

PİRİDİN, NİKOTİN VE BAZI TÜREVLERİNİN SULU ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYONUNA POLANYİ ADSORPSİYON POTANSİYEL KURAMININ UYGULANMASI

F. B. L. N. B. I.

T. C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ	
Desibel No	0037346
Tasvir No	541-36
	ALÇ

1988

## T E Ő E K K Ü R

Bu alışma,Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında sayın Prof.Dr.Mustafa Özcan'ın danışmanlığında yapılmıştır.

Bu olanağı sağladıklarından ve yakın ilgilerinden ötürü kendilerine teşekkürü bir borç bilirim. .

Ayrıca çalışmalarımnda yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Kadir Yurdako'la teşekkürü bir borç bilirim.

Proje No:DÜAP 87-FF-66 olarak çalışmamı kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım.

Arř.Gör.Mehmet Akçay

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
BÖLÜM 1.ADSORPSİYON ÜZERİNE GENEL BİLGİLER	
1.1.GİRİŞ . . . . .	1
1.2.ADSORPSİYON KURAMLARI . . . . .	1
1.2.1.FREUNDLICH ADSORPSİYON KURAMI . . . . .	1
1.2.2.LANGMUIR ADSORPSİYON KURAMI . . . . .	2
1.2.3.POLANYI ADSORPSİYON POTANSİYEL KURAMI . . . . .	4
1.3.ÇALIŞMANIN AMACI . . . . .	26
BÖLÜM 2.DENEYSEL KISIM	
2.1.MALZEMELER . . . . .	27
2.2.ALETLER . . . . .	29
2.3.FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ . . . . .	29
2.4.ADSORPSİYON DENEYİ . . . . .	30
2.5.ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI . . . . .	30
BÖLÜM 3.BULGULAR VE TARTIŞMA	
3.1.ÇİZELGELER VE ŞEKİLLER . . . . .	31
3.2.TARTIŞMA VE SONUÇ . . . . .	60
KAYNAKLAR . . . . .	68

## BÖLÜM 1.

### 1.1.GİRİŞ

Katı yüzeyleri,gazları ve çözeltilerdeki çözünen maddeleri adsorplar. Adsorpsiyonu incelenecek olan maddenin çözeltisi aktif karbon ile çalkalanırsa,çözelti fazındaki maddenin bir kısmı karbon tarafından adsorplanır ve çözünen maddenin çözelti fazındaki derişimi azalır(1).

Aktif karbon,elektrolit olmayan maddeleri elektrolit olanlardan daha kuvvetli olarak adsorplar.Bunun tersine inorganik katılar(adsorplayıcılar) elektrolit olan maddeleri,elektrolit olmayanlara oranla daha kuvvetli adsorplarlar.Gaz fazı adsorpsiyonunda,sadece adsorplanan gaz molekülleri ile adsorplayıcı arasındaki çekim kuvvetleri etkilidir.Çözeltiden adsorpsiyon, gaz fazından adsorpsiyona göre daha karmaşıktır.Çözelti ortamında adsorplayıcı katı yüzeyi çıplak değildir,ya çözücü ya da çözünen madde tarafından kaplanmıştır.Kısaca adsorplayıcı katı yüzeyinde çözücü ve çözünenin adsorpsiyonu yarış halindedir.

Adsorpsiyon derecesinin,çözücünün yapısına ne şekilde bağlı olduğu kuramsal olarak tam açıklanamamıştır.Genel olarak,verilen bir maddenin çözeltisinde,çözücünün adsorpsiyonu ne kadar kuvvetli ise çözünen maddenin adsorpsiyonu o kadar zayıf olur(2).

Çözeltiden adsorplanan madde miktarı genel olarak iki şekilde belirlenir.

1).Doğrudan Yöntem:Adsorplayıcı,dengeden önce ve sonra tartılır.İki tartım arasındaki fark adsorplanan miktarı verir.

2).Dolaylı Yöntem:Çoğunlukla kullanılan bu yöntemde ise,deneyden önce ve sonra adsorplanan maddenin derişimi ölçülür.İki ölçüm arasındaki fark adsorplanan miktarı verir.

### 1.2.ADSORPSİYON KURAMLARI

#### 1.2.1.Freundlich Adsorpsiyon Kuramı

Aktif karbon üzerine çözeltiden adsorpsiyona uygulanan Freundlich denkleminin matematiksel ifadesi Denklem (1.1) de verilmiştir.

$$\frac{C_0 - C}{m} = k C^{1/n} \quad (1.1)$$

Burada, $C_0$  ve  $C$  sırasıyla çözeltide çözünen maddenin başlanğıç ve denge



değişimleridir.  $C_0 - C$  adsorplanmış madde miktarı (veya hacmi),  $m$  adsorplayıcı miktarı,  $k$  ve  $n$  sırasıyla adsorplayıcıya ve adsorplanana bağlı sabitlerdir.

Freundlich denkleminde  $n$  değerinin büyük olması adsorpsiyonun kuvvetli (şiddetli) olduğunu,  $k$  değerinin büyük olması ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin büyük olduğunu gösterir (3).

Denklem (1.1) doğrusallaştırılırsa;

$$\log \frac{C_0 - C}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad . \quad . \quad . \quad (1.2)$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir.

$\log C$  ye karşı  $\log \frac{C_0 - C}{m}$  değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğiminden  $n$ , kaymasından da  $k$  sabiti belirlenebilir.

### 1.2.2. Langmuir Adsorpsiyon Kuramı

Langmuir'e göre adsorplayıcı bir katı üzerinde adsorplanan gaz tabakasının kalınlığı monomolekülerdir. Adsorpsiyonda, gaz fazındaki moleküllerin adsorplanması ve adsorplanan moleküllerin tekrar gaz fazına dönmesi (desorpsiyonu) söz konusudur. Adsorpsiyon başladığında yüzeye çarpan her molekül tutunur. Fakat adsorpsiyon ilerledikçe yüzeyin sadece örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorplanırlar. Başlangıçta büyük olan adsorpsiyon hızı, adsorpsiyona elverişli kısmın yüzeyi küçüldükçe azalır. Diğer taraftan adsorplanmış moleküller sıcaklığın artmasıyla gaz fazına geri dönebilirler.

Herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri  $\theta$  ve yüzeyin örtülmemiş kesri  $1-\theta$  ile gösterilecek olursa, yüzeye çarpan moleküllerin hızı basıncı ile orantılı olacağından adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi ifade edilebilir (1).

$$\text{Adsorpsiyon Hızı} : K_1 (1-\theta) P \quad . \quad . \quad . \quad (1.3)$$

Burada,  $K_1$  orantılı katsayısıdır. Desorpsiyon hızı örtülü yüzey kesri ile orantılı olacağından hız ifadesi

$$\text{Desorpsiyon Hızı} : K_2 \theta \quad . \quad . \quad . \quad (1.4)$$

şeklini alır. Burada  $K_2$  yüzeye ve gaza bağlı bir sabittir. Adsorpsiyon dengeye eriştiğinde bu iki hız birbirine eşit olmalıdır.

$$K_1 (1-\theta) P = K_2 \theta \quad . \quad . \quad .(1.5)$$

buradan

$$\theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_2 P} \quad . \quad . \quad .(1.6)$$

$$\frac{K_1}{K_2} = b \quad \text{denirse}$$

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad . \quad . \quad .(1.7)$$

olur. Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan miktar  $x/m$ , örtülü yüzey kesri ile orantılı olmalıdır.

$$\frac{x}{m} = a \theta = \frac{abP}{1+bP} \quad . \quad . \quad .(1.8)$$

Bu bağıntıya "Langmuir adsorpsiyon izotermi" denir. Burada,  $a$  ve  $b$  sistem için karakteristik sabitlerdir. Denklem (1.8) doğrusallaştırılarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} P \quad . \quad . \quad .(1.9)$$

Düşük basınçlarda  $1 \gg P$  olacağından Denklem (1.8) aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{x}{m} = abP = KP \quad . \quad . \quad .(1.10)$$

Yüksek basınçlar için  $P \gg 1$  olacağından ,

$$\frac{x}{m} = a \quad . \quad . \quad .(1.11)$$

şeklini alır.

Ara basınçlarda ise,

$$\frac{x}{m} = k P^{1/n} \quad . \quad . \quad .(1.12)$$

şeklinde ifade edilir. Langmuir'in bu denklemi gerçekte Freundlich denklemidir.

### 1.2.3. Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Kuramı

#### A). Gaz Adsorpsiyonuna Uygulanması

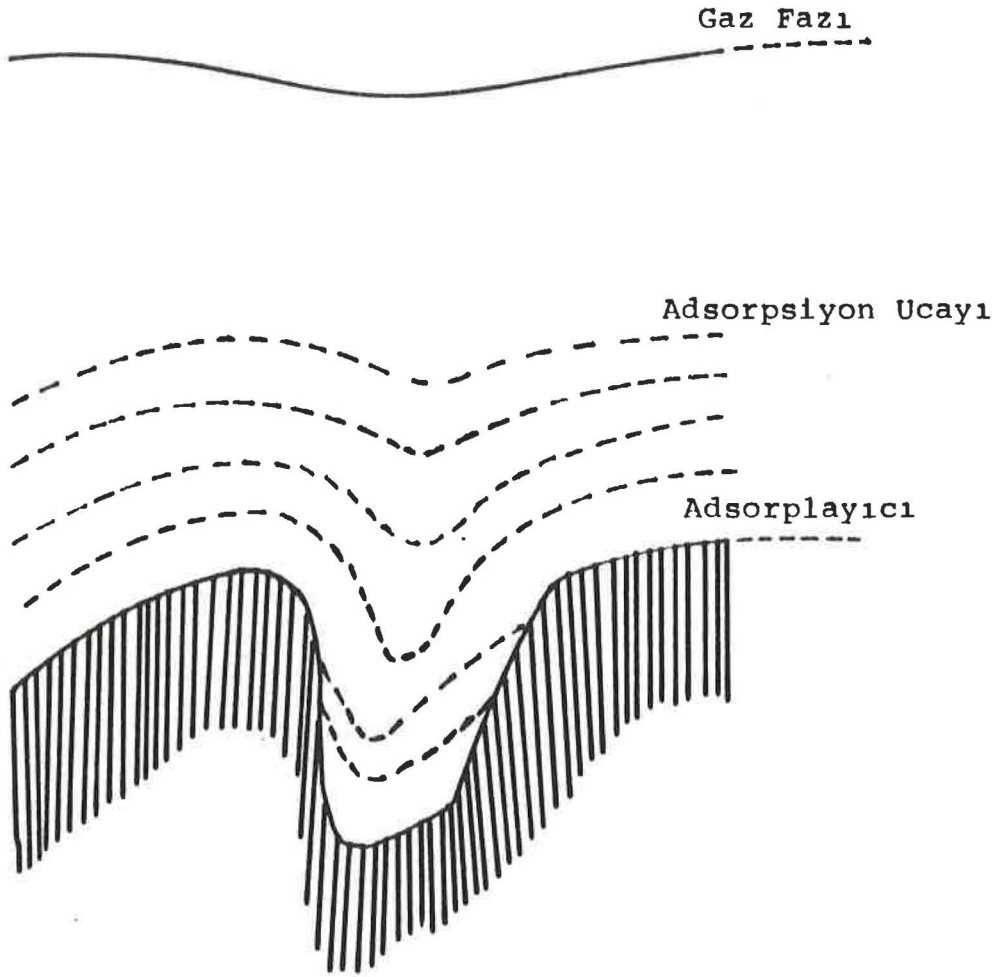
Polanyi adsorpsiyon potansiyel kuramı, adsorplayıcı katının yüzeyindeki, kendi atom veya molekülleri ile katı yüzeyinin yakın çevresinde bulunan gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerini dikkate alır(4,5). Adsorpsiyon alanında, katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti oldukça büyüktür. Bu alanda bulunan bir gaz molekülünün potansiyel enerjisi, çekim kuvvetinden etkilenmeyen aynı tür bir gaz molekülünün potansiyel enerjisinden daha azdır.

Enerjideki bu azalma gaz molekülü ile katı arasındaki çekimden ileri gelmektedir. Karşılıklı olan bu çekim nedeniyle molekülün potansiyel enerjisinin azalan değeri adsorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılır. Adsorpsiyon potansiyeli adsorplanmış bir molekülün tersinir olarak adsorplayıcı katı yüzeyinden gaz fazına geçirmek için verilmesi gereken enerji olarak da ifade edilebilir. Herhangi bir gaz için adsorpsiyon potansiyelinin değeri gazın katı yüzeyine olan uzaklığına bağlı, sıcaklıktan da bağımsızdır(5).

Adsorpsiyon potansiyeli, adsorpsiyon alanı içindeki gazın derişiminin normal gaz fazındaki derişimine oranla artmasına neden olur. Derişimdeki bu artışın derecesi, adsorpsiyon potansiyelinin büyüklüğüne ve gaz molekülünün katı yüzeyine olan uzaklığına bağlıdır. Adsorpsiyon sahasında eşit potansiyele sahip noktalar birleştirilerek bir eşdeğer potansiyel yüzey elde edilir.

Adsorplayıcı yüzey ile her eşdeğer potansiyel yüzey arasında belirli bir hacim vardır. Bu hacim genel olarak  $\delta(x)$  ile gösterilir. Adsorplayıcı yüzey ile gaz adsorpsiyon alanının endiş yüzeyi arasında kalan hacim  $\delta_{\max}$  olup adsorpsiyon alanının bütün hacmine eşittir. Adsorpsiyon alanının endiş yüzeyinde adsorpsiyon potansiyeli ( $\delta(x) = \delta_{\max}$ ) sıfır, adsorplayıcı yüzeyinde ise ( $\delta(x) = 0$ ) maksimumdur.

Adsorplayıcı gaz ile temas haline geldiği zaman, gaz adsorplayıcı yüzeyinde sıvılaşır ve adsorpsiyon hacminin bir kısmını kaplar. Gaz-Katı ara yüzeyi eşdeğer potansiyel yüzeylerden birini oluşturur. Gaz'ın bu şekilde sıvılaşmasının fiziksel adsorpsiyonu oluşturduğu Polanyi tarafından bir hipotez olarak ileri sürülmüştür.



Şekil(1.1).Adsorpsiyon Potansiyel Kuramına Göre Adsorplanmış Fazdan Bir Kesit.

Adsorpsiyon potansiyelinin  $\mathcal{E}(x)$  matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$\mathcal{E}(x) = \int_{P(g)}^{P(x)} V dP \quad .(1.13)$$

Burada,  $P(g)$  gazın,  $P(x)$  adsorplanmış fazın yoğunluğudur.  $V$  katı üzerinde adsorplananın molar hacmi ve  $P$  gaz basıncıdır. Bu integrali belirlemek için, molar hacim ve yoğunluklar basıncın bir fonksiyonu olarak ifade edilebilmelidirler. Buharın ideal olduğu, adsorplayıcı yüzeyindeki sıvının da sıkıştırıla-



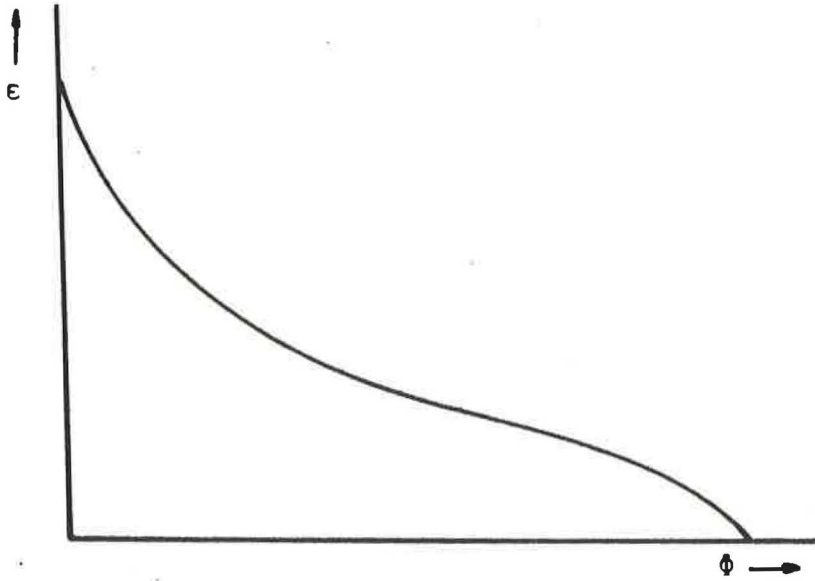
mayacağı (V sabit) kabul edilirse, bu takdirde  $\mathcal{E}(x)$ , bir ideal gazı izoterm olarak  $P_x$  ten  $P_s$ 'ye kadar sıkıştırmak için yapılan işe eşit olur. Böylece Denklem (1.13)

$$\mathcal{E}(x) = \int_{P_x}^{P_s} V dP = \int_{P_x}^{P_s} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_s}{P_x} \quad . \quad . \quad (1.14)$$

şeklını alır.

$$\theta(x) = \frac{W}{\rho_L} \quad . \quad . \quad (1.15)$$

Burada,  $P_x$  gazın denge konumundaki basıncı,  $P_s$  ise sıvının denge sıcaklığındaki doymunluk basıncıdır,  $T$  mutlak sıcaklık,  $R$  gaz sabitidir.  $\theta(x)$  adsorplanmış hacim,  $W$  adsorplanmış sıvının ağırlığı,  $\rho_L$  ise  $T$  sıcaklığında adsorplanan sıvının yoğunluğudur. Verilen herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi için  $\mathcal{E}(x)$  ile  $\theta(x)$  arasındaki ilişkiye karakteristik eğri adı verilir. Verilen herhangi bir buhar için karakteristik eğrinin şekli adsorplayıcının yapısına bağlıdır. Şekil(1.2)'de karbon dioksit için karakteristik eğri görülmektedir.



Şekil (1.2). Karbondioksit'in Odun Kömürü Üzerindeki Karakteristik Eğrisi(5,7)

Daha öncede vurgulandığı gibi adsorpsiyon potansiyelinin ve karakteristik eğrinin sıcaklıktan bağımsız olduğu Polanyi potansiyel kuramının temel bir hipotezidir. Bununla beraber karakteristik eğri adsorplananın özelliğine bağlıdır. Sıcaklığa bağlı olmayan Polanyi hipotezi, geniş bir sıcaklık aralığında adsorpsiyon verilerinin başarılı bir şekilde yorumlanmasını sağlamıştır(4,8).

Sıcaklığa bağlı olmayan ve toplanabilir nitelikte olan dispersiyon kuvvetlerinin London tarafından bulunması, Polanyi'nin orjinal hipotezini doğrulamıştır(9).

Dispersiyon veya London kuvvetleri, zayıf dipol-zayıf dipol arası etkileşmelerden meydana gelir. Bu kuvvetler çok zayıf dipol karakterine sahip olan yüzeylerdeki fiziksel adsorpsiyona neden olan temel faktördür. London'a göre yüzeyden  $x$  uzaklığında bulunan bir molekülün adsorpsiyon potansiyeli aşağıdaki bağıntıyla verilir.

$$E(x) = - \frac{\pi N}{4} \frac{PP'}{x^3} \frac{JJ'}{J+J'} \quad . \quad . \quad . (1.16)$$

Burada  $N, \text{cm}^3$  başına adsorplayıcı atomlarının sayısı,  $P$  ve  $J$  ( $h\nu_0 = J$ ) sırasıyla moleküler polarlaşma ve adsorplananın karakteristik enerjisidir.  $P'$  ve  $J'$  sırasıyla adsorplayıcının moleküler polarlaşması ve karakteristik enerjisidir. London, odun kömürü üzerinde gazların adsorpsiyon ısını hesaplamak için,  $J'$ 'nin yerine iyonlaşma potansiyelini kullanmıştır. Böylece adsorpsiyon ısısının hesaplanan değerleri ile deneysel değerlerin uyduğunu görmüştür. İyonlaşma potansiyeline bağlı olarak Denklem (1.16) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir(9).

$$- E(x) = \frac{\pi N}{4} \frac{PP'}{x^3} \frac{II'}{I+I'} \quad . \quad . \quad . (1.17)$$

Burada,  $I$  adsorplananın,  $I'$  adsorplayıcının iyonlaşma potansiyelidir.

a) Adsorpsiyon izotermi ile karakteristik eğri arasındaki ilişki

Bir gazın adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanmış miktarı, yalnızca denge basıncı ve sıcaklığın bir fonksiyonudur.



$$W = f(P,T) \quad . \quad . \quad .(1.18)$$

Burada, W adsorplayıcının birim ağırlığı başına adsorplanmış gaz miktarıdır. p denge basıncı, T mutlak sıcaklıktır. Sabit sıcaklıkta yükleme basınca bağlı olduğundan bir adsorpsiyon izotermi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz.

$$W = g(P) \quad T:\text{sabit} \quad . \quad . \quad .(1.19)$$

Karakteristik eğrinin matematiksel ifadesi ise;

$$\theta = \theta(\epsilon) \quad . \quad . \quad .(1.20)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $\theta$  adsorplanmış hacimdir. Denklem (1.19) ve (1.20) den yararlanarak, adsorpsiyon izotermine ait bir nokta karakteristik eğriye ait bir noktaya dönüştürülebilir. Adsorpsiyon izotermindeki bir noktayı karakteristik eğri üzerindeki bir noktaya dönüştürmek için, W'yi  $\theta$ 'ye ve P'yi  $\epsilon$  'ye dönüştürmemiz gerekir. Verilen adsorpsiyon izotermi, adsorplanmış sıvının yoğunluğu ve buhar basıncı biliniyorsa bu dönüştürme işlemi basit hallerde şu şekilde yapılır (10, 11):

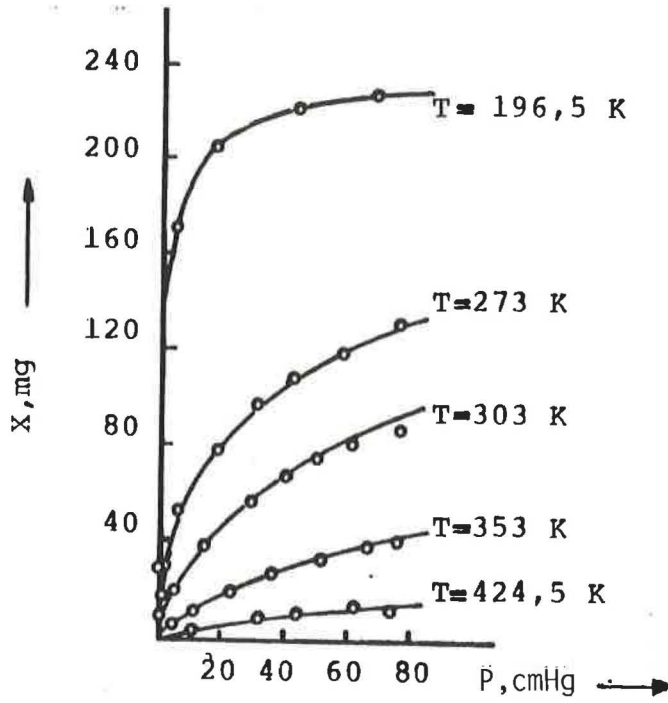
1) Maddenin yoğunluğu  $\rho$  ise,  $\theta$  basit olarak  $W/\rho$  ile verilir.

2) P basıncı Polanyi'nin (1.14) denklemiyle  $\epsilon$  'ye dönüştürülür.

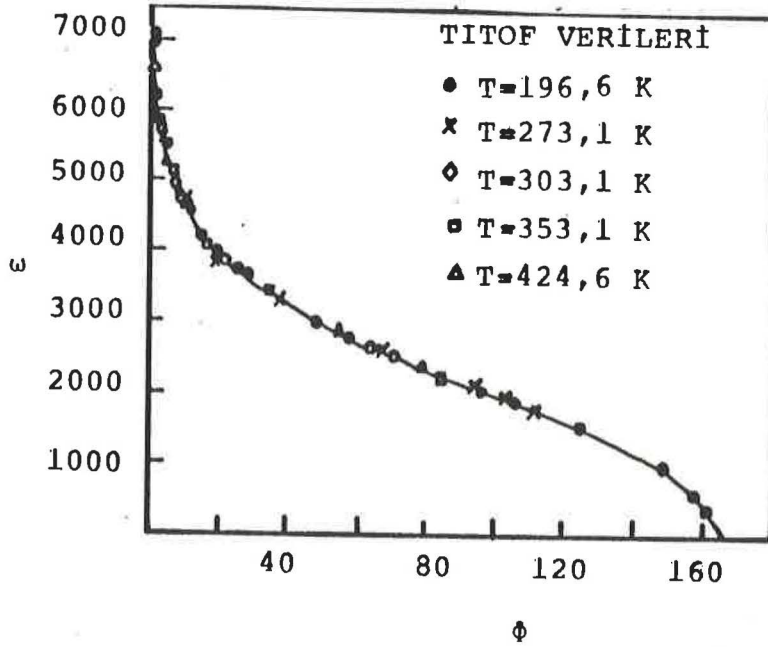
Böylece herhangi bir izotermi karakteristik eğriye dönüşümü tamamlanır.

Berenyi(12), yukarıdaki işlemleri yaparak odun kömürü üzerinde  $CO_2$  için, Titof tarafından yayınlanmış izotermelerinden  $CO_2$  in karakteristik eğrisini hesaplamıştır. Daha sonra Berenyi uygun karakteristik eğriden farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermelerini de yeniden hesaplamıştır. Sonuçlar, Şekil (1.3) ve (1.4) de görülmektedir. Karakteristik eğrinin sıcaklıktan bağımsız olduğu Dubinin tarafından da doğrulanmıştır. (Şekil(1.5)).

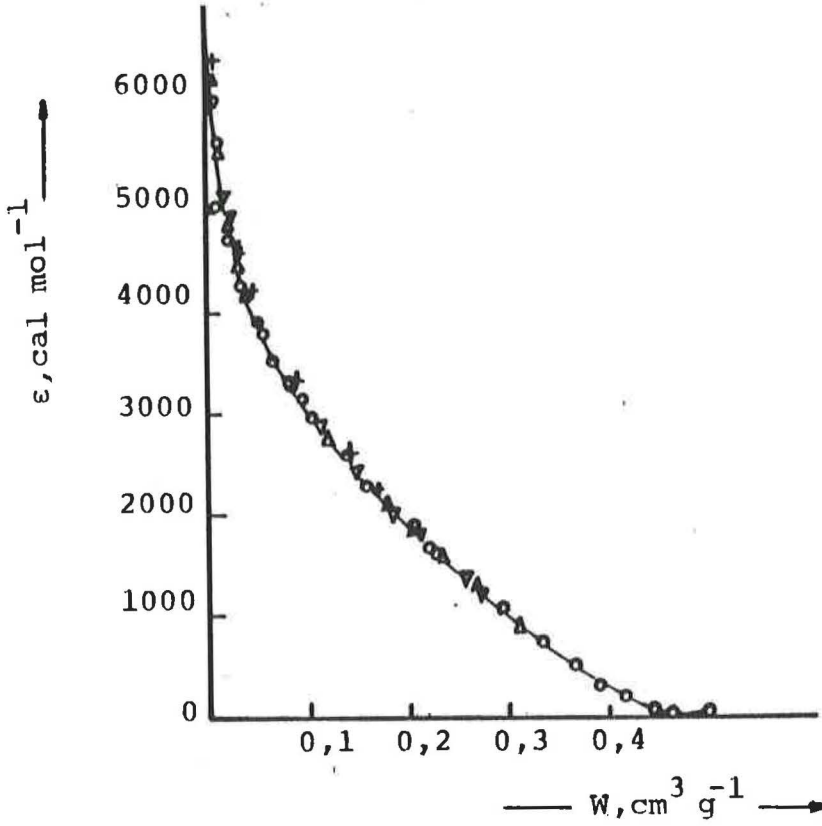
Berenyi(12), Lowry ve Olmsted(13), Manes ve Grant(10), Polanyi potansiyel kuramını kullanarak bir deneysel izotermde farklı sıcaklıklardaki izotermelerin hesaplanabileceğini kanıtladılar. Polanyi kuramına göre bir adsorplayıcı üzerinde adsorplananlar için karakteristik eğri, adsorpsiyon potansiyel ölçeğine uygun bir faktörün kullanılmasıyla tek bir eğri haline dönüştürülebilir.



Şekil (1.3). Karbon Dioksit'in Odun Kömürü Üzerindeki Adsorpsiyon İzotermeleri. (Potansiyel Kuramı Uygulanılarak 273 K deki İzotermden Hesaplanmıştır(10).)



Şekil (1.4). Karbon Dioksit'in Odun Kömürü Üzerindeki Karakteristik Eğrisi (Titof Verilerinden Potansiyel Kuramı Yardımıyla Hesaplanmıştır(12).)



Şekil (1.5).Tetraflor Etilenin Aktif Karbon Üzerindeki Karakteristik Eğrisi(11).( $33,3^{\circ}\text{C}$ (kritik sıcaklık),  $\nabla$   $-28^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta$   $-40^{\circ}\text{C}$ ,  $\circ$   $-76,3^{\circ}\text{C}$  gibi farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermlerinden hesaplanmıştır)

b) Aynı adsorplayıcı üzerinde farklı gazlar için karakteristik eğrilerin ilişkisi

Polanyi kuramının bir özelliğide farklı iki gazın  $\epsilon$  değerleri oranının bütün adsorpsiyon aralığında sabit olmasıdır. Adsorpsiyon potansiyel ölçeğinin sabit bir faktörle çarpılmasıyla, belli bir adsorplayıcı üzerinde bütün gazlar için karakteristik eğri aynı olmalıdır. Bu nedenle ölçek faktörü kullanılırsa herhangi bir gazın karakteristik eğrisi, her bir gaz için bir tek adsorpsiyon izoterm noktasından deneysel olarak belirlenebilir. Ölçek faktörü deneysel olarak bu şekilde hesaplanabilir, ancak daha kolay olarak fiziksel özelliklerden yararlanılarak belirlenir. Polanyi kuramının uygulanmasından kısa bir süre sonra ölçek faktörü için araştırmalar başlamış ve bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

## i) Polanyi ilişkisi

Polanyi(14) aynı adsorplayıcı üzerinde farklı gazların karakteristik eğrilerini araştırmış ve bir gazın maksimum adsorpsiyon potansiyeli  $\mathcal{E}_0$  ile gazın van der Waals sabiti arasındaki ilişkiyi aşağıdaki gibi belirlemiştir.

$$\mathcal{E}_0 = K \sqrt{a} \quad . \quad . \quad .(1.21)$$

Prince.B.Galitzine'nin(15) önerdiği kurala göre aynı uzaklıktaki farklı iki molekül arasındaki çekim potansiyelleri  $\sqrt{a_1}$ ,  $\sqrt{a_2}$  ile orantılıdır. Burada  $a_1$  ve  $a_2$  herbir molekülün van der Waals sabitleridir. Adsorpsiyon sonuçlarına bu kuralın uygulanması Denklem(1.21) ri verir. Çünkü iki maddeden biri her zaman adsorplayıcıdır. Ayrıca  $a$ 'nın  $P^2$ (polarlanma) ile orantılı olduğu kabul edilirse, ölçek faktörünün moleküler polarlanmayla orantılı olduğu görülür.

## ii) Dubinin ilişkisi

Dubinin ve çalışma arkadaşları(11,16,17,18) farklı gazlar için ölçek faktörünün özelliğini araştırmışlardır.

$$\beta = f \left( \frac{\mathcal{E}}{\beta} \right) \quad . \quad . \quad .(1.22)$$

Burada,  $\beta = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$  adsorplananın adsorpsiyon potansiyelinin standart adsorplananın adsorpsiyon potansiyeline oranıdır. Dubinin ve çalışma arkadaşları  $\beta$  'yı(11) affinite katsayısı olarak tanımlamışlardır. Ayrıca ölçek faktörünün moleküler polarlaşmayla veya molar hacimlerle orantılı olacağını varsamışlardır. Dispersiyon etkileşmesi kuramına göre iki farklı maddenin çekim kuvvetlerinin oranı yaklaşık olarak buhar moleküllerinin polarlanabilirliklerinin oranına eşittir. Buyüzden  $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0 = \alpha/\alpha_0 = \beta$  olur.

Burada,  $\alpha$  ve  $\alpha_0$  polarlanabilirliklerdir. Eğer eşit adsorpsiyon hacimlerinde adsorpsiyon potansiyelleri yalnızca molar hacimlerle orantılı ise eşitlik,

$$\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad . \quad . \quad .(1.23)$$

şeklinde olur.

Daha sonra Dubinin denlemi aşağıdaki gibi alınmıştır.

$$\left[ \frac{RT}{V_i} \ln \frac{P_s}{P} \right]_1 = \left[ \frac{RT}{V_i} \ln \frac{P_s}{P} \right]_2 \quad . \quad . \quad .(1.24)$$



Burada 1 ve 2 sayıları ayrı,ayrı gazları belirtmektedir. $V_i$  yalnızca adsorplananın molar hacmidir.

Dubinin'e (11) göre adsorplanmış hacim  $\theta$ , herhangi bir eşpotansiyel yüzeyle adsorplayıcıya bağlıdır ve adsorpsiyon potansiyeline bağlı Gaussian dağılım fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

$$\theta = \theta_0 e^{-k(\epsilon/\beta)^2} \quad . \quad . \quad .(1.25)$$

Burada  $\theta_0$  toplam mikrogözenek hacmidir,  $k$  gözenek boyutu dağılımı için karakteristik bir sabittir,  $\beta$  affinite katsayısıdır. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alınır;

$$\log \theta = \log \theta_0 - 0,4343(k/\beta^2) \epsilon^2 \quad . \quad . \quad .(1.26)$$

denklemi elde edilir.  $\epsilon^2$  ye karşı  $\log \theta$  değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden  $\theta_0$  ve  $\beta$  sabitleri hesaplanabilir.

#### B) Sıvı Faz Adsorpsiyon Kuramı

##### a) Gaz fazı ile sıvı faz arasındaki Polanyi ilişkisi

Polanyi(4,5), çözültiden çözünen katıların adsorpsiyonuna kendi kuramını uygulayarak çözünen katıların adsorpsiyonunun gazların adsorpsiyonuna benzer olacağını ve adsorplayıcı yüzeyinde sıvılaştıran gazın yerini, kristalleşen veya çökelen katıların alacağını ileri sürmüştür.

Buna göre Polanyi adsorpsiyon potansiyeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\epsilon_s = RT \ln \frac{C_s}{C} \quad . \quad . \quad .(1.27)$$

Burada  $C_s$  ve  $C$  sırasıyla doyumluk ve denge derişimleridir,  $\epsilon_s$  ise bir buhar gibi adsorplanan saf katının adsorpsiyon potansiyelidir.

Polanyi(2), daha sonraki çalışmalarında çözünen katının adsorpsiyonu yanında, adsorplanan katı hacmine eşit miktarda çözücünün desorpsiyona uğraması gerektiğini belirtmiştir. Bu yüzden Denklem (1.27) aşağıdaki gibi değiştirilmiştir.

$$\epsilon_{s1} = RT \ln \frac{C_s}{C} = \epsilon_s - \frac{\epsilon_1 V_s}{V_1} \quad . \quad . \quad .(1.28)$$

Burada  $\mathcal{E}_1$  adsorplanan saf çözücünün adsorpsiyon potansiyelidir,  $\mathcal{E}_{s1}$  ise çözültiden adsorplanmış saf katının adsorpsiyon potansiyelidir,  $V_s$  ve  $V_1$  sırasıyla çözünen ve çözücünün molar hacimleridir.

Denklem (1.28) e bağlı olarak Polanyi  $\mathcal{E}_1 V_s / V_1$  (veya sabit  $V_s$  değerleri için  $\mathcal{E}_1 / V_1$ ) değerlerinin yüksek olduğu çözültelerde çözünen katının adsorpsiyonununun zayıf olacağını belirtmiştir. Polanyi'nin bu görüşü Freundlich'in gözlemleri ile uyum içindedir (19). Freundlich'e göre çözültiden adsorpsiyonda çözücü kuvvetli adsorplanıyorsa çözünenin adsorpsiyonu daha zayıf olur.

#### b) Polanyi adsorpsiyon potansiyel kuramında Hansen-Fackler değişimi

Polanyi kuramının katıların çözültiden adsorpsiyonlarına uygulanması, gazların Polanyi adsorpsiyon kuramından geliştirildi ve az çözünen maddelerin çözültileriyle sınırlandı. Polanyi'nin bu kuramı çözültiden adsorpsiyona uygulandığı şekli ile genelleştirilemez. Çünkü çözünen ve çözücüye göre simetrik değildir.

Hansen ve Fackler (20), geniş bir aralıkta sıvı karışımlarının adsorpsiyonuna Polanyi kuramını uygulamışlardır. Çünkü sıvı faz adsorpsiyonu ile ilgili Polanyi kuramı kısmen karışabilen çözünenler için geliştirilmiştir. Tam olarak karışan sıvılara uygulanması kuramın yeniden düzenlenmesini gerektirir. Kuramın geliştirilmesi ile ilgili önemli noktalar şu şekilde verilebilir:

1) Adsorpsiyon alanı değişmez, bu nedenle bir bileşenin adsorpsiyonu diğer bileşenin eşit bir hacminin desorpsiyonunu gerektirir. Bu durum aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$V_1 \delta N_1 + V_2 \delta N_2 = 0 \quad . \quad . \quad . (1.29)$$

veya

$$N_2 = - \frac{V_1}{V_2} \delta N_1 \quad . \quad . \quad . (1.30)$$

Burada  $N_1$  ve  $N_2$  birinci ve ikinci bileşenlerin mol sayısıdır.  $V_1$  ile  $V_2$  adsorplanan bileşenlerin molar hacimleridir.

2) Denge halinde

$$\Delta G_1 \delta N_1 + \Delta G_2 \delta N_2 = 0 \quad . \quad . \quad . (1.31)$$

olacağından, Denklem (1.30) ve (1.31) den hareketle Denklem (1.32) elde edilir.



$$\frac{\mu_{1\theta} - \mu_{1B}}{V_{1\theta}} - \frac{\mu_{2\theta} - \mu_{2B}}{V_{2\theta}} = \frac{\Delta G_1}{V_{1\theta}} - \frac{\Delta G_2}{V_{2\theta}} \quad . \quad . \quad . (1.32)$$

Burada  $\Delta G_1$  ve  $\Delta G_2$  sıra ile adsorplanmak için çözelti ortamında bulunan her bir bileşenin molü başına Gibbs serbest enerjisindeki değişimlerdir. Bu durumda adsorplanmış ve adsorplanmamış fazdaki derişimlere, adsorpsiyon potansiyeline bağlı olarak yalnızca  $\Delta G_1$  ve  $\Delta G_2$  nin bulunması gerekir.

$$3) \quad \mu_{i\theta} - \mu_{iB} = \mu_{i\theta}^0 - \mu_{iB}^0 + RT \ln \frac{a_{i\theta}}{a_{iB}} \quad . \quad . \quad . (1.33)$$

Eğer  $\mu_{i\theta}^0 - \mu_{iB}^0$  adsorplanmış fazdaki i bileşenin Polanyi potansiyeli  $-\epsilon_i$  ise Denklem (1.33) şöyle ifade edilir.

$$\Delta G_i = -\epsilon_i + RT \ln \frac{a_{i\theta}}{a_{iB}} \quad . \quad . \quad . (1.34)$$

Adsorplanan ve geri kalan fazda Raoult yasasının geçerli olduğu varsayılırsa Denklem (1.34),

$$\Delta G_i = -\epsilon_i + RT \ln \frac{X_{i\theta}}{X_{iB}} \quad . \quad . \quad . (1.35)$$

olur. Burada, B kalan fazı,  $\theta$  adsorplanmış fazı göstermek üzere  $X_{i\theta}$  ve  $X_{iB}$  i bileşenin bu fazlardaki mol kesridir.

4) Denklem (1.32) ve (1.35) den hareketle Denklem (1.36) elde edilir.

$$-\frac{\epsilon_1}{V_{1\theta}} + \frac{RT}{V_{1\theta}} \ln \frac{X_{1\theta}}{X_{1B}} = -\frac{\epsilon_2}{V_{2\theta}} + \frac{RT}{V_{2\theta}} \ln \frac{X_{2\theta}}{X_{2B}} \quad . \quad . \quad . (1.36)$$

Eğer  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  adsorplanan hacmin fonksiyonu ise,  $X_{1B}$  ile  $X_{2B}$  nin verilen değerleri için  $X_{1\theta}$  ve  $X_{2\theta}$  değerlerini hesaplayabiliriz.

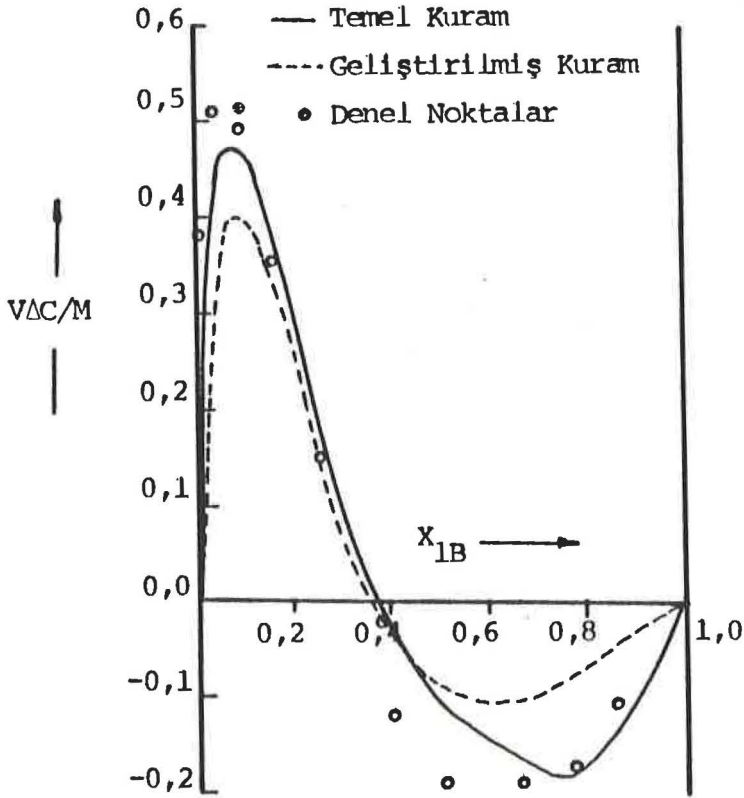
5) Verilen koşulların sağlanmasına bağlı olarak adsorpsiyon aralığında  $X_{1\theta}$  ve  $X_{2\theta}$  sürekli değişecektir.

$$\frac{dN_1}{m} = \left[ \frac{X_{1\theta}}{V_{1\theta}} - \frac{X_{1B}}{V_{1B}} \right] d\theta \quad . \quad . \quad . (1.37)$$

Adsorpsiyon aralığı içinde adsorpsiyonun tümü Denklem (1.38) in integrali ile ifade edilebilir.

$$\frac{V \Delta C_i}{m} = \int_0^{\theta} \left[ \frac{X_{i\theta}}{V_{i\theta}} - \frac{X_{iB}}{V_{iB}} \right] d\theta \quad . . . (1.38)$$

Burada  $V$  adsorplayıcının  $m$  kütlesi ile temas halinde olan adsorplananın başlangıç hacmidir,  $\Delta C_i$  adsorpsiyondan sonra derişimdeki değişimdir. Şekil (1.6) da sulu çözeltilerden 1-propanol'un adsorpsiyonu için kuramsal ve deneysel verilerin karşılaştırılması görölmektedir.



Şekil (1.6).Aktif Karbon Üzerinde Çözeltilerden 1-propanol un 25°C deki Adsorpsiyonu(20)

c) Sıvı faz adsorpsiyon verilerinde Manes - Hofer ilişkisi

Son zamanlarda Manes ve Hofer(21,22) farklı çözücülerdeki adsorpsiyon izotermelerini karşılaştırmak ve Polanyi kuramını kontrol etmek için, değişik çözücülerde çözünen iki katının adsorpsiyonuna Polanyi adsorpsiyon potansiyel kuramını uygulamışlardır. Yapılan bu çalışmalar gaz ile sıvı faz adsorpsiyonu arasındaki ilişkiyi göstermesi bakımından önemlidir. Manes ve Hofer, Polanyi'nin(1.28) denklemini yeniden düzenlediler.

$$\frac{\epsilon_{s1}}{V_s} = \frac{\epsilon_s}{V_s} - \frac{\epsilon_1}{V_1} \quad . \quad . \quad .(1.39)$$

veya

$$\alpha_{s1} = \alpha_s - \alpha_1 \quad . \quad . \quad .(1.40)$$

Burada  $\alpha = \frac{\epsilon}{V}$  dir.

Polanyi kuramına göre çözücü ve çözünenin karakteristik eğrilerinin aynı fonksiyonel şekle sahip olduğu varsayılırsa, adsorpsiyon potansiyelindeki sabit bir faktör hariç olmak üzere  $\alpha$  lar doğrudan Dubinin(11) affinite katsayısıyla orantılı olur. Şekil(1.7) de adsorpsiyon potansiyeline karşı adsorplanmış hacmin şematik bir grafiği görülmektedir. Şekildeki eğrilerin hepsi bir tek absis ölçek faktörünün uygulanmasıyla tek bir eğriye dönüştürülebilir, ayrıca çözünenin  $\beta$  affinite katsayısı veya  $\alpha$  ölçek faktörünün herhangi bir çözücününkinden daha büyük olduğu varsayılmaktadır.

Ayrıca  $\alpha$ 'ların göreceli değerleri yerine bir standart maddenin ölçek faktörü  $\alpha_h$  ile  $\alpha$ 'lar arasındaki oranı bulabiliriz. Bu durumda Denklem (1.40) aşağıdaki gibi yazılabilir.

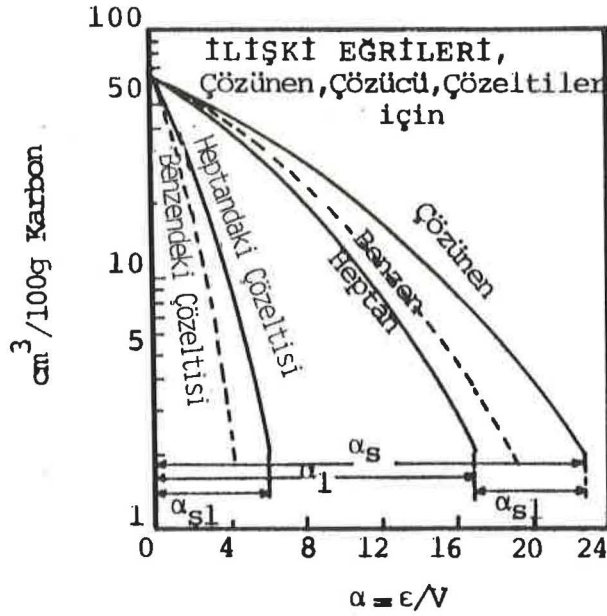
$$\frac{\alpha_{s1}}{\alpha_h} = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} - \frac{\alpha_1}{\alpha_h} \quad . \quad . \quad .(1.41)$$

veya

$$\gamma_{s1} = \gamma_s - \gamma_1 \quad . \quad . \quad .(1.42)$$

Burada  $\gamma_{s1} = \frac{\alpha_{s1}}{\alpha_h}$  dir. Manes ve Hofer(21),  $\gamma_{s1}$  değerlerini sıvılar

için kırılma indisinden, katılar için ise atomik ve bağ kırınımlarını veren bir çizelgeden faydalanarak hesaplamışlardır.



Şekil (1.7). Birim Hacimdeki Adsorpsiyon Potansiyeline Karşı, 100 g Karbon Tarafından Adsorplanan Hacmin Şematik Grafiği (21).  
( 1:Çözücü, s:Çözünen, sl:Çözeltideki Çözünen )

Birim hacme karşılık gelen adsorpsiyon potansiyelinin  $\alpha$ , birim hacme karşılık gelen polarlanma ile ve aynı zamanda Lorentz-Lorenz denkleminde birim hacme karşılık gelen kırınım  $P$  ile orantılı olduğu kabul edilmiştir.

$$\frac{4}{3} \pi N_a \alpha' = [R] = \frac{M}{\rho} \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] = \frac{M}{\rho} P \quad . \quad . (1.43)$$

Burada  $\alpha'$  molekülün polarlanması,  $R$  molar kırınım,  $N_a$  Avogadro sayısı,  $M$  molekül kütlesi,  $\rho$  yoğunluğu,  $P$  ise spesifik kırınımıdır.

$$\gamma_{sl} = \frac{P_s - P_l}{P_h} \quad . \quad . (1.44)$$

Çözücü standart madde olarak kullanılırsa Denklem (1.44) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - 1 \quad . \quad . (1.45)$$

veya

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + 1 \quad . \quad . (1.46)$$

olur.



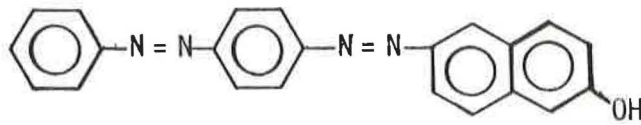
Buradan, yalnızca çözünen maddenin polarlanma özelliği ve referans maddenin ilişki eğrisinin kullanılması ile aynı karbon üzerinde gaz fazı ile sıvı faz adsorpsiyon verileri arasındaki ilişki bulunur.

P değeri her bir çözücü için çözücünün kırılma indisinden, her bir katı için katının molekül yapısı, yoğunluğu, atomik ve bağ kırınımlarını veren bir çizelgeden hesaplanmıştır(23).

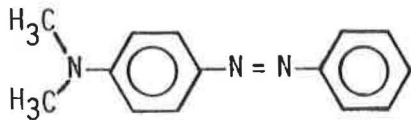
Manes ve Hofer, yaptıkları çalışmalarda farklı çözücülerde çözünen iki katının adsorpsiyon izotermlerini belirlemişlerdir. Şekil (1.8) ve (1.9) da görülmektedir. Deneysel ve kuramsal sonuçlar uyum içindedir(21,22).

Çizelge (1.1).  $\gamma_{s1}$  nin Hesaplanan Değerleri ile Deneysel Değerlerinin Karşılaştırılması

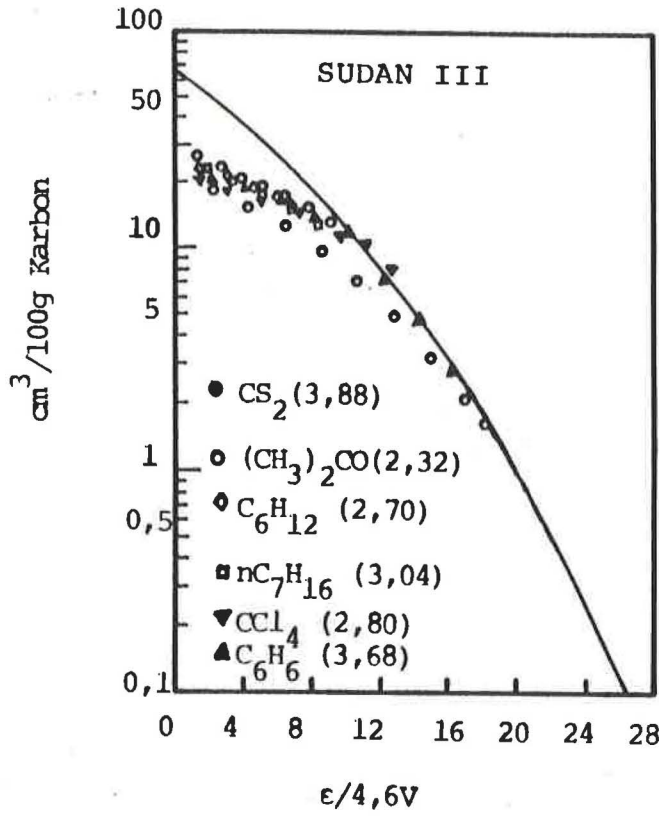
Çözücü	SUDAN III		YAĞ SARISI	
	Denel	Hesaplanan	Denel	Hesaplanan
Metanol	--	--	0,48	0,58
Asetonitril	--	--	0,47	0,54
Aseton	0,43	0,47	0,45	0,51
2-Propanol	--	--	0,44	0,47
Heptan	0,33	0,40	0,37	0,44
Siklohegzan	0,37	0,32	0,46	0,36
Benzen	0,27	0,15	0,28	0,19
Karbon Sülfür	0,26	<0	0,29	<0



SUDAN III : (Benzenazo-p-benzenazo- $\beta$ -naftol)

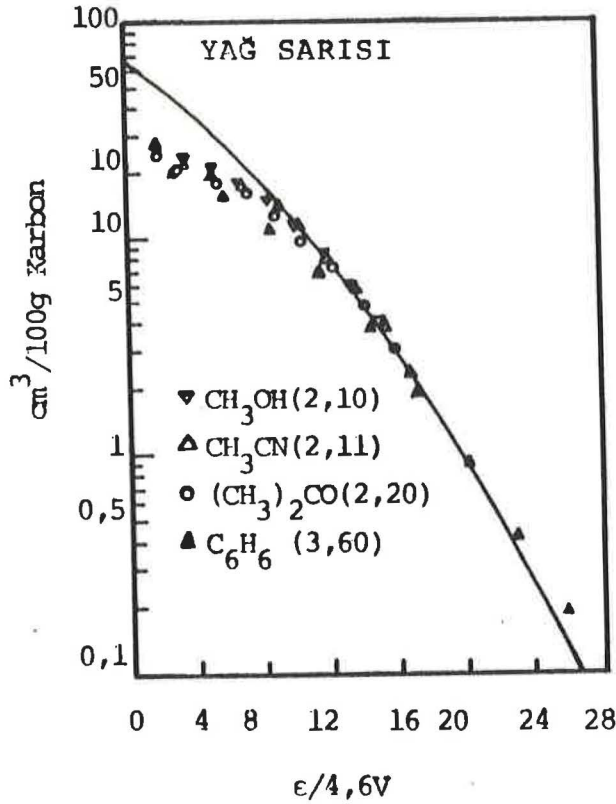


YAĞ SARISI : (p-Dimetilaminoazobenzen)



Şekil (1.8).SUDAN III ün Çeşitli Çözücülerdeki Birim Hacmine Karşılık Gelen Adsorpsiyon Potansiyelinin Gaz Fazından Belirlenen Heptaninkine karşı ilişkisi(Parantez içindeki değerler, bulunan noktaların gaz fazından belirlenen kesiksiz çizgi üzerine getirilmesi için uygulanan kaba ölçek faktörleridir(21).)





Şekil (1.9).YAĞ SARISI nın Çeşitli Çözücülerdeki Birim Hacmine Karşı Gelen Adsorpsiyon Potansiyelinin Gaz Fazından Belirlenen Heptanıninkine Karşı İlişkisi(21).

Özcan(24),Manes ve Hofer'in kullanmış olduğu karbonun aynısını kullanarak sulu çözeltilerden çözünen katıların adsorpsiyon izotermelerini belirleyerek,adsorpsiyon izotermelerinin ilişki eğrileri ile uygunluk sağladığını belirtmiştir.Yapılan çalışmaların bir örneği şekil(1.10) da verilmiştir. Bu eğriden görüldüğü gibi deneysel sonuçlar,herhangi bir ölçek faktörü kullanmadan kuramsal ilişki eğrisi ile uyarluk göstermektedir.Çalışmacılar bu gibi maddeleri ideal olarak nitelendirmişlerdir.

Son zamanlarda Wohleber ve Manes(25,26,27), su ile kısmen ve tamamen karışan organik bileşiklerin adsorpsiyonuna Polanyi kuramının Hansen-Fackler tarafından değiştirilen şeklini uygulamışlardır.Çalışmaların bir kısmı Şekil(1.11) de gösterilmiştir.Ayrıca Wohleber ve Manes(25,26) aktif karbon üzerinde suyun adsorpsiyonunun çok zayıf olduğunu,diğer bileşiklere göre

zayıf bir adsorplanan olduğunu belirttiler. Bu araştırmacıların bulgularına göre suyun deneysel izoterminin düşük  $E/4,6V$  değerlerinde Polanyi yöntemiyle uyum içinde olduğu, ancak kırılma indisinden hesaplanan izotermlerden oldukça düşük olduğu Şekil(1.12) de görülmektedir. Bazı bileşiklerin adsorpsiyonlarındaki uygunsuzlukların sterik engellemelerden kaynaklandığı belirtilmektedir.

Chiou ve Manes(22,28-30) aktif karbon üzerine çözültiden adsorpsiyona aynı kuramı uygulayarak düzlemsel ve oktahedral metal asetil asetonatların adsorpsiyonu ile sterik faktörün çözültiden adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonuçlarından sterik faktörün adsorpsiyonu belirgin bir şekilde etkilediği belirtilmiştir. Özcan(31) Amino asitlerin sulu çözültülerinden aktif karbon üzerine adsorpsiyonlarına ait izotermleri, asitlerin çözünürlük, molar hacim, polarlanma ve karakteristik eğrilerinden hesaplamak için aynı kuramı kullanmıştır. Sonuçlar, amino asitlerin sulu çözültide, adsorpsiyon kuramı ile uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Daha sonra Özcan(32) bazı katı organik maddelerin sulu çözültülerinden aktif karbon üzerine adsorpsiyonlarına aynı kuramı uygulamıştır. Deneysel bulguların kuramdan hesaplanan izotermlerle uyumlulukta olduğunu, bazı katılarda uyum için hidrasyona ait düzeltme yapılması gerektiğini, bazılarının da ise bulguların kuramsal izotermlerden sadece ölçek düzeltme faktörü kadar farklı olduğunu belirtmiştir.

Knetting, Thomson ve Hruvey(33), aktif karbon üzerine sulu çözültiden fenol ve türevlerinin yarışmasız ve yarışmalı adsorpsiyonlarını incelemiştir. Çalışmalarda 2-klorfenol, fenol, m-kresol, 2 ve 3 klor substituentli fenollerin kuvvetli adsorplandığını, diklor ve triklorfenol bileşikleri diğer fenol bileşikleri ile yarıştırdıklarında Polanyi adsorpsiyon kuramından tahmin edilenden daha kuvvetli adsorplandığını görmüşlerdir. Fenol bileşiklerini içeren karışımlarda toplam adsorpsiyon kapasitesinin her bir fenol bileşiğinin adsorpsiyonundan düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Çeşitli araştırmacıların çalışmalarından görüldüğü üzere, Polanyi kuramı veya Polanyi kökenli kuramlar (uyarlanmış Polanyi kuramları) elektrolit olmayan küçük moleküllere uygulandığında sonuçların kuram ile uygunluk sağladığı görülmektedir. Manes ve Özcan(22,24), herhangi bir düzeltme yapılmadan sulu çözültiden aktif karbon üzerine, adsorpsiyonları Polanyi kuramı ile uygunluk sağlayan maddelere adsorpsiyon bakımından ideal maddeler adını vermişlerdir.

Polanyi kuramının diğer adsorpsiyon kuramlarına göre önemli üstünlüğü ve farkı, deneysel veriler kullanılmadan herhangi bir maddenin karakteristik eğrisinin verilen referans maddenin karakteristik eğrisi ile maddenin fiziksel özelliklerinden (molar hacim, kırılma indisi, polarlaşma, vs.) hesaplanmasına olanak sağlamasıdır. Ayrıca maddenin karakteristik eğrisinden farklı sıcaklıklardaki izotermlerinin veya farklı sıcaklıklardaki izotermlerinden karakteristik eğrisinin hesaplanmasına imkân vermesidir.

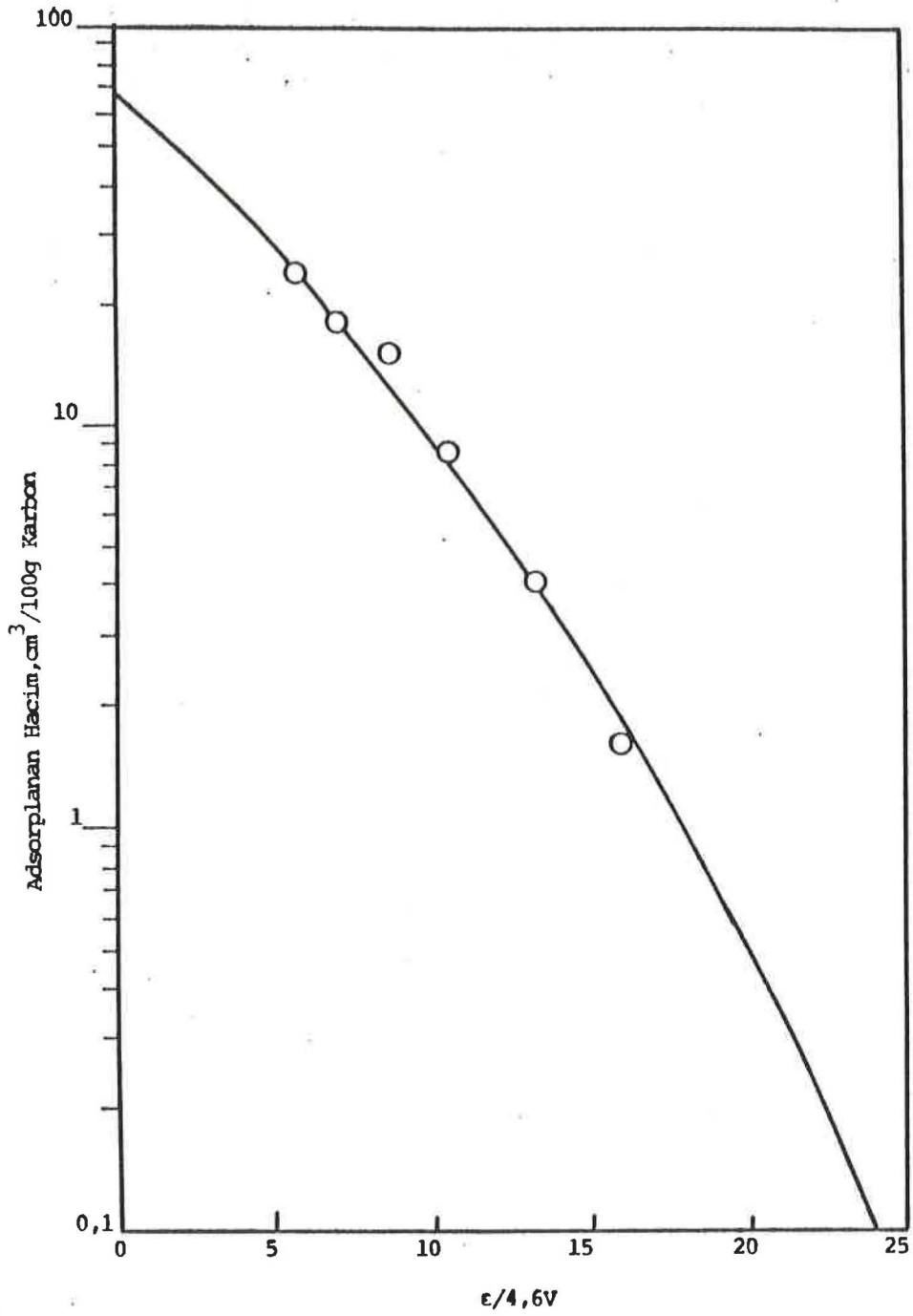
Bu hesaplamalar için Polanyi'nin (1.14) veya (1.27) Denklemleri kullanılarak maddenin ilişki eğrisinden alınan noktaların deneysel'e, deneysel izotermlerden alınanların da kuramsal noktalara dönüştürülmesi gerekir.

Polanyi adsorpsiyon potansiyel kuramının bu özelliğinden yararlanarak adsorpsiyonu çalışılacak olan maddelerin adsorpsiyon izotermleri önceden tahmin edilebilmektedir. Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı Polanyi adsorpsiyon kuramının diğer adsorpsiyon kuramlarına göre daha yararlı olduğu açıkça görülmektedir.

Çizelge (1.2). Akrilamit İçin Hesaplanan İlişki Eğrisi Verileri (24)

Molekül Kütlesi ,g/mol	71,080	
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	0,953	
Molar Hacim, cm <sup>3</sup> /mol	74,586	
Molar Kırınım R ,cm <sup>3</sup> /mol	20,980	
$P_s = R / V$	0,281	
$\gamma_{sl}$	0,912	
Sudaki Çözünürlük (25 <sup>0</sup> C), g/dm <sup>3</sup>	588,000	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon	$\epsilon / 4.6 V$	$\epsilon / 4,6 V$
Hidrokarbon Eğrisinden	Hidrokarbon Eğrisinden	Hesaplanan
60,00	0,80	0,729
40,00	3,40	3,099
25,00	6,40	5,830
11,00	10,40	9,480
7,10	12,40	11,300
4,00	14,80	13,690
1,90	17,60	16,060
0,90	20,00	18,230
0,25	24,00	21,870
0,10	26,20	23,880

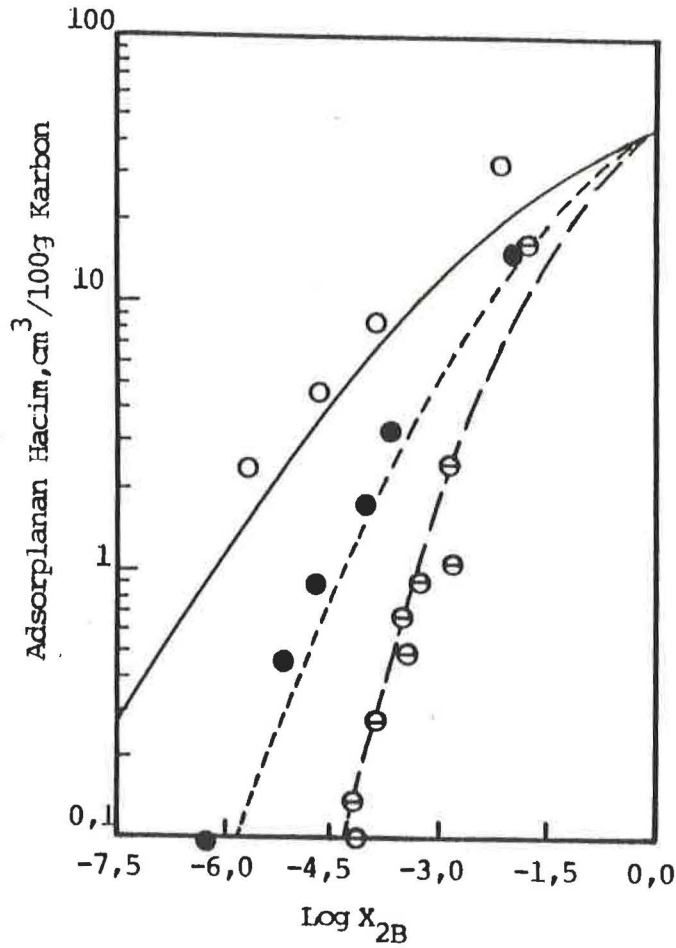




Şekil (1.10).Akrilamit in Aktif Karbon Üzerinde 25<sup>0</sup>C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri( o deneysel,— kuramsal)(24).

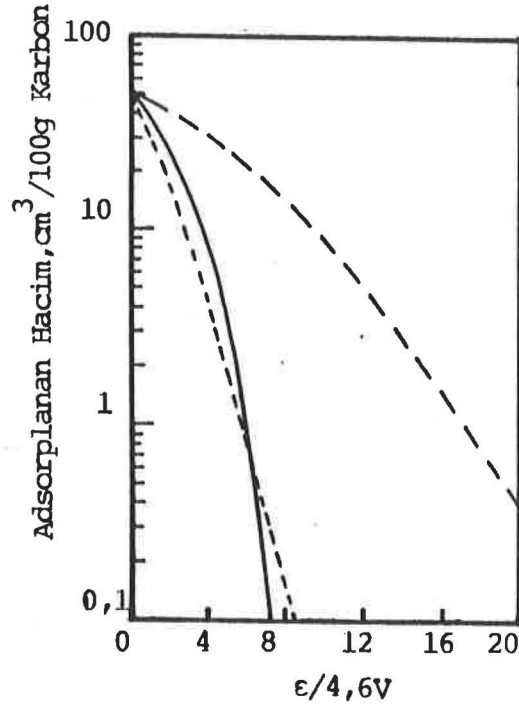
Çizelge (1.3).Akrlamit-Su Sisteminin Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyon Verileri(24).

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100g Karbon	/4,6 V
20,00	17,753	23,56	6,07
10,00	8,285	17,99	7,39
5,00	3,432	16,44	8,92
2,00	1,183	8,56	10,77
1,00	0,437	5,53	12,36
0,20	0,047	1,60	16,36



Şekil (1.11).Piridin o,Asetonitril ø,Aseton'un Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi(26).

(---, — — —, ——— Eğrileri Kuramdan Hesaplanmıştır)



Şekil (1.12).Suyun Aktif Karbon Üzerindeki İlişki Eğrileri(25).

(—— Adsorpsiyon İzoterminden Hesaplanmıştır,

-----  $\delta_1 = 0,280$  den Hesaplanmıştır,

- · - Kırılma İndisinden Hesaplanmıştır)



### 1.3.ÇALIŞMANIN AMACI

Çözeltiden adsorpsiyon çalışmaları yaygın olarak atık suların temizlenmesi işleminde uygulama alanı bulmuştur.Bu nedenle pek çok kimyasal madde için adsorpsiyon olayının incelenmesinde yarar vardır.Çünkü sular-daki kirlilik,gelişen sanayi kuruluşları ile birlikte gün geçtikçe hızla artmakta ve insan sağlığını tehdit eden boyutlara ulaşmaktadır.Bu nedenle atık suların temizlenmesinde önemli rol oynayan çözeltiden adsorpsiyon olayının ayrıntılarıyla incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada,Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Kuramının piridin, nikotin ve bazı türevlerinin sulu çözeltiden aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonlarına ne ölçüde uygulanabileceği , türevlerdeki fonksiyonel gruplar ile grupların bağlı olduğu yerlerin ve diğer fiziksel özelliklerin adsorpsiyonu ne şekilde etkileyeceği araştırılacaktır.

## BÖLÜM 2.DENEYSEL KISIM

## 2.1.MALZEMELER

Araştırmaların tümünde aynı aktif karbon<sup>\*</sup> kullanıldı

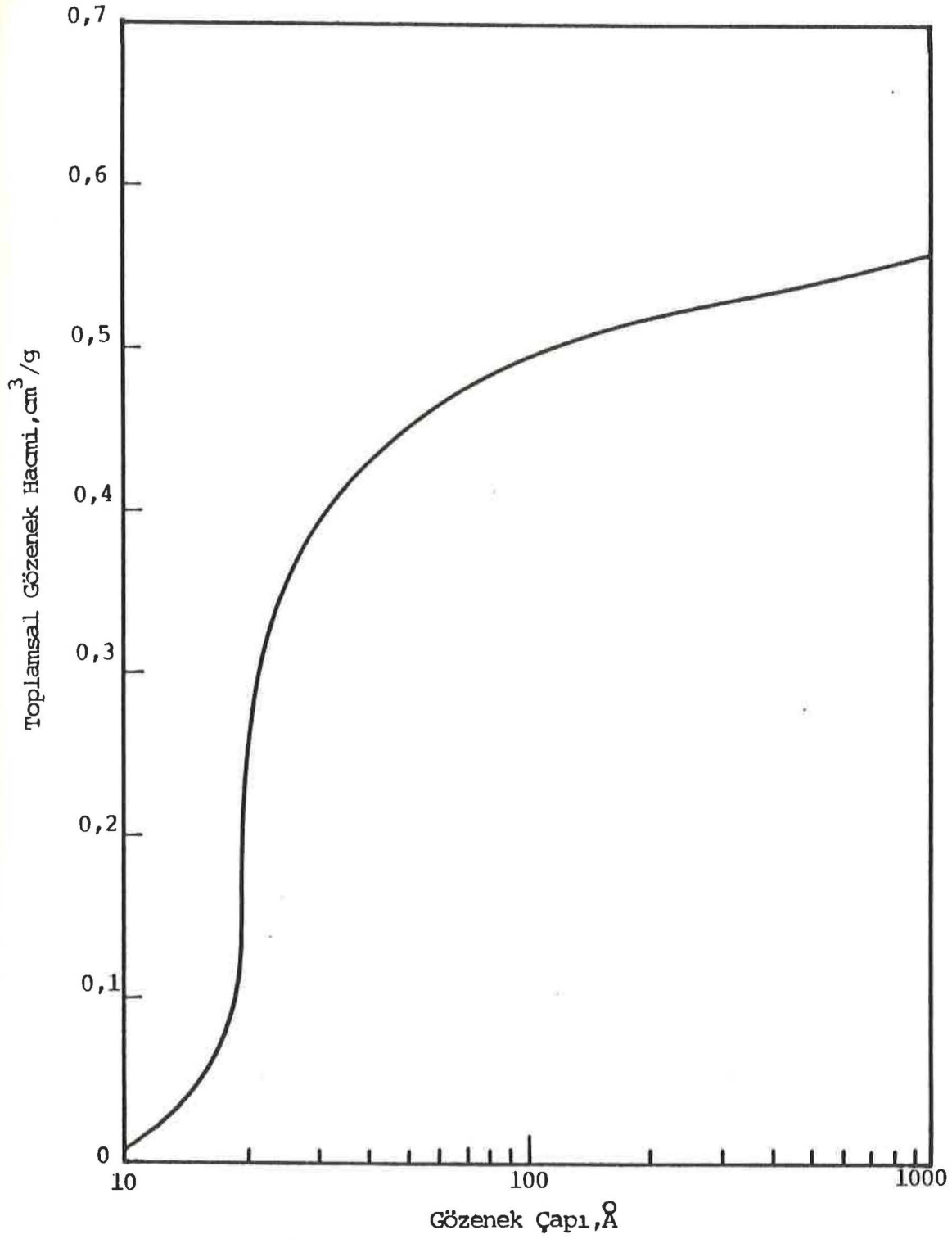
Aktif karbonun yüzey alanı(B.E.T.) 1140 m<sup>2</sup>/g dir.Gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi Şekil(2.1) de verilmiştir.Karbon etüvde 110°C de 24 saat kurutulduktan sonra kullanıldı.

Bütün deneylerde laboratuvarında elde edilen damıtık su kullanıldı. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler farklı ticari kaynaklardan alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Çizelge (2.1).Araştırmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Alındıkları Ticari Kaynaklar

Kimyasal Maddeler	Ticari Kaynaklar
Piridin	Merck Katalog No. 7461
Nikotin	Fluka Katalog No. 72290
Nikotinamit	" " " 72340
İzonikotinamit	" " " 58590
Nikotinic asit	" " " 72309
İzonikotinic asit	" " " 58930
Nikotinic asit hidrazit	" " " 72400
İzonikotinic asit hidrazit	" " " 58980

<sup>\*</sup>Chemviron Granüle Active Carbon CAL 12X40 Mesh Ser.No.GR 31123A.  
Chemviron-Chaussee de Waterlov 1135,1180 Bruxelles/Belgium.



Şekil (2.1).Aktif Karbonun Gözenek Büyüklüğü Dağılım Eğrisi (24).

## 2.2.ALETLER

Çözünürlük ve derişim belirlemeleri spektrofotometrik yöntemle yapıldı. Tüm spektral ölçümler "SMADZU MODEL 160 UV-VIS SPECTROPHOTOMETER,, ile 1 cm'lik kuartz UV hücreleri kullanılarak alınmıştır.

### UV-Görünür alan spektrofotometrenin özellikleri;

Ölçülen dalga boyu aralığı: 200 - 1100 nm

Spektral band genişliği :  $3_{-0,4}^{+0,3}$  nm (656,1 nm de )

Dalga boyu tekrarlanabilirliği : 0.1 nm azar azar artar.

Dalga boyu doğruluğu :  $\pm 0,5$  nm

Fotometrik sistem : Çift ışın demetli sistem

Fotometrik aralık : -2,0 - 2,0 ABS temel çizgi düzeltmesinden sonra.

Transmütans : 1 - 125 %T arasında

Kaydetme aralığı : Absorbans,- 2,5 - 2,5

Transmütans, - 125 - 125 %T

Fotometrik doğruluk :  $\pm 0,005$  ABS,NBS 930 standart filitre ile 1,0 ABS de

Tüm çalkalama işlemleri" CERTOMAT-WR MODEL,, çalkalayıcı su banyosu ile 25<sup>0</sup>C de 160 vuruş/dakikada yapıldı.

### Çalkalayıcının özellikleri;

Sıcaklık aralığı : + 22 - 100<sup>0</sup>C

Sıcaklık kararlılığı :  $\pm 0,5$ <sup>0</sup>C

Çalkalama Frekansı: 0-200 vuruş/dak.

Sıvı maddelerin kırılma indisi belirlemesinde "ATAGO MODEL ABBE'" Refraktometre kullanıldı.

pH ölçümlerinde "NEL MODEL 821" sayısal pH metre kullanıldı.

Santrüfüjleme işlemi"ELEKTROMAG M 815/A MODEL" açılabilir santrüfüj ile yapıldı.

## 2.3.FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

Adsorplanan maddelerin 25<sup>0</sup>C de sudaki çözünürlükleri C<sub>s</sub>,UV Spektrofotometre ile belirlendi ve değerler Bölüm 3 de Çizelge(3.1) de verildi.

Adsorpsiyon deneyinde kullanılan maddelerin yoğunlukları 25<sup>0</sup>C de sıvı yerdeğiştirme yöntemiyle belirlendi(24).Yoğunluk değerleri Bölüm 3 Çizelge (3.2) de verilmiştir.



#### 2.4.ADSORPSİYON DENEYİ

Adsorpsiyon deneylerinde 100 cm<sup>3</sup> lük Erlenmayerler kullanıldı. Tüm deneylerde Erlenmayer içerisine 1g aktif karbon ile adsorplananın bilinen derişimdeki sulu çözeltilerinden 50 cm<sup>3</sup> konuldu. Bu şekilde hazırlanan Erlenmayerler 25°C de mekanik çalkalamalı, termostatlı su banyosunda 16 saat süreyle çalkalandı. Ön denemelerde 12 saat süreyle çalkalamanın sistemin dengeye erişmesi için yeterli olduğu belirlendi.

Termostatlı su banyosundan çıkarılan Erlenmayerler bir süre dinlendirildikten sonra üstteki sıvı faz alınarak santrüfüjlendi. Berrak çözelti uygun şekilde seyreltilerek UV Spektrofotometre ile analiz edildi.

#### 2.5.ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Her maddenin çalışma eğrisinin çizimi için maddenin özelliğine bağlı olarak hassas bir şekilde tartılan madde miktarı 100 cm<sup>3</sup> lük balon jojelerde damıtık suyla çözülerek standart stok çözeltiler hazırlandı. Stok çözeltilerin uygun bir şekilde seyreltilmesiyle elde edilen çözeltilerin UV absorpsiyonları alınarak her madde için çalışma eğrisi çizildi.

Bu çalışma eğrilerinden yararlanılarak hem ilgili maddenin çözünürlüğü belirlendi hem de adsorpsiyon denge derişimleri hesaplandı. Bütün maddelerin çalışma eğrileri ayrı ayrı belirlendi. Ancak örnek olarak Nikotinamid in çalışma eğrisi ile ilgili veriler Bölüm 3 Çizelge (3.3) de ve çalışma eğrisi ise Şekil (3.1) de verildi.

pH ya bağlı çalışmalarda istenilen pH duruma göre Sodyumhidroksit ve Hidroklorik asit kullanılarak elde edildi.

## BÖLÜM 3.BULGULAR VE TARTIŞMA

## 3.1.ÇİZELGELER VE ŞEKİLLER

Çizelge (3.1).Kullanılan Maddelerin UV Spektrofotometrik Yöntemle 25°C de Belirlenen Çözünürlükleri

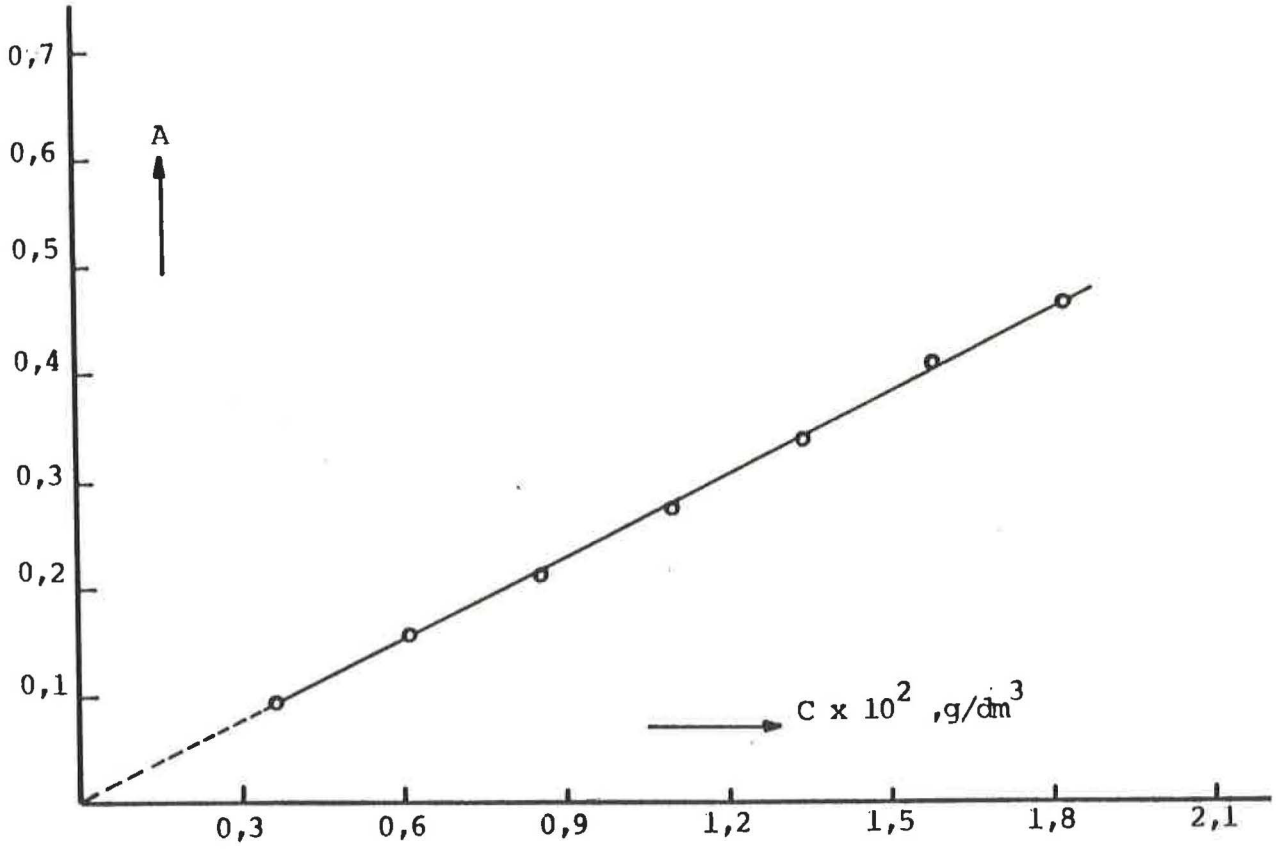
Kimyasal Maddeler	Sudaki Çözünürlükler (g/dm <sup>3</sup> )
Piridin	∞
Nikotin	∞
Nikotinamid	962,000
İzonikotinamid	89,000
Nikotinik asit	20,300
İzonikotinik asit	6,020
Nikotinik asit hidrazit	288,100
İzonikotinik asit hidrazit	152,300

Çizelge (3.2).Kullanılan Maddelerin 25°C de Belirlenen Yoğunlukları

Kimyasal Maddeler	Yoğunluklar(g/cm <sup>3</sup> )
Piridin	0,964
Nikotin	0,998
Nikotinamid	1,393
İzonikotinamid	1,390
Nikotinik asit	1,472
İzonikotinik asit	1,473
Nikotinik asit hidrazit	1,429
İzonikotinik asit hidrazit	1,428

Çizelge (3.3).Nikotinamid'in Çalışma Eğrisine ait Veriler

Derişim( $\text{g}/\text{dm}^3$ ) $\times 10^2$	Absorbans
0,366	0,095
0,610	0,160
0,855	0,215
1,100	0,275
1,341	0,342
1,587	0,410
1,830	0,468



Şekil (3.1).Nikotinamid'in Çalışma Eğrisi

Çizelge (3.4).Aktif Karbon Üzerinde Piridin-Su Sisteminin  
Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	-log $X_2$
20,000	14,238	29,876	2,491
10,000	5,012	25,871	2,943
6,000	2,024	20,622	3,340
4,000	0,856	16,307	3,711
2,000	0,125	9,728	4,547
1,000	0,024	3,952	5,270
0,400	0,006	2,046	5,890

Çizelge (3.5).Aktif Karbon Üzerinde Nikotin-Su Sisteminin  
Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	-log $X_2$
20,000	11,940	40,381	2,878
10,000	3,186	34,168	3,452
6,000	0,450	27,756	4,294
4,000	0,071	19,689	5,106
2,000	0,005	10,000	6,297
1,000	0,002	5,004	6,837
0,400	0,001	2,001	7,155



Çizelge (3.6).Aktif Karbon Üzerinde Nikotinik asit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	$E/4,6 V$
20,000	14,030	20,252	0,570
14,000	8,203	19,710	1,404
10,000	4,439	18,892	2,352
6,000	1,443	15,490	4,110
4,000	0,352	12,431	6,280
2,000	0,099	6,453	8,231
1,000	0,004	1,861	9,802

Çizelge (3.7).Aktif Karbon Üzerinde Nikotinamit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	$E/4,6 V$
20,000	14,1000	21,177	7,321
14,000	8,3130	20,807	8,232
10,000	4,2030	20,416	9,415
6,000	1,0340	17,825	11,846
4,000	0,2210	13,564	14,521
2,000	0,1550	7,124	19,124
1,000	0,0077	3,562	20,350

Çizelge (3.8).Aktif Karbon Üzerinde Nikotinic asit hidrazit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	$\epsilon/4,6 V$
14,000	8,529	19,174	4,438
10,000	4,018	20,924	5,455
6,000	0,966	17,635	7,380
4,000	0,182	13,366	9,638
2,000	0,044	6,858	11,567
1,000	0,019	3,436	12,726

Çizelge (3.9).Aktif Kömür Üzerinde İzonikotinic asit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	$\epsilon/4,6 V$
6,000	1,458	15,411	2,199
4,200	0,540	12,424	3,749
3,000	0,213	9,504	5,182
1,800	0,083	5,830	6,636
1,200	0,052	3,897	7,369
0,600	0,016	1,982	9,225
0,300	0,007	0,998	10,520

Çizelge (3.10).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotinamit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	E/4,6 V
20,000	13,830	22,163	2,744
14,000	8,240	20,723	3,506
10,000	4,403	20,152	4,430
6,000	1,023	17,923	6,581
4,000	0,217	13,601	8,863
2,000	0,011	7,163	13,310
1,000	0,003	3,581	15,027

Çizelge (3.11).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotinic asit hidrazit-Su Sisteminin Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100 g Karbon	E/4,6 V
20,000	13,045	24,348	3,310
14,000	7,923	21,290	3,980
10,000	4,206	20,287	4,833
6,000	1,042	17,360	6,712
4,000	0,235	13,180	8,714
2,000	0,068	6,764	10,379
1,000	0,029	3,412	11,551

Çizelge (3.12).Piridin'in İlişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	79,100	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	0,964	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	82,054	
P <sub>s</sub>	0,309	
Y <sub>sl</sub>	1,030	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	∞	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	E/ 4,6 V Hidrokarbon Eğrisinden	E/ 4,6 V Hesaplanan
60,00	1,00	1,03
44,00	3,00	3,09
37,00	4,00	4,12
26,00	6,00	6,18
18,00	8,00	8,24
8,00	12,00	12,36
5,00	14,00	14,42
3,00	16,00	14,48
1,70	18,00	18,54

Çizelge (3.13).Nikotin'in İlişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	162,240	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	0,998	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	162,570	
P <sub>s</sub>	0,308	
Y <sub>sl</sub>	1,023	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	∞	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	E/ 4,6 V Hidrokarbon Eğrisinden	E/ 4,6 V Hesaplanan
60,00	1,00	1,02
44,00	3,00	3,07
37,00	4,00	4,09
26,00	6,00	6,14
18,00	8,00	8,19
8,00	12,00	12,28
5,00	14,00	14,32
3,00	16,00	16,37
1,70	18,00	18,42



Çizelge (3.14).Nikotinic asitin ilişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	123,110	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	1,472	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	83,635	
Molar Kırınım R,cm <sup>3</sup> /mol	33,303	
$P_s = R/V$	0,398	
$\gamma_{sl}$	1,407	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	20,300	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	$\epsilon/4,6 V$ Hidrokarbon Eğrisinden	$\epsilon/4,6 V$ Hesaplanan
60,00	1,00	1,41
44,00	3,00	4,22
37,00	4,00	5,63
26,00	6,00	8,44
18,00	8,00	11,26
8,00	12,00	16,89
5,00	14,00	19,70
3,00	16,00	22,52
1,70	18,00	25,33

Çizelge (3.15).Nikotinaminin ilişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	122,130	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	1,393	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	87,674	
Molar Kırınım R,cm <sup>3</sup> /mol	35,528	
$P_s = R/V$	0,405	
$\gamma_{sl}$	1,437	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	962,000	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	$\epsilon/4,6 V$ Hidrokarbon Eğrisinden	$\epsilon/4,6 V$ Hesaplanan
60,00	1,00	1,44
44,00	3,00	4,31
37,00	4,00	5,75
26,00	6,00	8,62
18,00	8,00	11,50
8,00	12,00	17,24
5,00	14,00	20,12
3,00	16,00	23,00
1,70	18,00	25,87

Çizelge (3.16).Nikotinic asit hidrazitin İlişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	137,140	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	1,429	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	95,469	
Molar Kırınım R,cm <sup>3</sup> /mol	38,919	
$P_s = R/V$	0,405	
$\gamma_{sl}^s$	1,438	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	228,100	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	ε/ 4,6 V Hidrokarbon Eğrisinden	ε/ 4,6 V Hesaplanan
60,00	1,00	1,44
44,00	3,00	4,32
37,00	4,00	5,75
26,00	6,00	8,63
18,00	8,00	11,51
8,00	12,00	17,26
5,00	14,00	20,14
3,00	16,00	32,01
1,70	18,00	25,89

Çizelge (3.17).İzonikotinic asitin İlişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi,g/mol	123,110	
Yoğunluk,g/cm <sup>3</sup>	1,473	
Molar Hacim,cm <sup>3</sup> /mol	83,578	
Molar Kırınım R,cm <sup>3</sup> /mol	33,303	
$P_s = R/V$	0,398	
$\gamma_{sl}^s$	1,409	
Sudaki Çözünürlük(25°C),g/dm <sup>3</sup>	6,020	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	ε/ 4,6 V Hidrokarbon Eğrisinden	ε/ 4,6 V Hesaplanan
60,00	1,00	1,41
44,00	3,00	4,21
37,00	4,00	5,63
26,00	6,00	8,45
18,00	8,00	11,27
8,00	12,00	16,90
5,00	14,00	19,72
3,00	16,00	22,54
1,70	18,00	25,36

Çizelge (3.18). Izonikotin amitin ilişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül kütlesi, g/mol	122,130	
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1,390	
Molar Hacim, cm <sup>3</sup> /mol	87,863	
Molar Kırınım R, cm <sup>3</sup> /mol	35,528	
$P_s = R/V$	0,404	
$\gamma_{sl}^s$	1,434	
Sudaki Çözünürlük (25°C), g/dm <sup>3</sup>	89,000	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	$E/4,6 V$ Hidrokarbon Eğrisinden	$E/4,6 V$ Hesaplanan
60,00	1,00	1,43
44,00	3,00	4,30
37,00	4,00	5,73
26,00	6,00	8,60
18,00	8,00	11,47
8,00	12,00	17,20
5,00	14,00	20,02
3,00	16,00	22,94
1,70	18,00	25,81

Çizelge (3.19). Izonikotinic asit hidrazitin ilişki Eğrisi İçin Hesaplanan Veriler

Molekül Kütlesi, g/mol	137,140	
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1,428	
Molar Hacim, cm <sup>3</sup> /mol	96,036	
Molar Kırınım R, cm <sup>3</sup> /mol	38,919	
$P_s = R/V$	0,405	
$\gamma_{sl}^s$	1,437	
Sudaki Çözünürlük (25°C), g/dm <sup>3</sup>	152,300	
cm <sup>3</sup> /100g Karbon Hidrokarbon Eğrisinden	$E/4,6 V$ Hidrokarbon Eğrisinden	$E/4,6 V$ Hesaplanan
60,00	1,00	1,44
44,00	3,00	4,31
37,00	4,00	5,75
26,00	6,00	8,62
18,00	8,00	11,50
8,00	12,00	17,25
5,00	14,00	20,12
3,00	16,00	22,99
1,70	18,00	25,87



Çizelge (3.20).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotinic asit-Su Sisteminin pH=1 deki Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100g Karbon	ε/4,6 V
6,000	2,323	12,490	2,888
3,000	0,555	8,302	5,110
1,200	0,077	3,815	8,166
0,600	0,044	1,890	9,022
0,300	0,032	0,910	9,525

Çizelge (3.21).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotinic asit-Su Sisteminin pH=9 daki Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100g Karbon	ε/4,6 V
6,000	1,385	15,680	2,247
3,000	0,247	9,348	4,921
1,200	0,070	3,836	7,207
0,600	0,019	1,976	8,880
0,300	0,002	1,014	12,296

Çizelge (3.22).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotin amit-Su Sisteminin pH=1 deki Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge Derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100g Karbon	ε/4,6 V
20,000	15,300	16,91	4,257
6,000	2,950	10,97	6,682
2,000	0,454	5,54	9,437
1,000	0,104	3,22	11,600
0,400	0,031	1,33	13,392

Çizelge (3.23).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotin amit-Su Sisteminin pH=9 daki Adsorpsiyon Verileri

Başlangıç Derişimi( $C_0$ ) g/dm <sup>3</sup>	Denge derişimi(C) g/dm <sup>3</sup>	Yükleme cm <sup>3</sup> /100g Karbon	ε/4,6 V
20,000	15,700	15,47	2,744
6,000	1,013	17,98	6,586
2,000	0,010	7,16	13,310
1,000	0,002	3,59	15,027
0,400	0,001	1,44	17,540



Çizelge (3.24).Aktif Karbon Üzerinde Nikotinic asitin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
29,800	0,160
29,000	0,390
27,380	0,660
22,800	1,148
18,300	1,761
9,500	2,308
3,200	2,751

Çizelge (3.25).Aktif karbon Üzerinde Nikotinamitin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
29,500	1,834
28,900	2,063
28,400	2,360
24,800	2,969
18,900	3,639
4,960	5,099
1,980	5,443

Çizelge (3.26).Aktif karbon Üzerinde Nikotinic asit hidrazitin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
25,600	1,301
27,400	1,529
29,900	1,856
25,200	2,475
19,100	3,202
9,800	3,818
4,910	4,200

Çizelge (3.27).Aktif karbon Üzerinde İzonikotinic asitin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

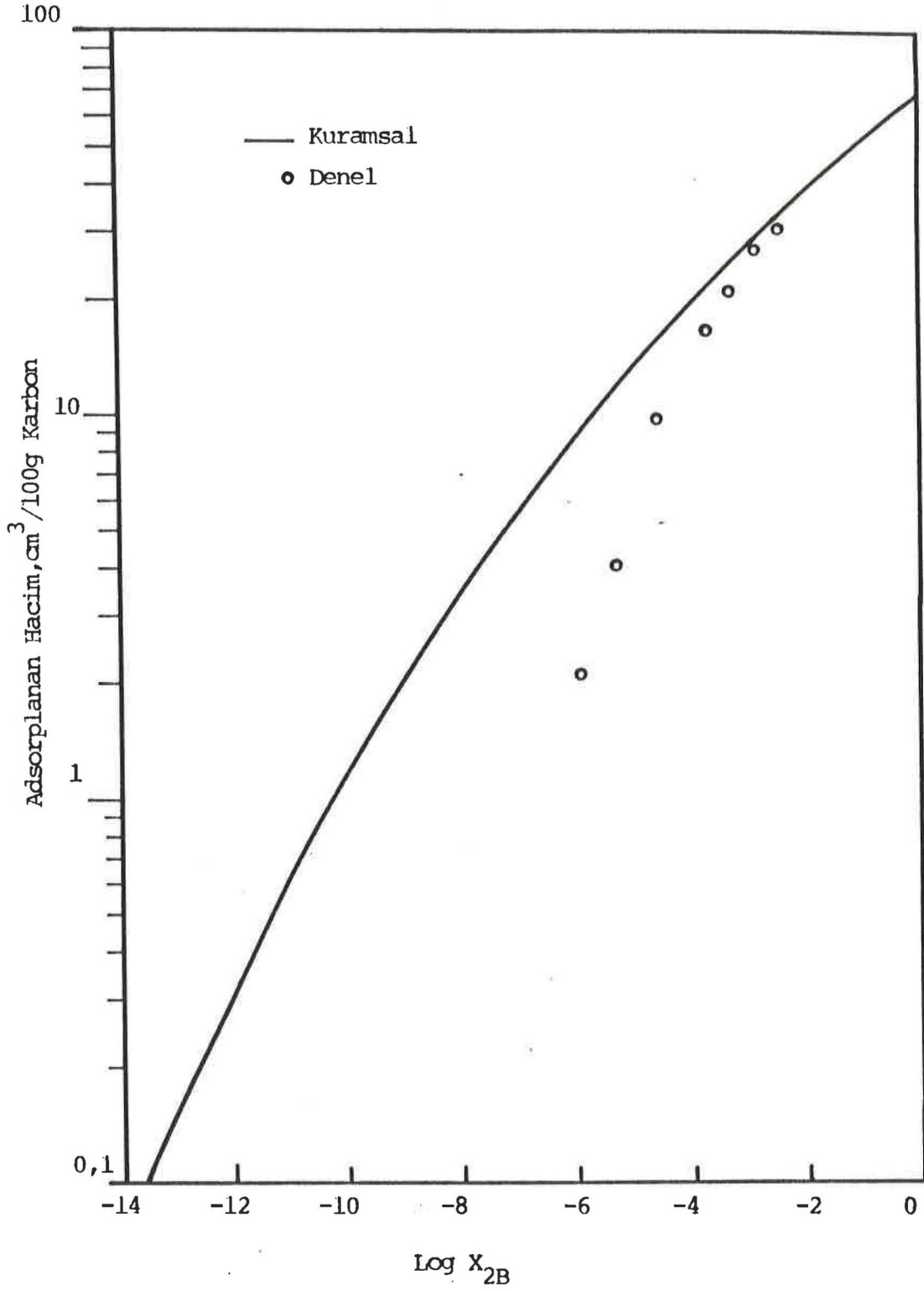
Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
22,700	0,616
18,300	1,047
14,000	1,451
8,580	1,858
5,740	2,064
2,920	2,584
1,470	2,948

Çizelge (3.28).Aktif karbon Üzerinde İzonikotinaminin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

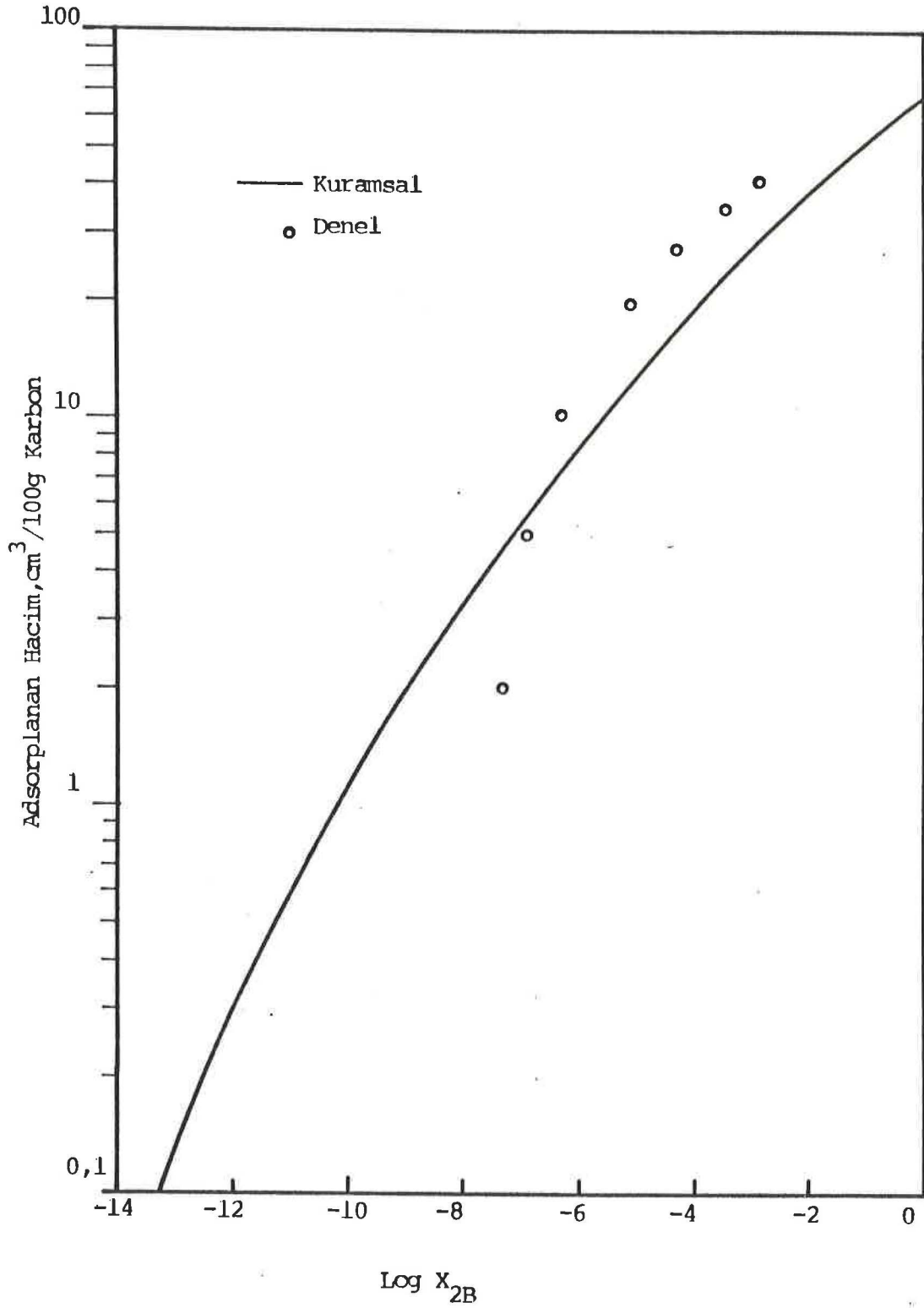
Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
30,800	0,810
28,800	1,034
28,000	1,310
24,900	1,940
18,900	2,613
9,950	3,924
4,980	4,430

Çizelge (3.29).Aktif Karbon Üzerinde İzonikotinic asit hidrazitin Adsorpsiyon İzotermi İçin Deneysel Veriler

Yükleme g/100g Karbon	$-\log C / C_s$
34,800	1,067
30,400	1,284
29,000	1,559
24,800	2,165
18,800	2,812
9,660	3,348
4,860	3,726

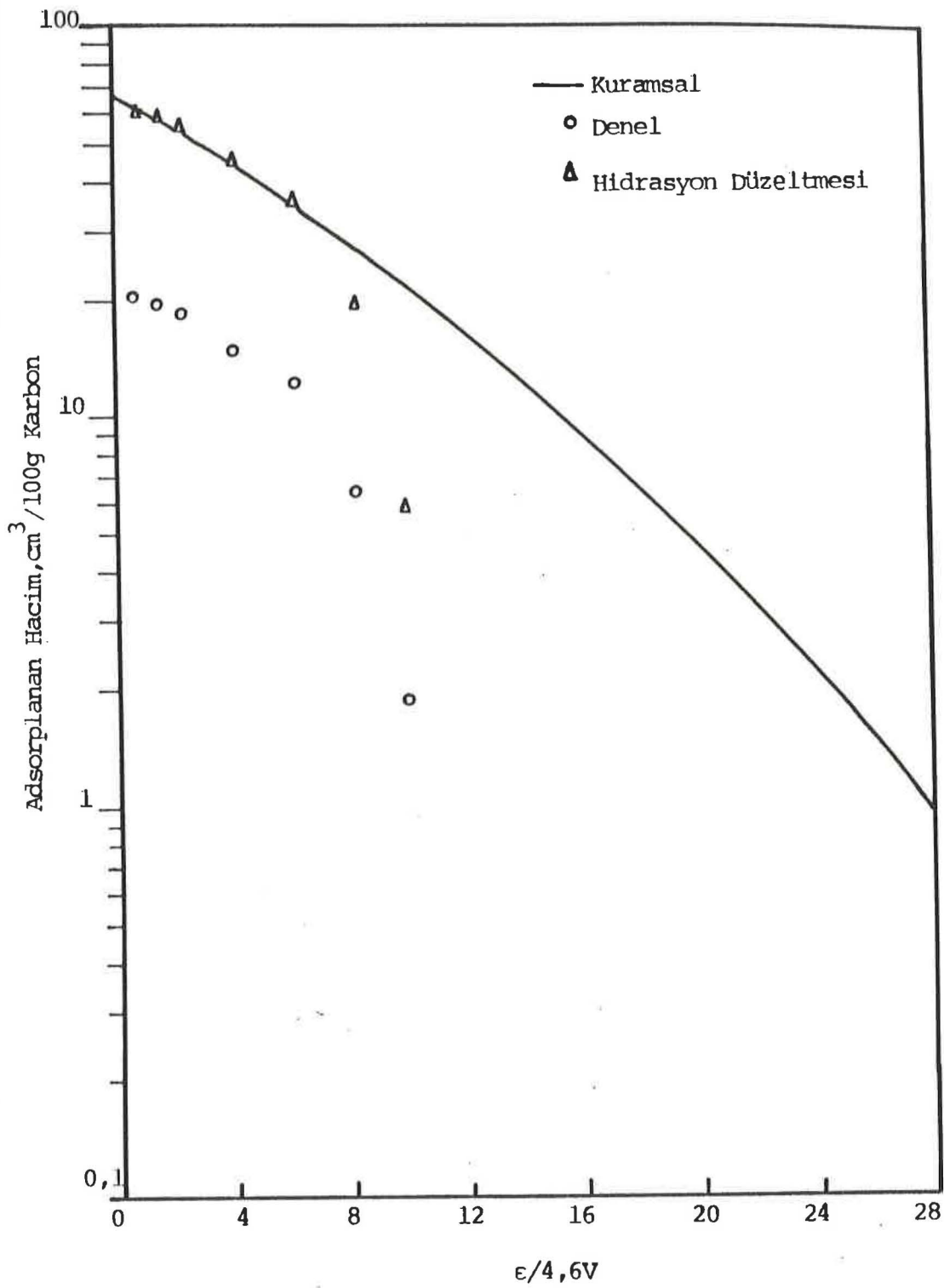


Şekil (3.2). Piridinin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Adsorpsiyon İzotermleri

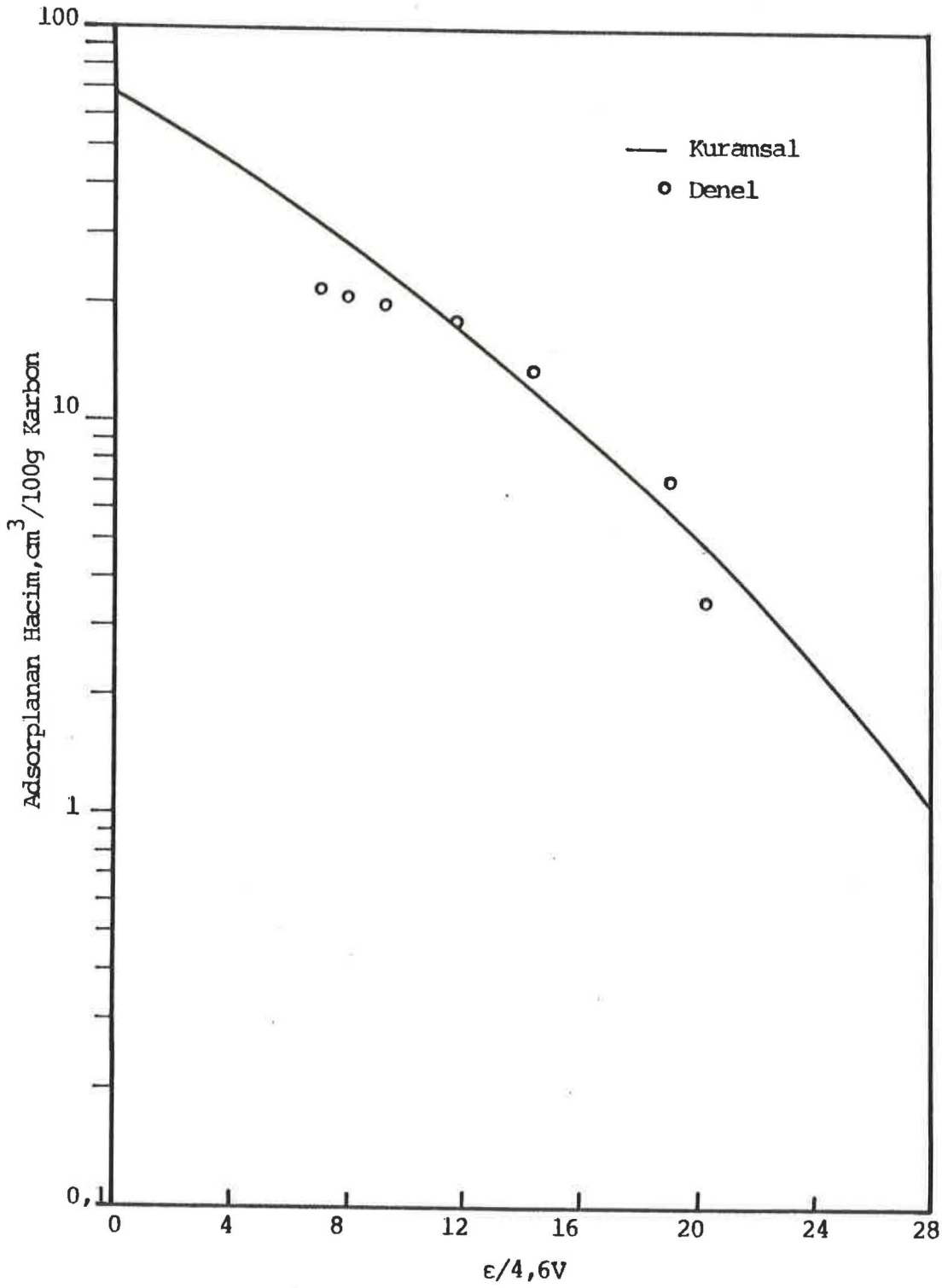


Şekil (3,3). Nikotinin Aktif Karbon Üzerinde 25°C de ki Adsorpsiyon İzotermleri

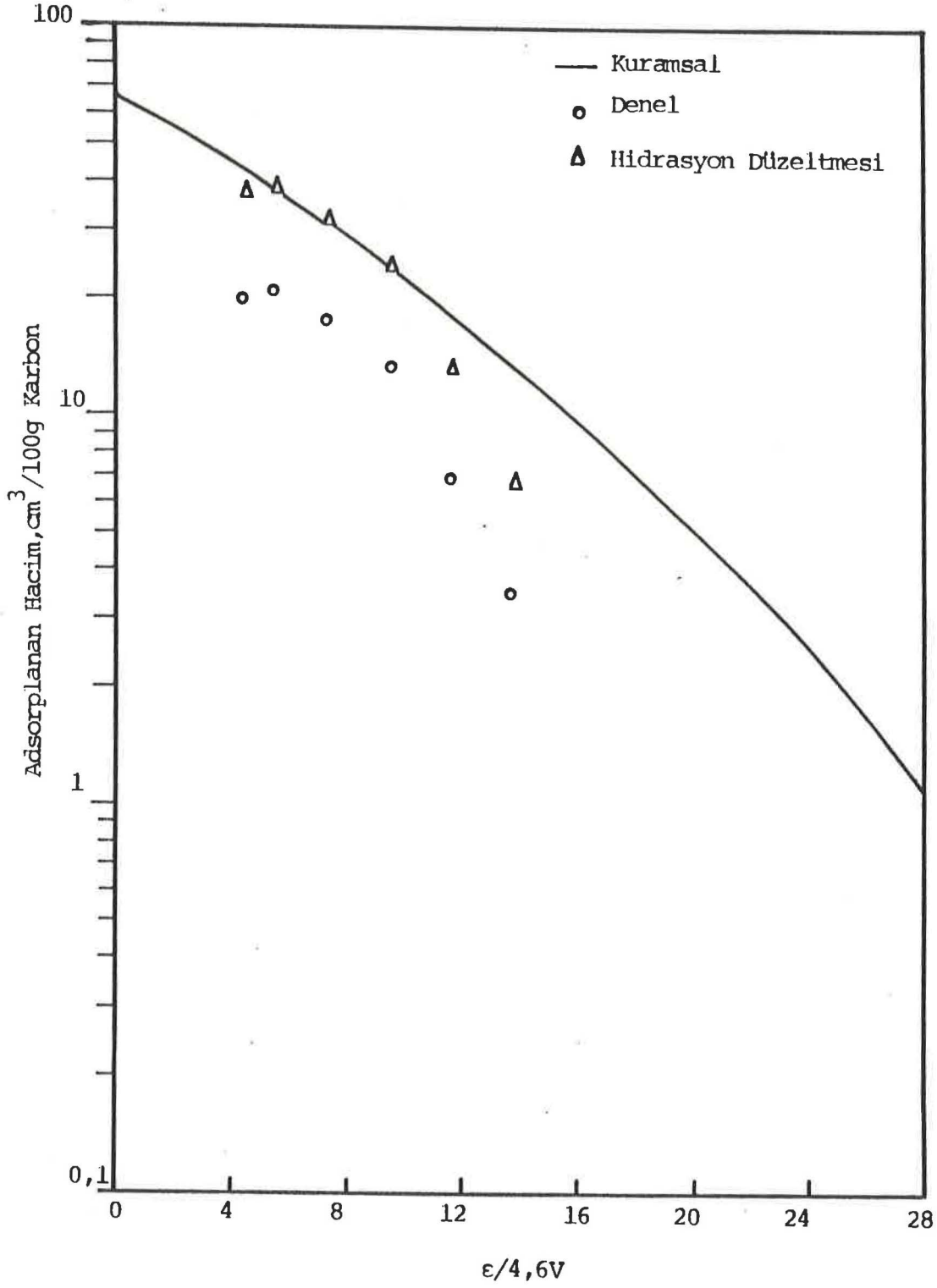




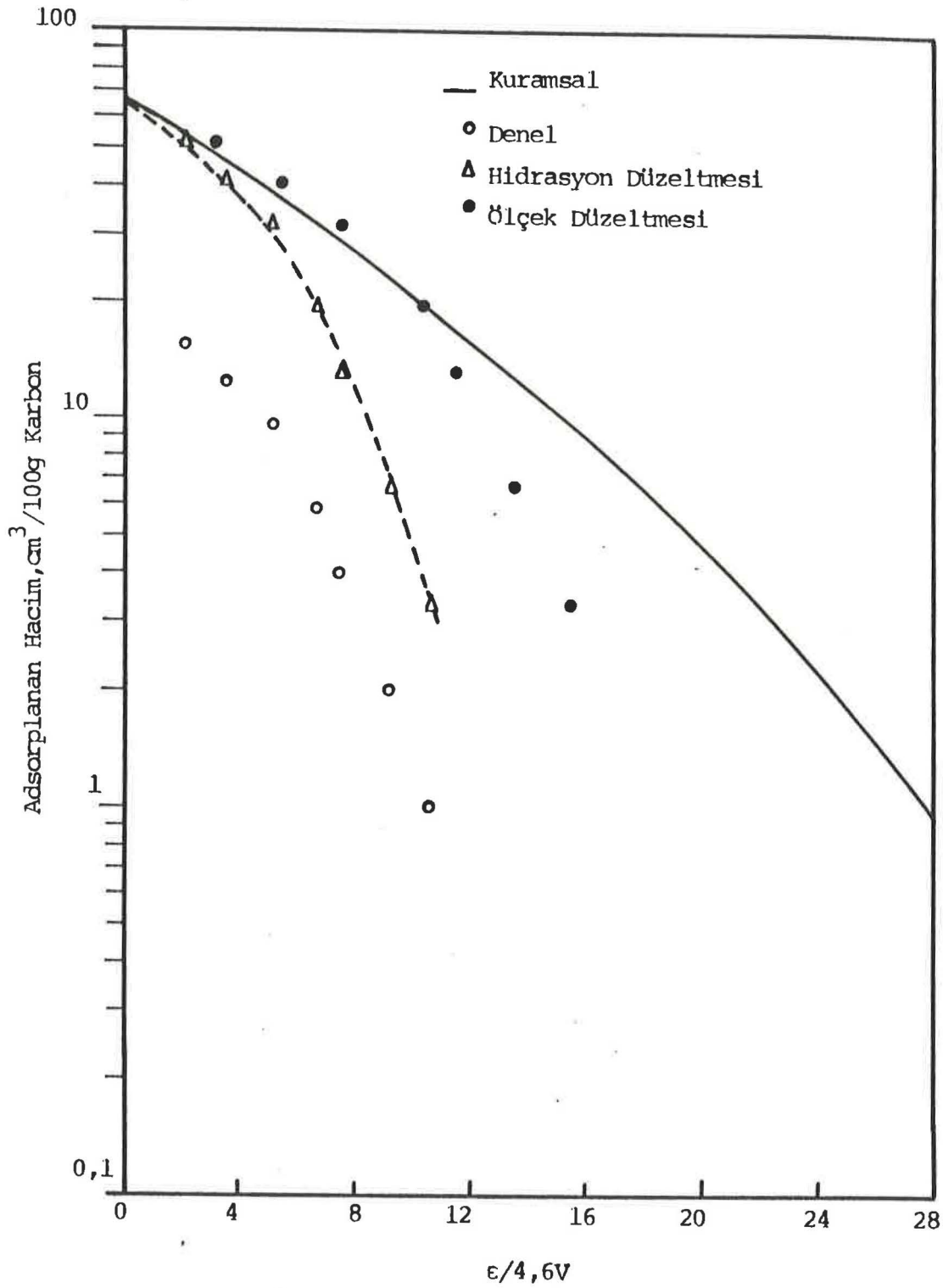
Şekil (3.4). Nikotik asitin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri



Şekil (3.5). Nikotinaminin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

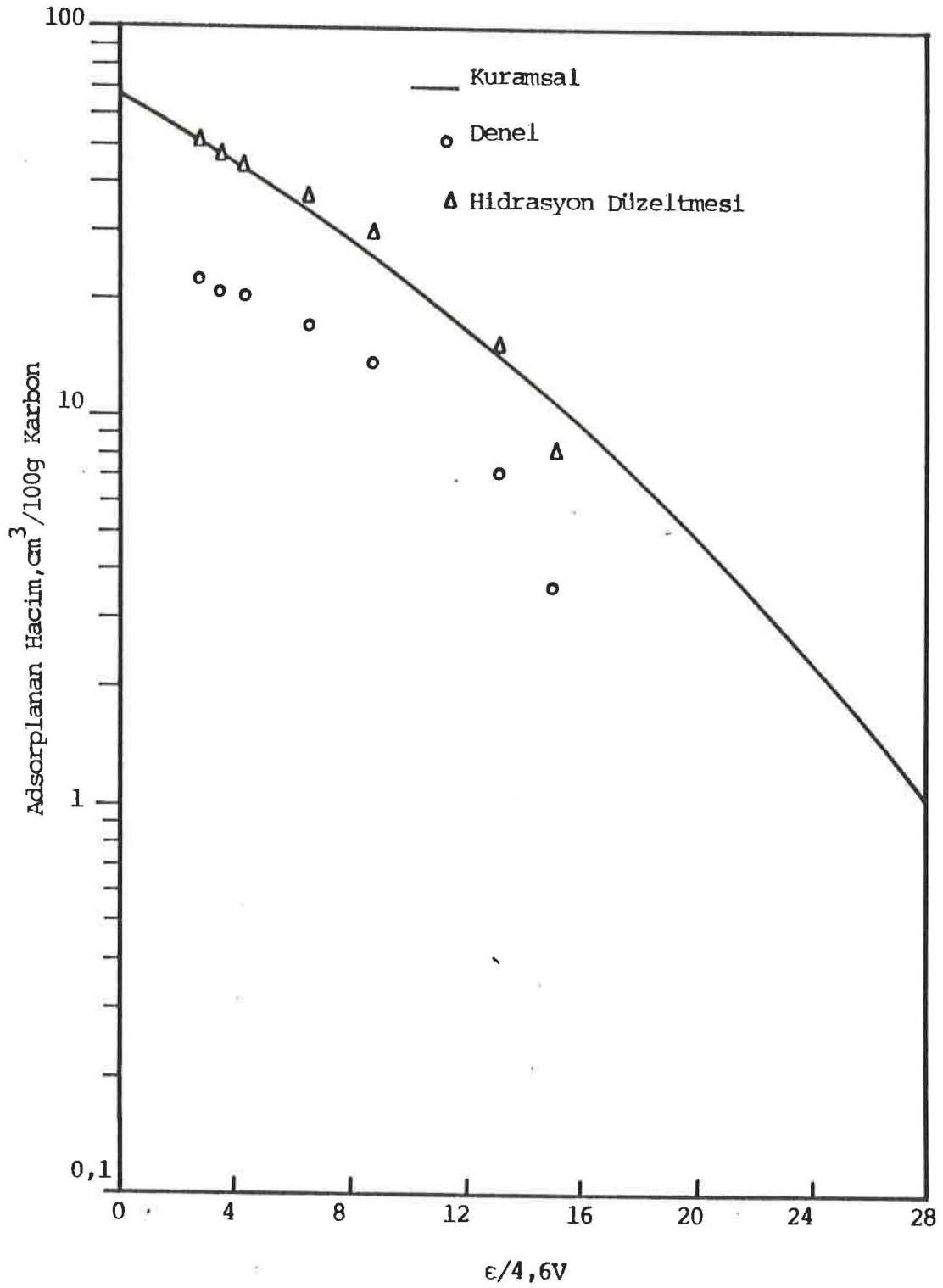


Şekil (3.6). Nikotinic asit hidrazitin Aktif Karbon Üzerinde 25°C de Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

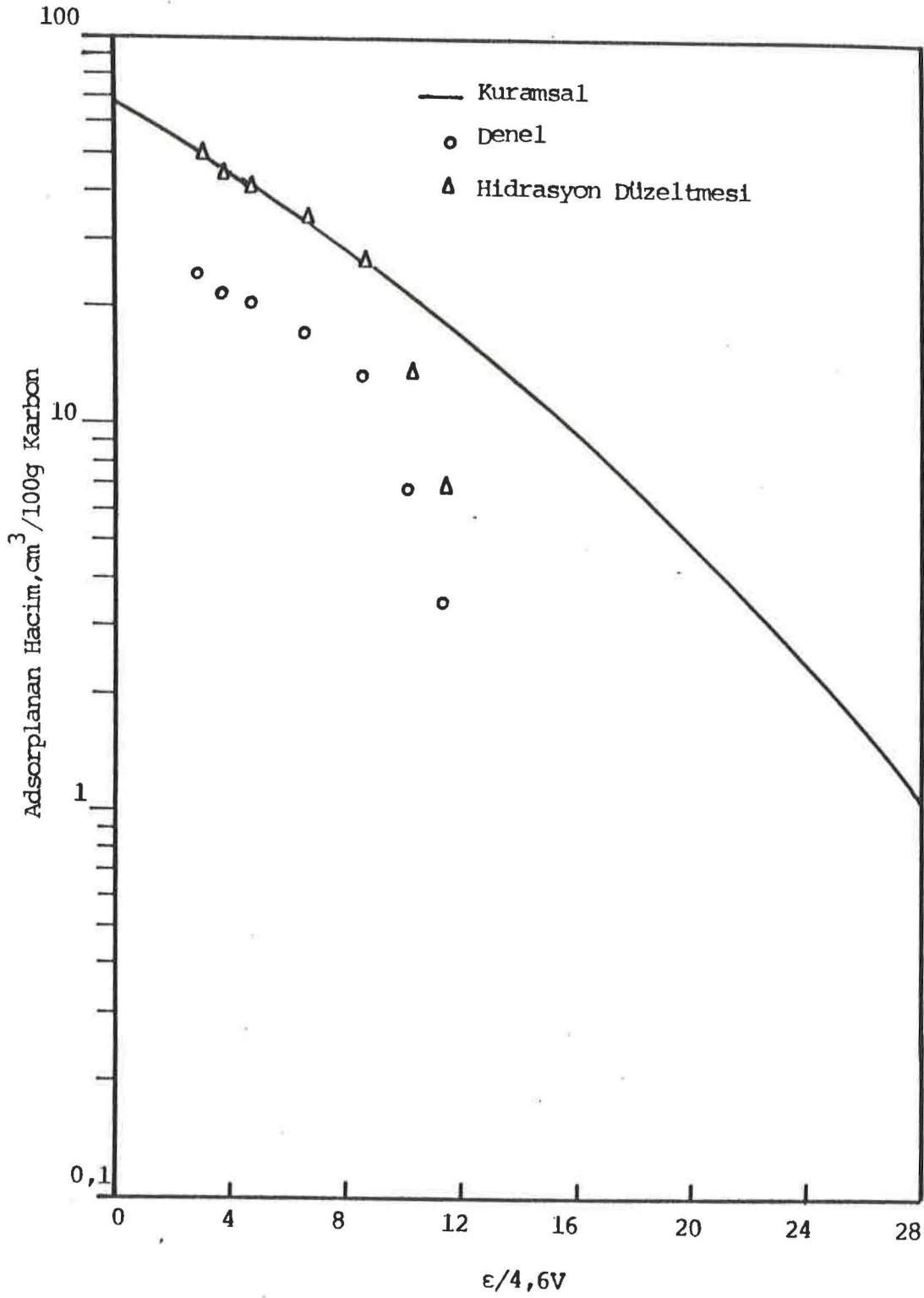


Şekil (3.7). İzonikotinik asitin Aktif Karbon Üzerinde  $25^{\circ}\text{C}$  deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

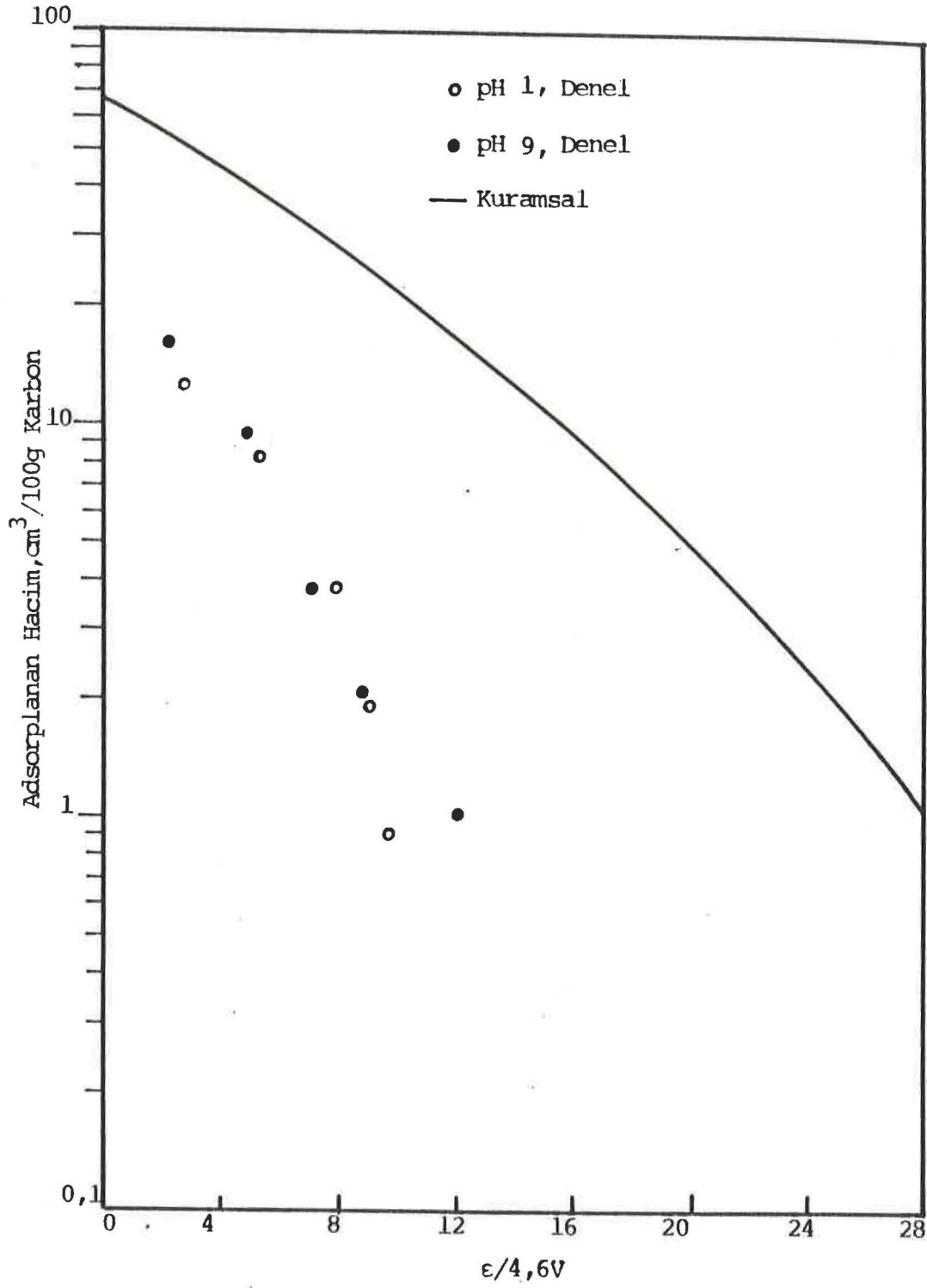




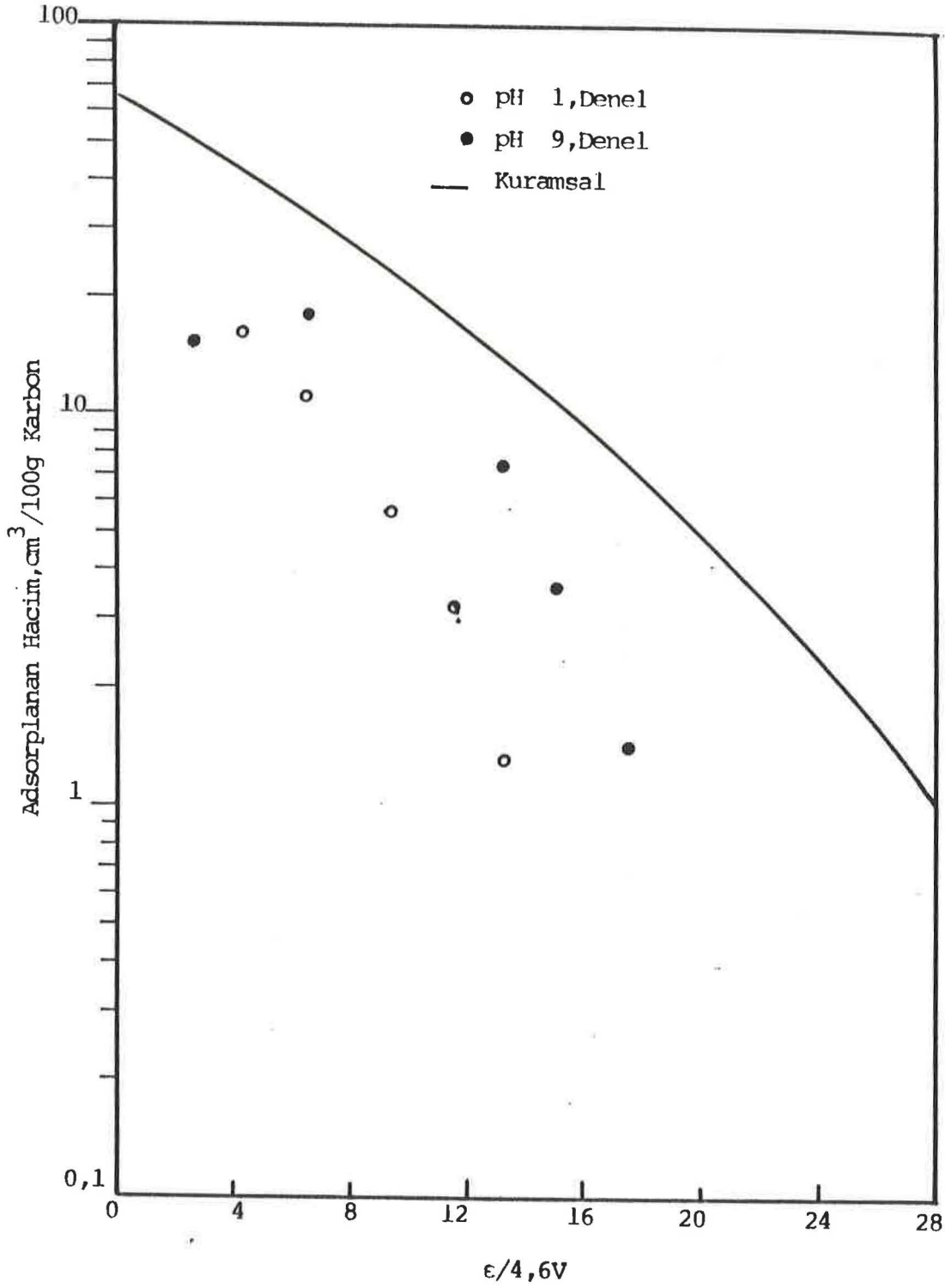
Şekil (3.8). İzonikotinaminin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri



Şekil (3.9). İzonikotinic asit hidrazitin Aktif Karbon Üzerinde  $25^{\circ}C$  deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

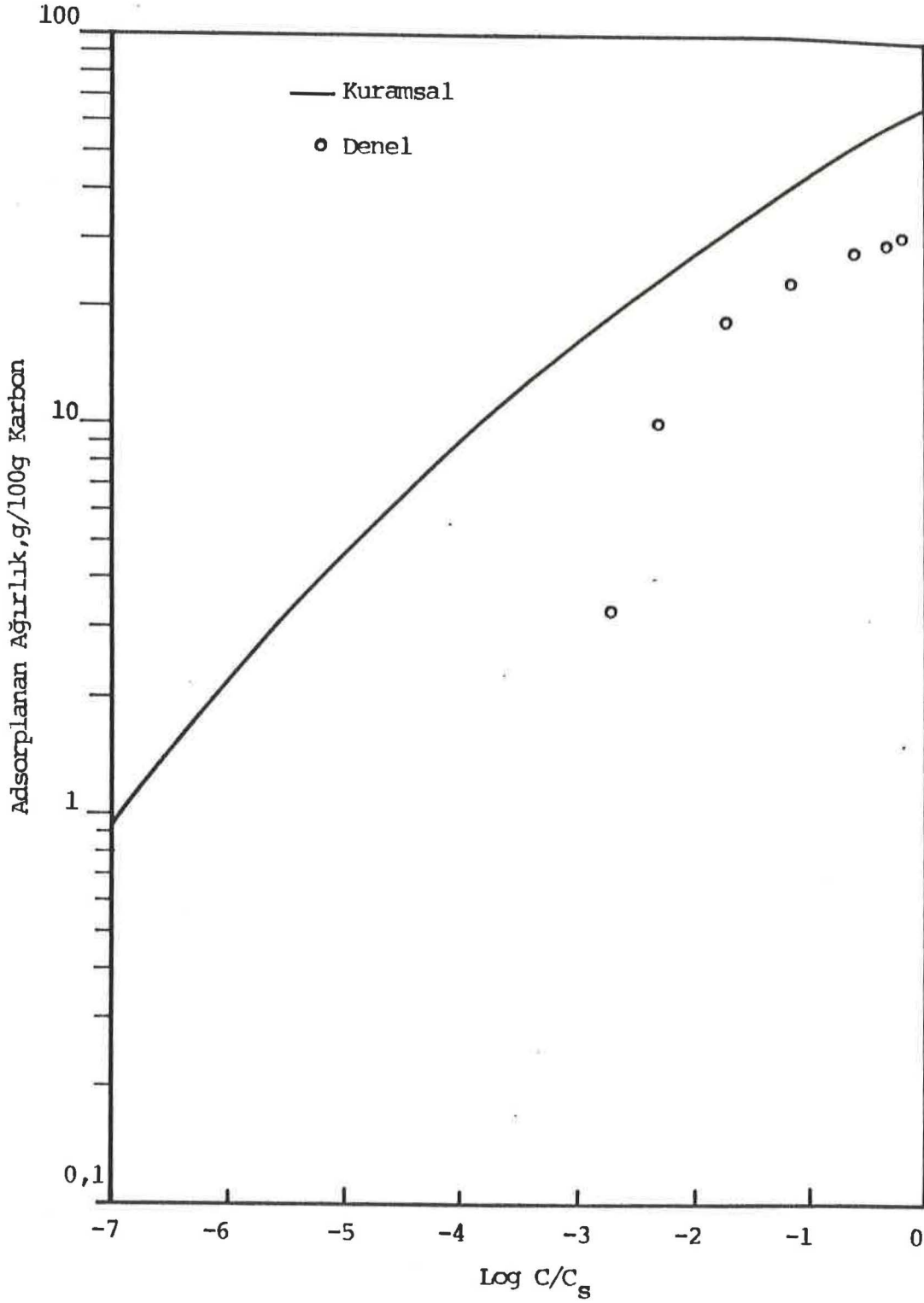


Şekil (3.10). İzonikotink asitin Aktif Karbon Üzerinde 25<sup>0</sup>C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

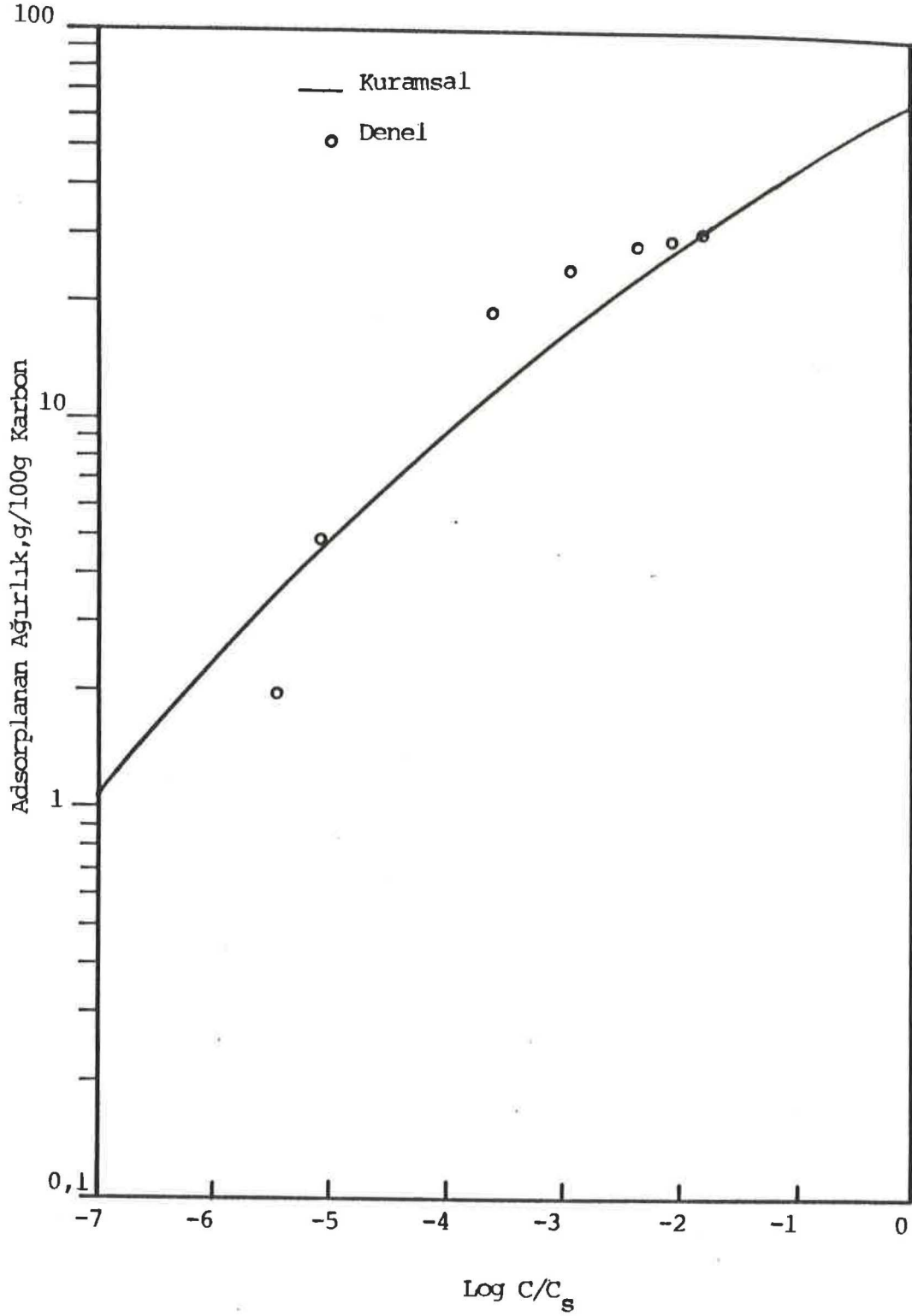


Şekil (3.11). İzonikotinaminin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Çözeltiden Adsorpsiyonuna İlişkin Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Eğrileri

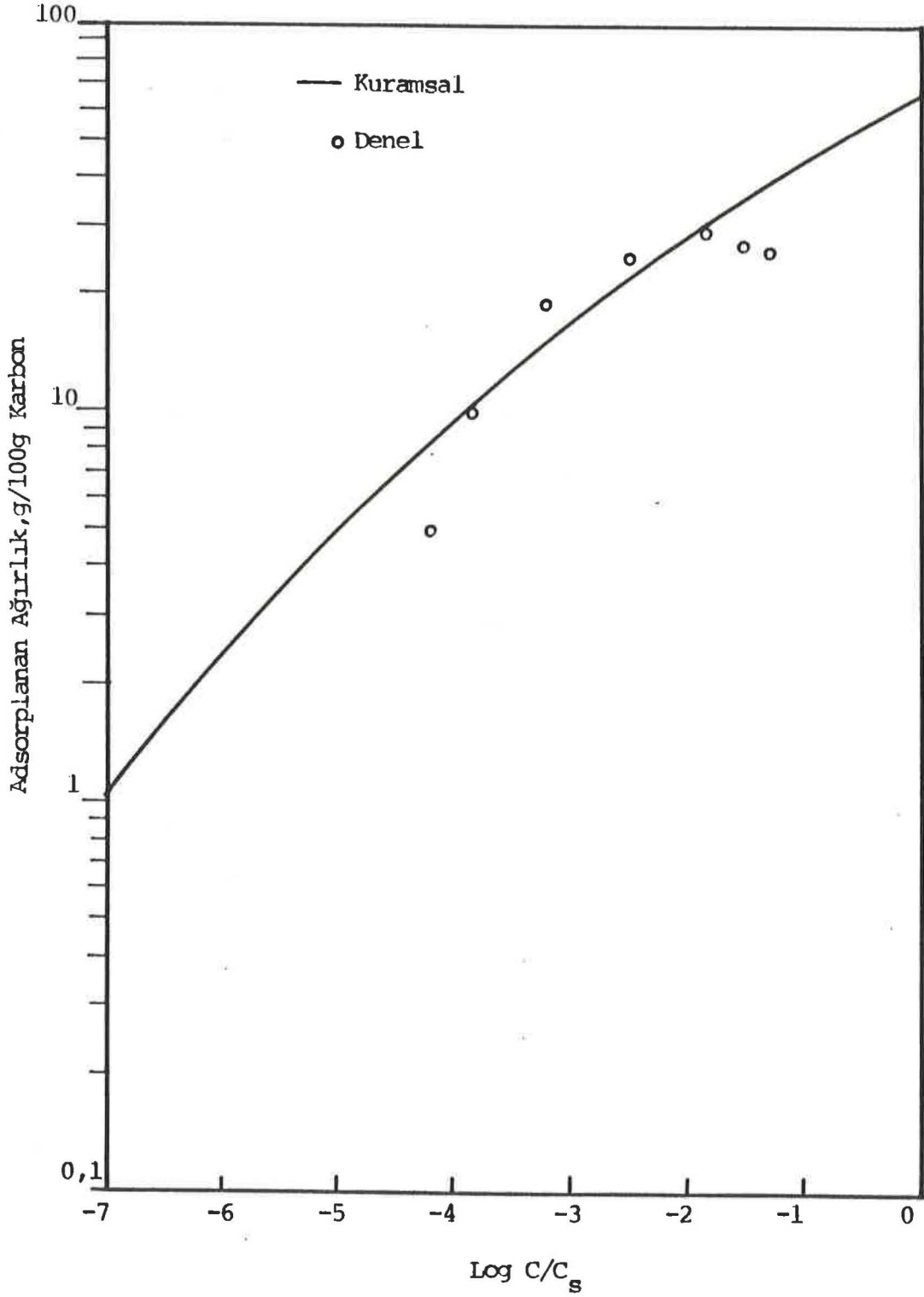




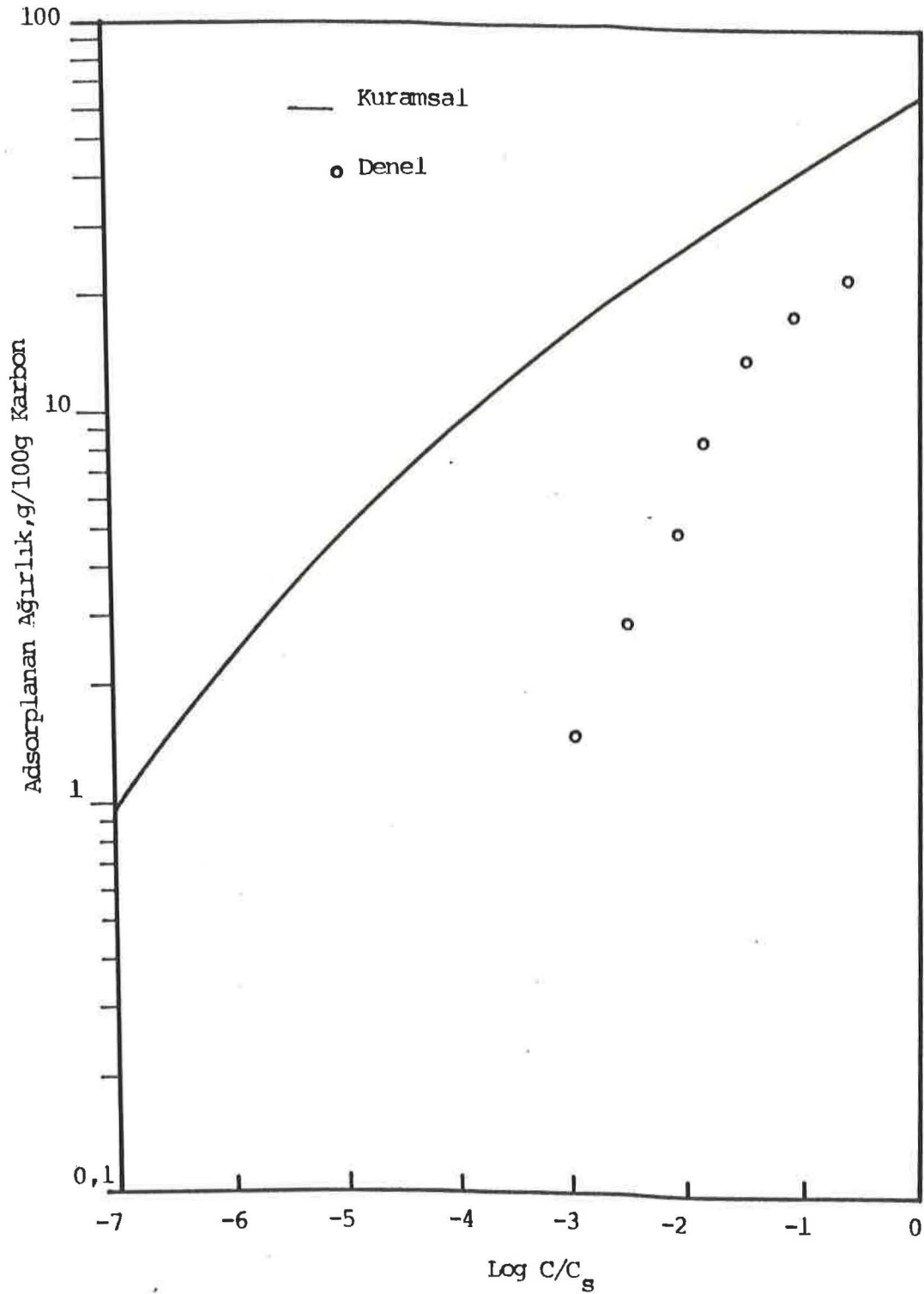
Şekil (3.12). Nikotinic asitin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Adsorpsiyon İzotermleri



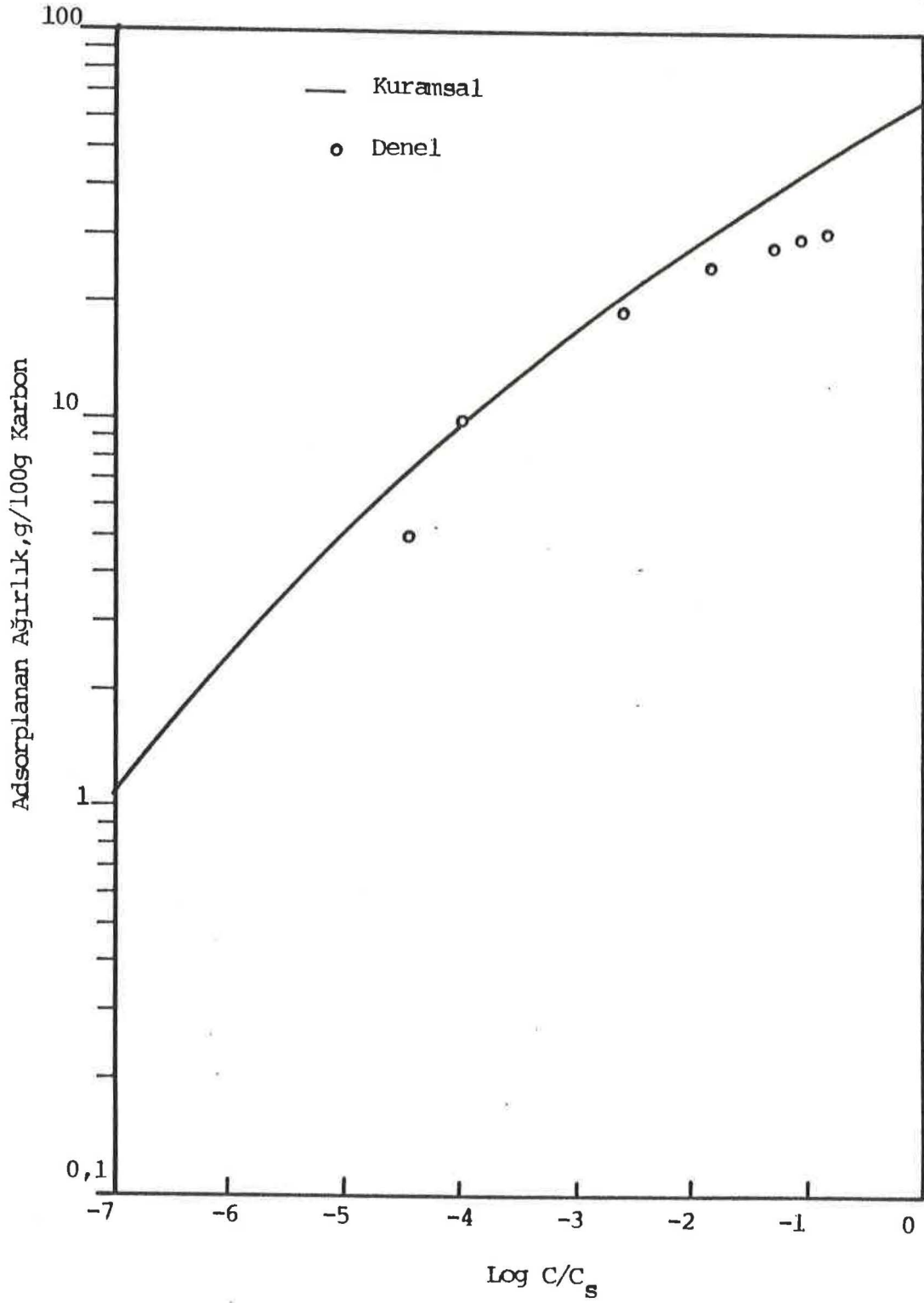
Şekil (3.13). Nikotinaminin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Adsorpsiyon İzotermleri



Şekil (3.14).Nikotinic asit hidrazitin Aktif Karbon Üzerinde 25<sup>0</sup>C deki Adsorpsiyon İzotermleri

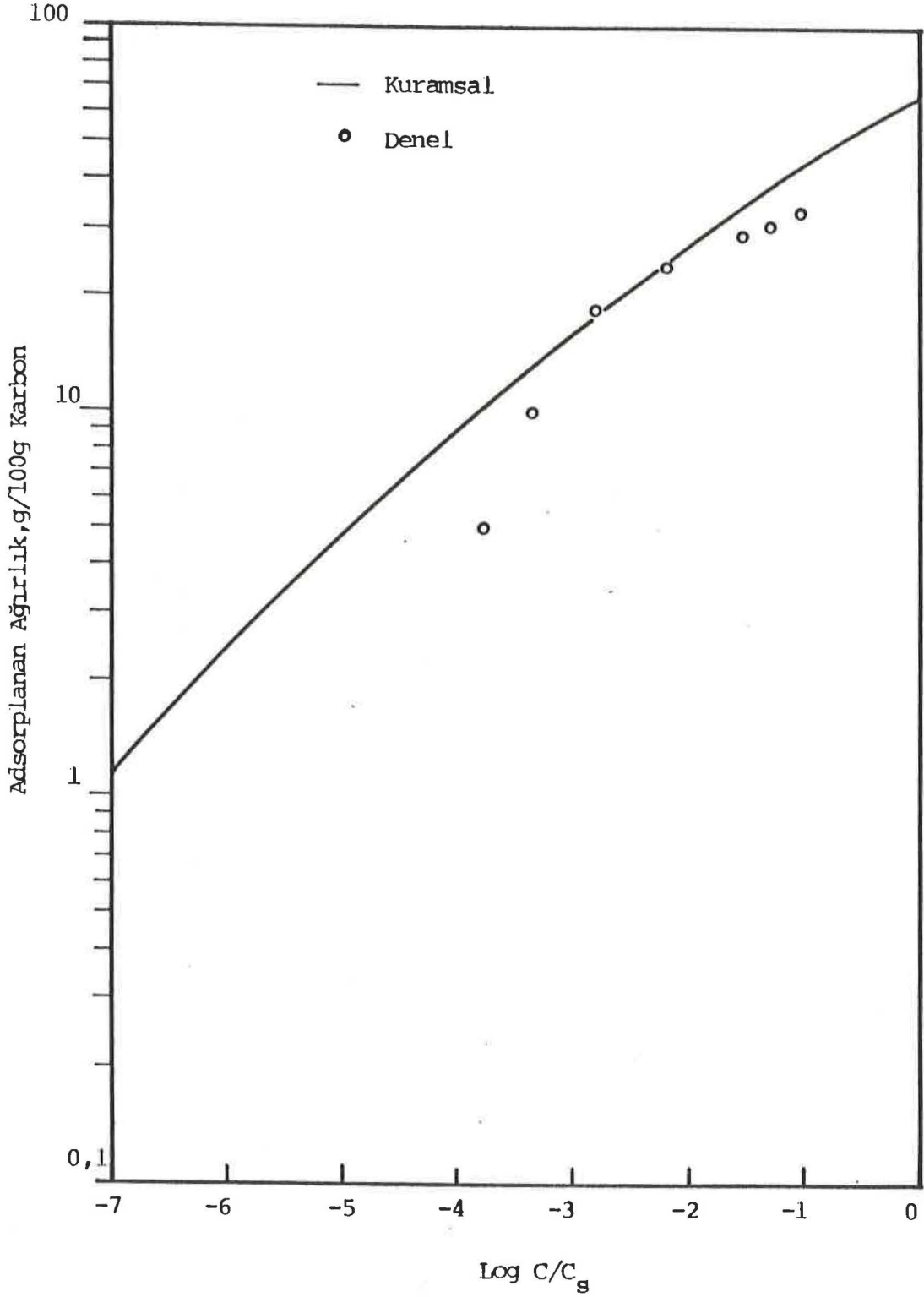


Şekil (3.15). İzonikotinik asitin Aktif Karbon Üzerinde 25<sup>0</sup>C deki Adsorpsiyon İzotermleri



Şekil (3.16). İzonikotinamitin Aktif Karbon Üzerinde 25<sup>0</sup>C deki Adsorpsiyon İzotermi





Şekil (3.17). Izonikotinic asit hidrazitin Aktif Karbon Üzerinde 25°C deki Adsorpsiyon İzotermleri

### 3.2.TARTIŞMA VE SONUÇ

Çizelge (3.1) de Piridin,nikotin,nikotinamit,izonikotinamit,nikotinik asit,izonikotinik asit,nikotinik asit hidrazit ve izonikotinik asit hidrazit'in 25°C de tayin edilen çözünürlükleri görülmektedir.

Çizelge (3.2) de aynı maddelerin 25°C de belirlenen yoğunlukları verildi.

Çizelge (3.3) de nikotinamit in çalışma eğrisine ait veriler, Şekil (3.1) de bu verilerle ilgili çalışma eğrisi verildi.Şekil (3.1) incelendiğinde geniş bir derişim aralığında (0,00366 -0,0183 g/dm<sup>3</sup>) Beer yasasına uyarlılığın çok iyi olduğu görülmektedir.

Çizelge (3.4) ve (3.5) de piridin ve nikotin için çözeltildeki molkesirlerinin logaritması ile başlangıç ve denge derişimleri ve 100 gram karbon tarafından adsorplanan hacimler verildi.

Çizelge ( 3.6 – 3.11 )de sırasıyla nikotinik asit,nikotinamit,nikotinik asit hidrazit,izonikotinik asit,izonikotinamit ve izonikotinik asit hidrazit için başlangıç ve denge derişimleri,  $E/4,6V$  değerleri ve 100g karbon tarafından adsorplanan hacimleri verildi.

Bu maddelerin kuramsal ilişki eğrileri,aynı karbon için gaz fazı karakteristik eğrisi üzerinden geliş güzel alınan noktalara karşılık gelen  $E/4,6V$  değerlerinin,her madde için hesaplanan absis ölçek faktörü  $\chi$  ile çarpılması sonucu bulunan yeni  $E/4,6V$  değerleri kullanılarak çizildi.Söz konusu  $\chi$  faktörleri çözünenlerin molekül kütleleri,yoğunlukları ve spesifik kırılma indisleri gibi fiziksel özelliklerinden yararlanılarak hesaplandı. su için  $\chi$  faktörü olarak,Wohleber ve Manes tarafından belirlenen 0,280 değeri kullanıldı(27).Aynı yöntemle bütün çalışılan maddeler için hesaplanan kuramsal değerler Çizelge ( 3.12 – 3.19 ) da görülmektedir.Her madde için hesaplanan ilişki eğrileri,o maddenin deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ilişki eğrileri ile aynı Şekil üzerinde gösterildi.Araştırmada kullanılan bütün maddelerin deneysel olarak elde edilen ve kuramsal olarak hesaplanan eğrileri Şekil ( 3.2 – 3.9 ) da verildi.

Çizelge (3.20 – 3.23 ) de izonikotinik asit ile izonikotinamit'in değişik pH lardaki adsorpsiyonunda çözeltilerinin başlangıç ve denge derişimleri,  $E/4,6V$  değerleri ve 100 gram karbon tarafından adsorplanan hacimleri verildi.Bu iki maddenin pH ya bağlı olarak elde edilen ilişki eğrileri ile kuramsal olarak hesaplanan ilişki eğrileri Şekil(3.10) ve (3.11) de görülmektedir.

Çizelge (3.24 – 3.29 ) da Nikotinic asit, nikotinamid, nikotinic asit hidrazit, izonikotinic asit, izonikotinamid ve izonikotinic asit hidrazit'in deneysel olarak 100 gram karbon tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişiminin çözünürlüğe oranının (bağıl derişim) logaritması verildi. Şekil (3.12 – 3.17 ) de aynı maddelerin bağıl derişimlerinin logaritmalarına karşı 100 gram karbon tarafından adsorplanan madde miktarları grafiğe geçirildi.

Şekil(3.2) de Piridinin deneysel ve kuramsal ilişki eğrileri görülmektedir. Burada adsorplananın çözeltideki mol kesrinin 100 gram karbon tarafından adsorplanan madde hacmine karşı grafiği çizilmiştir. Bu çözeltiler ideal olmadığından (34) aktiflik yerine mol kesrinin kullanılması daha iyi sonuç vermektedir. Çözünen ve çözücünün her oranda karıştığı sistemlerde adsorpsiyon izotermini tahmin etmek için, kullanılan Denklem (1.36) da ilişki faktörü olarak hacimden ziyade polarlanma kullanılmıştır. Yüksek yüklemelerde (Adsorpsiyonun fazla olduğu bölgelerde) deneysel noktaların kuramsal eğriye birhayli yaklaştığı görülmektedir. Yüklemenin  $10 \text{ cm}^3/100\text{g}$  dan daha düşük olduğu değerler için kuramsal ilişki eğrisinin, deneysel noktaları iyi bir şekilde tahmin edemediği açıkça görülmektedir. Bu durumu, düşük derişimlerde su moleküllerinin, polar bir yapıya sahip olan piridin moleküllerini kuvvetli bir şekilde hidrasyonu ile açıklayabiliriz. Düşük derişimlerde hidrasyon daha kuvvetli olup molekülü epeyce büyüteceğinden adsorpsiyonu o ölçüde zorlaştırır.

Piridin zayıf bir baz olup ( $\text{pK}_a=5,17$ ) su ile bir dereceye kadar asit-baz reaksiyonu verir. Bu durum da düşük derişimlerde piridin'in adsorplanmasını azaltan ve dolayısı ile kuramsal ilişki eğrisinden sapmasına neden olan bir diğer faktördür. Piridin için yüksek derişimlerdeki kurama uygunluk, diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir (26,27).

Şekil(3.3) de Nikotin in deneysel ve kuramsal ilişki eğrileri görülmektedir. Yüksek yüklemelerde nikotin'in deneysel noktaları kuramsal eğriden pozitif sapma göstermektedir. Bu durum, yüksek derişimlerde nikotin'in hidrasyona uğramaması ve iyi bir şekilde paketlenmesi ile açıklanabilir. Yüksek derişimlerde hidrasyonun hemen hemen hiç olmaması nedeni ile deneysel noktalar kuramsal ilişki eğrisine yüksek adsorpsiyon yönünden yaklaşmaktadır. Aşırı yüklemelerde adsorpsiyonun bir tabakadan fazala olması olasıdır. Bu da adsorpsiyonun kolay olmasını sağladığı gibi



ilişki eğrisine pozitif yönden yaklaşmasına neden olur. Polanyi(2) çalışmalarında Denklem(1.28) in maksimum adsorpsiyon bölgesinde tam olarak geçerli olmayacağını ileri sürmüştür. Sonuçlarımız Polanyi'nin orjinal önerisi ve Wohleber'in (27) bulguları ile uyumludur.

Piridin ve nikotin hemen hemen benzer fiziksel özellikler göstermelerine karşın piridin'in deneysel değerleri kurama daha iyi uymaktadır. Bu durum, nikotine göre piridin'in daha ideal davranış göstermesi ve hacimsel özelliği ile açıklanabilir.

Şekil (3.4 – 3.6) da nikotinic asit, nikotinamid ve nikotinic asit-hidrazit'in kuramsal, deneysel ve düzeltilmiş ilişki eğrileri görülmektedir. Şekil(3.4) den görüldüğü gibi nikotinic asit'in sulu çözeltiden adsorpsiyonu ilk bakışta kuramsal ilişki eğrisine uymamaktadır. Fakat hidrasyon düzeltmesi yapıldığı zaman, özellikle yüksek yüklemelerde deneysel değerlerin ilişki eğrisi ile geniş bir derişim aralığında çakıştığı görülmektedir. Düşük yüklemelerde veya seyreltik çözeltilerde hidrasyon düzeltmesine rağmen ilişki eğrisinden sapması, küçük derişimlerde asit'in büyük ölçüde iyonlaştığını - göstermektedir. Nikotinic asit ( $pK_a=4,96$  (35) ) hemen hemen asetik asit kadar kuvvetli bir asittir, seyreltik çözeltilerinde daha kuvvetli iyonlaştığından ilişki eğrisinin kuramdan sapması doğaldır. Benzoik asit'in ilişki eğrisi (36) kuramsal eğriyle çakıştığı halde nikotinic asit in ilişki eğrisinin kuramsal eğri ile düzeltme yapılmadan çakışmaması, nikotinic asit in su molekülleri tarafından daha kuvvetli hidrasyona uğradığını göstermektedir.

Nikotinic asit in su molekülleri tarafından, benzoik asite nazaran daha kuvvetli hidrasyona uğrayacağını beklemek normaldir. Çünkü nikotinic asitte benzen halkasında azot atomu bulunmaktadır. Azot atomu CH grubuna göre su molekülleri tarafından daha kuvvetli olarak sarılırlar. Nikotinic asit'in sulu çözeltiden adsorpsiyonunda hidrasyon düzeltmesi ve iyonlaşma durumu göz önüne alındığı zaman deneysel eğrinin kuramsal ilişki eğrisi ile iyi bir şekilde uyduğu görülmektedir. Bu durum bize gaz fazı adsorpsiyonu ile çözeltiden adsorpsiyon arasındaki Polanyi ilişkisini göstermektedir.

Şekil(3.5) de nikotinamid'in gaz fazı verilerinden hesaplanan kuramsal ilişki eğrisi ile çözeltiden adsorpsiyon sonunda bulunan deneysel noktalar görülmektedir. Bütün eğrilerde sürekli çizgi kuramsal ilişki eğrisini göstermektedir. Şekil(3.5) in incelenmesinden görüleceği gibi yüksek yüklemeler hariç nikotinamid ideal olarak davranmaktadır. Yani, sulu çözeltiden

adsorpsiyon yolu ile bulunan ilişki eğrisinin noktaları, kuramsal olarak hesaplanan ilişki eğrisi ile uyuşmaktadır. Yüksek yüklemelerde çözelti fazından adsorpsiyonun gaz fazından hesaplanan adsorpsiyon eğrisine her zaman uymayacağı Polanyi tarafından'da belirtilmiştir(2). Nikotinamid'in adsorpsiyonunun ideal olmasını beklemek doğaldır. Çünkü nikotinamid, nikotinic asitte olduğu gibi dimerleşmeye uğramayacağından ve molekül içi hidrojen bağından dolayı çıplak molekül halinde bulunmaktadır. Bu durum erime noktasının ( $129^{\circ}\text{C}$ ) asitin erime noktasından ( $235^{\circ}\text{C}$ ) çok düşük olmasından'da görülmüyor. Molekül içi hidrojen bağı su molekülü ile sarılmasında azaltacağından bu molekülün hidrasyonunda söz konusu değildir. Bu nedenlerle nikotinamid'in sulu çözeltilerden adsorpsiyonu herhangi bir düzeltmeye gerek kalmadan gaz fazı ilişki eğrisi ile uyuşmaktadır. Bu gibi maddeler adsorpsiyon açısından ideal madde olarak adlandırılır. Bulgularımıza göre geniş bir derişim aralığında nikotinamid ideal bir madde olarak davranmaktadır.

Şekil (3.6) da nikotinic asit hidrazit'in kuramsal ilişki eğrisi ile deneysel olarak bulunan noktalar görülmektedir. Bu bileşiğin deneysel bulguları nikotinic asit ile nikotinamid arasında bir durum göstermektedir. Zaten bu maddenin fiziksel özellikleride adsorpsiyon eğrisinin nikotinic asit ile nikotinamid arasında olması gerektiğini belirtmektedir. Çözünürlüğü nikotinamitten az nikotinic asitten daha fazladır. Bu durum nikotinic asit hidrazitin nikotinamid kadar kuvvetli molekül içi hidrojen bağı oluşturmadığı gibi nikotinic asit kadar'da polimerleşmediğini göstermektedir. Bu söylediklerimizin doğruluğunu erime noktası verileride desteklemektedir. Nikotinic asitin erime noktasının  $235^{\circ}\text{C}$  olması bir hayli polimerleştiğini gösterir, çözünürlüğünün  $20 \text{ g/dm}^3$  olması ise çıplak moleküller halinde olmadığını gösteriyor.

Nikotinic asit hidrazit'in erime noktasının  $160^{\circ}\text{C}$  ve çözünürlüğünün  $228 \text{ g/dm}^3$  olması, karşılık gelen asit kadar polimerleşmediğini ve nikotinamid (erime noktası  $129^{\circ}\text{C}$ ) kadar da molekül içi hidrojen bağı oluşturmayacağını gösteriyor. Nikotinic asit hidrazitte molekül içi hidrojen bağı zayıf olduğundan hidrasyona uğramaktadır. Hidrasyon düzeltmesi yapıldıktan sonra büyük bir derişim aralığında deneysel noktalar kuramsal ilişki eğrisi ile çakışmaktadır. Ancak düşük derişimlerde düzeltmeye karşın kuramsal eğriden sapma göstermesi bu maddenin seyreltik çözeltilerde hidroliz olduğunu ve su ile reaksiyona girerek asit oluşturduğunu göstermektedir. Çünkü düşük



derişimlerdeki deneysel noktalar nikotinic asitin deneysel noktaları ile (Şekil 3.4 ) benzerlik göstermektedir.

Bu maddenin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda Polanyi kuramının öngördüğü çözeltili faktörleri dikate alındığı zaman gaz fazı ilişki eğrisi ile uyuştuğunu görüyoruz.Bu durum Polanyi kuramının çözeltili fazı adsorpsiyonları için öngördüğü düzeltme faktörlerinin geçerliliğini göstermektedir.

Şekil(3.7 –3.9) da izonikotinic asit,izonikotinamid ve izonikotinic asit hidrazitin kuramsal,deneysel ve düzeltilmiş ilişki eğrileri görülmektedir.

Şekil (3.7) de görüldüğü gibi izonikotinic asitin sulu çözeltiliden adsorpsiyonu kuramsal ilişki eğrisi ile çakışmamaktadır.Hidrasyon düzeltmesi de bu iki eğriyi çakıştırmak için yeterli gözükmemektedir.Hidrasyon düzeltmesi yapıldıktan sonra apsis düzeltme faktörünün uygulanması ile özellikle yüksek yüklemelerde deneysel noktaların ilişki eğrisi ile geniş bir derişim aralığında çakıştığı görülmektedir.Düşük yüklemelerde bu düzeltmelere karşın kuramsal ilişki eğrisinden sapma olduğu görülmüyor.Bu durum seyreltik çözeltilerde izonikotinic asitin büyük oranda iyonlaşmasıyla açıklanabilir.İzonikotinic asit orta halli kuvvetli asit olup pKa sı 4,85(35) dir.İzonikotinic asitin ilişki eğrisinin kuramsal eğri ile düzeltme yapılmadan çakışmaması bu asitin su molekülleri tarafından daha kuvvetli hidrasyona uğradığını gösterir.İzonikotinic asitin su molekülleri tarafından daha kuvvetli sarılması nikotinic asitte belirtilen faktörlerden dolayı normaldir.Belirtilen çözeltili faktörleri ile ilgili gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra izonikotinic asitin sulu çözeltiliden adsorpsiyonunun kuramsal ilişki eğrisi ile uyum sağladığı görülür.Bu durum gaz fazı adsorpsiyonu ile çözeltiliden adsorpsiyon arasında Polanyi kuramının geçerli olduğunu,ancak çözeltili faktörlerinin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Şekil (3.8) de izonikotinamidin kuramsal ilişki eğrisi ile çözeltiliden adsorpsiyon sonunda bulunan deneysel noktalar görülmektedir.Bu şekilden de görüleceği gibi izonikotinamidin sulu çözeltiliden adsorpsiyonu kuramsal ilişki eğrisi ile çakışmamaktadır.Hidrasyon düzeltmesi yapıldıktan sonra, özellikle yüksek yüklemelerde deneysel değerler geniş bir derişim aralığında kuramsal ilişki eğrisi ile uyuşmaktadır.

İzonikotinaminin çözeltilerden adsorpsiyonunun izonikotinic asitin adsorpsiyonundan daha iyi şekilde kurama uymasını beklemek doğaldır. Çünkü izonikotinamitte hidrasyon izonikotinic asitte olduğundan daha zayıf olup, düşük derişimlerde iyonlaşma da olmamaktadır. Bu madde benzoik asitten daha kuvvetli hidrasyona uğramaktadır(36). Moleküller arası hidrojen bağından dolayı izonikotinicaminin dimerleşmediği erime noktasının ( $157^{\circ}\text{C}$ ), izonikotinic asitin erime noktasından ( $319^{\circ}\text{C}$ ) çok düşük olmasından da görülmektedir. Bu nedenlerle izonikotinaminin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu yalnızca hidrasyon düzeltmesi ile ilişki eğrisine uyum sağlamaktadır.

Şekil (3.9) da izonikotinic asit hidrazitin kuramsal ilişki eğrisi ile adsorpsiyon sonunda bulunan noktalar görülmektedir. İlk bakışta sulu çözeltilerden adsorpsiyonun kuramsal ilişki eğrisine uymadığı görülür. Ancak, hidrasyon düzeltmesi yapıldıktan sonra özellikle yüksek yüklemelerde geniş bir derişim aralığında gaz fazı ilişki eğrisi ile uyum sağlamaktadır. Düşük derişimlerde düzeltmeye karşın sapmalar görülmektedir. Bu durum maddenin seyreltik çözeltilerde hidroliz olmasından kaynaklanmaktadır. Polanyi kuramının öngördüğü çözeltiler faktörleri dikkate alındığı zaman bu maddenin çözeltilerden adsorpsiyonunun kuramsal ilişki eğrisi ile birhayli uyum sağladığı görülüyor.

Şekil (3.4) ve (3.7) de görülen nikotinic asit ve izonikotinic asitin kuramsal ve deneysel ilişki eğrileri incelendiğinde nikotinic asitin deneysel verilerinin izonikotinic asit verilerinin çok az üzerinde olduğu görülüyor. Bu durum nikotinic asitin yüksek derişimlerde izonikotinic asite oranla daha az dimerleşmesi ve düşük derişimlerde ise izonikotinic asitten daha az iyonlaşmasıyla açıklanabilir. Maddelerin erime noktaları ve çözünürlükleri arasındaki farklarda bu sonuçları desteklemektedir. Nikotinic asitin erime noktası  $235^{\circ}\text{C}$ , çözünürlüğü  $20,3 \text{ g/dm}^3$  olduğu halde izonikotinic asitin erime noktası  $319^{\circ}\text{C}$ , çözünürlüğü  $6,02 \text{ g/dm}^3$  dir. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı nikotinic asitin deneysel değerlerine sadece hidrasyon düzeltmesi uygulandığı zaman özellikle yüksek yüklemelerde kuramsal eğri ile uyum sağlamaktadır. İzonikotinic asitin aynı uyumu sağlaması için hidrasyon düzeltmesine ek olarak apsis düzeltme faktörü gerekmektedir.



Şekil (3.5) ve (3.8) deki nikotinamit ve izonikotinamitin kuramsal ilişki eğrileri ile deneysel olarak bulunan noktalar incelendiğinde herhangi bir düzeltme yapmadan nikotinamitin deneysel değerlerinin kuramsal eğri ile uyuştugu görülüyor. Bu gibi maddelere adsorpsiyon yönünden ideal maddeler denir. Ancak Şekil (3.8) de izonikotinamitin deneysel noktalarının kuramsal ilişki eğrisiyle belirli ölçüde uyum sağlaması için hidrasyon düzeltmesinin yapılması gerekmektedir. Bu fark nikotinamitin molekül içi hidrojen bağı oluşturması ve bu nedenle de hidrasyona uğramaması ile açıklanabilir. İzonikotinamitin belirli ölçüdeki hidrasyonu deneysel noktaların kuramsal eğriden sapmasına neden olmaktadır.

Şekil (3.6) ve (3.9) daki nikotinic asit hidrazit ve izonikotinic asit hidrazitin kuramsal ilişki eğrileri ile deneysel eğrilerinin incelenmesinde her iki maddenin deneysel sonuçlarında bir paralellik ve adsorpsiyon dereceleri de hemen hemen eşit görülmektedir. Hidrasyon düzeltmesine karşılık her iki maddenin düşük derişimlerde sapma göstermesi, bu maddelerin seyreltik çözeltilerde türedikleri asitler gibi iyonlaştıklarını göstermektedir.

İlişki eğrileri incelendiğinde düşük derişimlerdeki sapmaların, bu maddelerin asitlerinin düşük derişimlerdeki sapmalarına benzer olduğu görülür. Bu sonuçlar da nikotinic ve izonikotinic asit hidrazitlerin düşük derişimlerde hidrolize uğrayarak oluşturdukları asitlerin iyonlaştığını gösteriyor.

Şekil (3.10) da izonikotinic asitin kuramsal ilişki eğrisiyle pH=1 ve pH=9 daki deneysel noktaları görülmektedir. İzonikotinic asit sahip olduğu bazik azot merkezi nedeniyle pH=1 olan çözeltide büyük ölçüde iyonik halde bulunması gerekir. Bu durum izonikotinic asitin bu koşullardaki adsorpsiyonunu azaltır. pH=9 olan çözeltide izonikotinic asitin ilk bakışta tuz oluşturması gerekir. Ancak oluşan tuz zayıf bir asitin tuzu olduğundan sulu çözeltide hidrolize uğrar. Bu nedenle pH=9 koşulunda çözeltide büyük ölçüde moleküler halde izonikotinic asit bulunur. Bu durum maddenin adsorpsiyonunun pH=1 e göre daha fazla olmasını gerektirir. Deneysel bulgular bunu kanıtlamaktadır.

Şekil (3.11) de izonikotinamitin pH=1 ve pH=9 daki deneysel ve kuramsal ilişki eğrileri görülmektedir. pH=1 de izonikotinamit büyük ölçüde

iyonik olacağından beklenildiği gibi adsorpsiyonu azalacaktır.pH=9 da izonikotinamid çözelti ortamında büyük ölçüde moleküler halde bulunacağından,adsorpsiyonunun da daha fazla olması beklenir.Bulgular bu beklentileri doğrulamaktadır.

Şekil (3.12 - 3.17) de sırayla nikotinik asit,nikotinamid,nikotinik asit hidrazit,izonikotinik asit,izonikotinamid ve izonikotinik asit hidrazitin deneysel adsorpsiyon izotermi ile kuramsal olarak hesaplanan izotermi verilmiştir.Bütün maddelerin deneysel izotermi kuramsal adsorpsiyon izotermi sapmaları,aynı maddelerin kuramsal ilişki eğrilerinden sapmaları ile paralellik göstermektedir.Bu sapmalara neden olan çözelti faktörleri,ilgili maddelerin ilişki eğrileri kısmında verildi.

## KAYNAKLAR

1. S. Üneri, "Asıltılar Kimyası", A.Ü.F.F, Yay.No.133, s.82-90, Ankara, (1981).
2. M. Polanyi, Z.Physik, 2, 111(1920).
3. A.W. Adomson, "Physical Chemistry of Surface", 3rd.ed., Academic Press, New York (1976).
4. M. Polanyi, Verh. Deut. Physik. Ges., 16, 1012(1914).
5. M. Polanyi, Verh. Deut. Physik. Ges., 18, 55(1916).
6. S. Brunauer, "The Adsorption of Gases and Vapours", Vol.1, Princeton(1963).
7. A. Titoff, Z.Phys. Chem., 74, 641(1910).
8. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 28, 316(1932).
9. F. London and M. Polanyi, Naturwissenschaften, 18, 1099(1930).
10. M. Manes and R.J. Grant, Trans. 10<sup>th</sup> Natl. Vacuum Symp., p.122, Macmilan, New York (1963).
11. M.M. Dubinin, Chem. Rev., 60, 235(1960).
12. L. Berenyi, Z.Phys. Chem., 94, 628(1920).
13. H.H. Lowry and Olmstead, J.Phys. Chem., 31, 1601(1927).
14. M. Polanyi, Z. Electrochem., 26, 370(1920).
15. P.B. Galitzine, Wied. Ann., 14, 770(1890).
16. M.M. Dubinin and D.P. Timofeev, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 54, 701(1946).
17. M.M. Dubinin and D.P. Timofeev, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 55(2), 137(1947).
18. M.M. Dubinin and L.B. Radushkevich, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 55(4), 327(1947).
19. H. Freundlich, Kapilar Chemie, Leipzig, p.158(1909).
20. R.S. Hansen and W.V. Fackler, J.Phys. Chem., 57, 634(1953).
21. M. Manes and L.J. Hofer, J.Phys. Chem., 75, 584(1969).
22. M. Manes, "The Polanyi Adsorption Potential Theory and its Applications to Adsorption from Water Solution onto Activated Carbon", In Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Vol.1, ed. by I.H. Suffed and M.J. Mc. Guire, p.43-64. (1980).
23. N.A. Lange, "Handbook of Chemistry", McGraw-Hill, New York, p.1391(1961).
24. M. Özcan, Ph.D. Dissertation, Kent State University, Kent, Ohio, (1972).
25. M. Manes and D.A. Wohleber, J.Phys. Chem., 75, 61(1971).
26. M. Manes and D.A. Wohleber, J.Phys. Chem., 75, 3720(1971).
27. D.A. Wohleber, Ph.D. Dissertation, Kent State University, Kent, Ohio, (1970).
28. C.C.T. Chiou and M. Manes, J.Phys. Chem., 77, 809(1973).



29. C.C.T. Chiou and M. Manes, *J. Phys. Chem.*, 78, 622 (1974).
30. C.C.T. Chiou, M.S. Thesis, Kent State University, Kent, Ohio, (1970).
31. M. Özcan, *Technical Journal*, 2, 60 (1975).
32. M. Özcan, *Technical Journal*, 6, 97 (1979).
33. E. Knetting, B.M. Thomson and S.E. Hruday, *Env. Pollution (Series B)*, 12, 281 (1986).
34. A.L. Myers and J.M. Prausnitz, *A.I.Ch.E. Journal*, 11(1), 121 (1965).
35. N. Nambu and T. Nagai, *Chem. Pharm. Bull.* 29(7), 293 (1981).
36. M. Özcan, *Technical Journal*, 2, 32 (1975).