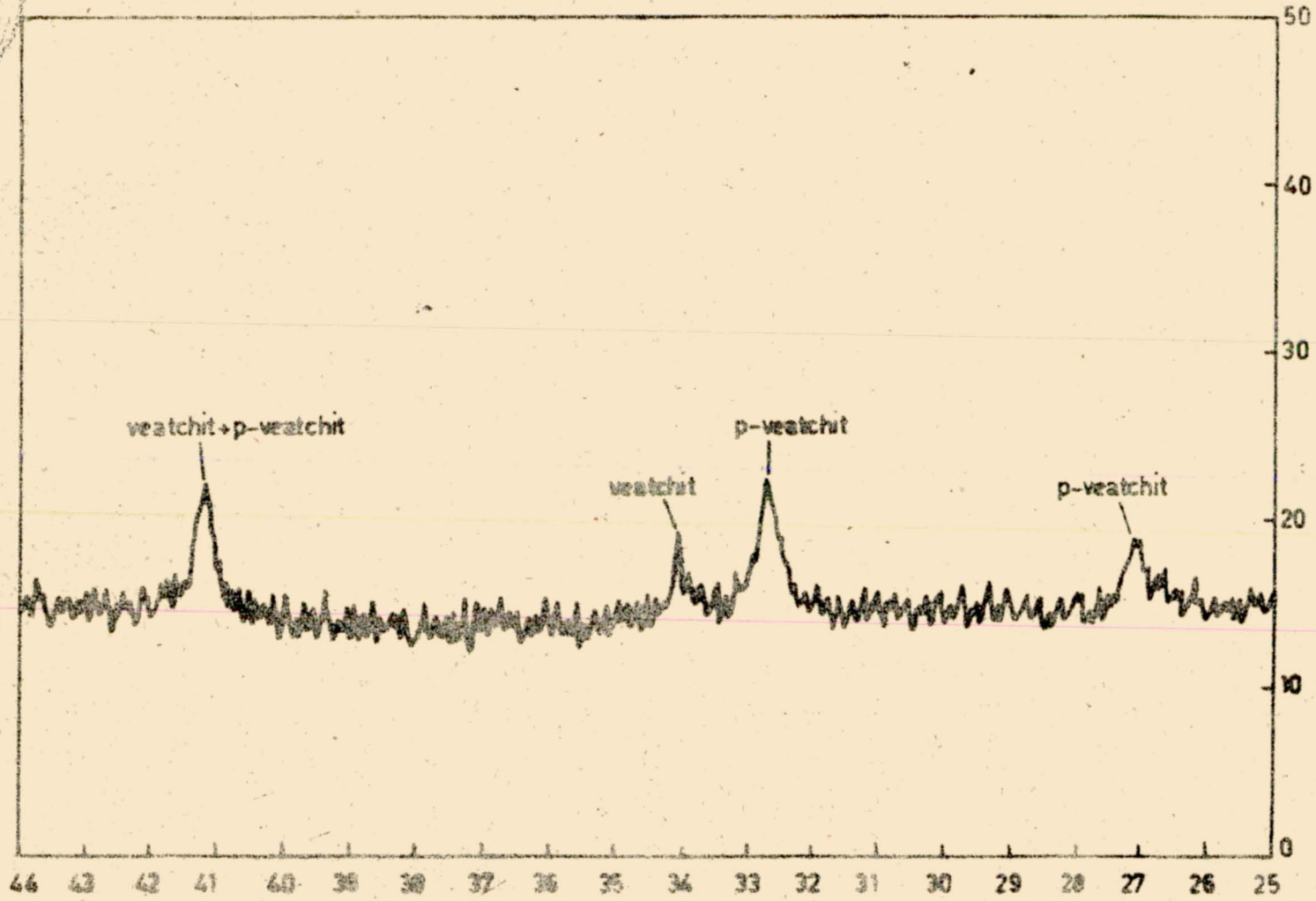


Şekil-14 Orijinal ve kalsine tunellit nümunelerinin 0,1 m alkali EDTA çözeltisinde (pH:12) soğuktaki çözünürlük ve pH eğrileri

- K : Tunellitin mineraline ait kalsinasyon eğrisi
- I : 0,1 M alkali EDTA çözeltisindeki (pH : 12) çözünme (soğukta)
- II : Soğuktaki çalışmalara ait pH değerleri



Şekil-15 Tunellit minerali orijinal nümunesinin x-ışını difraksiyon eğrileri



Şekil-16 650°C de kalsine edilmiş tunellit minerali nünunesinin x-ışını difraksiyon eğrileri

Tunellit Minerali, bilindiği gibi stronsiyum hidro borat bileşimindedir. Disodyum EDTA daki çözünürlüğünün Kalsiyum hidro borat yapısındaki Kolemanite benzemesi beklenirken(14), çözünürlük tablolarında şaşırtıcı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Şöyle ki,

Orijinal haldeki ve 150°C ye kadar kalsine edilen Stronsiyum minerali numuneleri pH'ı 4,6 olan 0,1 molar disodyum EDTA'da çok az bir çözünme göstermektedirler. Tam bir çözünme 400°C de kalsine edilen ürünler için söz konusudur. Aynı çözücü sıcak iken, orijinal ve kalsine ürünlerin hepsi tam bir çözünürlük göstermektedir. Sıcaktaki bu tam çözünürlük pH'ı 8 ve 12 olan çözücüler için de söz konusudur.

Soğuktaki çözünürlük üzerine çözücünün konsantrasyonunun bir tesiri olmadığı Tablo-17 ve 18'in tetkikinden de anlaşılmaktadır. Tunellit mineralinin muayyen bir sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra Veatchit'e dönüştüğü bilinmektedir(32). Şekil 15 ve 16'daki x-ışınları difraksiyon eğrileri bu hususu bir kere daha aydınlatmaktadır. Bu durumda Veatchit'in de, pH'ı ne olursa olsun, sıcak 0,1 molar disodyum EDTA çözeltilerinde tam olarak çözünebildiğini söylerken, aynı şeyi soğuk çözücüler için söylemek mümkün değildir.

600 ve 650°C de kalsine edilmiş olan Tunellit numunelerinin pH'ı 4,6 - 8 ve 12 olan çözücülerde çözünmesinin sebebini, sözü edilen mineralin Veatchit'e dönüşmesine işaret saymak mümkündür. Çünkü, tunellit minerali henüz bu sıcaklıklarda bir sinterleşmeye uğramamaktadır.

3.5. EDTA ÇÖZELTİLERİNİN GERİ KAZANILMASI YOLUYLA BARİT MINERALİNDEN YÜKSEK SAFLIKTA $BaSO_4$ ELDESİ

Bu bölümde, barit mineralinden değişik bir metotla $BaSO_4$ eldesi için bazı denel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük çalışmalarında, pH'ı 4,6 olan 0,1 molar disodyum EDTA çözeltisinde gerek soğukta ve gerekse sıcakta çözünmeyen barit mineralinin, alkali EDTA çözeltilerinde, özellikle pH'ı 12 alkali EDTA çözeltisinde, sıcakta daha fazla çözündüğü tesbit edilmişti (Bölüm 3.4.1.).

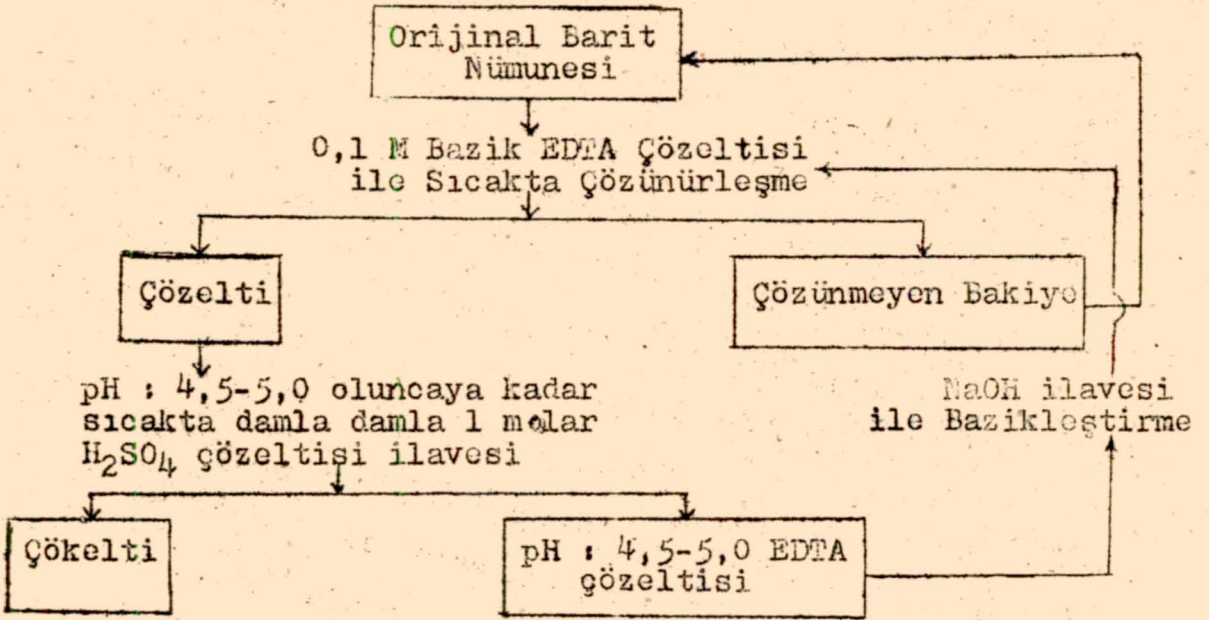
Ortamda başka kompleksler bulunması halinde dahi, Ba-EDTA kompleksini ihtiva eden çözeltiyi sülfat asidiyle asitlendirerek, pH : 4,5-5,0 civarında, baryumu $BaSO_4$ halinde çöktürmek mümkün olabilmektedir.

Tane büyüklüğü dağılımı Tablo-1`de, kimyasal analiz sonucu ise Tablo-2`de verilen orijinal barit minerali numunesi, hazırlanış şekli bölüm 2.3.1.`de açıklanan bazik EDTA çözeltilerinde, bölüm 2.4.`de açıklandığı gibi sıcakta çözüldürülmüştür. Bazik EDTA çözeltileri, 1 molar NaOH ve % 25`lik amonyak çözeltileri kullanarak hazırlanmıştır. Çözünmeyen bakiye ayrıldıktan sonra, çözelti sülfat asidi ile asitlendirilerek $BaSO_4$ çöktürülmüştür. Böylece, aynı zamanda pH 4,5-5,0 civarında EDTA çözeltisi yeniden geri kazanılmış olmaktadır. Elde edilen $BaSO_4$ çökeltisi analiz edilerek, % $BaSO_4$ miktarı tayin edilmiştir.

Elde edilen $BaSO_4$ çökeltisinde, bazı hallerde bir miktar sodyumun da bulunabildiği alev fotometresi ile tesbit edilmiştir. Bu şekildeki bir safsızlığın, kalevi EDTA çözel-

tilerinden ileri geldiği mütalaa edilmiştir.

Böyle bir prosesin akım şeması, aşağıda Şekil-17'de gösterilmiş bulunmaktadır. Bu tip bir proseste, $BaSO_4$ rafinasyonunun karşılığında sadece bir miktar bazikleştirici ile sülfat asidi sarfiyatı olmakta, disodyum EDTA ise her seferinde geri kazanılmaktadır.



Şekil-17.

3.5.1. 0,1 M Alkali EDTA Çözeltisi (pH : 12) Kullanarak $BaSO_4$ Eldesi.

Bu deneyler için kullanılan alkali EDTA çözeltisi 1 molar NaOH çözeltisi ilavesiyle hazırlanmıştır. Önceki bölümde açıklandığı şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen çökelti miktarları ile $BaSO_4$ muhteviyatları aşağıda Tablo-19'da verilmiştir.

Not : Çözme denemeleri 0,5 g Mineral Nümuneleri ile yapılmıştır.

Çözücü :	0,1 M Alkali EDTA çözeltisi (pH : 12)	
	Çökelti miktarı (g)	Çökeltideki BaSO ₄ (%)
Deney 1	0,3497	98,64
Deney 2	0,3506	99,36
Deney 3	0,3476	99,12

Tablo-19. 0,1 M alkali EDTA çözeltisi (pH : 12) kullanarak elde edilen çökelekler ve bu çökeleklerdeki % BaSO₄ miktarları.

0,5000 g orijinal barit numunelerinden Tablo-19`da miktarları verilen çökeltileri elde etmek için kullanılan çözeltiler miktarları aşağıda verilmiştir.

1. 100 ml 0,1 M Alkali EDTA çözeltisi : (3,7225 g Disodyum EDTA tuzu ve 0,8 g NaOH ihtiva etmektedir).

2. 10 ml 1 M H₂SO₄ çözeltisi.

3.5.2. 0,1 M Bazik EDTA Çözeltisi (pH : 11,3) Kullanılarak BaSO₄ Eldesi.

Bu bölüm çalışmalarında, disodyum EDTA tuzu destile suda çözülerek % 25`lik NH₃-çözeltisi ilavesiyle bazikleştirilmiş ve böylece pH`ı 11,30 olan çözücüler hazırlanmıştır. Önceki bölümde belirtilen işlemler tekrarlanarak, orijinal barit numunesinden rafine BaSO₄ elde edilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen çökelti miktarları ve safiyet dereceleri Tablo-20`de verilmiştir.

Çözücü : 0,1 M Bazik EDTA çözeltisi (pH : 11,30)

	Çökelti miktarı (g)	Çökeltideki BaSO ₄ (%)
Deney 1	0,2005	99,9
Deney 2	0,1987	99,9
Deney 3	0,2080	99,9

Tablo-20. 0,1 M Bazik EDTA çözeltisi (pH : 11,30) kullanarak elde edilen çökelekler ve bu çökeleklerdeki % BaSO₄ miktarları.

Bu deneylerde de, 0,5000 g orijinal barit numunesi kullanılmış ve Şekil 17'deki akım şeması takip edilerek BaSO₄ elde edilmiştir. Tablo-20'de verilen her bir çökeltiyi elde etmek için kullanılan çözelti miktarları aşağıda belirtilmiştir:

1. 100 ml 0,1 M bazik EDTA çözeltisi (pH : 11,30) :
(3,7225 g disodyum EDTA ve 5 ml - d:0,91, % 25'lik - amonyak çözeltisi ihtiva etmektedir).

2. 6 ml 1 M H₂SO₄ çözeltisi.

Tablo-19 ve Tablo-20'de verilen sonuçların mukayeseli karşılaştırılmalarından, BaSO₄ rafinasyonunda verim yüksekliği bakımından NaOH ile kalevilendirilmiş disodyum EDTA çözeltile-
rinin kullanılmasının tercih edilmesi gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak, ele geçen ürünün safiyatının söz konusu olduğu hal-
lerde, bazikleştirme işinde NaOH yerine amonyak kullanılması herhalde tavsiye edilcektir.

Amonyaklı çözeltiler ile çalışıldığı hallerde verimin daha düşük olmasının sebebi olarak, sıcakta yapılan çözündürme denemelerinde, ortamdaki amonyağın hissedilir derecede uçması sonucunda çözeltinin pH'nın düşmesi gösterilebilir. Bu durumda da kompleks teşekkülü veriminin azalacağı tabiidir.

Sülfat asidi ilavesi ile $BaSO_4$ 'un çöktürülmesinden sonra tatbik edilen süzme ve yıkama işlemleri dolayısıyla geri kazanılan disodyum EDTA çözeltisinin hacmi elbetteki bir miktar artmakta, yeni çözücü, gittikçe seyrelmektedir. Aynı çözücünün sürekli olarak kullanılması durumunda bu hususun göz önüne alınması gerekmektedir.

Bu şekildeki $BaSO_4$ rafinasyonu çalışmalarının devamı boyunca, mineraldeki kalsiyum ve stronsiyum safsızlıkları, her seferinde Ca-EDTA ve Sr-EDTA kompleksleri şeklinde çözeltide kalacaklardır. Sürekli bir çalışma sonunda, çözücüdeki konsantrasyonları gittikçe artan sözü edilen kompleksleri bertaraf edebilmek için ise, çözeltiyi, pH'ı 1 oluncaya kadar klorür asidi ile asitlendirmek kafi gelecektir. Bu durumda, çözeltideki etilen diamin tetra aset asidi (EDTA), çözünürlüğü az olduğundan çökecektir. Süzülerek ayrılan bu EDTA, yeniden çözelti hazırlanmasında kullanılabilir.

4. T A R T I Ő M A

Barit, Sölestin, Magnezit, Talk, Hovlit ve Tunellit minerallerinin gerek orijinal ve gerekse kalsine ürünlerinin değişik pH'lara sahip 0,1 M disodyum EDTA çözeltilerindeki çö- zünürlük çalışmalarından elde edilen sonuçların tartışılması, Denel Bölümde, yeri geldikçe, her mineral için etraflıca ya- pılmış idi. Aşağıda, mineraller bakımından bu tartışmalar mu- kayeseli ve genel bir şekilde bir daha özetlenmek istenmiştir.

- Kristal suyu ihtiva etmeyen sülfat minerallerinden barit ve sölestin, kalsinasyonla herhangi bir struktur deği- şikliğine uğramadıklarından, aynı şartlarda yaklaşık olarak ay- nı çözünme sonucu göstermektedirler.

- Talk minerali hernekadar bir miktar kalsine olara- su çıkışı ile dekompozisyona uğramakta ise de, sonuç olarak değişik pH taki çözücülerde, gerek soğukta ve gerekse sıcakta bir çözünmeye maruz kalmamaktadır. Diğer bir ifade ile, orijinal mineralin veya kalsine ürünlerinin ihtiva ettiği magne- zium komponentini, kompleksteşkili ile likit faza alabilme- mümkün olamamaktadır.

- Magnezit, hovlit ve tunellit minerallerinin çözüme- leri, genellikle kalsinasyon temperaturü ile bir artış göster- mektedir. Minerallerin bünyelerinde görülen destrüksiyonların maksimum olduğu durumlarda, çözünmelerin de en yüksek bir de- ğerde olduğu dikkati çekmektedir. Bu durumda, termik dekompozis- yonları sonunda, mineral kristallerinin şebeke enerjilerinin azaldığı veya bazı hallerde tamamen ortadan kalktığı söylene- bilir.

- Çözücü pH'nin artmasının, barit ve sölestin mineral-leri ile kalsine ürünlerinin çözümleri üstünde müsbet bir tesiri olduğu aşikârdır. Aynı şeyi, diğer mineraller için söyleyebilmek her zaman mümkün değildir.

- Çözücü temperaturünün yükselmesi, genellikle nümunelerin çözümlerini kolaylaştırmaktadır.

- Çözücünün pH'nin yükselmesi de, bilhassa temperaturun de yüksek olduğu hallerde, genellikle çözünme üzerinde kolaylaştırıcı ve çabuklaştırıcı bir tesir göstermektedir.

- Çalışmalar sonunda, bazı minerallerin bazı şartlar altında tamamen çözünebildiği görülmüştür. Sözü edilen 6 mineralin maksimum çözünürlükleri aşağıda belirtilen şartlar altında gerçekleşebilmektedir:

Barit- Soğukta; pH'ı 12 olan çözeltide, 1100°C de kalsine edilen nümune için maksimum % 11,18.

Sıcakta; pH'ı 12 olan çözeltide, 950°C de kalsine edilen nümune için maksimum % 70,40.

Sölestin- Soğukta; pH'ı 12 olan çözeltide, 1100°C de kalsine edilen nümune için maksimum % 90,44.

Sıcakta; pH'ı 8 olan çözeltide, orijinal ve kalsine edilen bütün nümuneler için % 100.

Magnezit- Soğukta; pH'ı 4,6 olan çözeltide, 600-750°C lerde kalsine edilen nümuneler için % 100.

Sıcakta; pH'ı 4,6 olan çözeltide, orijinal ve kalsine edilen bütün nümuneler için % 100.

Talk- Çözünmüyor (Safsızlıklardan ileri gelen maksimum % 0,5

lik bir çözünürlük hariç).

Hovlit- Soğukta; pH`ı 4,6 olan çözeltide, 400-550°C`lerde kalsine edilen nünunelerde % 100.

Sıcakta; pH`ı 4,6 olan çözeltide, orijinal ve 700°C ye kadar kalsine edilen nünunelerde % 100.

Tunellit-Soğukta; pH`ı 4,6 olan çözeltide, 400-550°C de kalsine edilen nünunelerde % 100.

Sıcakta; pH`ı 4,6 olan çözeltide, orijinal ve kalsine edilen bütün nünuneler için % 100.

Bu şekildeki çözünürlük çalışmalarının bir değerlendirilmesi niteliğinde olan barit mineralinden saf BaSO₄ üretiminin sağlanması üzerinde yapılan araştırmalarda da, pH`ı takriben 11,30-12,00 olan 0,1 molar disodyum EDTA çözeltileri ile bu işin muayyen bir verim ve oldukça yüksek bir safiyet derecesinde gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

Kontüni bir çalışma prensibi tatbik edildiğinde, mineraldeki bütün BaSO₄ ı, mineralin ihtiva ettiği safsızlıklardan rafine etmek mümkün olabilmektedir. Bu işler için kullanılan ekstraksiyon çözeltilisinin NaOH ile kalevilendirilmesi halinde elde edilen BaSO₄ ın % 99,4-99,5 saflığında, NH₃ ile kalevilendirilmesi halinde ise % 99,9 saflığında olduğu tesbit edilmiştir.

Çözme işinde kullanılan kompleks yapıcı disodyum EDTA, belirli bir sirkülasyondan sonra klorür asidi ile rejenere edilerek yeniden devreye girebilmektedir.

L İ T E R A T Ü R

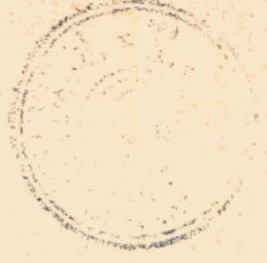
1. H.GÜLENSOY, "Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar" İst.Üni.Kimya Fak, Yayın No: 32. 1-5, (1977)
2. A.E.MARTEL, J.Chem.Education, 29, 270-71, (1952)
3. H.GÜLENSOY ve Y.ERDOĞAN, İ.T.Ü. Der. Cilt 37, Sayı 6, 26-31, (1979)
4. D.BALEREFF, Z.Anorg.Allgem.Chem. 163, 213-5, (1927)
5. YA.BASHILOV and M.N.SOBOLEY. J.Chem.Ind.4, 113-7, (1927)
6. M.BROT and M.BUISSON, Papier 36, 441-2, (1933)
7. R.CASTAGNOU and S.LARCEBAU, Bull.Soc.Pharm. Bordeaux 89, 187-94. (1951).
8. E.V.JONES, M.H.LIEREE and W.L.MARSHALL, Am.Chem.Soc. 79, 267-71. (1957).
9. M.HONDA, Y.YOSHINO and T.WABIKO, J.Chem.Soc.Japan.Pure Chem. Sect.73, 348-9, (1952)
10. G.W.MONEY and J.M.HASSELGESSER, Econ.Geol. 46, 821-35, (1951)
11. G.GALLO, Ann.Chim.Applicata 25, 628-31, (1935)
12. H.S.BOOEH and R.M.BIOWELL, J.Am.Chem.Soc.72, 2567-75, (1950)
13. S.N.CHELASHVILI and Sh.A.NADAREISHVILI, Khim.İm.P.G.Melikishvili, Akad.Nauk.Gruzin.SSSR, 11, 101-15, (1953).
14. P.J.LUCCHESI and E.D.WHITNEY, J.Appl.Chem.(London) 12, 277-9, (1962)
15. P.BELFIORI, Ann. Chim.Applicata, 30, 233-4, (1940)
16. G.MÜLLER, Neues Jahrb.Mineral., Monatsh., 237-9, (1960)
17. S.A. VOZNESENSKY and R.S.BINTIMIROV, Zhur. Neorg.Khim. 2, 942-5 (1957)
18. R.E. HARNER, J.B.SYNDOR and E.S.GILREATH, J.Chem.Eng. Data. 8(3), 411-12, (1963)
19. P.A.ARIFOV and N.A.ŞİRAZHİDDİNOV, Fiz.-Khim.Issled.Glinstykh Miner. Silikat. Mater, 61-5, (1970)
20. H.GÜLENSOY ve Y.ERDOĞAN, İ.T.Ü.Der.Cilt 37, Sayı 3, 39-44, (1979)
21. R.Lyden, Finska Kemistsamtundets Medd.34, 72-9, (1925)
22. O.K.YANAT'EVA, İzvest.Akad.Nauk.SSSR., Othel Khim.Nauk, 1119-20, (1954)

23. G.W.MORAY, Am.Mineralogist, 47, 1456-60, (1962)
24. G.I. TEODOROVICH and T.M.SHVEDOVA, Byul.Moskov.Obshchestva Ispytatelei Prirody, Otdel. Geol. 35, No:4, 100-4, (1966)
25. J.ELLINGBOE and J.WILSON, Jour.Sed.Petrology, 34, No:2, 412-8, (1964)
26. M.ADACHI, M.YAMANOTO and C.SAKAMOTO, Osako Kogyo Gijutsu Shikensko Kio, 21(4), 159-60, (1970)
27. C.F.CHUDOBA, Özel Mineralojî K.T.Ü. Yayın No:51, (1973) Trab.
28. F.J.LANGMYHR and S.SVEEN, Aral.Chim.Acta 32(1), 1-7, (1965)
29. J.J.FINNEY, I.KUMBASAR, J.A.KONNERT and J.R.CLARK, Amer. Mineralogist 55, 716-28, (1970)
30. S.R.ALPAR and H.GÜLENSOY, Rev.Fac.Sci.Univ.İstanbul 26, 153-65, (1961)
31. H.GÜLENSOY and A.EMİRCİOĞLU, Bull.of the School of Eng. and Arch. of Sakarya Vol.1, 24-32, (1978)
32. H.GÜLENSOY and T.TEBERDAR, Bull. of the Min.Res. and Explo. Inst. of Turkey, No:22, 30-49, (1972)
33. İbid. 50-62.
34. J.R.CLARK, Amer.Mineral. 49, 1549-68, (1964)
35. H.GÜLENSOY and T.GEDİKBEY, Doğa Bilim Dergisi, TBTAK. Cilt 4, Sayı 1, 33-37 (1980).
36. W.BUDDE and S.POTEMPA, Anal.Chem. 22, 1072, (1950)
37. R.PRIBIL and E.MARIKOVA, Chem.Listy. 46, 542, (1950)
38. R.BELCHER, D.GIBBONS and T.S.WEST, Chem. and Ind.127-8, (1954)
39. JR.E.W.HILL and R.T.RUNNELS, Am.Assoc. Petroleum Geologist Bull. Vol.4 No:5, 632-33, (1960)
40. E.D.GLOVER, Jour.Sed.Petrology, Vol.31, No:4, 622-26, (1961)
41. JR.E.W.HILL and E.D.GÖBBEL, Kansas Geol. Survey Bull. 155, pt.7, 1-15, (1963)
42. R.G.WELCH, JR.E.W.HILL and H.A.IRELAND, Trans.Kan.Acad.Sci. Vol.67, No:3, 553-55, (1964)
43. JR.W.E.HILL and D.R.EVANS, Kansas Geol. Survey Bull. 175, pt.3, 1-22, (1965)
44. H.GÜLENSOY and H.SAVCI, Bull.of the Min.Res. and Explo. of Turkey, 86, 77-94, (1976)

45. N.H.FURMAN, Standard of Methods of Chem.Anal., Van Nostrand, Princeton, Vol.1, 152-58, (1962)
46. Ibid. 592-94
47. Ibid. 600-602
48. A.DEMIRCIOGLU, Kimya ve Sanayi Der, Istanbul, Cilt 20, Sayı: 89, 11-28, (1972)

F A Y D A L A N I L A N E S E R L E R

- 1- H.A.FLASCHKA, "EDTA Titretions" Pergamon Press. 2.Ed. (1964). London
- 2- R.BELCHER and A.J.NUTTEN; "Quantitatif Inorganic Analysis" Butteworts. 3.Ed. (1970). London
- 3- L.MEITES, "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw-Hill. (1963) New York
- 4- G.SCHWARZENBACH, "Die Komplekometrische Titration ". F.ENCKE. (1956). Stuttgart.
- 5- R.PRIBIL, "Komplekxone in der Chemischen Analyse" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. (1961). Berlin.
- 6- F.J.WELCHER, "The Analytical Use of EDTA" Van Nostrand.(1958) Princeton.
7. R.C.WEAST, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, (1977). Ohio.
8. KIRK-OTMER, "Encyclopedia of Chemical Technology. 2. Ed. Vol.19, J.Wiley and Sons. (1969). New York.
9. W.L.ROBERTS, G.R.RAPP and J.MEBBER, "Encyclopedia of Minerals". Van Nostrand Reinhold Co. New York. (1974)
- 10.G.MORTL, "1. Industrial Minerals International Cong." (1974). London.
- 11."M.T.A. Enstitüsünce Bilinen Türkiye Yeraltı Kaynakları Envateri" M.T.A. Yayın No: 168,, (1977). Ankara.
- 12.T.KUMBASAR. "Silikat Mineralleri" İ.T.Ü. Maden Fakültesi Yayınları. 1098. (1977). İstanbul.
- 13-T.GÜNDÜZ, "Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı" A.Ü.Fen Fak. Yayınları. No:3, (1975). Ankara.



O Z G E Ç M İ Ş

Yunus ERDOĞAN, 1950 yılında UŞAK - Eşme`de doğdu. Orta öğrenimini BALIKESİR ve İZMİR`de tamamladı. İÜ Kimya Fakültesi Kimya Lisans Bölümü`nden mezun oldu.

Bir süre öğretmenlik yaptıktan sonra bilahare 20 Mayıs 1974`de KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü`ne asistan oldu.

Halen aynı Fakültenin Anorganik Kimya Kürsüsünde Asistan olarak görevine devam eden Yunus ERDOĞAN, evli ve iki çocuk babasıdır.