

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI METAL İÇERİKLİ, BORAT, FOSFAT VE BORFOSFAT
BİLEŞİKLERİNİN HİDROTERMAL VE MİKRODALGA
ENERJİ YÖNTEMLERİ İLE SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

131645

DOKTORA TEZİ

Figen DEMİRAL KURTULUŞ

131645

Balıkesir, Temmuz-2003

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI METAL İÇERİKLİ, BORAT, FOSFAT VE BORFOSFAT
BİLEŞİKLERİNİN HİDROTERMAL VE MİKRODALGA
ENERJİ YÖNTEMLERİ İLE SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Figen DEMİRAL KURTULUŞ

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN

İkinci Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Halil GÜLER

Sınav Tarihi: 25/07/2003

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN (Danışman-BAÜ)

Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ)

Doç. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ (DEÜ)

Yrd. Doç. Dr. Sedat ÇELEBİ (EÜ)

Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN (BAÜ)

Balıkesir, Temmuz-2003

ÖZET

BAZI METAL İÇERİKLİ, BORAT, FOSFAT VE BORFOSFAT BİLEŞİKLERİNİN HİDROTERMAL VE MİKRODALGA ENERJİ YÖNTEMLERİ İLE SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Figen DEMİRAL KURTULUŞ

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Yardımcı Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Halil Güler)
Balıkesir, 2003

Metal içerikli borat, fosfat ve borfosfat bileşiklerinin sentezi için katı hal, hidrotermal ve mikrodalga enerji yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen ürünler, XRD, IR, ICP, UV, SEM, EDX ve analitik kimya yöntemleriyle incelenmiştir.

Hidrotermal yöntemde 200 °C 'de üç gün süreyle, mikrodalga enerji yönteminde, 750 watt güçte, 15 dakika süreyle çalışılmıştır.

$Mg_2B_2O_5$, $Pb_2P_2O_7$, $NaPb_4(PO_4)_3$ ve $NaTi_2(PO_4)_3$ bileşikleri saf olarak, $Na_2ZnP_2O_7-BPO_4$; $NaPb_4(PO_4)_3-PbB_2O_4$; $\alpha-NaPbPO_4-NaPb_4(PO_4)_3$; $Pb_2P_2O_7-PbB_2O_4$; $NaCrP_2O_7-NaPO_3$; $\alpha-Cu_2P_2O_7-BPO_4$; $Mn_2P_2O_7-NaMnPO_4$ bileşikleri ikili faz karışımları olarak mikrodalga yöntemi ile, ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir.

Çeşitli B:C mol oranlarında yapılan mikrodalga deneyleri sonucunda bor-karbon-oksijen içerikli, amorf yapıda karboratlı bileşikler sentezlenmiştir.

Co:B:P sistemlerinde yapılan mikrodalga deneylerinde, amorf yapıda kobalt-borfosfat bileşikleri sentezlenmiştir.

Cu:B:P ve Cr:B:P sistemlerinde yapılan mikrodalga deneyleri sonucunda, herhangi bir borfosfat bileşiği elde edilememiştir.

Mikrodalga yöntemle, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve karbon ile yapılan deneyde, yapıda bulunan kristal suyun 5 molünün uzaklaşmasıyla, sodyum tetraborat pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) elde edilmiştir.

Değişik mol oranlarında hazırlanan Pb:B:C sistemlerinde, yapılan mikrodalga deneylerinde ise kurşun-bor-karbon bileşiklerinin yerine karbotermik indirgenmeyle, kurşun metali ve amorf bir faz elde edilmiştir.

MoBP₃O₁₂ bileşigi ilk kez bu araştırmada hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olup, kristal yapısı çözümlenip, yapının tetragonal olduğu bulunmuştur ve hücre parametreleri a=5.306(7) ve c=3.755(5) Å değerlerinde indekslenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin hepsi IR spektroskopisi ile incelenmiş, BO₃, BO₄, BOP ve PO₄ gibi fonksiyonel grupların tespitleri yapılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Mikrodalga sentez yöntemi, hidrotermal yöntem, katı hal kimyası, metal boratlar, metal fosfatlar, metal borfosfatlar, X-ışınları toz difraksiyonu.



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL CONTAINING BORATE, PHOSPHATE AND BOROPHOSPHATE COMPOUNDS BY HYDROTHERMAL AND MICROWAVE METHODS

Figen DEMİRAL KURTULUŞ

(Ph.D., / Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Halil GÜLER)
Balıkesir, 2003

The compounds of borate, phosphate and borophosphate which containing some different type of metals were synthesized with hydrothermal and microwave energy source. The synthesized compounds were analyzed by XRD, IR, ICP, UV, SEM, EDX and analytical analysis methods.

The compounds synthesized by hydrothermal methods were placed at oven 3 days at 200 °C. The microwave syntheses were carried out 750 watt source for 15 minutes.

$Mg_2B_2O_5$, $Pb_2P_2O_7$, $NaPb_4(PO_4)_3$ and $NaTi_2(PO_4)_3$ were synthesized as a pure phase but $Na_2ZnP_2O_7-BPO_4$; $NaPb_4(PO_4)_3-PbB_2O_4$; $\alpha-NaPbPO_4-NaPb_4(PO_4)_3$; $Pb_2P_2O_7-PbB_2O_4$; $NaCrP_2O_7-NaPO_3$; $\alpha-Cu_2P_2O_7-BPO_4$ and $Mn_2P_2O_7-NaMnPO_4$ compounds were obtained together as two phases. These compounds were synthesized first time by using microwave energy source.

Using the microwave method at different stoichiometric ratios of B:C, borocarbonate compounds were synthesized as amorphous phases which contain boron-carbon-oxygen atoms.

For the different stoichiometric ratios of Co:B:P systems, amorphous phases of cobalt-boron phosphates were obtained by the microwave method.

We could have not obtained any new compounds by microwave method for the systems of different stoichiometric ratios of Cu:B:P and Cr:B:P.

The compound, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, was obtained as a pure phase by microwave method from the homogeneous mixture of $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ and carbon.

For the systems of Pb:B:C which were prepared at different atomic ratios, lead and an amorphous phase were obtained together instead of a compound, composed of lead-boron-carbon.

The compound $\text{MoBP}_3\text{O}_{12}$ was synthesized by hydrothermal methods, as a pure phase for the first time in this study. The crystal system was solved as tetragonal structure. The unit cell parameters were indexed as $a=5.306(7)$ and $c=3.739(1)$ Å.

All the synthesized compounds were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopic measurements and the functional groups of BO_3 , BO_4 , BOP and PO_4 were identified by comparing the experimental data.

THE KEY WORDS: Microwave synthesis methods, hydrothermal methods, solid state chemistry, metal borates, metal phosphates, metal borophosphates, X-ray powder diffraction

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xix
1. GİRİŞ	
1.1 Elementel Bor	1
1.2 Borun Atomik ve Fiziksel Özellikleri	2
1.3 Kristal Borun Yapısı	2
1.4 Borun İzolasyonu ve Saflaştırılması	3
1.5 Bor Oksit	4
1.6 Ortoborik asit	5
1.7 Metaborik Asit	7
1.8 Boratlar	8
1.9 Bor Cevherlerin Endüstrideki Kullanım Alanları	11
1.9.1 Cam ve Seramik Sanayinde Bor Cevherleri	12
1.9.2 Yanmayı Önleyici Maddelerde Bor Cevherleri	13
1.9.3 Sabun ve Deterjan Sanayinde Bor Cevherleri	13
1.9.4 Metalurji Sanayinde Bor Cevherleri	14
1.9.5 Tarım Sektöründe Bor Cevherleri	14
1.9.6 Nükleer Sanayide Bor Cevherleri	15
1.9.7 Bor Cevherlerinin Diğer Kullanım Alanları	15
1.10 Fosfat Kimyası	17
1.11 Fosfatların Sınıflandırılması	17
1.12 Fosfatların Önemi	21
1.13 NASICON Türü Cam ve Kristal Fosfatlar	22
1.14 Borfosfatlar	22
1.14.1 Borfosfatların Kimyasal Yapısı	22
1.14.2 Borfosfat Bileşikleri ile İlgili Çalışmalar	28
1.14.3 Borfosfatların Önemi	33
1.15 Bor Karbürler	33
1.16 Katı Hal Sentezi	35
1.17 Hidrotermal Sentez	35

1.18 Mikrodalga Enerjiyle Gerçekleştirilen Deneyler	36
1.19 Mikrodalga ile Materyallerin Etkileşimi	37
1.20 Mikrodalga Kullanılarak Yapılan Deneyler	39
1.20.1 Karbürlerin Sentezinde Mikrodalga Yöntemi	39
1.20.2 Fosfat Materyallerin Sentezinde Mikrodalga Yöntemi	40
1.21 X-Işını Spektroskopisi, Kırınımı ve Teorisi	41
1.22 X-Işınları Kırınımı	41
1.22.1 Bragg Yasası	41
1.23 X-Işını Kırınım Yöntemleri	43
1.23.1 Kristal Bileşiklerin Tanınması	43
1.23.2 Kırınım Desenlerinin Yorumu	44
1.24 Çalışmanın Amacı	46
2. MATERYAL VE YÖNTEM	48
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	48
2.2 Kullanılan Cihazlar	48
2.3 Yöntem	
2.3.1 Termal Yöntem	49
2.3.2 Hidrotermal Yöntem	49
2.3.3 Mikrodalga Yöntem	49
2.4 ICP Spektrometre ile Metal Analizi	50
2.5 Bor Analizi	50
3. BULGULAR	51
3.1 Termal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler	51
3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler	52
3.3 Mikrodalga Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler	52
3.3.1 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan	52
3.3.2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	53
3.3.3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Metal Oksit} (\text{PbO}_2, \text{MnO}_2, \text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{MoO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}) + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	53
3.3.4 $\text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	55
3.3.5 $\text{ZnO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	55
3.3.6 $\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ve/veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	56
3.3.7 $\text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ve/veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	57
3.3.8 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ve/veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	58
3.3.9 $\text{PbO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ve/veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	59

3.3.10 PbO ₂ +Metal Oksit (ZnO,MnO ₂ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	60
3.3.11 PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O(ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	61
3.3.12 MnO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O(ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	61
3.3.13 MnO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O(ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	62
3.3.14 MnO ₂ +Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	63
3.3.15 Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O(ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	63
3.3.16 Cr ₂ O ₃ +Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	64
3.3.17 Cr ₂ O ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	64
3.3.18 CuO+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O(ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	65
3.3.19 CuO+Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	66
3.3.20 CuO+NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	66
3.3.21 Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O+Metaoksite(Cr ₂ O ₃ ,CuO,PbO ₂) +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	67
3.3.22 (NH ₄) ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄ (veya H ₃ PO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	67
3.3.23 H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	68
3.3.24 B ₂ O ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	68
3.3.25 PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	69
3.3.26 Metal Oksit (MnO ₂ ,TiO ₂ ,MnO ₂ ,MoO ₃ ,Cr ₂ O ₃) +H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	70
3.3.27 Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O (veya Kolamanit)+C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	70
3.3.28 Mg+H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	71
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
4.1 Termal Yöntem ile Yapılan Deneyler	72
4.2 Hidrotermal Yöntemle Yapılan Deneyler	81
4.2.1 Ni:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	81
4.2.2 Co:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	85
4.2.3 Mo:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	89
4.3 Mikrodalga Yöntemle Yapılan Deneyler	93
4.3.1 Co:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	93
4.3.2 Zn:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	105
4.3.3 Mo:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	106
4.3.4 Ti:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	116
4.3.5 Pb:B:P ve Pb:P Sistemlerinde Yapılan Deneyler	122

4.3.6 Mn:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	147
4.3.7 Cr:P ve Cr:B:P Sistemlerinde Yapılan Deneyler	157
4.3.8 Cu:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	162
4.3.9 Boraks:Cr:P ve Boraks:Cu:P Sistemlerinde Yapılan Deneyler	165
4.3.10 B:P Sisteminde Yapılan Deneyler	171
4.3.11 B:C Sisteminde Yapılan Deneyler	173
4.3.12 Pb:B:C Sisteminde Yapılan Deneyler	182
4.3.13 Mo:B:C Sisteminde Yapılan Deneyler	183
4.3.14 Boraks:C Sisteminde Yapılan Deneyler	185
4.3.15 Mg:B:C Sisteminde Yapılan Deneyler	188
4.4 Sonuçlar	190
EKLER	
EK:A IR Spektrumu Titreşim Frekansları	192
KAYNAKÇA	194



SEMBOL LİSTESİ

<u>Sembol</u>	<u>Adı</u>
XRD:	X-Işınları Toz Difraksiyonu
IR:	Infrared
EDX:	X-Işını Enerji Yayınımı
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa Numarası
Şekil 1.1	B ₂ O ₃ -H ₂ O Sistemi faz Diyagramı	5
Şekil 1.2	H ₃ BO ₃ 'ün Tabakalı Kısmı	6
Şekil 1.3	H ₃ BO ₃ 'ün Kristal Yapısı	6
Şekil 1.4	Tek Tabakalı HBO ₂ 'de Atomların Düzeni	8
Şekil 1.5	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O 'nun Kimyasal Yapısı	10
Şekil 1.6	Boraksta Hidrojen Bağlı [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ²⁻ İyonun Sistemi	11
Şekil 1.7	Cr ₂ P ₄ O ₁₃ 'te Gözlenen Bir Tetrafosfat Grubu	19
Şekil 1.8	Ag ₃ P ₆ O ₁₈ .H ₂ O 'da Gözlenen P ₆ O ₁₈ Halka Anyonu	19
Şekil 1.9	FeNa ₃ P ₈ O ₂₃ 'te Gözlenen [P ₈ O ₂₃] ²⁻ Ultrafosfat Anyonu	21
Şekil 1.10	Na ₅ B ₂ P ₃ O ₁₃ 'te Gözlenen [B ₂ P ₂ O ₁₃] ⁵⁻ Sonsuz Lineer Heteropolianyonu	22
Şekil 1.11	Bor Karbür Yapısı	34
Şekil 1.12	Bir Kristal Tarafından Oluşturulan X-Işınları Kırınımı	42
Şekil 1.13	X-Işınları Difraktometresi	45
Şekil 1.14	Mg ₂ B ₂ O ₅ 'in JCSPDS Kartı	46
Şekil 4.1	FD1 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	73
Şekil 4.2	FD1 'in IR Spektrumu	73
Şekil 4.3	FD3 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	74
Şekil 4.4	FD3 'ün IR Spektrumu	74
Şekil 4.5	FD4 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	75
Şekil 4.6	FD4 'ün IR Spektrumu	75
Şekil 4.7	FD7 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	76
Şekil 4.8	FD7 'nin IR Spektrumu	76
Şekil 4.9	FD11 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	77
Şekil 4.10	FD11 'in IR Spektrumu	77
Şekil 4.11	FD12 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	78
Şekil 4.12	FD12 'nin IR Spektrumu	78
Şekil 4.13	FD2 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	79
Şekil 4.14	FD2 'nin IR Spektrumu	80
Şekil 4.15	HT3 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	83
Şekil 4.16	HT3-400 °C 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	84
Şekil 4.17	HT4 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	87
Şekil 4.18	HT4-400 °C 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	88
Şekil 4.19	HT4 ve HT4-400 °C 'nin IR Spektrumu	89
Şekil 4.20	HT5 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	91

Şekil 4.21	a)HT5 'in IR Spektrumu	92
	b)HT5 'in DTA Grafiği	93
Şekil 4.22	MD1 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	95
Şekil 4.23	MD1 'in IR Spektrumu	95
Şekil 4.24	MD42 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	96
Şekil 4.25	MD42 'ün IR Spektrumu	96
Şekil 4.26	MD43 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	97
Şekil 4.27	MD43 'ün IR Spektrumu	97
Şekil 4.28	MD40 'ın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	98
Şekil 4.29	MD40 'ın IR Spektrumu	98
Şekil 4.30	MD41 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	99
Şekil 4.31	MD41 'in IR Spektrumu	99
Şekil 4.32	MD33 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	100
Şekil 4.33	MD33 'ün IR Spektrumu	100
Şekil 4.34	MD62 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	101
Şekil 4.35	MD63 'ün IR Spektrumu	101
Şekil 4.36	MD35 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	102
Şekil 4.37	MD35 'in IR Spektrumu	102
Şekil 4.38	MD45 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	103
Şekil 4.39	MD45 'in IR Spektrumu	103
Şekil 4.40	MD70 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	104
Şekil 4.41	MD70 'in IR Spektrumu	104
Şekil 4.42	MD27 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	106
Şekil 4.43	MD44 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	107
Şekil 4.44	MD44 'ün IR Spektrumu	108
Şekil 4.45	MD67 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	108
Şekil 4.46	MD67 'nin IR Spektrumu	109
Şekil 4.47	MD138 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	109
Şekil 4.48	MD138 'in IR Spektrumu	110
Şekil 4.49	MD159 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	110
Şekil 4.50	MD159 'un IR Spektrumu	111
Şekil 4.51	MD150 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	113
Şekil 4.52	MD150 'nin IR Spektrumu	114
Şekil 4.53	MD180 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	116
Şekil 4.54	MD162 'nin IR Spektrumu	119
Şekil 4.55	MD162 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	120
Şekil 4.56	MD182 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	121
Şekil 4.57	MD182 'nin IR Spektrumu	122
Şekil 4.58	MD56 'nın IR Spektrumu	125
Şekil 4.59	MD56 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	126
Şekil 4.60	MD8 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	128
Şekil 4.61	MD8 'in IR Spektrumu	129
Şekil 4.62	MD153 'ün IR Spektrumu	129
Şekil 4.63	MD153 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	130
Şekil 4.64	MD59 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	131
Şekil 4.65	MD59 'un IR Spektrumu	131
Şekil 4.66	MD61 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	132
Şekil 4.67	MD61 'in IR Spektrumu	132
Şekil 4.68	MD148 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	136

Şekil 4.69	MD160 'ın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	137
Şekil 4.70	MD148 'in IR Spektrumu	138
Şekil 4.71	MD160 'ın IR Spektrumu	138
Şekil 4.72	MD25 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	142
Şekil 4.73	MD25 'in IR Spektrumu	143
Şekil 4.74	MD173 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	143
Şekil 4.75	MD146 'nın IR Spektrumu	145
Şekil 4.76	MD146 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	146
Şekil 4.77	MD11 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	148
Şekil 4.78	MD11 'in IR Spektrumu	149
Şekil 4.79	MD52 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	149
Şekil 4.80	MD52 'nin IR Spektrumu	150
Şekil 4.81	MD71 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	150
Şekil 4.82	MD71 'in IR Spektrumu	151
Şekil 4.83	MD137 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	151
Şekil 4.84	MD137 'nin IR Spektrumu	152
Şekil 4.85	MD147 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	152
Şekil 4.86	MD147 'nin IR Spektrumu	153
Şekil 4.87	MD141 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	155
Şekil 4.88	MD141 'in IR Spektrumu	156
Şekil 4.89	MD181 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	156
Şekil 4.90	MD139 'un IR Spektrumu	158
Şekil 4.91	MD139 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	159
Şekil 4.92	MD158 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	161
Şekil 4.93	MD158 'in IR Spektrumu	161
Şekil 4.94	MD106 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	162
Şekil 4.95	MD106 'nın IR Spektrumu	163
Şekil 4.96	MD157 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	163
Şekil 4.97	MD157 'nin IR Spektrumu	164
Şekil 4.98	MD161 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	164
Şekil 4.99	MD161 'in IR Spektrumu	165
Şekil 4.100	MD154 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	169
Şekil 4.101	MD154 'ün IR Spektrumu	169
Şekil 4.102	MD155 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	170
Şekil 4.103	MD155 'in IR Spektrumu	170
Şekil 4.104	MD133 'ün IR Spektrumu	171
Şekil 4.105	MD133 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	172
Şekil 4.106	MD75 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	174
Şekil 4.107	MD75 'in IR Spektrumu	174
Şekil 4.108	MD174 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	175
Şekil 4.109	MD176 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	175
Şekil 4.110	MD75 'in SEM Fotoğrafi	176
Şekil 4.111	MD75 'in EDX Analizi	176
Şekil 4.112	MD132 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	178
Şekil 4.113	MD132 'nin IR Spektrumu	178
Şekil 4.114	MD143 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	179
Şekil 4.115	MD143 'ün IR Spektrumu	179
Şekil 4.116	MD175 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	180
Şekil 4.117	MD132 'nin SEM Fotoğrafi	180

Şekil 4.118	MD132 'nin EDX Analizi	181
Şekil 4.119	MD143 'ün SEM Fotoğrafi	181
Şekil 4.120	MD143 'ün EDX Analizi	182
Şekil 4.121	MD91 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	183
Şekil 4.122	MD101 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	185
Şekil 4.123	MD142 'nin IR Spektrumu	186
Şekil 4.124	MD142 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	187
Şekil 2.125	MD178 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	189



TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Adı	Sayfa Numarası
Tablo 1.1	Okso Bileşiklerinde Bor Koordinasyonu	11
Tablo 1.2	Anhidritsiz Borfosfatlar	24
Tablo 1.3	B:P<1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar	25
Tablo 1.4	B:P=1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar	26
Tablo 1.5	B:P>1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar	26
Tablo 1.6	Bauer 'in Hesapladığı $M^{II}BPO_5$ ($M^{II}=Ca, Sr, Ba$) Hegzagonal Birim Hücre Parametreleri	30
Tablo 1.7	$M^{II}BPO_5$ ($M^{II}=Ca, Sr, Ba$) Hegzagonal Birim Hücre Parametreleri	30
Tablo 1.8	Liebertz ve Stähr 'a göre α ve β - $Zn_3[BPO_7]$ ve α - $Mg_3[BPO_7]$ 'nin Uzay Grupları ve Hücre Parametreleri	31
Tablo 1.9	α - $Zn_3(BO_3)(PO_4)$ 'ün Hücre Parametreleri Ve Uzay Grubu	31
Tablo 1.10	$M_3[BPO_7]$ ($M=Mg, Ba$ ve Sr) Uzay Grupları ve Hücre Parametreleri	31
Tablo 1.11	$Ba_3[BP_3O_{12}]$ ve $Pb_3[BP_3O_{12}]$ Hücre Parametreleri ve Uzay Grupları	32
Tablo 1.12	Nadir Toprak Metalleri Borfosfat Bileşiklerinin Latis Sabitleri	32
Tablo 1.13	Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler	38
Tablo 1.14	Farklı Fosfatların Mikrodalga Hassasiyetleri	40
Tablo 3.1	Termal Yöntem ile Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	51
Tablo 3.2	Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	52
Tablo 3.3	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3 + (NH_4)_2HPO_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	52
Tablo 3.4	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	53
Tablo 3.5	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O +$ Metal Oksit ($PbO_2, MnO_2, TiO_2, MgO, ZnO, MoO_3, Cr_2O_3, CuO$) + $H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	53
Tablo 3.6	$MgO + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	55

Tablo 3.7	ZnO+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	55
Tablo 3.8	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ (veya B ₂ O ₃)+NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	56
Tablo 3.9	TiO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	57
Tablo 3.10	Pb(NO ₃) ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	58
Tablo 3.11	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	59
Tablo 3.12	PbO ₂ + Metal Oksit (ZnO,MnO ₂ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	60
Tablo 3.13	PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	61
Tablo 3.14	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	61
Tablo 3.15	MnO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	62
Tablo 3.16	MnO ₂ + Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	63
Tablo 3.17	Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	63
Tablo 3.18	Cr ₂ O ₃ + Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	64
Tablo 3.19	Cr ₂ O ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	64
Tablo 3.20	CuO+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O (ve/veya (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	65
Tablo 3.21	CuO+ Metal Oksit (ZnO,MoO ₃ ,TiO ₂)+H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	66
Tablo 3.22	CuO+NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	66

Tablo 3.23	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Metaokisit}(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}, \text{PbO}_2)$ + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	67
Tablo 3.24	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (veya H_3PO_4) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	67
Tablo 3.25	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	68
Tablo 3.26	$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	68
Tablo 3.27	$\text{PbO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	69
Tablo 3.28	Metal Oksit ($\text{MnO}_2, \text{TiO}_2, \text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$) + $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	70
Tablo 3.29	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (veya Kolamanit)+ C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	70
Tablo 3.30	$\text{Mg} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{C}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri	71
Tablo 4.1	Termal Yöntem Deneylerinde Kullanılan Bileşikler	72
Tablo 4.2	HT3 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	81
Tablo 4.3	HT3-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	82
Tablo 4.4	HT4 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	85
Tablo 4.5	HT4-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	86
Tablo 4.6	HT4 'ün IR Spektrum Verileri	86
Tablo 4.7	HT4-400 °C 'nin IR Spektrum Verileri	86
Tablo 4.8	HT5 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	90
Tablo 4.9	HT5 'in IR Spektrum Verileri	92
Tablo 4.10	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	93
Tablo 4.11	MD1 'in IR Spektrum Verileri	94
Tablo 4.12	MD27-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	105
Tablo 4.13	MoO_3 Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	106
Tablo 4.14	MD67 'nin IR Spektrum Verileri	107
Tablo 4.15	MD150 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	112
Tablo 4.16	MD180 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	115
Tablo 4.17	TiO_2 Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	116
Tablo 4.18	MD162 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	117
Tablo 4.19	MD182 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	118
Tablo 4.20	MD162 'nin IR Spektrum Verileri	119
Tablo 4.21	MD182 'nin IR Spektrum Verileri	119
Tablo 4.22	MD56 'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	123
Tablo 4.23	MD56 'nın IR Spektrum Verileri	125
Tablo 4.24	PbO_2 Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	127
Tablo 4.25	MD59 'un IR Spektrum Verileri	127
Tablo 4.26	MD61 'in IR Spektrum Verileri	128

Tablo 4.27	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	133
Tablo 4.28	MD148 'in IR Spektrum Verileri	133
Tablo 4.29	MD160 'ın IR Spektrum Verileri	133
Tablo 4.30	MD148 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	134
Tablo 4.31	MD160 'ın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	135
Tablo 4.32	PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	139
Tablo 4.33	MD25 'in IR Spektrum Verileri	139
Tablo 4.34	MD25 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	140
Tablo 4.35	MD173 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	141
Tablo 4.36	a)MD146 'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri b) MD146 'nın IR Spektrumu	144 145
Tablo 4.37	MnO ₂ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	147
Tablo 4.38	MD11 'in IR Spektrum Verileri	147
Tablo 4.39	MD52 'nin IR Spektrum Verileri	147
Tablo 4.40	MD71 'in IR Spektrum Verileri	148
Tablo 4.41	MD137 'nin IR Spektrum Verileri	148
Tablo 4.42	MD147 'nin IR Spektrum Verileri	148
Tablo 4.43	MD141 'in IR Spektrum Verileri	153
Tablo 4.44	MD141 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	154
Tablo 4.45	MD139 'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	157
Tablo 4.46	MD158 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	160
Tablo 4.47	CuO Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	162
Tablo 4.48	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler	165
Tablo 4.49	MD154 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	166
Tablo 4.50	MD155 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	167
Tablo 4.51	MD133 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	171
Tablo 4.52	H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	173
Tablo 4.53	MD75, MD174 ve MD176 Kodlu Deneylerin EDX Analiz Sonuçları	173
Tablo 4.54	B ₂ O ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	177
Tablo 4.55	MD132, MD143 ve MD175 Kodlu Deneylerin EDX Analiz Sonuçları	177
Tablo 4.56	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler	182
Tablo 4.57	MD101 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	184
Tablo 4.58	MD142 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	186
Tablo 4.59	MD178 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	188

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren, doktora tezimin hazırlamasında da büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez hocam Prof. Dr. Mustafa Özcan 'a ve yardımcı tez danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Halil Güler 'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarım sırasında ilgi ve desteklerini gördüğüm, Yrd.Doç.Dr. Sedat Çelebi 'ye (Ege Üniversitesi), Prof.Dr. Meral Kızılyalı 'ya (ODTÜ), Yrd.Doç.Dr. Nuri Nakipoğlu 'na, Arş.Gör. İbrahim Şahin 'e, Arş Gör. Semih Seyyidoğlu 'na (ODTÜ) teşekkürlerimi sunarım.

X-Işınları Toz Difraksiyon çekimlerinin alınmasında yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Salih Okur 'a (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü), Yrd.Doç.Dr. Orhan Türkoğlu 'na (Erciyes Üniversitesi) ve Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi, Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarlarında, çalışmalarımı yapmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı 'na ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırmada maddi olanak sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonuna (Araştırma Proje No:2002/12 ve 2000/08) teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen aileme ve eşim Mahmut Kurtuluş 'a teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2003

Figen Demiral Kurtuluş

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Elementel Bor

Bor eşsiz ve ilgi çekici bir elementtir. Yıllar boyunca sadece pratik ve teorik kimyacıların değil endüstriyel ve teknolojik kimyacıların da ilgisini çeken bir element olmuştur. Periyodik tablonun 3A grubunda tek ametaldir ve komşusu karbon ve köşegen bağlantılı silisyumla benzerlik gösterirler. Karbon ve silisyum moleküler bileşiklerinde kovalent yapıya eğilim gösterirler, fakat bor daha az değerlik elektronlarına sahip olduğundan farklılık gösterir.

Bor, derişik nitrat asidi veya altın suyu ile bor asidi vermek üzere reaksiyona girer. Derişik sülfat asidi ve fosfat asidi bora yüksek sıcaklıklarda etkir.

Boraks eski zamanlarda sırların ve sert camların hazırlanmasında kullanılmasıyla bilinirdi. 18. yüzyıl boyunca, yapılan az sayıda araştırmalar, 1808 'de H. Davy, J.L. Gay Lussac ve L.J. Thenard' ın çok kirli borun saflaştırılması çalışmalarına öncülük etmiştir. H. Moisson Mg 'nin B_2O_3 ile indirgenmesiyle %95-98 saflıkta örnekler elde etti. Yüksek saflıktaki bor (%99) geçen yüzyılın bir ürünüdür. Çeşitli kristal yapılarının yüksek sıcaklıkta oksijen, azot ve metallerin çoğuyla reaksiyon vermesi ve elementel doğasının kolay bozulmaması, geçen birkaç on yıl önce bulunmuştur. Bor ismi elementin kaynağını göstermek için Davy tarafından önerilmiştir.

Bor dünyada nispeten yetersizdir. Kabuk kayalarında yaklaşık 9ppm büyüklüğünde borat mineralleri ve bor silikatlar olarak bulunur. Ticari olarak değerli maden yatakları nadirdir, Türkiye ve Kaliforniya 'da önemli maden yatakları vardır [1].

1.2 Borun Atomik ve Fiziksel Özellikleri

Bor doğal olarak oluşmuş iki kararlı izotopa sahiptir. Her bir izotop nükleer bir spine sahiptir ve bu ^{11}B için özellikle NMR spektroskopisinde önemli olduğu ispatlanmıştır. 2 izotopun nötron soğurma kesit alanında büyük fark olması dikkate değerdir ve bu fark endüstriyel alanlara uygulanabilir ayırma işlemlerinin gelişmesine öncülük etmektedir. Ayrılmış izotopların ticari bulunabilirliği bor kimyasında yapısal ve mekanik problemlerin çözümüne ve belirli beyin tümörlerinin tedavisi için ^{10}B 'un nötron tutma terapisinin gelişmesine yardım etmektedir [2].

Bor periyodik tablonun 5. elementidir ve temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6 , 2427.1 ve $3659.7 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir ve grup IIIA 'nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler. Borun elektronegatifliği 2.0 'dır.

Elementel borun karmaşık polimorfizimi ve uzaklaştırılmayan safsızlıklar içermesi, kesin fiziksel özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Bor düşük yoğunluk, çok düşük elektrik iletkenliği ve yüksek erime noktasına sahip bir elementtir. Kristal yapısı, geçirgen ışıktaki kırmızı, toz formu siyahtır. En kararlı kristal yapısının (β -rombohedral) erime noktası $2092 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $\sim 4000^\circ\text{C}$, yoğunluğu 2.35 g/cm^3 tür. Borun her molü için $\Delta H_{\text{sub}}=570 \text{ kJ}$ ve oda sıcaklığında elektrik iletkenliği $1.5 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

1.3 Kristal Borun Yapısı

Bor allotropik değişimlerinin yapısal karmaşıklığı bakımından elementler arasında tektir. Bu borun atomik orbitalerinin sahip olduğu birkaç elektronun hangi bağa elverişli olduğu problemini çözmek için araştırılan yolların çeşitliliğini gösterir. Bu durumdaki elementler genellikle metalik bağ tercih ederler fakat yüksek iyonlaşma enerjisi ve küçük boyuta sahip bor, metalik bağdansa kovalent bağ yapmayı tercih eder. Borun çeşitli allotroplarında hakim olan yapısal birim ikosohedron, B_{12} 'dir. Bu birkaç borhidrür türevlerinde ve metal-borat yapısında meydana gelir. Tek bor atomlarında beş katlı dönme simetri ekseninden dolayı B_{12}

oldukça etkisiz bir şekilde bir araya gelir ve ilave bor atomlarını yerleştirmek için yeterince büyük düzenli boşluklar vardır. Borun en yoğun formu olan α -rombohedral yapısında bile atomların oluşturduğu hacim yalnızca %37 'dir.

Borun α -rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır, ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral B_{12} içerir. Rombohedral birim hücre $a_0=5.057 \text{ \AA}$, $\alpha=58.06^\circ$ (ccp için 60°) sahiptir ve 12 B atomu içerir.

Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu β -rombohedral modifikasyonudur ki birim hücredeki 105 B atomuyla en karmaşık yapıdır ($a_0=10.145 \text{ \AA}$, $\alpha=65.28^\circ$). Temel hücre merkezdeki ikozahedron B_{12} 'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir.

İlk olarak hazırlanmış, kristal polimorf B, α -tetragonal bor olarak adlandırıldı ve birim hücrede ($4B_{12}+2B$) 50 bor atomuna sahip olduğu bulundu. Bununla beraber, yapılan son çalışmalar, bu fazın azot ve karbon yokluğunda oluşamayacağını ve hazırlama koşullarına bağlı olarak, $B_{50}C_2$ veya $B_{50}N_2$ formüllerine sahip oldukları görülmüştür.

Diğer polimorf borun kristal bileşiklerin yapısının özellikle β -tetragonal faz birim hücrede, 152 bor atomunun bulunması, yapıyı daha karmaşık hale getirmiştir [3-5].

1.4 Borun İzolasyonu ve Saflaştırılması

Borun bileşiklerinden izolasyonu için 4 temel metot vardır.

1)Yüksek sıcaklıkta metallere indirgenmeyle, kuvvetli ekzotermik reaksiyon,



Diğer elektropozitif elementlerde (Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe) kullanılmıştır fakat ürüne genellikle amorf ve metal boratlar gibi giderilemeyen kirlilikler bulaşmıştır. Ağır kristal bor (%96) 900°C 'de bir akıntı sisteminde çinkoyla BCl₃' ün reaksiyonundan hazırlanmıştır.

2) 800°C 'de eritilmiş KCl/KF 'de KBF₄ tetraflorborat veya boratın karıştırılıp eritildiği elektrolitik indirgenmeyle. Bu proses nispeten ucuzdur fakat toz bor %95 saflıkla elde edilir.

3) Buharlaşan bor bileşiklerinin ısıtılmış tantal metal telinde BBr₃+H₂ reaksiyonundaki gibi H₂ ile indirgenmesiyle. 1922 'de açıklanan bu metotla kilogram seviyesinde çalışılabilir. Yüksek saflıkta borun (%99) hazırlanması için çok etkili genel bir hazırlamadır. Kristallenme sıcaklık artışıyla iyileşir, amorf ürün 1000 °C 'nin altında, α ve β-rombohedral yapıları 1000-1200 °C arasında, tetragonal kristal bu sıcaklıkların üzerinde elde edilir. BCl₃, BBr₃' ün yerine kullanılabilir, fakat BI₃ pahalı ve saflaştırılması zor olduğundan kullanılamaz. Serbest enerji hesaplamaları, BF₃' ün yüksek sıcaklık gerektirdiğinden kullanılmayacağını göstermiştir.

4) Borhidrürlerin ve halojenlerin termal ayrışmasıyla. Boranlar 900 °C 'ye kadar ısıtıldığında amorf bora ayrışır ve kristal ürünler BI₃'ün termal ayrıştırılmasıyla elde edilebilir. Gerçekten α-rombohedral borun tanımlanmış ilk örneği (1960' ta) 800-1000 °C 'de BI₃' ün ayrıştırılmasıyla hazırlandı ve hala bu allotropun hazırlanmasında mükemmel bir yöntemdir [3].

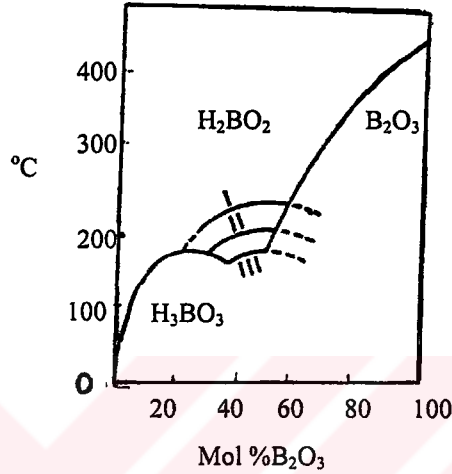
1.5 Bor Oksit

Borun temel oksidi bor oksittir (B₂O₃ E.N: 450 °C, KN: 2250 °C). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937 'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dikkatlice, dehidrasyonu ile hazırlanır.

Normal kristal yapısı (d=2.56g/cm³) oksijen atomlarının içerisine katılmış BO₃ gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat 525 °C 'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO₄' ten yapılıdır. B₂O₃' ün

($d=1.83\text{g/cm}^3$) camısı halinde muhtemelen 6 üyeli $(\text{BO})_3$ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO_3 birimlerinin ağını içerir; yapı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşmeye başlar ve $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde polar $-\text{B}=\text{O}$ grupları oluşur [6].

Şekil 1.1 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin faz diyagramında ortoborikasit ve metaborikasit oluşumunu gösterir.

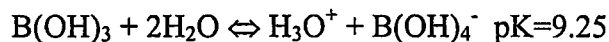


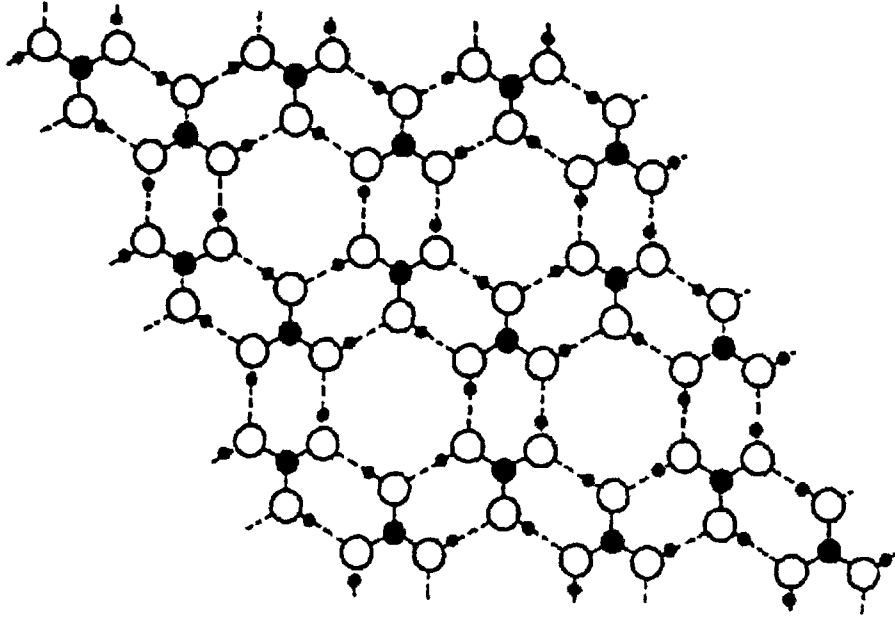
Şekil 1.1 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemi faz diyagramı

Erimiş B_2O_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek için metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli uygulamaları kolay uygulanabilirlikleri ve termal genişleme katsayısının küçüklüğü sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisindedir.

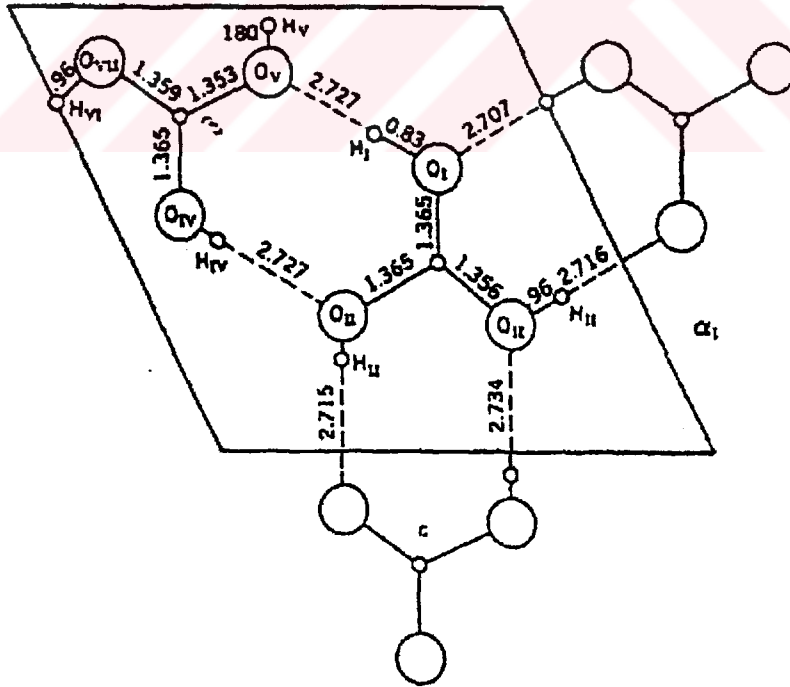
1.6 Ortoborik Asit

Ortoborik asit $\text{B}(\text{OH})_3$, bor bileşiklerinin çoğunun hidrolizinin son ürünüdür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesiyle yapılır Şekil 1.2 'de gösterildiği gibi düzlemsel sıralı BO_3 birimlerine asimetric H bağlarının katıldığı kristaller, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır. Düzlem içindeki kısa $\text{O}-\text{H}$ uzaklığının aksine kristaldeki ardışık tabakalar arasındaki uzaklık 318 pm olduğu Şekil 1.3 'te görülmektedir. $\text{B}(\text{OH})_3$ çok zayıf bir monobazik asittir ve proton vermektense hidroksil iyonu olacak şekilde davranır.





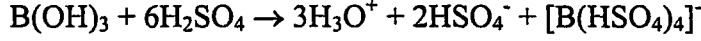
Şekil 1.2 H₃BO₃' ün Tabakalı Kısmı



Şekil 1.3 H₃BO₃' ün Kristal Yapısı

Polihidrik alkollerle şelatlaşması asitliğini artırır ve bu analitik kimyada kullanılmasının temelinı oluşturur [7].

$B(OH)_3$ susuz H_2SO_4 'te kuvvetli bir asit olarak davranır.



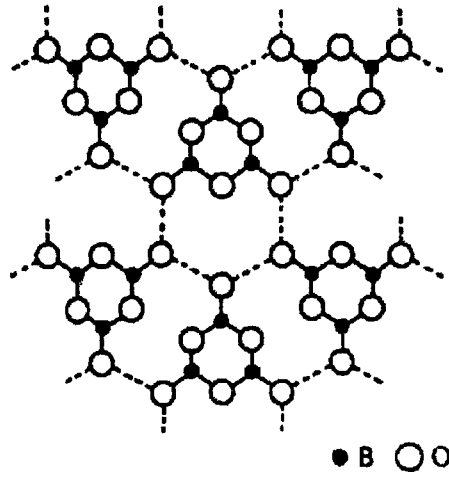
Diğer reaksiyonları $B(OR)_3$ vermek için ROH/H_2SO_4 'le ve güçlü indirgen ayırıcı $Na[BH(OR)_3]$ vermek için thf 'de NaH 'la koordinasyonunun esterleşmesini içerir. H_2O_2 ile reaksiyonu muhtemelen mono peroksiborat anyonu içeren peroksoborik asit çözeltilerini verir. Floroborik asitlerin sulu çözeltilerinin, tam bir serisi bilinir ve birkaçı saf olarak izole edilebilir.

$H[B(OH)_4]$, $H[BF(OH)_3]$, $H[BF_2(OH)_2]$, $H[BF_3OH]$, HF_4 hipohalojen analogları $[B(OH)_3(OX)]^-$ ($X=Cl, Br$) son zamanlarda, NaOX içeren $B(OH)_3$ 'ün sulu çözeltilerinde karakterize edilmektedir.

1.7 Metaborik Asit

$B(OH)_3$ 'ün 100 °C 'nin üzerinde kısmi dehidrasyonu birkaç kristal modifikasyonu bulunan metaborik asitin (HBO_2) oluşmasını sağlar.

Ortorombik HBO_2 , H bağlarıyla tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik $B_3O_3(OH)_3$ birimlerini içerir; tüm B atomları 3 koordinasyon yapar. Monoklinik HBO_2 , B atomlarının bazılarının 4 koordinasyon yaptığı $B_3O_4(OH)(H_2O)$ zincirleriyle meydana getirilir. Halbuki kübik HBO_2 , H bağlarıyla tetrahedral BO_4 gruplarının oluşturduğu kafes bir yapıya sahiptir.



Şekil 1.4 Tek Tabakalı HBO₂ 'de Atomların Düzeni

	B 'nin KS	d(g/cm ³)	E.N.(°C)
Ortorombik HBO ₂	3	1.784	176
↑			
B(OH) ₃ → (140°) monoklinik HBO ₂	3 ve 4	2.045	201
→ (175°) kübik	4	2.487	236

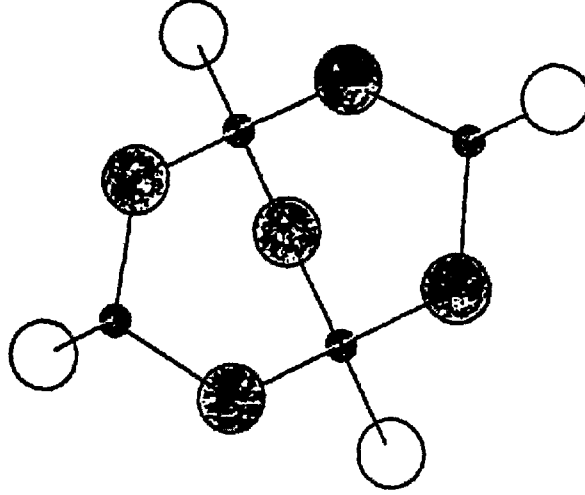
1.8 Boratlar

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklıklar ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Boratların yapısal biriminde mononükleer, bi, tri, tetra veya pentanükleer çok boyutlu ağ içeren camların var olduğu bilinir. Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri aşağıdaki gibidir [8]:

1) Bor hem üçgen yapıdaki üç oksijene hemde tetrahedron yapıdaki dört oksijene bağlıdır.

2) Polinükleer anyonlar yalnızca bor-oksijen üçgenlerinin köşelerinin paylaşımıyla oluşturulur.

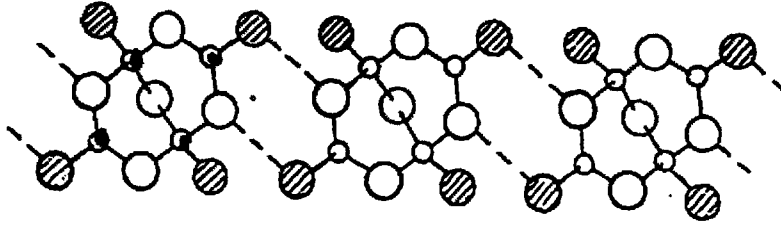
BO_2 'nin sonsuz zincirleri içerisinde BO_3 birimlerinin polinükleer bağlantısı ve düzlem BO_3 birimlerinin üç boyutlu bağlantısı B_2O_3 camlarında meydana gelir.



Şekil 1.5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun Kimyasal Yapısı

Monomerik tetrahedral BO_4 birimi, $\text{Ta}^{\text{V}}\text{BO}_4$ zirkon türü bileşikte, TaNbBO_4 ve $\text{Ca}_2\text{H}_4\text{BaS}^{\text{V}}\text{O}_8$ minerallerinde bulunur. Tetrahedral $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ birimi $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ ve $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ 'de meydana gelir. Binükleer tetrahedral birimler $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ 'da, siklik binükleer tetrahedral yapıda $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'da bulunur. Tetrahedral olarak koordine olmuş $\text{BO}_3(\text{OH})$ birimlerinin tabakaları sıkıştırılarak oluşan kompleks polinükleer bir yapı $\text{CaB}(\text{OH})\text{SiO}_4$ ' te bulunur. Tamamen üç boyutlu polinükleer yapı NaBSi_3O_8 ve $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ minerallerinde ve BaSO_4 ve BPO_4 'te bulunur. Hem düzlem BO_3 hemde tetrahedral BO_4 birimi içeren polinükleer birime paylaşılmış genel oksijen atomları katıldığı zaman son derece karmaşık bir yapı meydana gelir.

Boraksın tetramerik yapısı, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, genel bir köprü oksijen atomuyla bağlı iki tetrahedral grupla, iki üçgen düzlem grupların sıralandığı $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ polianyonundan oluşur. Şekil 1.6 'da görülmektedir.



Şekil 1.6 Boraksta Hidrojen Bağlı $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ İyonun Sistemi

Yukarıda verilen bilgilerin ışığı altında borat kimyasının yapısal sınıflandırılması Tablo 1.1 'de verilmektedir.

Tablo 1.1 Okso Bileşiklerinde Bor Kordinasyonu

Yalnız BO_3	BO_3 ve BO_4	Yalnız BO_4	Karışık Koordi. Grubu örnekleri
H_3BO_3	B_2O_3	BPO_4 , $BAsO_4$	$Mg(OH)_3B.O.B(OH)_3$
$InBO_3$, YBO_3 , $ScBO_3$	HBO_2 (monoklinik)	$CaB_2Si_2O_8$	de $BO(OH)_3$
$CaSn(BO_3)_2$	$KH_4B_5O_{10}.2H_2O$	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	$CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$ da
$Co_3(BO_3)_2$	$CaB_3O_3(OH)_5.H_2O$	$Na_2ClB(OH)_4$	$BO_2(OH)_2$
$Be_2(BO_3)OH$	$Na_2B_4O_5(OH)_4.8H_2O$	$CuClB(OH)_4$	$CaBSiO_4(OH)$ da
$Mg_2B_2O_5$, $Co_2B_2O_5$			$BO_3(OH)$
$(BO_2)_n^{n-}$ metaborat			
$Ca(BO_2)_2$			
$NaBO_2$, KBO_2			

1.9 Bor Cevherlerinin Endüstrideki Kullanım Alanları

Üretilen bor minerallerinin %10 'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan %90 oranındaki kısmı bor cevherlerinden üretilen borat ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Dünyada bor tüketimi yüksek olmasına karşın tüketim alanları ülkelere göre çarpıcı şekilde sektörel bazda değişim göstermektedir. Bor bileşikleri A.B.D. 'de ana tüketim sektörü, izolasyon ve cam sanayi iken, Avrupa ülkelerinde sabun ve deterjan sektörü, Japonya 'da fiberglas ve tekstil sektörüdür [9-12].

1.9.1 Cam ve Seramik Sanayinde Bor Cevherleri

Cam Elyaf Yapımında Bor Ürünleri: Erimiş cama %7 bor oksit verecek şekilde bor pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. İstenilen yalıtkanlık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında kullanılmaktadır. Cam elyafları kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta ayrıca malzemenin hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, sanayi elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde, çelik ve diğer metallerin yerine kullanılmaktadır. İngiltere 'de oto başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolamanit tercih edilmektedir. Fiber optik sanayinde, lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Philips' in Hollanda 'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir. Optik cam elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağladığından günümüzde telekomünikasyonda tercih edilmekte olup kablo teli yerine kullanılmaktadır [9-12].

Bor Cam Yapımında : Camın ısıya dayanımının artması ve cam imalatı sırasında çabuk erimesini ve devitlifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0.5-23 'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı olan Pyreks camlarda %13.5 bor oksit vardır.

Genellikle cama boraks, kolamanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilerek bor cam elde edilir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinesi vb. makinalarda bu tür camlar tercih edilir.

Emaye ve Seramik Sır Yapımında: Emaye vizkositesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik asit %20 'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde

borik asit veya susuz boraksta kullanılır. Mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar vb. alanlarda da emaye kaplama kullanılır.

Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor %3-24 oranında kolamanit halinde sırlara katılmaktadır. Avrupanın en önde gelen seramik üreticisi olan Türkiye seramiklerinde, İngiltere, İtalya ve İspanya 'da kaolenden mamul eşyaları sırla kaplanır. Tuğlalara da bu sırdan sürülmektedir.

1.9.2 Yanmayı Önleyici Maddelerde Bor Cevherleri

Bor kendisinin oksit olması, erime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddeler içerisinde değişik oranlarda katılır. Özellikle çinko borat, boraks gibi borat ürünü olan yangın önleyiciler, antimontrioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastıracağı için daha üstün mamüllerdir. Ancak maliyetleri, alümina trihidrat, magnezyum hidroksit bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir [9-12].

1.9.3 Sabun ve Deterjan Sanayinde Bor Cevherleri

Temizleyici maddeler klorlu veya peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının %20-25 'i sodyum perborattır. En önemli rakip maddeler sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşıktan çok çamaşırdaki tercih edilmektedir. Perborat ürününün %90 'ı deterjan imalatında kullanılmaktadır. Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle atık sular içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda mankafa hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir [9-12].

1.9.4 Metalurji Sanayinde Bor Cevherleri

Kolamanit ve borik asit en çok kullanılan ürünlerdir. Çelik alaşımında kullanılan bor bileşiği ferro boron ve sulandırılmış bor alaşımıdır. Ferro boron borat konsantresinin alümino termik indirgenmesi ile elde edilir. Yüksek borlu (%5) çelikler nükleer reaktörlerde nötron emilmesini sağlayan önemli bir alaşımdır. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler mekanik basınca karşı dayanımları nedeniyle soğuk çekme, inşaat, tarım makinaları, vinçler, yaylar, grayder bıçakları, vites dişlileri gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir. Alüminyum izabesinde, titan ile birlikte borlu bileşikler kullanılır. Diğer bir kullanım alanı da çelik yapımında florit yerine kolamanit veya üleksitin kullanılmasıdır. Elektro kaplama sanayinde kaplama banyosuna borik asit veya serbest flor borat ilave edilir. Demir, bor, karbon ve silikon ile yapılan deneysel camsı metal üretimlerinde başarılı olunmuştur. Transformatörlerdeki enerji kaybını 1/3 'e indiren bu metaller gelecekte hızlı bir gelişme gösterecektir [9-12].

1.9.5 Tarım Sektöründe Bor Cevherleri

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit dallarında kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bora ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir.

Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde katkı maddesi olarak toprağa %1-3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oranı yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır.

Yeni imal edilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen funguslerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür [9-12].

1.9.6 Nükleer Sanayide Bor Cevherleri

Tüketim miktarı yönünden önemli olmamasına rağmen teknolojik ilerleme açısından büyük önemi olan bir kullanım alanıdır.

Bor mineral ve bileşikleri ^{10}B ve ^{11}B izotoplarını içerirler. B 'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına olanak verdiği gibi, dimetil eter, elementel bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar %2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. ^{10}B nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır. Bor karbürler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarakta kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik, atık nükleer yakıt taşımada kullanılan kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayide borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur.

Kaliforniya üniversitesindeki ^{11}B araştırmalarında ^{11}B 'in proton fizyonlanması sırasında radyoaktivitesiz enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir [9-12].

1.9.7 Bor Cevherlerinin Diğer Kullanım Alanları

Borun diğer alanlardaki kullanımlarının giderek gelişeceği yönünde genel bir eğilim olduğu herkes tarafından kabul edilmektedir. Diğer bazı kullanım alanları aşağıdadır:

- Oto antifrizlerinde kullanılan boraks demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.
- Borun katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör borik asittir.
- Bor triflorür gaz halinde asidik bir katalizördür. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların sülfürden kurtarılmasında, karbonmonoksidin katıldığı reaksiyonlarda, polyeşterin boyanmasında kullanılır.

- TiB_2 , ZrB_2 gibi metal borürler jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktörleri, kesici aletler yapımında kullanılır.
- Silisyum borür, oksitlenmeye karşı çok dirençli, ısıya karşı aşırı dayanımı ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitrürle, bor karbürün kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak kullanılır.
- Lantan ve Seryum heksaborürler katot yapımında; Lantan borür elektron mikroskopun termiyonik katoduna elverişli olup, elektron ışınımında istikrarlıdır.
- Jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri zırhlı teçhizatıta seramik zırh olarak kullanılır. Bor nitrür yüksek ısıda elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için kullanılır. Hekzagonal bor nitrür 3500 °C ısıya dayanır, ısınmaz, dielektrik sabiti Al 'un 4 katıdır.
- Anisotropik pirolitik bor nitrür mikrodalga lambalarında kullanılır.
- Borlu elyaf kompozitleri tekniğin en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al, ve Mg 'un bor lifleri ile güçlendirilmesi sonucunda elde edilen kompozit mm^2 'de 360 kg lık basınca dayanır. Karbon lifli kompozitten daha pahalıdır. Titan ve tungsten tel üzerine bor buharı deposite edilerek elde edilen bu lifler F-16 savaş uçağında %2.1 oranında, F-18 'de %10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.
- Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçla kullanılır.
- Talk pudrasında, bebe pudrasında, traş pudrasında borik asit %5-10 arasında antiseptik olarak tüketilir. Kozmetik ve ilaç sanayinde bor bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Sodyum borhidrür, jet ve bomba uçaklarının yakıtlarında ve indirgen eleman olarak kullanılır.
- $B_{10}H_{14}$ 'in Lewis bazı içinde asetilen ile reaksiyona girmesiyle üretilen karboran olan N-hekzilkarborana geleceğin jet yakıtı olarak bakılmaktadır.
- $NaSO_4$, H_2O ve boraks dekahidrattan oluşan bir bileşik oda döşemesindeki bir malzemeye entegre edilip, gündüz saatlerinde pencereden gelen güneş enerjisini soğurarak, geceleri soğumaya başlayınca bu enerjiyi açığa çıkararak odayı kendiliğinden ısıtmaktadır.

- Siemens AG, borik asitle amonyum pentaborattan elektrolitik kapasitör imal etmiştir [9-12].

1.10 Fosfat Kimyası

Yerkabuğunun en bol elementlerinden biri olan fosfor çevre içinde çok önemlidir.

Sözü edilen fosfatlar tam anlamıyla, bir, iki veya üç oksijenin paylaşıldığı birkaç fosfat (PO_4) grubunun yoğunlaşmasının sonucu veya bir tetrahedral PO_4 biriminde anyonik yapılı tuzlardır. Bu çok basit geometrik tanımdan, kondenze fosforik anyonların geometrilerinin sonsuz bir sayısı geliştirilebilir. Temel PO_4 yapı biriminin bir veya birkaç oksijen atomunun H, S ve F gibi diğer elementlerle yerdeğiştirdiği bileşikler olarak $[HPO_3]^-$, $[SPO_3]^-$, $[S_2PO_2]^{3-}$, $[S_3P]^{3-}$, $[PS_4]^{3-}$, $[FPO_3]^-$, $[F_2PO_2]^-$ vb. fosfatlar dikkate alınmalıdır [13].

Doğal olarak oluşmuş tüm fosfor bileşikleri ortofosfat tuzlarıdır. Bunlar diğer anyonlar gibi birkaç farklı katyonlar içerebilir ve fosfat minerallerinin büyük bir kısmı karakterize edilebilirler. Bunların çoğunun karşılaştırılması nadirdir, bununla beraber fosfatın en zengin kaynağı apatitlerdir $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$ (X genellikle OH^- , F^- , ve Cl^- dir).

Fosfat (PO_4^{3-}) iyonu sıklıkla benzer tetrahedral konfigürasyona sahip perklorat (ClO_4^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve silikat (SiO_4^{4-}) ile karşılaştırılır. Klasik valens yapılarının temelinde, bu XO_4 iyonlarında X=S 'den Cl 'ye kovalent karakteri artan bir seri oluşur.

1.11 Fosfatların Sınıflandırılması

Fosfatların sınıflandırılması 1940 'ların başında çeşitli kristalografların uyguladığı çoğu yapı araştırmaları kullanılarak yapılabildi [13].

Bileşiklerin tümünün sınıflandırılmasında anyonik kısma yoğunlaşıldığı gibi fosfatların sınıflandırılmasında da anyonların çeşitli geometrik bilgileri önemlidir.

Fosfat materyalleri 4 sınıfa ayırabiliriz.

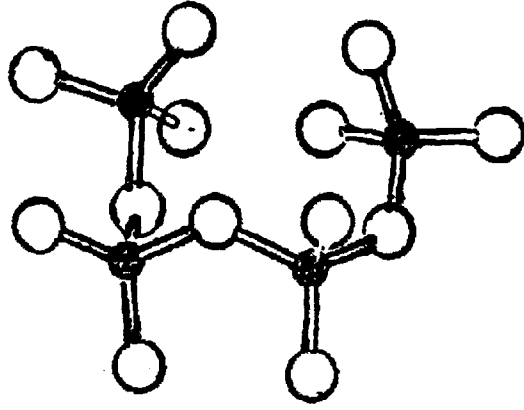
- 1) Monofosfatlar
- 2) Kondenze (Yoğun Fosfor İçerikli) Fosfatlar
- 3) İlave Anyon Grubu İçeren Fosfatlar
- 4) Heteropolifosfatlar

Monofosfatlar: Monofosfat, ismi anyonik kısım $[\text{PO}_4]^{3-}$ 'ün merkezde bir fosfor atomuyla, 4 oksijen atomunun düzenli bir tetrahedral yapıda oluşturduğu bileşiklere verilir. Uzun zamandır ortofosfat olarak bilinen tuzlar bugün monofosfat olarak isimlendirilir fakat hala bilimsel literatürle sık sık karşı karşıya kalınır. Monofosfatlar, fosfat kimyası içinde geniş bir aile oluştururlar. Çünkü uzun zamandır iyi bilinmektedirler ve çok kararlıdırlar

Fosfatların diğer tüm ailelerinde, fosforik anyon hidrolize duyarlı P-O-P bağları içerir. Az yada çok kırılmış bağ içeren bu türler atomik düzende zayıf bir nokta içerir.

Kondenze (Yoğun Fosfor İçerikli) Fosfatlar: Kondenze fosfatlar ifadesinde kondenze fosforik anyonlar içeren tuzlara başvurulur. Anyonun bu tür tam bir tanımı bir veya birkaç P-O-P bağı içeren fosforik anyonun kondenze fosforik anyon olarak söylenmesiyle verilebilir. Bu bağların yapısına çok farklı işlemler uygulanabilir. Kondenze fosfatlar üç alt gruba ayrılır.

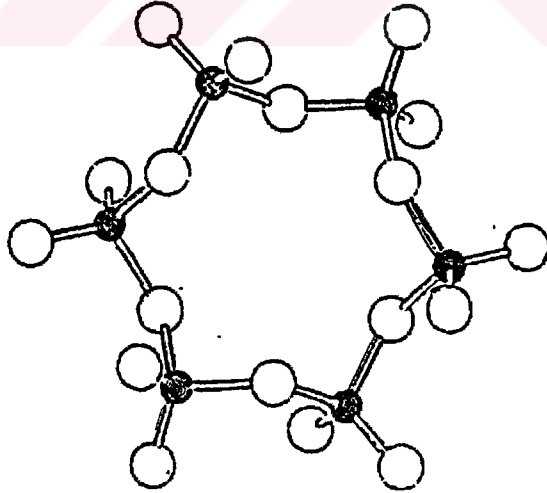
1) *Polifosfatlar:* Böyle anyonların genel formülü $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ şeklindedir. n anyonik formülde fosfor atomlarının sayısıdır. Bu kondenzasyonun ilk ifadesinde n 'nin değerine bağlı olarak genellikle oligofosfatlar olarak isimlendirilir. n=2 profosfat $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, n=3 tripolifosfat $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$, n=4 tetrapolifosfat $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ 'dir. Örnek olarak, Şekil 1.7 'de tetrapolifosfat verilmiştir.



Şekil 1.7 $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ ' te Gözlenen Bir Tetrafosfat Grubu

2) *Siklofosfatlar*: Siklik anyonların yapısına bağlı olarak kondenzasyonun ikinci türü $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$ anyonik formülünün öncülük ettiği tetrahedral PO_4 biriminin köşelerinin paylaşıldığı halkalardan kurulur.

Bu halkalar $n=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ için karakterize edildi. $\text{Ag}_3\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'da gözlenen P_6O_{18} halka anyonu Şekil 1.8 'de verildi.

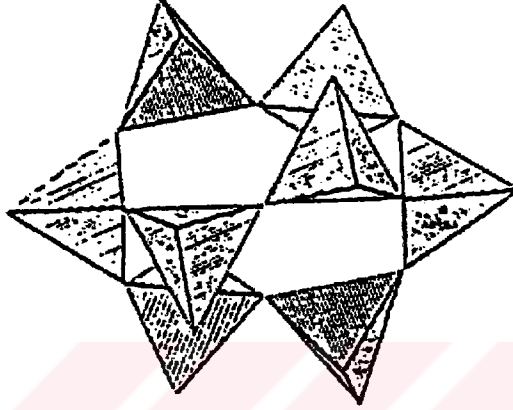


Şekil 1.8 $\text{Ag}_3\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'da Gözlenen P_6O_{18} Halka Anyonu

3) *Ultrafosfatlar*: Kondenzasyonun bu türü, anyonik yapılı kondenze anyonlar, uzun zincir anyonlar ve halka anyonların iki sınıfının en zengin

üyelerinden daha zengin P_2O_5 olduğu tüm kondenze fosfatlarda meydana gelir. Bu tanımdan anyonların formülleri $n[PO_3]^- + mP_2O_5$ veya $[P_{(2m+n)}O_{(5m-3n)}]^{n-}$ şeklinde verilir.

$FeNa_3P_8O_{23}$ 'te gözlenen $[P_8O_{23}]^{6-}$ ultrafosfat anyonu Şekil 1.9 'da verilmiştir.



Şekil 1.9 $FeNa_3P_8O_{23}$ 'te Gözlenen $[P_8O_{23}]^{6-}$ Ultrafosfat Anyonu

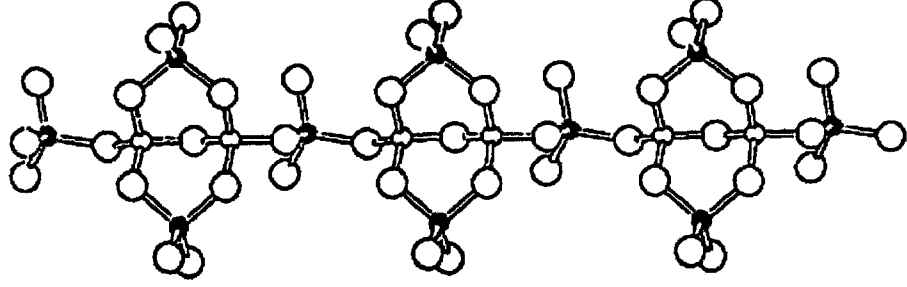
İlave Anyon Grupları İçeren Fosfatlar: Bu fosfatların genel bir tanımı, fosfat kimyası alanında aşağıdaki gibi formüle edilebilir. Fosforik anyonlardan başka diğer anyonlarında atomik düzenlenmelerinin oluşturduğu bir bileşiktir. Bu ilave anyonlar O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BO_3^{3-} gibi çok çeşitlidir. Mg_2FPO_4 , $Mg_3(PO_4)_2.MgF_2$, $MnNa_3(PO_4)(CO_3)$ bileşikleri bu fosfat grubuna örneklerdir [13].

Hetereopolifosfatlar: Onlar

- i) Sonlu veya sonsuz kondenze anyon;
- ii) Kenar veya köşeleri paylaşılan polihedral XO_n ve YO_n düzeninde kurulu ve $X-O-Y$ ve mümkünse $X-O-X$ ve $Y-O-Y$ bağları içeren fosfatlar olarak tarif edilir [13].

Fosfomolibdat, fosfotungsten, fosfosülfat ve fosfokromatlar sonlu kondenze olmuş hetereofosfatlara örnektir.

Hauf ve diğeri tarafından son zamanlarda yapısı araştırılan $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ sonsuz lineer hetereopoli anyonlara tipik bir örnektir [16,17].



Şekil 1.10 $\text{Na}_5\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ 'ta Gözlenen $[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_{13}]^{5-}$ Sonsuz Lineer Hetereopoli anyonu

1.12 Fosfatların Önemi

Fosfat bileşikleri farklı yerlerde, fosforik asit karbonatlı içeceklerde, Kalsiyum fosfat gıda bütünleyicisi olarak, monokalsiyum fosfat monohidrat ve sodyum alüminyum fosfat asit parçalayıcısı olarak kullanılır.

Hem disodyum fosfat hemde sodyum tripolifosfat insanların tedavilerinde kullanılır.

Fosfatlar, konserve deniz ürünleri gibi işleme tabi tutulmuş balıkların taze kalma kalitesini arttırmaları.

Dikalsiyum fosfat dihidrat diş macunlarında genellikle parlatici malzeme olarak kullanılır.

Fosfat bileşikleri temizleyici ve deterjan endüstrisinde çok önemlidir. Temizleyici ve deterjanlar içinde en yaygın olarak kullanılan fosfatlar sodyum fosfatlardır [18].

1.13 NASICON Türü Cam ve Kristal Fosfatlar

NASICON sodyum süper iletken iyonunun baş harfleridir, kompleks kristal materyallerinin bir sınıfı Na^+ iyonunun yüksek iletkenlik gösterdiği $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP) bileşimini temel alır. Hem kristal hemde cam hal fosfat ailesini tarif etmek için bu formülü kullanırız, genel kimyasal formülü $\text{A}_x\text{B}_y(\text{PO}_4)_3$ 'tür. (A: alkali bir iyon, B: üç, dört veya beş değerlikli elementtir) NASICON' un kovalent ağ iskeleti sıcaklık ve kimyasal etkileşimlere karşı çok kararlıdır [19,20]. Ağır radyoaktif elementler, süstitüsyonla yapılarına yüklenebildiğinden dolayı NASICON 'ların nükleer atıkların düzenlenmesinde çok elverişli olduğu önerilir. Bununla beraber, hem kristal hem de cam NASICON materyallerin hazırlanmasında mevcut prosedürler sıkıcı ve zordur. Örneğin, NZP kristali ara ürün öğütülerek 2 aşamalı olarak fırında 28 saat ısıtmayla sentezlenir. NASICON camların hazırlanması basamaklı bir programla en azında 12-15 saat gerektirir [21].

Mikrodalga ışınlar inorganik materyallerin sentezi için kullanılmaktadır. Mikrodalga yöntemin diğer geleneksel yöntemlere göre avantajları vardır. Reaksiyonları yüksek sıcaklık gerektiren fosfat temelli materyallerin hazırlanmasında mikrodalga kullanılması mümkün olmaktadır. Kristal ve cam NASICON 'lu fosfatların sentezlenmesinde $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun mikrodalga hassasiyetinden yararlanılmaktadır [22].

1.14 Borfosfatlar

1.14.1 Borfosfatların Kimyasal Yapısı

Borfosfatlar BO_4 , BO_3 ve PO_4 gruplarının ve onların kısmen protonlanmış türlerinin anyonik yapılar içeren $\text{M}_x\text{O}_y\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-(H}_2\text{O)}$ sistemlerinin ara ürün bileşikleridir. Bunun yanında, alüminafosfatların büyük bir grubuyla biçimsel bir bağlantısı vardır [23]. Borfosfatların kimyasal yapısını açıklayan ilk yaklaşım silikat kristal kimyasının genel çizgisini izleyerek primer kurulan birimlerin zincirleme prensiplerini temel alır [24]. Katyonların anyonik üç boyutlu yapı birimlerinde

önemli bir etkiye sahip olduğu açıklanmasına rağmen sınıflandırmada yalnızca anyonik kısmın yapılarına odaklanılır.





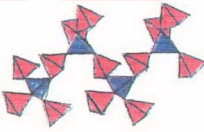
Borfosfatların kristal yapıları, ilk kez susuz ve hidratize fazlar olarak ayrıldı. Diğer kristaller B:P molar oranlarını temel alır. Temel BO_4 , BO_3 ve PO_4 gruplarının dışında farklı anyonik tür içeren borfosfatlar önemli değildir [25-26]. Bugün, borfosfat anyonlarının yapı kimyası, izole edilmiş türlerden oligomerlere, halkalı ve zincirli, tabakalı ve kafeslilere kadar uzanır. Fosfatlardan başka izole edilmiş borat içeren bileşikleride mevcut olan azınlıklar borat-fosfat olarak sınıflandırılmalarına rağmen borfosfat olarak dikkate alınır.

Susuz borfosfatlar Tablo 1.3 'te listelendi. Yapı tartışmasının detaylarından önce, "susuz" (anhidrit) sınıflamasında hazırlama için hidrotermal koşulların dışarıda bırakılmasının belirtilmesi gerekir: $Sr[BPO_5]$ ve $Na_5[B_2P_3O_{13}]$ yüksek sıcaklık yöntemiyle elde edildiği gibi hidrotermal koşullar altında da elde edilebilir [16,27,28,29].

$\alpha-Zn_3[BPO_7]$ 'nin kristal yapısı izole edilmiş düzlem BO_3 ve tetrahedral PO_4 grupları içerir [30]. $Co_5[BP_3O_{14}]$ ($\equiv Co_5[(BPO_6)(PO_4)_2]$) kristal yapısında, izole edilmiş fosfatlar olduğu gibi tetrahedral fosfatlarla oksijeni ortaklaşa kullanan üçgen düzlem borat grupları içerir [31].

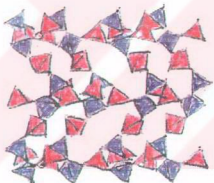
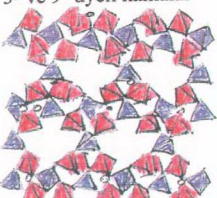
Tetrahedral zincir yapıları kapalı-halka 3 üyeli halka yapısında $M[BPO_5]$; (M:Ca,Sr; M:Pb) ve açık-halka yapısında $M_3[BP_3O_{12}]$; (M:Ba, M:Pb) 'dir. Azalan B:P oranları merkez zincir içerisinde tetrahedral PO_4 ' ün artan sayısı ile tutarlıdır. (B:P=1 saf borat zinciri (B zincir); B:P=0.66 BBP zincir; B:P=0.33 BP zincir)

Tablo 1.2 Anhidritsiz Borfosfatlar

Kompleks Anyon		B[KS]	B:P	Bileşik
Tek		[3]	1	α -Zn ₃ [BPO ₇]
Çift/tek		[3]	1 (0,33)	Co ₅ [BP ₃ O ₁₄]
Zincir				
Kapalı- Halka		[4]	1	M[BPO ₅] M=Ca,Sr M=Pb
Kapalı- Halka		[4]	0,66	Na ₅ [B ₂ P ₃ O ₁₃]
Açık- Halka		[4]	0,33	M ₃ [BP ₃ O ₁₂] M=Ba M=Pb




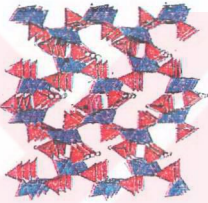
Tetrahedral borat ve B atomları, mavi, tetrahedral fosfat, kırmızı, BO₃ grubunun oksijen atomları gri renkli; KS: Koordinasyon sayısı

Tablo 1.3 B:P<1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar




Kompleks Anyon	B[KS]	B:P	Bileşik
Oligomerler	[4]	0,5	$\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$
Üçlü- Halkasız	[4]	0,5	$\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_3]$
Açık- Halka	[4]	0,5	$\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{HPO}_4$
Kapalı- Halka +tek	[4]	(0,33)	
Kapalı- Halka Zincir	[4]	0,5	$\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ M=Na, K M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn
 3- ve 9- üyeli halkalar	[4]	0,66	$\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10})[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$
 5- ve 8- üyeli halkalar	[4]	0,5	$\text{Na}_{1,89}\text{Ag}_{0,11}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$

Tetrahedral borat , mavi, tetrahedral fosfat, kırmızı, OH grubu gri renkli; KS: Koordinasyon sayısı

Tablo 1.4 B:P=1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar

Kompleks Anyon	B[KS]	Bileşik
Tek 	[4]	$Mn_3(OH)_2[B(OH)_4][PO_4]$
Çift 	[4]	$Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_6(PO_4)_2]$
Kapanmamış Zincir 	[4]	$Fe[B_2P_2O_7(OH)_5]$
Çatı  3-, 4-, 5- ve 12-üyelik halkalar	[4]	$M[B_2P_2O_8(OH)]$ M=Rb, Cs

Tablo 1.5 B:P>1 Molar Oranında Hidrat Borfosfatlar

Kompleks Anyon	B[KS]	B:P	Bileşik
Halkalar Kapalı- Köprü 	[3]+[4]	5	$K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$
Açık-kapalı Köprü 	[3]+[4]	3	$Li[B_3PO_6(OH)_3]$
Açık-Kapalı Köprü 	[3]+[4]	3	$(NH_4)_2[B_3PO_7(OH)_2]$

Tetrahedral borat ve B atomları, mavi, tetrahedral fosfat, kırmızı, BO_3 grubunun oksijen atomları, gri, OH grupları, siyah renkli; KS: Koordinasyon sayısı

B:P>1 molar oranlarıyla hidratize borfosfatlar Tablo 1.5 'te verilmiştir. Zincir anyonlar tetrahedral koordinasyonda bor içerir. BO_3 grupları borat türlerine özel olarak bağlantılıdır. BO_3 gruplarının terminal oksijen pozisyonları daima protonlanmıştır. Tetrahedral BO_4 'ün tüm köşeleri zincir içerisindeki komşu birimlere ortak köşelerden bağlıdır. $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$ (B:P=5) kristal yapısı tek $BO_2(OH)$ grubuyla, tetrahedral bir borat zinciri ve zincir boyunca B...B...P sırasında $PO_3(OH)$ grupları içerir [32]. $Li[B_3PO_6(OH)_3]$ (B:P=3) ve $(NH_4)_2[B_3PO_7(OH)_2]$ 'ün (B:P=3) kristal yapıları Tablo 1.5 'te gösterilmiştir [33,34].

B:P=1 ve B:P<1 molar oranlı, hidratlaşmış borfosfatlar yalnızca tetrahedral fosfat ve borattan oluşur ve üçgen düzlem koordinasyonda bor içermez. B:P=1 'li yapı izole olmuş tetrahedral birimler ($B(OH)_4$ ve PO_4) ve dimerlerle ($(OH)_3BOPO_3$) mineral faz $Mn_3(OH)_2[B(OH)_4][PO_4]$ ve $Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_6(PO_4)_2]$ içerir [35,36]. Şimdiye kadar bilinen 3-boyutlu borfosfat kafesi izotopik bileşiklerin $M[B_2P_2O_8(OH)]$ (M:Rb,Cs) kristal yapısıyla sunulur [37]. Kompleks kafes 3, 4, 6, 9 ve 12 üyeli tetrahedral halkalar içerir. Tetrahedral boratların tüm köşeleri fosfat grupları ve komşu boratların köşeleriyle bağlantılıdır.

Fosfatça zengin borfosfatlar (B:P<1) Tablo 1.3 'te özetlenmiştir. Bileşikler aşırı fosfat temsil etmesine rağmen P-O-P bağlantısı gözlenmez. En küçük tetrahedral oligomer $NaFe[BP_2O_7(OH)_3]$ köşeleri paylaşılan bir borat biriminin ve iki fosfat grubu ile üçlü dizilimli halka oluşturmadan birleşmesidir [38]. İki açık, üçlü halkanın tetrahedral açık 4 üyeli halkalı yapıya ($K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$) ve kapalı-halka yapısına $Na_4Cu_3[B_2P_4O_{15}(OH)_2].2HPO_4$ 'e öncülük eder [39]. Sodyum-bakır bileşikleri ilave olarak izole HPO_4 grupları içerir. İzotopik bileşikler $M^I M^{II}(H_2O)_2[BP_2O_8].H_2O$ ($M^I=Na, K; M^{II}=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) kapalı-halka tetrahedral zincirlerden sonsuz 6₁-sarmal içerir. Merkez zincir, fosfat ve borat birimlerinden oluşur.; zincir boyunca ilave PO_4 grupları, iki tetrahedral boratın bağlanmasıyla 4 üyeli tetrahedral halkaların oluşmasına öncülük eder. B:P<1 'li borfosfat sınıfı 3-9 ve 6-8 üyeli halkalar içeren $Co(C_2N_2H_{10}) [B_2P_3O_{12}(OH)]$ ve $Na_2[BP_2O_7(OH)]/Na_{1.89}Ag_{0.11}[BP_2O_7(OH)]$ tetrahedral tabaka yapılarını içerir [40,41].

Şimdiye kadar bulunan borfosfatların sayısı oldukça küçüktür.

Tablo 1.2, 1.3, 1.4 ve 1.5 'te özetlenmiş yapısal sınıflandırmalara aşağıdaki prensipler ilave edilmelidir.

- 1) Molar oranları B:P>1 bileşiklerle tetrahedral koordinasyon ve 3-döngülü bor içerir.
- 2) Hidratize fazlarda borat birimlerinin köprü olmayan köşeleri OH⁻ gruplarına karşılık gelir [42].
- 3) Boratların kimyasal yapı analogları 3-üyeliler halkaların oluşumuyla verilir.
- 4) P-O-P bağlantısı gözlenmez.
- 5) Fosfatların kimyasal yapı bağıntıları tabaka ve kafes yapılarında üçlü ve tetrahedral fosfatların varlığında verilir.

1.14.2 Borfosfat Bileşikleri İle İlgili Çalışmalar

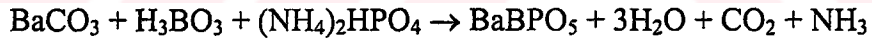
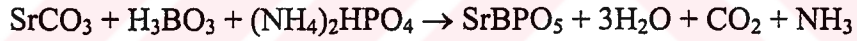
Optik ve optoelektronik uygulamaları en iyi bilinen materyallerin çoğu hem boratlar hemde fosfatlardır [31]. BBO (β -BaB₂O₄) [43], LBO (LiB₃O₅) [44], KTP (KTiPO₄) [45] ve KDP (KH₂PO₄) isimli ticari olarak iyi bilinirler ve farklı optik elementlerin bir aralığını yapmak için endüstride kullanılırlar. Hem borat hem de fosfat kombinasyonlu ilk birkaç bileşik geçen on yıl içerisinde sentezlendi ve karakterize edildi. Yüksek sıcaklık sentezi tüm ana grup metal fosfatlarını az miktarda üretmektedir.

Mikro gözenekli katıların verilmiş tüm geçerli aktiflik alanlarında M₂^IOM^{II}O-B₂O₃-P₂O₅(-H₂O) (M^I=alkali metal, M^{II}=toprak alkali metal) sistemlerinin ara ürün fazlarının unutulmakta olduğu dikkate değerdir. Bauer, M^{II}[BPO₅] 'nın (M^{II}=Ca, Sr, Ba) hekzagonal fazının sentezini ve X-ışınları difraksiyon sonuçlarını sundu [46,47]. Ramamoorthy ve Rockett 900 °C 'de CaO-B₂O₃-P₂O₅ sisteminde faz dengeleri çalışmalarından Ca[BPO₅] varlığını tespit etti [48]. PbBPO₅ 1982 'de Tarte tarafından sentezlendi ve karakterize edildi [49].

Ca[BPO₅] ve Sr[BPO₅], Gözel [50], Kniep ve diğerleri [27] tarafından 900°C 'de platin krozede tek faz monokristal tozları halinde elde edildi. ¹¹B ve ³¹P NMR-kütle spektroskopisi Ca[BPO₅] 'in saf, Sr[BPO₅] 'in safsızlık olarak BPO₄ ve β-Sr₂P₂O₇ içerdiğini gösterdi [51].

Son zamanlarda M₂^IO/M^{II}O-B₂O₃-P₂O₅ sisteminde diğer bir çalışma Sedmale ve diğerleri tarafından baryum için yapıldı [52]. Onlar BaO-B₂O₃-P₂O₅ düzeninde borfosfat camı sentezlemeye çalıştılar. Shi ve diğerleri X-ışını difraksiyonu ve titreşim spektroskopik teknikleriyle BaBPO₅ 'in kristal yapısını ve termal ayrışma işlemlerini çalıştılar ve ayrışma ürünlerinin Ba₃BP₃O₁₂ ve Ba₂P₂O₇ olduğunu gösterdiler [53]. BaBPO₅ 'in yapısı, Rietveld tekniğiyle belirlendi ve bu bileşiğin yapı birimlerinin tetrahedral PO₄ ve BO₄ içerdiği bulundu.

Yukarıda belirtilen 2MO.B₂O₃.P₂O₅ (M=Ca, Sr ve Ba) ilk kez Bauer tarafından aşağıdaki reaksiyonlar kullanılarak termal metotlarla hazırlanmıştır [46,47].

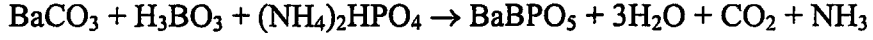
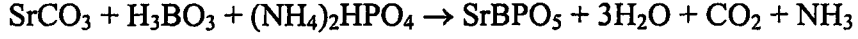


Onların eşyapılı olduğu bulundu. Bauer [46,47], Gözel [50] ve Kniep ve diğerleri [27] MBPO₅ içeren üç molekül toz verilerinden hekzagonal kristal sistemde indekslendi. Bauer tarafından hesaplanan hücre parametreleri Tablo 1.6 'da verildi.

Tablo 1.6 Bauer 'in Hesapladığı M^{II}BPO₅ (M^{II}=Ca, Sr, Ba) Hekzagonal Birim Hücre Parametreleri [46,47]

Bileşik	a (Å)	c (Å)
CaBPO ₅	6,688	13,234
SrBPO ₅	6,857	13,657
BaBPO ₅	7,111	13,977

Kniep ve diğeri [27] ve Gözel [50], Bauer tarafından sunulan aşağıdaki katı hal reaksiyonlarını kullanarak $M[BPO_5]$ 'i sentezledi ve Rietveld metoduyla birim hücre boyutlarını hesapladı.



Tablo 1.7 $M^{II}BPO_5$ ($M^{II}=Ca, Sr, Ba$) Hekzagonal Birim Hücre Parametreleri [27,50]

Bileşik	a (Å)	c (Å)
CaBPO ₅	6,6799	6,6121
SrBPO ₅	6,8488	6,8159
BaBPO ₅	7,1026	6,9821

“a” boyutu Bauer 'in değeriyle benzerdir fakat “c” boyutu Bauer 'in değerinin yarısıdır.

Liebertz ve Stähr 1982 'de eşyapılı $Zn_3[BPO_7]$ ve $Mg_3[BPO_7]$ 'yi sundular [54]. İki bileşimde ortorombik kristal sistemde indekslediler. Liebertz ve Stähr 'a göre α ve β - $Zn_3[BPO_7]$ ve α - $Mg_3[BPO_7]$ 'nin uzay grupları ve hücre parametreleri Tablo 1.8 'de verildi.

1997 'de Bluhm ve Park, B_2O_3 , P_2O_5 ve $ZnCO_3$ kullanarak 1050 °C 'de α - $Zn_3(BO_3)(PO_4)$ tek kristalini sentezlediler [30]. Tablo 1.9 'da verilen hücre parametreleriyle monoklinik sistemde indekslediler.

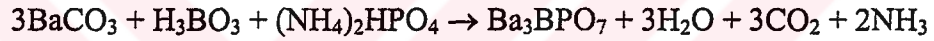
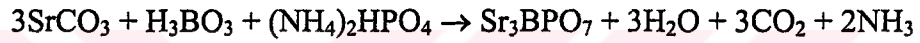
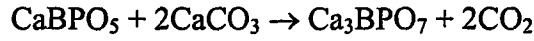
Tablo 1.8 Liebertz ve Stähr 'a göre α ve β - $Zn_3[BPO_7]$ ve α - $Mg_3[BPO_7]$ 'nin Uzay Grupları ve Hücre Parametreleri [54]

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Uzay Grubu
α - $Mg_3[BPO_7]$	8,497	4,880	12,558	I mm2
α - $Zn_3[BPO_7]$	8,438	4,880	12,746	I mm2
β - $Zn_3[BPO_7]$	8,429	8,439	13,030	P6m2/P62m

Tablo 1.9 α -Zn₃(BO₃)(PO₄) Hücre Parametreleri ve Uzay Grubu

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Uzay Grubu
α -Zn ₃ (BO ₃)(PO ₄)	9,725	12,720	4,874	119,8	Cm

Gözel 700-1500 °C aralığında aşağıda verilen katı hal reaksiyonlarıyla M₃[BPO₇] (M=Mg, Ba ve Sr) sentezledi [50]. Liebertz ve Stähr 'ın sunduğu gibi onları ortorombik kristal sisteminde indeksledi [54]. Hücre parametreleri ve uzay grupları Tablo 1.10 'da verilmiştir.



Tablo 1.10 M₃[BPO₇] (M=Mg, Ba ve Sr) Uzay Grupları ve Hücre Parametreleri [50]

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Uzay Grubu
α - Mg ₃ [BPO ₇]	8,490	4,88	12,55	Pmmm
α - Sr ₃ [BPO ₇]	9,0561	9,7984	13,9531	P2/m
α -Ba ₃ [BPO ₇]	11,7947	9,6135	12,9548	P2/m

Ba₃[BP₃O₁₂] tek kristali, Kniep ve diğerleri [37,27] ve Gözel [50] tarafından katı hal reaksiyonuyla sentezlendi ve ortorombik kristal yapısında indekslendi. Bu yapıda her tetrahedral bor, köşelerin paylaşıldığı 4 fosfora bağlıdır.

Ba₃[BP₃O₁₂] ile benzer Pb₃[BP₃O₁₂] bileşiği, Park ve diğerleri tarafından sentezlendi [55]. Bor ve fosfor, oksijenle tetrahedral bağlantılıdır ve ortorombik kristal yapıda sentezlenmiştir. Ba₃[BP₃O₁₂] ve Pb₃[BP₃O₁₂] hücre parametreleri Tablo 1.11 'de verilmiştir.

Tablo 1.11 Ba₃[BP₃O₁₂] [27,50] ve Pb₃[BP₃O₁₂] [55] Hücre Parametreleri ve Uzay Grupları

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Uzay Grubu
Ba ₃ [BP ₃ O ₁₂]	22,21	14,29	7,10	I bca
Pb ₃ [BP ₃ O ₁₂]	6,95	14,20	21,11	P bca

Üçboyutlu anyonik tetrahedral yapılu ilk borfosfatlar Rb[B₂P₂O₈(OH)] ve Cs[B₂P₂O₈(OH)] 'tır ve Hauf ve diğerleri tarafından sentezlenmiştir [37]. Onlar, yapıların üç, dört, altı, dokuz ve oniki üyeli halkalı tetrahedrallerin kompleks bir çatı içerdiğini buldular.

İzomorfik, nadir toprak elementleri, borfosfat bileşiklerinin Ln₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ (Ln=La, Nd, Gd ve Dy) kristal yapısı optikçe önemli olmalarından dolayı çalışılmıştır. Shi ve diğerleri Ln₇O₆(BO₃)(PO₄)₂ 'yi (Ln=La, Nd, Gd ve Dy) 1300 °C 'de katı hal reaksiyonlarıyla H₃BO₃, LnO ve NH₄H₂PO₄'ten sentezlediler [25,56,57,58] ve bu izomorfik borfosfat bileşikleri Tablo 1.12 'de verilmiş hücre parametreleriyle monoklinik sistemde indekslendiler.

Tablo 1.12 Nadir Toprak Metalleri Borfosfat Bileşiklerinin Latis Sabitleri

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
La ₇ O ₆ (BO ₃)(PO ₄) ₂	7,019	17,915	12,653	97,52
Nd ₇ O ₆ (BO ₃)(PO ₄) ₂	6,862	17,591	12,375	97,18
Gd ₇ O ₆ (BO ₃)(PO ₄) ₂	6,704	17,299	12,100	96,94
Dy ₇ O ₆ (BO ₃)(PO ₄) ₂	6,623	17,172	11,960	96,76

Yukarıdaki borfosfat bileşiklerinden başka (NH₄)₂[B₃PO₇(OH)₂] [59], M^IM^{II}(H₂O)₂[BP₂O₈].H₂O (M^I=Na, K; M^{II}=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [60], Li[B₃PO₆(OH)₃] [33], M₃BP₃O₁₂ (M=Ba, Pb), NaFe[BP₂O₇(OH)₃] [38], K₃[B₅PO₁₀(OH)₃] [32] gibi bileşikleri vardır. Na₄Cu₃[B₂P₄O₁₅(OH)₂].2HPO₄ yapısı 2 farklı izole tetrahedral [(OH)PO₃]²⁻ ve [B₂P₄O₁₅(OH)₂] birimi içerir [39].

1.14.3 Borfosfatların Önemi

Bir polimer tutkalda, düzenlice dağılmış $M(BPO_5)$ tozları metal yüzeyini korozyondan korumak için kullanılır. Koruyucu karışım diğer pigment ve tutkallarıda içerir. Genellikle, nemli havada kalsiyum borfosfat çamuruyla kaplanmış çelik levhanın korozyondan korunması Ca-borat-Ca-profosfat karışımıyla kaplanmış, çelik levhadan daha iyidir. Metal borfosfatların farklı türevleri antioksidan olarak kullanılır. Alüminyum borfosfat, killer ve fosfatların tutkalı olarak kullanılır [61].

Öropyum (Eu) elementi, yerleştirilmiş stronsyum borfosfat ve baryum-mağnezyum alüminatın ışığa duyarlı olduğu bulunmuştur ve güneş enerji araştırmalarında kullanılmıştır [62].

Lityum borfosfat, tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır [63].

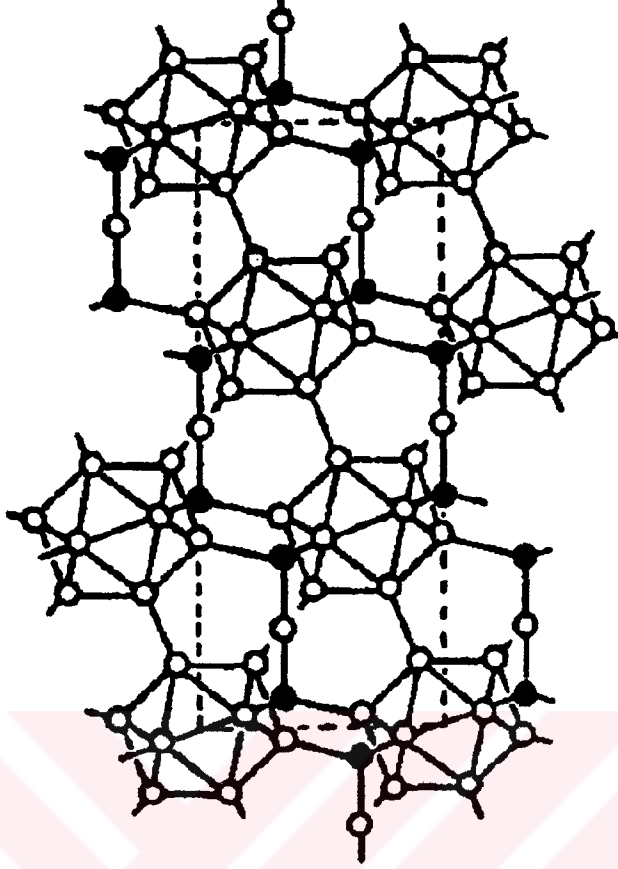
BPO_4 , endüstride, hidrasyon, dihidrasyon ve oligomerizasyonu içeren birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır [40].

Borfosfat, cam-seramik bileşimlerini, katot ışını tüplerini ve plazma gösteri panellerinde floresans özelliğinden dolayıda kullanılmaktadır [64].

1.15 Bor Karbürler

Yüksek erime noktasına, iyi mekanik özelliğe, düşük spesifik ağırlığa, önemli sertliğe ve yüksek nötron soğurma özelliklerine sahip olduklarından yüksek teknolojide yaygın olarak kullanılırlar [65].

Önerilmiş formüllerinin çoğu, tam olarak ispat edilmemiştir. Bor-karbon faz diyagramında, rombohedral bor karbür $B_{4,0}C-B_{10,4}C$ aralığında mevcuttur [66]. B_4C yaygın olarak bor karbür formülü olarak kullanılır.



Şekil 1.11 Bor Karbür Yapısı

Bor karbür hazırlama metotları hem toz hem de yoğun film olarak hazırlanabilir.

B_4C , elmas gibi çok sert bir cisim olduğundan, teknikte delici, yontucu, aşındırıcı, zımparalayıcı olarak kullanıldığı gibi araştırmada nükleer zırh (nötron soğurucu-tutucu), nükleer reaktörlerin, kontrol çubuklarında kullanılmaktadır [67].

Son yıllardaki araştırmalarda, YPd_2B_2C formülünde 21K 'de süper iletken özelliği gösteren bor karbürü bileşiklerin sentezlenmesiyle, bu konuyla ilgili araştırmalar hız kazanmıştır. Ayrıca, Al_2O_3-TiC karışımında oluşan kompozit tipli karbürü bileşiklerde mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir [68].

1.16 Katı Hal Sentezi

Katı hal reaksiyonlar katı bir fazın kompozisyonunda bir değişim yada atomik düzende değişimle, fazda bir değişimin varolduğu prosesleri kapsar [69].

Genellikle katı-hal reaksiyonları ekzotermiktir. Bu reaksiyonlarda kristal reaktantları ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs Enerjisinin farklı olmasından kaynaklanır.

Katıların etkileşimleri, onların yapı kusurlarına bağlıdır. Katı-katı reaksiyonlarda, nokta kusurları önemli rol oynarlar.

Katı hal reaksiyonları, gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zordur.

Teknolojik olarak çok önemli katı hal reaksiyonları toz reaktantlar arasında meydana gelir. Toz ve polikristal materyaller reaksiyon oranlarını etkileyebilen değişiklikler ve monokristal reaktantlara sahip reaksiyon morfolojisinin yüksek bir sayısına sahiptir.

1.17 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez, olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta, sulu çözücüler ve mineralleştiricileri kullanır. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir [28].

En büyük tek kristal, doğada oluşur ve laboratuvar ortamında yaratılan en büyük tek kristal hidrotermal orjinlidir. Hidrotermal teknik, serbest tek kristalin büyütülmesinde ve saflaştırılmasında teknolojik açıdan çok önemlidir.

Hidrotermal araştırma metodu, cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamaları ve kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallenme kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal çalışmada çok önemlidir.

Hidrotermal sentezi, sonsuz sınırlar içinde tarif etmek gerekir. 1 atm 'den daha büyük basınçlarda ve oda sıcaklığının üzerinde, sulu ortamda tüm heterojen reaksiyonlara uygulanabilir.

Tek kristal bileşikler sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir metottur. Hidrotermal metotla sentezlenmiş birçok kromat, fosfat, borat ve borfosfat tek kristal bileşikler vardır [70].

Hidrotermal metodun diğer kimyasal sentez tekniklerine göre bazı önemli avantajları vardır [28]. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

-Hidrotermal metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır.

-Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda istenilen kristal fazda doğrudan üretilir.

-Hidrotermal metot, düşük sıcaklık katı hal reaksiyonları için elverişlidir. Örneğin; CuI 'nın çinko blend yapısının kristalleri, 390 °C bozunma sıcaklığı altında HI içeren çözeltilerden elde edilebilir.

-Özellikle önemli geçiş metal bileşiklerini elde etmenin zor olduğu oksidasyon basamağındaki elementlerle bileşikler kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle elde edilebilir.

1.18 Mikrodalga Enerjiyle Gerçekleştirilen Sentezler

Katıların sentezlenmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi malzeme kimyasında sürekli araştırılan bir konudur. Son zamanlarda sol-jel tekniği ve hidrotermal yöntem gibi kimyasal metotların gelişmesi yeni tür malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlar [71-75]. Mikrodalga enerji yöntemi, sentezde yeni metottur ve araştırmalarda hızlıca gelişen bir alandır [76-80]. Clark ve Sutton literatürde belirtilmiş çeşitli durumlarda mikrodalga uygulamaları açıkladılar [81]. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, geleneksel tekniklerin mikrodalga yöntemiyle yerdeğiştirdiğini göstermiştir. Mikrodalga yöntem, bir süredir hızlandırılmış organik reaksiyonlar içinde kullanılmaktadır [77,79,82,83]. Mikrodalga yardımcı sentezler, geleneksel metotlardan daha ekonomik, daha hızlı, daha temizdir ve enerji etkilidir. Malzemelerin sentezi boyunca reaktantlarla mikrodalga etkileşiminin kesin doğası bilinmemektedir ve spekülattir. Bununla beraber mikrodalgadan materyale, enerji transferinin hızlı ısınmadan kaynaklanan hem rezonans hemde relaksasyon oluşturduğu zannedilmektedir. Bu bilgi, reaksiyon mekanizmaları tartışmalarında temel olarak kullanılmaktadır.

Mikrodalga, dalga boyları 1mm-1m aralığında uzanan elektromanyetik radyasyondur (frekans 0.3-300 GHz aralığında). Mikrodalga spektrumun büyük bir bölümü iletişim prosesleri için ve yalnızca 900 MHz merkezinde dar frekans pencereleri için kullanılır ve 2.45 GHz mikrodalga ısınma proseslerine izin verir. Mikrodalga ısınma uygulamaları için 28, 30, 60 ve 83 MHz frekansları kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır [84-87].

Literatürde, mikrodalga uygulamaların çoğunun, laboratuvarında birkaç gram seviyesinde yapıldığı belirtilmiştir. Bu uygulamalarda 250- 1 kW aralığı gücünde ve genellikle 2.45 GHz frekansında çalışan mikrodalga fırınlar kullanılmıştır [85,87,88].

1.19 Mikrodalga ile Materyallerin Etkileşimi

Malzemelerin mikrodalgayla olan etkileşimi, genellikle üç farklı kategoriye ayrılır: (i) Mikrodalga yansıtıcılar, mikrodalga enerjinin üretilmesinde kullanılan

pirinç gibi maden alaşımları ve hacimli metaller en tipik örneğidir. (ii) Mikrodalgayı geçiren mikrodalga iletkenler, teflon, seramikler (geçiş elementi içermeyen), bazı camlar, zirkon ve erimiş kuvars en tipik örnekleridir. Bunlar mikrodalgada kimyasal reaksiyonların meydana geldiği kapların ve yemek pişirme kaplarının yapılmasında kullanılırlar. (iii) Mikrodalga sentezler için en önemli sınıfı oluşturan mikrodalga soğurucular, mikrodalgayla çok hızlı bir etkileşim göstererek çok hızlı bir şekilde ısı alırlar [68].

Tablo 1.13 Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler

Element/Mineral/Bileşik	Mikrodalgaya Maruz Kalma Süresi (dak)	Sıcaklık (T,K)
Al	6	850
C(amorf, <1 μ m)	1	1556
C(grafit, 200mesh)	6	1053
C(grafit, < 1 μ m)	1.75	1346
Co	3	970
Fe	7	1041
Mo	4	933
V	1	830
W	6.25	963
Zn	3	854
TiB ₂	7	1116
Co ₂ O ₃	3	1563
CuO	6.25	1285
Fe ₃ O ₄	2.75	1531
MnO ₂	6	1560
NiO	6.25	1578
V ₂ O ₅	11	987
WO ₃	6	1543
Ag ₂ S	5.25	925
Cu ₂ S	7	1019
CuFeS ₂	1	1193
Fe _{1-x} S	1.75	1159
FeS ₂	6.75	1292
MoS ₂	7	1379
PbS	1.25	1297
PbS(galena)	7	956
CuBr	11	995
CuCl	13	892
ZnBr ₂	7	847
ZnCl ₂	7	882

Anorganik materyallerin çoğunun normal sıcaklıklarda mikrodalgayla oldukça iyi bir şekilde etkileşme gösterdiği bilinmektedir. Tablo 1.13 'te bazı mineral ve inorganik bileşikler sıralanmıştır [89,90]. Ev tipi mikrodalga fırınında mikrodalga yayınlanırken malzemelerin maruz kaldıkları zamana, ulaştıkları sıcaklıklarda Tablo 1.13 'te verilmiştir. Tablo 1.13 'ün içermediği HgS, MoS₂, As, ZnS ve diğerleri gibi bazı kalgonitler mikrodalgayla etkileşir fakat Tablo 1.13 'te verilen maddeler gibi çok hızlı ısınmazlar. Çok hızlı ısınan, oksijen ve hidrür içeren geçiş metalleride Tablo 1.13 'te verilmemiştir. Karbonun çoğu formu toz halinde mikrodalgayla etkileşir. Özellikle toz amorf karbon 1 kW güçte uygulanan mikrodalga işleminde, 1 dakikada, sıcaklığını çok hızlı bir şekilde 1550 K 'e yükselmesini sağlayarak, mikrodalga enerjisiyle güçlü bir etkileşim gösterdiği gözlenmiştir [68].

1.20 Mikrodalga Kullanılarak Yapılan Sentezler

1.20.1 Karbürlerin Sentezinde Mikrodalga Yöntemi

Elementel reaktantların direkt reaksiyonu, TiC ve Mo₂C gibi karbürlerin mikrodalga hazırlanması için kullanılır [68]. Mo 'nun kendisi mikrodalgaya karşı, hassas olmadığı için grafit karbonun mikrodalga hassasiyetinden yararlanır. Karbürlerin oluşumu reaksiyon entalpisi tarafından desteklenir.

Elementel karışımın parlak olması hava atmosferindeki yayınımda metallerin oksit oluşturma eğilimini artırır. Bununla beraber, karbürleşme istenilen oksitlerin karbotermal indirgenmesine öncülük eder. Kozuka ve Machenzie mikrodalga metodunu kullanarak SiC, TiC, NbC ve TaC sentezlemeyi başarmışlardır [91]. Reaksiyon sıcaklığı 1773 K 'dir ve ürün morfolojisinin hem kullanılan karbonun hemde oksidin fiziksel doğasından bağımsız olduğu bulunmuştur.

1.20.2 Fosfat Materyallerin Sentezinde Mikrodalga Yöntemi

Fosfatların ve fosfatik materyallerin hazırlanması genellikle geleneksel metodlarda yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanı gerektirir. Fosfatlar mikrodalgaya hassas değildirler, bununla birlikte son zamanlarda NaH₂PO₄.2H₂O

kristalinin mikrodalga enerjisiyle çok iyi etkileştiği bulunmuştur [22]. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ya mikrodalga enerji (2.45GHz frekanslı) kristalize suyun varlığından dolayı ısınma meydana gelir. Mikrodalga hassasiyetin bu türü çoğu kristal hidratlar için geneldir. 2 mol H_2O 'nun kristal yapıdan uzaklaştırılması ile mikrodalga ısınmaya devam edilirse sıcaklık 700K 'e ulaşır. Bu sıcaklıkta reaksiyona giren maddelerde katı-katı kimyasal reaksiyonların oluşmasına yol açar.

Tablo1.14 Farklı Fosfatların Mikrodalga Hassasiyetleri

Bileşik	Maruz Kalma Süresi	Gözlemler	5 dakikada Ulaşılan Sıcaklık
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7 dakika	50 s sonra iki koordine su moleküller tamamen uzaklaştı, 3.su 125s sonra uzaklaştı. $3\text{H}_2\text{O}$ molekülüne bağlı ağırlık kaybı var	951 K
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9 dakika	Ağırlık kaybı yok, erime gözlenmedi, mikrodalga hassas değil.	328 K
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7 dakika	Ağırlık kaybı gözlendi. Dihidrat bulundu.Erime gözlenmedi	365 K
KH_2PO_4	9 dakika	Ağırlık kaybı ve erime yok. Mikrodalga absorpsiyon yok.	316 K
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8 dakika	Ağırlık kaybı ve erime yok. Mikrodalga hassas değil.	323 K
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	7 dakika	Ağırlık kaybı var. Dihidrat bulundu. Erime gözlenmedi. Gözenekli bir ürün elde edildi	395 K

Hidrat fosfatlarda başlangıç mikrodalga absorpsiyonun H_2O molekülünün dönme titreşimlerinden olduğu muhtemeldir [68]. KH_2PO_4 ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gibi kristal suyu olmayan fosfatların tümünde mikrodalgayla birleştirilemez. Kristalize suyun dönme-titreşim enerji spektrumu mikrodalga aktivitelerde etkili görünür. Na^+ iyonun bir protonla yerdeğiştirdiği $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde mikrodalga hassasiyet azalır. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mikrodalga ışınları altında $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi dihidrat değildir. Metal fosfatların mikrodalga hassasiyetleri Tablo 1.14 'te gösterilmektedir.

1.21 X-Işını Spektroskopisi Kırınımı ve Teorisi

X-ışını spektroskopisi, diğer optik spektroskopiler gibi elektromanyetik ışının yayılım, soğurma, saçılma, floresans ve kırınımın ölçümüne dayanır. X-ışını soğurma yöntemleri periyodik çizelgedeki atom numarası sodyumdan büyük bütün elementlerin nitel ve nicel tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Özel donanımlarla atom numarası 5-10 arasındaki elementler de tayin edilebilmektedir [92].

X-ışınları, yüksek-enerjili elektronların yavaşlamasıyla hedef metale çarpıp, sahip oldukları yüksek kinetik enerjiyle metalin iç yörüngedeki elektronların kopmasına ve üst enerji düzeylerinde bu elektron boşluğunun doldurulması esnasında oluşan kısa dalga boyulu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu aralığı yaklaşık 10^{-5} Å 'dan 100 Å 'ya kadardır. Ancak klasik X-ışınları spektroskopisi yaklaşık 0.1 Å ile 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ mm}$) arasındaki bölgeyi kapsar.

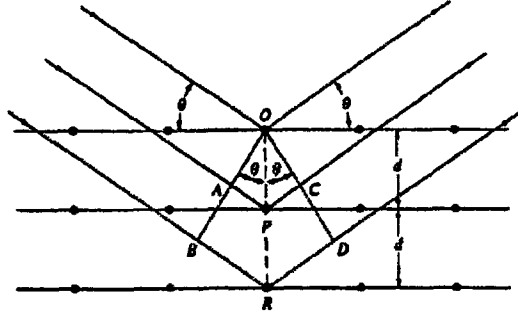
1.22 X-Işınları Kırınımı

Diğer elektromanyetik ışın türlerinde olduğu gibi, X-ışının elektrik vektörüyle, ışının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme sonucu saçılma meydana gelir. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılmayı yapan merkezler arasındaki mesafe, ışın dalga boyu ile (X-ışını dalga boyu) aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar girişim (olumlu ve olumsuz) etki yaparlar. Bu durumda, kırınım meydana gelir.

1.22.1 Bragg Yasası

Bir X-ışını demeti bir kristal yüzeyine θ açısıyla çarptığında, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısmı saçılırken, geriye kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Kristalin düzenli örgü yapısı içinde yer alan merkezler tarafından yapılan bu saçılmanın net etkisi, görünür bölge ışınının yansımali optik ağ ile uğradığı kırınım ile aynı olan kırınımdır. X-ışını kırınımı için (1) atom

tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalıdır ve (2) saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdırlar.



Şekil 1.12 Bir Kristal Tarafından Oluşturulan X-Işınları Kırınımı

W.L. Bragg, 1912 'de Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi kristallerin X-ışını kırınımını incelemiştir. Burada ince bir ışın demeti kristal yüzeye θ açısıyla çarpmaktadır: Işının O , P ve R 'deki atomlarla etkileşimi sonucu saçılma olmaktadır. Eğer

$$AP + PC = n\lambda \quad (1.1)$$

ise (burada n bir tamsayıdır), saçılan ışın OCD 'de aynı fazdadır ve kristal X-ışını yansıtacaktır.

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (1.2)$$

Burada d kristaldeki tabakalar arası mesafedir. Bu durumda kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti için olumlu girişim şartı

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.3)$$

olur. Eşitlik 1.3 'e Bragg eşitliği denir ve çok önemli bir işleve sahiptir. X-ışınlarının kristalden yansıtılmış olarak gözlenebilmesi için geliş açısının şu şartı yerine getirmesi gerekir.

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1.4)$$

Diğer bütün açılar da, olumsuz girişim meydana gelir.

1.23 X-Işını Kırınım Yöntemleri

1912 yılında Van Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağlamıştır. Örneğin; kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla, tayin edilmiştir. Ayrıca bu çalışmalar, metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda stereoidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında çok önemli rol oynamaktadır.

X-ışınları kırınımı kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında nitel ve nicel bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilir. Diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- yüzdeleri tayin edilebilir.

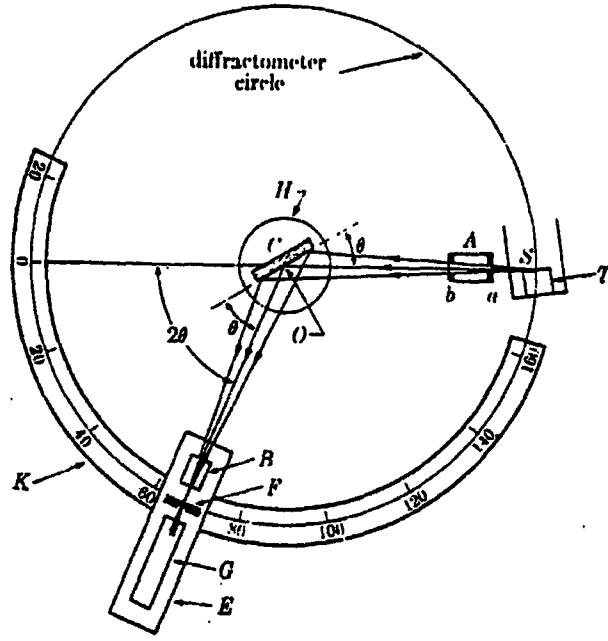
X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyarsa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir.

1.23.1 Kristalin Bileşiklerin Tanınması

Numune Hazırlama: Analitik kırınım çalışmaları için kristal numune homojen ince bir toz elde edilene kadar öğütülür. Bu durumda çok büyük sayıda küçük kristal tanecikleri bütün mümkün yönlerde yönlendirilir; böylece bir X-ışını demetinin malzemenin içinden geçerken çok sayıda taneciğin mümkün düzlemler arası boşluklarda yansması için Bragg şartını yerine getirecek şekilde yönlendirilmiş olması beklenebilir.

Numuneler, ince duvarlı cam veya selofan kaplı tüpler içine yerleştirilebilirler. Diğer bir seçenek bir miktar numunenin kristalin özelliği bulunmayan bir bağlayıcı ile karıştırılması ve eritilerek uygun bir şekil verilmesidir.

Otomatik Difraktometreler: Kırınım desenleri, genellikle Şekil 1.13 'te görülen sisteme benzer otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Tek kristal çıkarılarak yerine toz edilmiş numune yerleştirilir. Bazen kristallerin yönlendirilmesindeki gelişmişliği arttırmak için numune tutucu döndürülebilir. Bir emisyon veya absorpsiyon spektrumun elde edilmesinin tamamen benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle kırınım desenleri elde edilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik, otomatik veri ayıklama ve rapor sunmasıdır.



Şekil 1.13 X-Işınları Difraktometresi

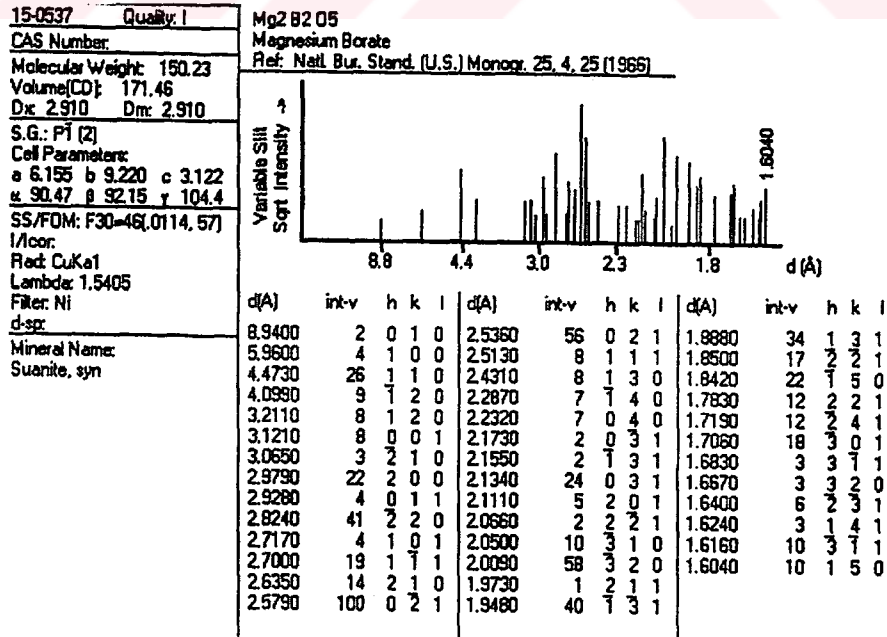
Fotografik Kayıt: Toz kırınım desenlerinin kaydedilmesinde, özellikle numune miktarı az olduğunda başvurulmuş ve halen kullanılan klasik yöntem fotoğrafik kayıttır. Bu amaçla kullanılan en yaygın cihaz, Debye-Scherrer toz kamerasıdır. Burada bir X-ışınları tüpünden gelen ışın demeti hemen hemen monokromatik bir demet elde etmek üzere (genellikle bakır veya molibden K_{α} çizgisi) filtrelenir ve dar bir tüpten geçirilerek paralel hale getirilir (belli bir yönde paralel olanlar numuneye ulaşırlar). Daha sonra kırınımına uğramamış ışınlar, dar bir çıkış tüpünden geçerek doğrudan kameranın dışına ulaşırlar. Kameranın kendisi silindirik olup, iç çeperi etrafına bir film şeridini yerleştirecek şekilde tasarlanmıştır. Silindirin iç çapı çoğunlukla 5.73 veya 11.46 cm olup, seçilen çapa göre filmin her bir milimetresi sırasıyla 1.0 veya 0.5 derecelik θ açısına karşılık gelmektedir. Numune ayarlanabilir bir sistemle ışın demetinin merkezine yerleştirilir.

1.23.2 Kırınım Desenlerinin Yorumu

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, çizgilerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir; Bragg eşitliği yardımıyla bu d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün

yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır.

Bir kristalin belirlenmesi ampiriktir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir (Şekil 1.14 'te örnek JCPDS Kartı verilmiştir). 1988 'de bu veri dosyasında 50000 'den fazla bileşiğin toz kırınım desenleri yer almaktaydı. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyi belirmek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz veriler dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler d mesafelerini ve bağlı çizgi şiddetlerini göstermektedir. Verilen en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddenin en şiddetli d mesafelerine bir angströmün yüzde bir-ikisi kadar yaklaşan d 'ler alınır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra d aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zahmetli araştırma işlemi kolaylaştırılmıştır.



Şekil 1.14 Mg₂B₂O₅ 'in JCPDS Kartı

Eğer numune iki veya daha fazla kristal bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması da daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır.

Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımlarının nitel analizini yapmak mümkündür.

1.24 Çalışmanın Amacı

Bor minerallerinde, ülkemiz dünya rezervlerinin önemli bir kısmına sahiptir. Bor bileşiklerinin teknolojik, endüstriyel ve enerji kaynağı olarak kullanılması, tüm araştırmacıların, bu konuya daha büyük bir önem vermelerine yol açmıştır. Bu çalışmada, endüstriyel ve teknolojik önemi olan, ekonomik değeri yüksek, değişik anorganik bor bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Son yıllarda, mikrodalga enerji kullanılarak 10-15 dakika gibi kısa zamanlarda birçok kimyasal malzemenin elde edilmesi araştırmalarında bu yöntemi tercih etmelerine neden olmuştur. Bu nedenle, araştırmamızda mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak, yeni tip ve bilinen bazı metal içerikli borat, fosfat ve bor fosfatlı bileşiklerin kısa sürelerde sentezlenmesi ve bu bileşiklerin yapısal karakterizasyon çalışmalarının X-ışınları toz difraktometre cihazının çekimleriyle aydınlatılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

B₂O₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇.10H₂O, kolamanit, (NH₄)₂B₄O₇.4H₂O, H₃PO₄, NaH₂PO₄.2H₂O, (NH₄)₂HPO₄, Co(NO₃).6H₂O, MoO₃, PbO₂, MnO₂, MgO, ZnO, CuO, Cr₂O₃, TiO₂, NiCl₂.6H₂O, CoCl₂.6H₂O, CrCl₃.4H₂O ve aktif karbon.

(Kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Riedel firmalarından temin edilmiştir.)

2.2 Kullanılan Cihazlar

Sentezler, Arçelik MD560 model, 2.45 GHz, mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz difraksiyon çekimleri, CuK_α, λ=1.54056 Å, 20 mA, 20-30 kV radyasyonunda Rikagu, Huber, Philips X 'Pert-Pro ve Brucker AXS-ADVANCED-DX marka X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir. IR spektrumları Perkin Elmer BX 2 FTIR spektrofometresiyle 4000-400 cm⁻¹ aralığında çekilmiştir. Peletler 100 mg KBr, 2 mg örnek alınarak hazırlanmıştır. SEM fotoğrafları ve EDX analizleri için Philips XL FEG 30S , EDAX marka EDX dedektörlü cihaz kullanılmıştır. ICP ölçümleri, Winlab 32 software kontrollü ve AS-90-TrayB otosampler bağlantılı, Perkin Elmer Optima 3100 XL ICP-AES ile yapılmıştır. Analiz için, Dr. Lange Cadas 50 spektrometresi kullanılmıştır.

2.3 Yöntem

2.3.1 Termal Yöntemi

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilerek öğütülmüştür. Öğütülen karışımdan yaklaşık 5 gram tam tartım alınarak krozeye konulmuştur. Karışım 4 saat 400 °C 'de kalsine edilmiştir. Kalsine edilen karışım havanda öğütüldükten sonra 6 saat 1100°C' de ısıtılmıştır. Elde edilen malzeme saf su ile yıkanarak, kurutulmuştur. Oluşan malzemeler havanda öğütülerek, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Termal yöntemle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

2.3.2 Hidrotermal Yöntem

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılmıştır. Tartılan maddeler, belirli oranlarda (pH<2 olacak şekilde) H₂O-H₃PO₄ karışımında berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırılarak, çözülmüştür. Çözelti teflon otoklavın (doluluk oranı %60) içerisine boşaltılmıştır. Etüvde, 3 gün 200 °C 'de bırakılmıştır. Oluşan malzeme saf su ile yıkanarak, 60 °C 'de 3 saat kurutulmuştur. Oluşan malzemeler havanda öğütülerek, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Hidrotermal yöntemle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

2.3.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına göre tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilerek öğütülmüştür. Homojen olarak öğütülen karışımdan, yaklaşık 1.5000 gram tam tartım alınarak krozeye konulmuştur. Karışım, 750 watt güçte 15 dakika süreyle mikrodalga fırında bekletilmiştir. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan

malzemeler havanda homojen olarak öğütülerek, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

2.4 ICP Spektrometre ile Metal Analizi

Elde edilen ürünlerden, yaklaşık 5×10^{-3} gram tam tartım alınarak, 1:1 HNO₃-H₂O karışımında ısıtılarak çözülmüştür. Balon joje içerisinde 100 ml 'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltilerden uygun seyreltme yapılarak, metal analizleri ICP spektrometrede yapılmıştır.

2.5 Bor Analizleri

Dr. Lange Cadas 50 spektrometresinde, karmin metodunun uygulandığı, 0.05 -2.5 mg/L aralığında LCK 307 nolu hazır kit kullanılarak yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Termal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.1 Termal Yöntem ile Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
FD1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1:5:1	Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.
FD2	$\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:5:1	Beyaz olan karışımdan küf yeşili renkli malzeme elde edildi.
FD3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:2:5:1	Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.
FD4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:2:5:1	Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.
FD7	$\text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3:10:1	Siyah olan karışımdan bal sarısı renkli malzeme elde edildi.
FD11	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3:5:1	Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.
FD12	$\text{PbO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3:10:2	Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.

3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.2 Hidrotermal Yöntem ile Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
HT3	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1:2	Yeşil renkli ürün oluştu. Ürünün, bir kısmı 3 saat, 60 °C 'de, bir kısmı da 400 °C 'de kül fırınında kurutuldu.
HT4	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1:2	Eflatun renkli ürün oluştu. Ürünün, bir kısmı 3 saat, 60 °C 'de, bir kısmı da 400 °C 'de kül fırınında kurutuldu.
HT5	$\text{MoO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:0.5:3	Beyaz renkli ürün oluştu.

3.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler

3.3.1 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD5	3:5:1	1. dakikada NO_2 gazı çıkışından başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD9	3:1:1	Herhangi bir değişim gözlenmedi.
MD39	3:4:1	8. dakikada erimeden başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD40	3:3:1	1. dakikada H_2O ve NO_2 gazı çıkışı gözlendi. Mor-siyah iki fazlı malzeme oluştu.
MD41	3:2:1	1. dakikada gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlendi ve bitti. Mor-siyah iki fazlı malzeme oluştu.

3.3.2 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.4 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD1	2:5:2	1. dakikada sıvılaşma, 3. dakikada NO_2 gazı çıkışı gözlemlendi. Pembe olan karışımdan mor renkli malzeme elde edildi.
MD6	2:1:2	7. dakikada NO_2 gazı çıkışında başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD42	2:1:1	1. dakikada köpürme gözlemlendi. Alt kısım pembe üst kısım mor malzeme oluştu.
MD43	2:3:1	1. dakikada erimeye başladı. Erimiş mor renkli malzeme oluştu.

3.3.3 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Metal Oksit} (\text{PbO}_2, \text{MnO}_2, \text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{MoO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}) + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Metal Oksit} (\text{PbO}_2, \text{MnO}_2, \text{TiO}_2, \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CuO}) + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ya da $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD29	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3:1:1	Herhangi bir değişim gözlenmedi.
MD33	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:0.5:1:2	1. dakikada NO_2 gazı çıkışı gözlemlendi ve akkorlaşma oluştu. Siyah-gri renk kayboldu ve mor renkli malzeme oluştu.

Tablo 3.5 'in Devamı

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD62	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:0.5:3:2	1. dakika içerisinde ateş topu oluştu. 3. dakikada şiddetlendi ve 7. dakikada söndü.
MD63	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:0.5:5:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD64	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1:1:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD35	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1:5:1	1. dakika içerisinde gaz çıkışı görüldü. Erimiş koyu gri malzeme oluştu.
MD68	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1:1:1	1. dakikada gaz çıkışı oldu. Başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD36	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:2 5:1	Herhangi bir değişim gözlenmedi.
MD38	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2:1:5:1	1. dakikada gaz çıkışı oldu. Başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD37	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:2:5:1	Herhangi bir değişim gözlenmedi.
MD45	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:0.5:1:1	1. dakikadan itibaren NO_2 ve H_2O çıkışı gözlemlendi. 3. dakikada akkorlaşma meydana geldi.
MD65	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:0.5:3:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD66	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:0.5:5:1	1. dakikada gaz çıkışı oldu. Başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD70	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1:1:1	1. dakikada akkorlaşma meydana geldi. Renk pembeden mora değişti. Renkte parlaklık gözlemlendi.

3.3.4 MgO + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.6 MgO+H₃BO₃+NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD24	2:1:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD169	1:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD170	1:2:4	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD172	2:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi

3.3.5 ZnO + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.7 ZnO+H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD23	2:1:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD26	2:5:2	Krozenin dibinde erimelerden başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD27	1:1:4	7. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi. Krozenin ortasında şeffaf kısım oluştu.

3.3.6 MoO₃ + H₃BO₃ (veya B₂O₃) + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.8 MoO₃+H₃BO₃ (veya B₂O₃)+NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD44	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:1:3	4.5. dakikada krozenin ortasında renk koyulaşması oluştu. Malzemenin ortası küf yeşili kenarları sarı renk aldı.
MD67	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:3:3	1. dakikada gaz çıkışı meydana geldi. Beyaz olan başlangıç renginde sararma meydana geldi. Sıcaklık yükseldi. Üzerinde sarılık olan beyaz kar gibi yumuşak malzeme ve oluştu. 366 nm uv ışık altında parlaklıklar görüldü. Floresans özellik gösteriyor. Homojen değil.
MD3	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:5:1	Kısmen sarı rengin ve krozenin dibinde küf yeşilinin oluşmasından başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD48	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:1:1	Kısmen sarı rengin oluşması dışında başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD49	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:2:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD50	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:3:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD51	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:4:1	1. dakikada su ve gaz çıkışından başka bir değişiklik gözlenmedi

Tablo 3.8 'in devamı

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD150	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:1:3	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi. 2. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD159	MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	0.5:2:2:1	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi.
MD180	MoO ₃ + B ₂ O ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:0.5:3	1. dakikada gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlemlendi.
MD138	MoO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:3	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi. 2. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.

3.3.7 TiO₂ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄)

Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.9 TiO₂+H₃BO₃+NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD69	TiO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:2	3. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD162	TiO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:1:2:1	1. dakikada gaz çıkışı, 4. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD182	TiO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	2:2:1	1. dakikada gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlemlendi.

3.3.8 $Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (veya $(NH_4)_2HPO_4$)

Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.10 $Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (ve/veya $(NH_4)_2HPO_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD7	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1:1:2	7.5. dakikada NO_2 gazı çıkışı olması dışında başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD54	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1:1:4	1. dakikada H_2O ve NO_2 gazı çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD55	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2:2:2	1. dakikada H_2O ve NO_2 gazı çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD56	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2:3:2	9. dakikada NO_2 gazı çıkışı ve kısmen akkorlaşma gözlemlendi.
MD57	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2:4:2	2. dakikada H_2O ve NO_2 gazı çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD58	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2:5:2	1. dakikada H_2O ve NO_2 gazı çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD53	$Pb(NO_3)_2 + H_3BO_3 + (NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	3:5:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.9 PbO₂ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄)

Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.11 PbO₂ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD8	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:2	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi ve camsı, sert malzeme oluştu.
MD13	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD16	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD20	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:2:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD22	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:4:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD59	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:3	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi ve. 8. dakikada akkor haline geldi. Siyah ve beyaz fazlar oluştu.
MD60	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:4	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi. PbO ₂ reaksiyona girmeden kaldı. Reaksiyonun gerçekleşmesi için ısı yeterli değil.
MD61	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:5	2. dakikada gaz çıkışı başladı. Krozenin ortasında beyazlaşma ve akkorlaşma görüldü. Şeffaf, camsı, sert faz ve siyah faz olmak üzere iki faz oluştu.
MD153	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:8:2	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi.

Tablo 3.11 'in devamı

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD10	$PbO_2 + H_3BO_3 + (NH_4)_2HPO_4$	3:10:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD136	$PbO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:1:2:1	1. dakikada H_2O çıkışından başka bir değişiklik gözlenmedi.
MD148	$PbO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:2:1:2	1. dakikada gaz çıkışı ve kısmen akkorlaşma gözlemlendi.
MD160	$PbO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	2:1:2:1	1. dakikada su çıkışı birlikte gaz çıkışı gözlemlendi.

3.3.10 PbO_2 + Metal Oksit (ZnO , MnO_2 , TiO_2) + H_3BO_3 + $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.12 PbO_2 +Metal Oksit (ZnO , MnO_2 , TiO_2)+ H_3BO_3 + $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD28	$PbO_2 + ZnO + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.5:1:3:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD30	$PbO_2 + MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.5:0.5:3:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD47	$PbO_2 + MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.5:0.5:1:1	1.5. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD72	$PbO_2 + TiO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.5:1:1:1	2. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.11 PbO₂ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Elde Edilen Malzeme

Tablo 3.13 PbO₂+NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD25	PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:1	1. dakikada gaz çıkışı ve 4.5. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD173	PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1	1. dakikada gaz çıkışı oldu ve akkorlaşma gözlemlendi.
MD146	PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O +(NH ₄) ₂ HPO ₄)	2:1:2	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi ve akkor haline geldi.

3.3.12 MnO₂ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.14 MnO₂ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD11	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:2	3.dakikada gaz çıkışı gözlemlendi ve akkorlaşma meydana geldi. Siyah erimiş katı malzeme oluştu.
MD15	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:5:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD17	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:2:2	2.5. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD19	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:4:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD31	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:1:4	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

Tablo 3.14 'ün devamı

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD32	$MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	0.25:1:4	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD52	$MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	2:1:2	1. dakikada akkorlaşma oldu. Akkorlaşma 10 dakika devam etti. Reaksiyona girmeyen MnO_2 kenarlarda kaldı. Koyu kahve, şeffaf camsı malzeme oluştu.
MD137	$MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:1:2:1	1. dakikada su çıkışı birlikte gaz çıkışı gözlemlendi. 7. dakikada alev alarak akkor haline geldi.
MD147	$MnO_2 + H_3BO_3 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:2:1:1	1. dakikada su çıkışı birlikte gaz çıkışı gözlemlendi.

3.3.13 $MnO_2 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (ve/veya $(NH_4)_2HPO_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.15 $MnO_2 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (ve/veya $(NH_4)_2HPO_4$) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD141	$MnO_2 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	1:2:1	1. dakikada köpürmeye başladı ve su çıkışı birlikte gaz çıkışı gözlemlendi. Kısmen akkorlaşma gözlemlendi.
MD181	$MnO_2 + NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	1:1	1. dakikada gaz çıkışı ve kısmen akkorlaşma gözlemlendi. Maddelerin tümü reaksiyona girmedi.

3.3.14 MnO₂ + Metal Oksit (ZnO, MoO₃, TiO₂) + H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.16 MnO₂+Metal Oksit (ZnO, MoO₃, TiO₂)+ H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD34	MnO ₂ + ZnO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:1:1:2	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD46	MnO ₂ +MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:0.5:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD71	MnO ₂ +TiO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0.5:0.5:1:1	3. dakikada gaz çıkışı gözlendi. Metalik gri ürün oluştu, renkte parlaklık var.

3.3.15 Cr₂O₃ + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.17 Cr₂O₃+H₃BO₃+NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD118	Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:1:2	2. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD119	Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:5:2	2. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD158	Cr ₂ O ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	0.5:2:2:1	1. dakikada gaz çıkışı gözlendi.

3.3.16 Cr₂O₃ + Metal Oksit (ZnO, MoO₃, TiO₂) + H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.18 Cr₂O₃ + Metal Oksit (MgO, ZnO, MoO₃, TiO₂) + H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD123	Cr ₂ O ₃ +MgO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:2	Su çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD124	Cr ₂ O ₃ +ZnO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:2	Su çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD125	Cr ₂ O ₃ +MoO ₃ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:2	Su çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.17 Cr₂O₃ + NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.19 Cr₂O₃+NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD139	1:3	1. dakikada gaz çıkışı oldu ve akkor haline geldi.

**3.3.18 CuO + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄)
Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler**

**Tablo 3.20 CuO + H₃BO₃ + NaH₂PO₄.2H₂O (ve/veya (NH₄)₂HPO₄)
Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri**

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD105	CuO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:1:2	1. dakikada gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD106	CuO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	2:5:2	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi. 5. dakikada akkorlaşma meydana geldi. Oluşan maddenin bir kısmı camsı yeşil bir kısmı da koyu gri toz şeklinde idi.
MD116	CuO+H ₃ BO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄	3:1:1	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD157	CuO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:1:2:1	1. dakikada H ₂ O ve NH ₃ gazı çıkışı gözlemlendi.
MD161	CuO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+ (NH ₄) ₂ HPO ₄	1:1:1:1	1. dakikada H ₂ O ve NH ₃ gazı çıkışı gözlemlendi.

3.3.19 CuO + Metal Oksit (ZnO, MoO₃, TiO₂) + H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.21 CuO+Metal Oksit (MgO, ZnO, MoO₃, TiO₂)+ H₃BO₃+ NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD110	CuO+MgO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:2:1:1	Top halinde sertleşmeden başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD111	CuO+ZnO+H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:1	Su kaybından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD113	CuO+TiO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:1	Gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD114	CuO+PbO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:1	Gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD115	CuO+MnO ₂ +H ₃ BO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	1:1:1:1	Gaz çıkışından başka herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.20 CuO + NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.22 CuO+NaH₂PO₄.2H₂O Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD140	3:3	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.21 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Metal Oksit (Cr_2O_3 , CuO , PbO_2) + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.23 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + Metal Oksit (Cr_2O_3 , CuO , PbO_2) + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD154	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:1:2:4	1. dakikada H_2O ve gaz çıkışı gözlemlendi.
MD155	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CuO} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:4:2:6	1. dakikada H_2O ve gaz çıkışı gözlemlendi.
MD156	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:4:2:6	1. dakikada H_2O ve gaz çıkışı gözlemlendi.

3.3.22 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (veya H_3PO_4) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.24 $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (veya H_3PO_4) Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD145	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1:4	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD133	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	1:4	1. dakikada H_2O ve gaz çıkışı gözlemlendi.

3.3.23 H₃BO₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.25 H₃BO₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD75	4:7	1. dakikada akkorlaşma oluştu ve 10 dakika boyunca devam etti. Sert, siyah malzeme oluştu.
MD174	1:1	1. dakikada gaz çıkışı ve 5. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD175	2:10	1. dakikada alev alarak akkor haline geldi.
MD176	4:10	1. dakikada alev alarak tutuştu. Gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlemlendi.
MD177	4:3	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.24 B₂O₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.26 B₂O₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD132	2:7	1. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD143	2:6	1. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
MD179	2:3	6. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.

3.3.25 PbO₂ + H₃BO₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.26 PbO₂+ H₃BO₃+ C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD96	2:4:4	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD95	2:4:7	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD94	2:4:8	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD93	2:4:9	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD90	2:4:10	2. dakikada kıvılcım sıçramasıyla akkorlaşma oluştu. 8. dakikada akkorlaşma bitti. Metalik gri renkli malzeme oluştu.
MD84	2:4:11	3. dakikada akkorlaşma oluştu. 5. dakikada akkorlaşma sona erdi. Metalik gri renkli malzeme oluştu.
MD91	2:4:12	8. dakikada kıvılcım sıçramasıyla akkorlaşma ve gaz çıkışı oluştu. Metalik gri renkli malzeme oluştu.
MD90	2:4:13	2. dakikada kıvılcım sıçramasıyla akkorlaşma oluştu. 10 dakika boyunca akkorlaşma devam etti. Metalik gri renkli malzeme oluştu.

3.3.26 Metal Oksit (MnO_2 , TiO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3) + H_3BO_3 + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.28 Metal Oksit (MnO_2 , TiO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3) + H_3BO_3 + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD83	$MnO_2 + H_3BO_3 + C$	2:4:11	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.
MD84	$TiO_2 + H_3BO_3 + C$	2:4:11	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi
MD101	$MoO_3 + H_3BO_3 + C$	1:4:10	1. dakikada koyu renk gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlendi. Sarı parlak kristaller ve gri kısım oluştu.
MD103	$Cr_2O_3 + H_3BO_3 + C$	1:4:10	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.27 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (veya Kolamanit) + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.28 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (veya kolamanit) + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD142	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + C$	1:7	2. dakikada alev alarak akkor haline geldi.
MD144	Kolamanit + C	1:11	Herhangi bir değişiklik gözlenmedi.

3.3.28 Mg + H₃BO₃ + C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.30 Mg+H₃BO₃+C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemleri

Deneyin Kodu	Mol Oranları	Gözlemler
MD178	1:2:3	1. dakikada alev alarak tutuştu. Gaz çıkışı ve akkorlaşma gözlemlendi.

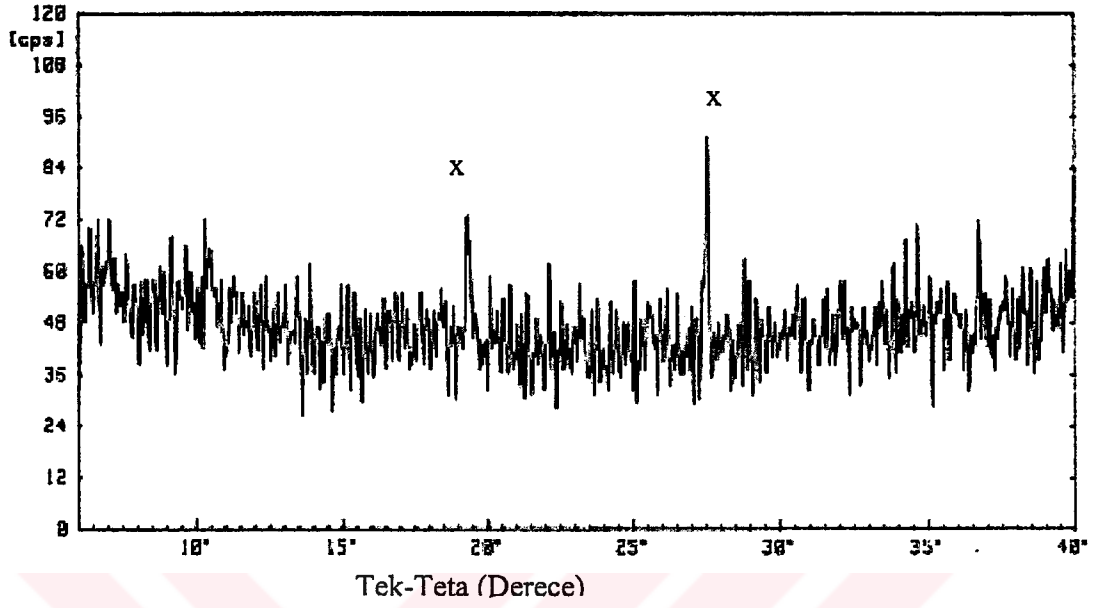
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Termal Yöntem ile Yapılan Deneyler

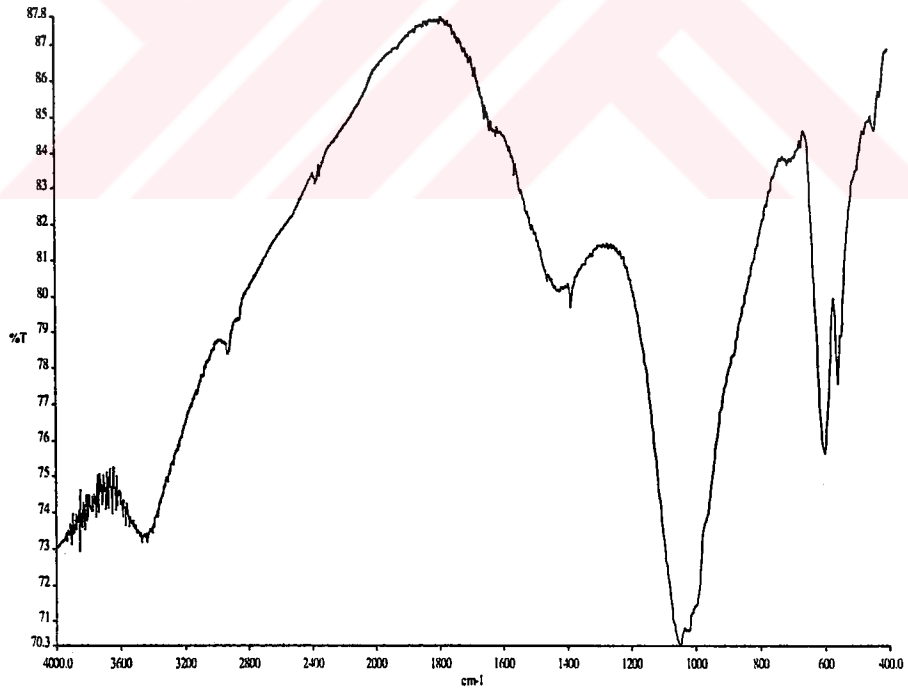
Tablo 4.1 Termal Yöntem Deneylerinde Kullanılan Bileşikler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
FD1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
FD3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
FD4	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{ZnO} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
FD7	$3\text{MnO}_2 + 10\text{H}_3\text{BO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
FD11	$3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
FD12	$3\text{PbO}_2 + 10\text{H}_3\text{BO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

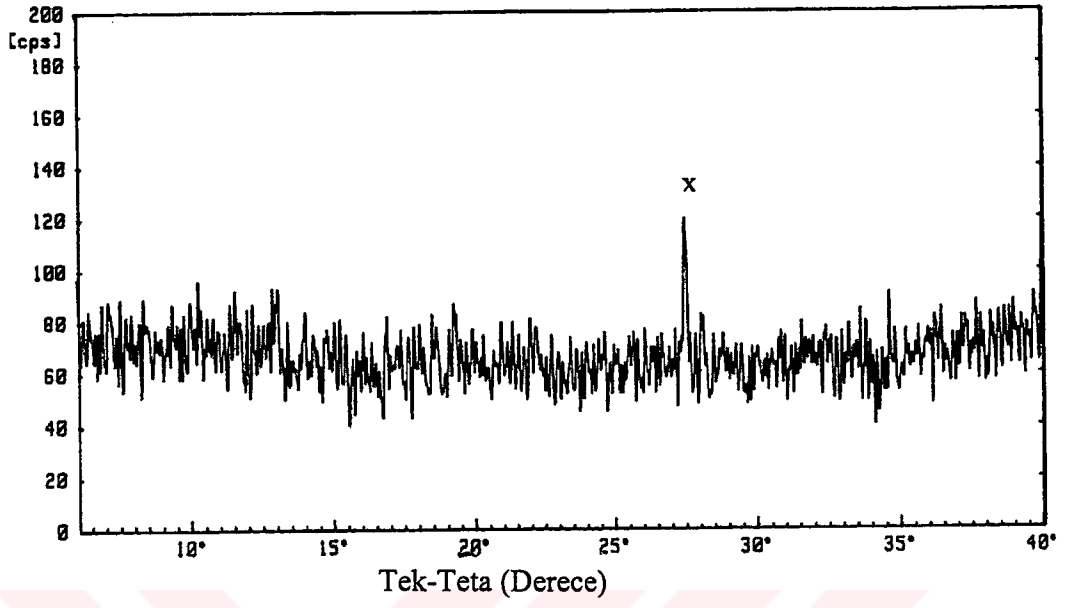
Yukarıda kimyasal reaksiyonları verilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin X-Işınları toz difraksiyon (XRD) çekimlerine (Şekil 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11) göre, amorf özellikte oldukları ve kristallenmenin gerçekleşmediği gözlenmiştir (X-Işınları toz difraksiyon desenlerinde “x” ile gösterilmiş pikler, cihazı daha önce kaplamış olan nişasta piklerine aittir). Bu ürünlerin IR spektrumlarının incelenmesinde, BO_4 , BO_3 , BOP ve POP bantlarının varlığı görülmüştür. (Şekil 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10, 4.12; Ek:A)



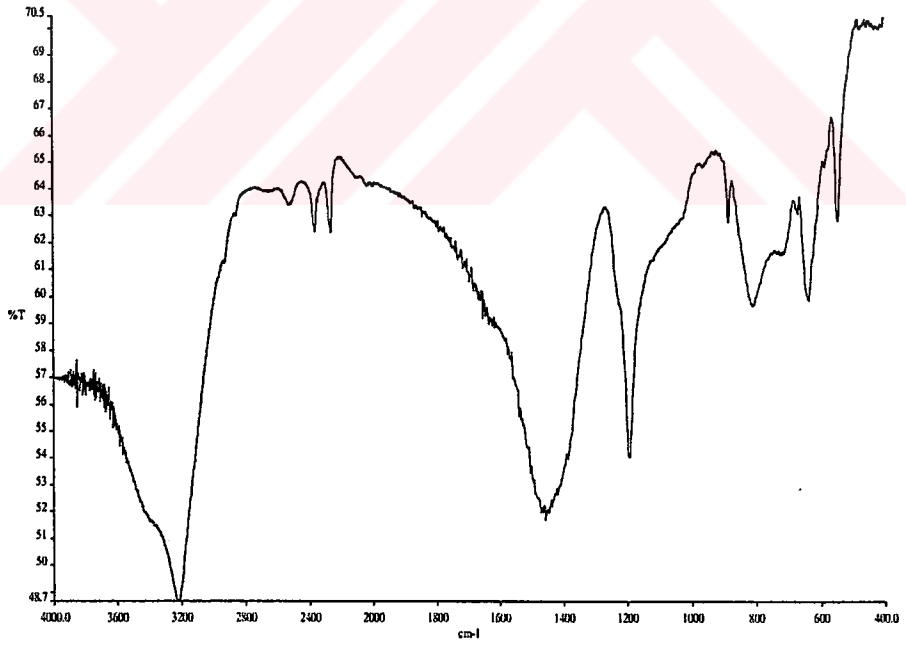
Şekil 4.1 FD1 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



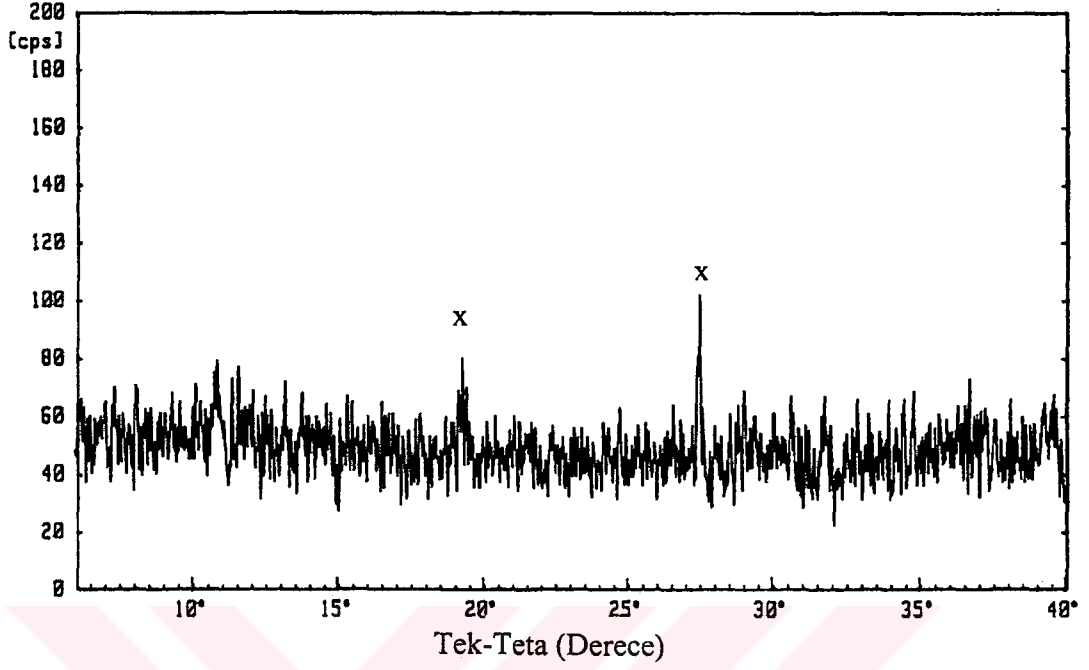
Şekil 4.2 FD1 'in IR Spektrumu



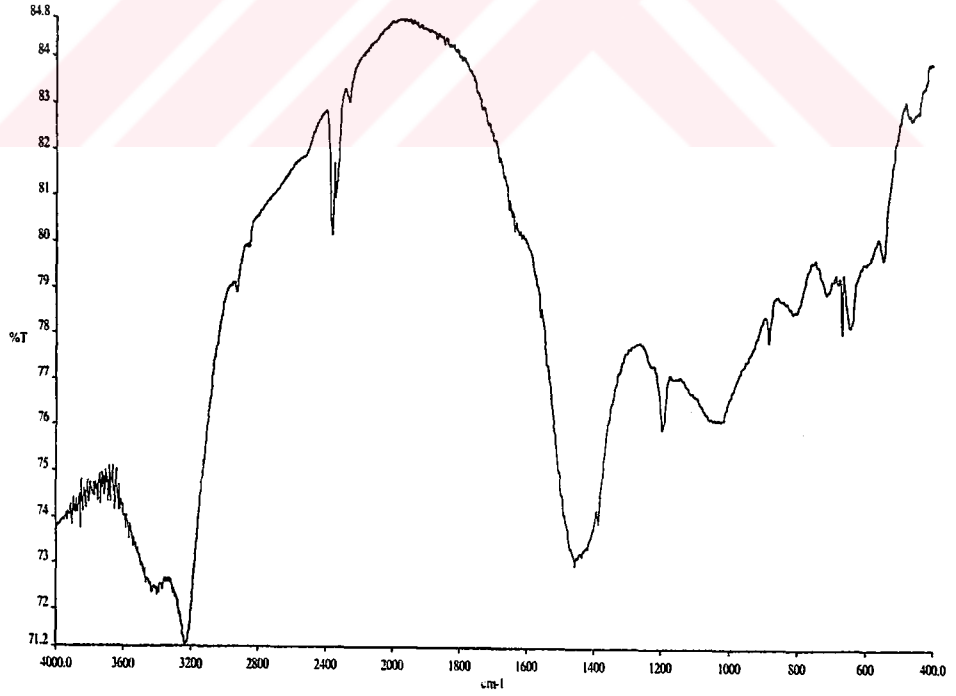
Şekil 4.3 FD3 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



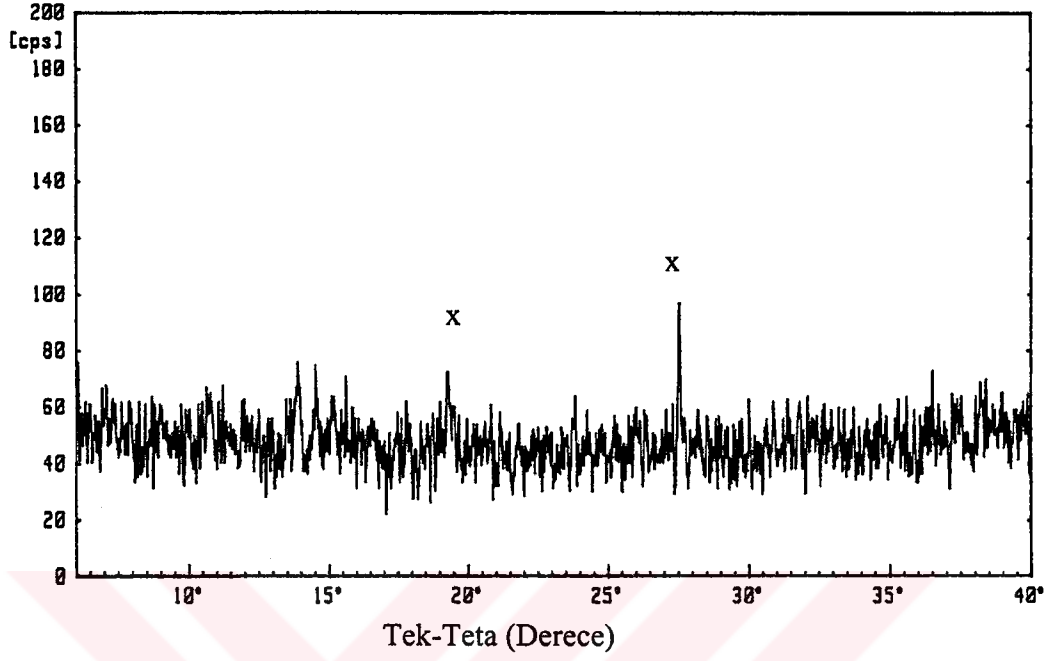
Şekil 4.4 FD3 'ün IR Spektrumu



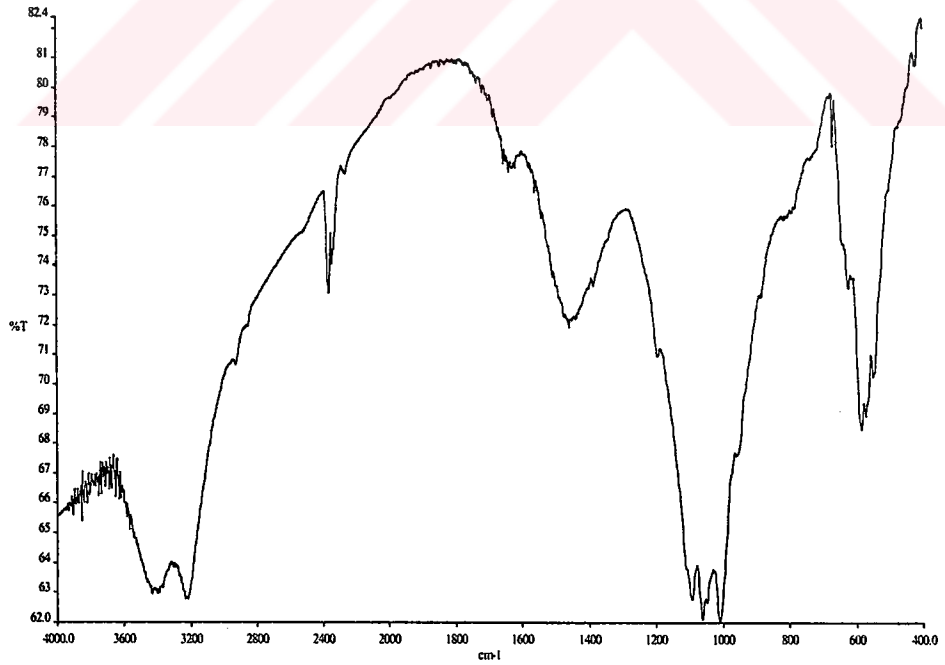
Şekil 4.5 FD4 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



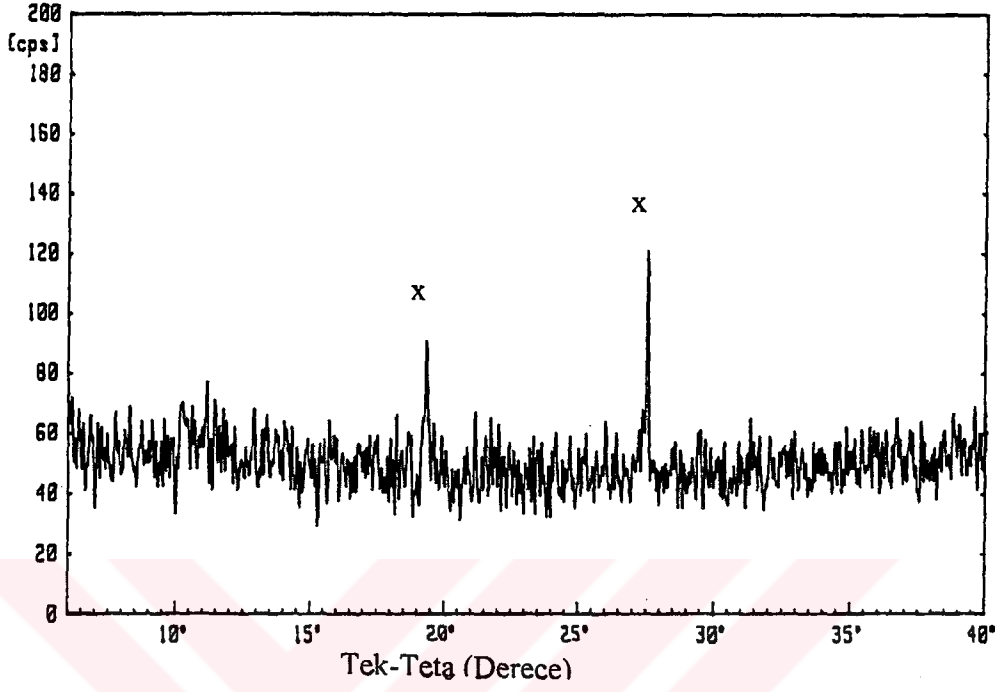
Şekil 4.6 FD4 'ün IR Spektrumu



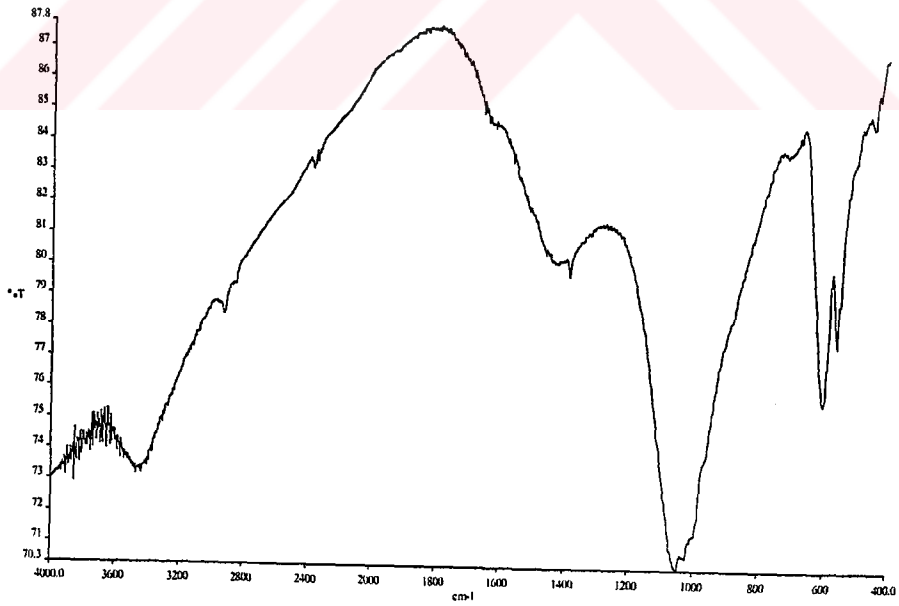
Şekil 4.7 FD7 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



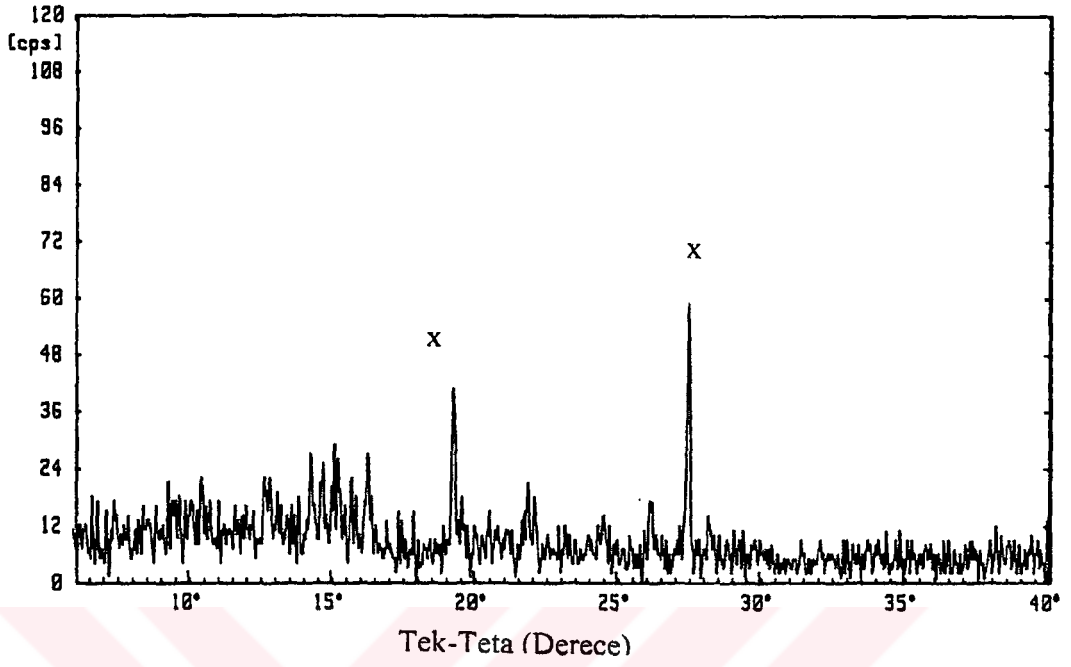
Şekil 4.8 FD7 'nin IR Spektrumu



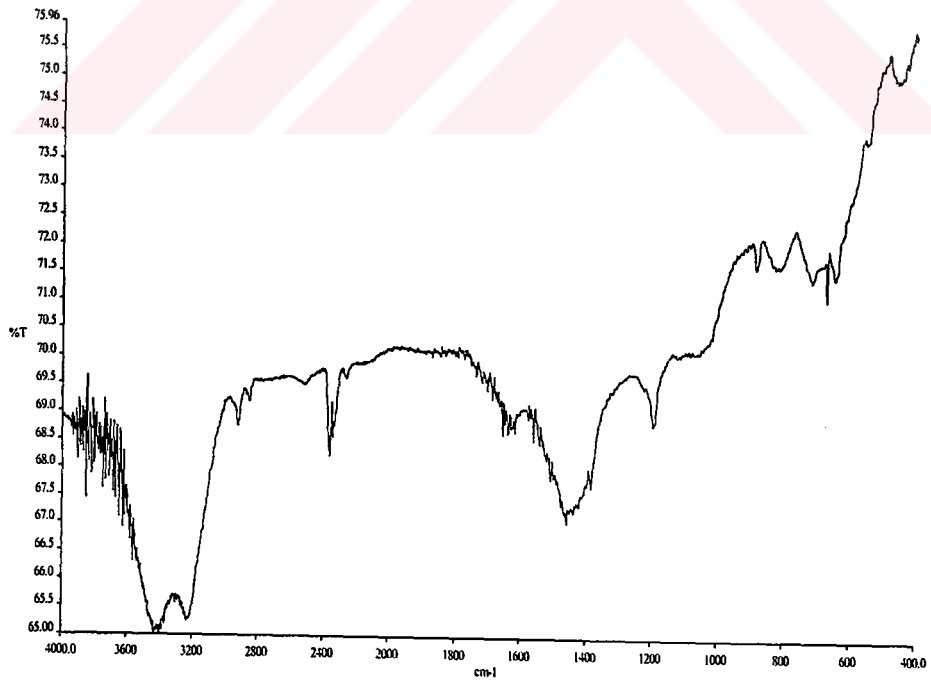
Şekil 4.9 FD11 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.10 FD11 'in IR Spektrumu

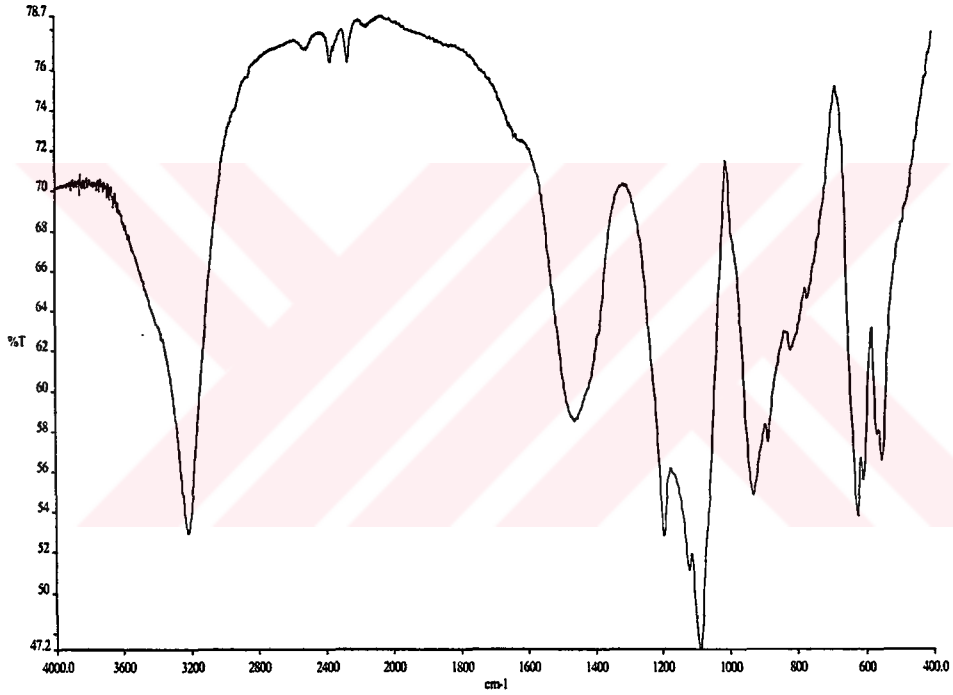


Şekil 4.11 FD12 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

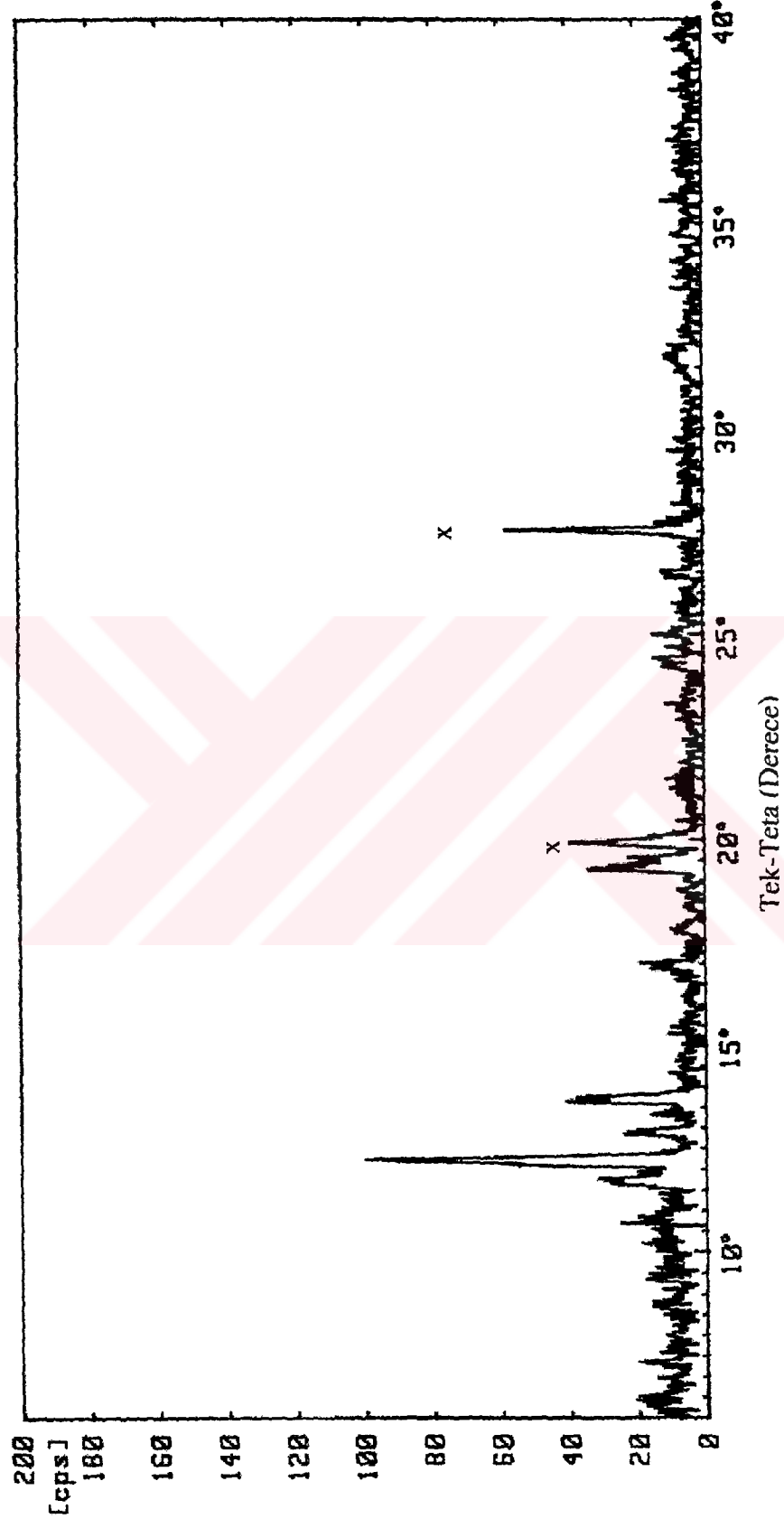


Şekil 4.12 FD12 'nin IR Spektrumu

MoO₃+5H₃BO₃+(NH₄)₂HPO₄ (FD2): Deneyinde elde edilen ürünün XRD çekim sonuçları BPO₄ (JCPDS Kart No: 34-132) fazının oluştuğu ve MoO₃ 'ün (JCPDS Kart No: 5-508) reaksiyona girmeden ortamda kaldığını göstermiştir (Şekil 4.14). IR spektrum pikleri BPO₄ bileşiğinin literatür bilgileri ile uyum göstermektedir (Şekil 4.13; Ek:A).



Şekil 4.13 FD2 'nin IR Spektrumu



Şekil 4.14 FD2 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.2. Hidrotermal Yöntemle Yapılan Deneyler

4.2.1 Ni:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

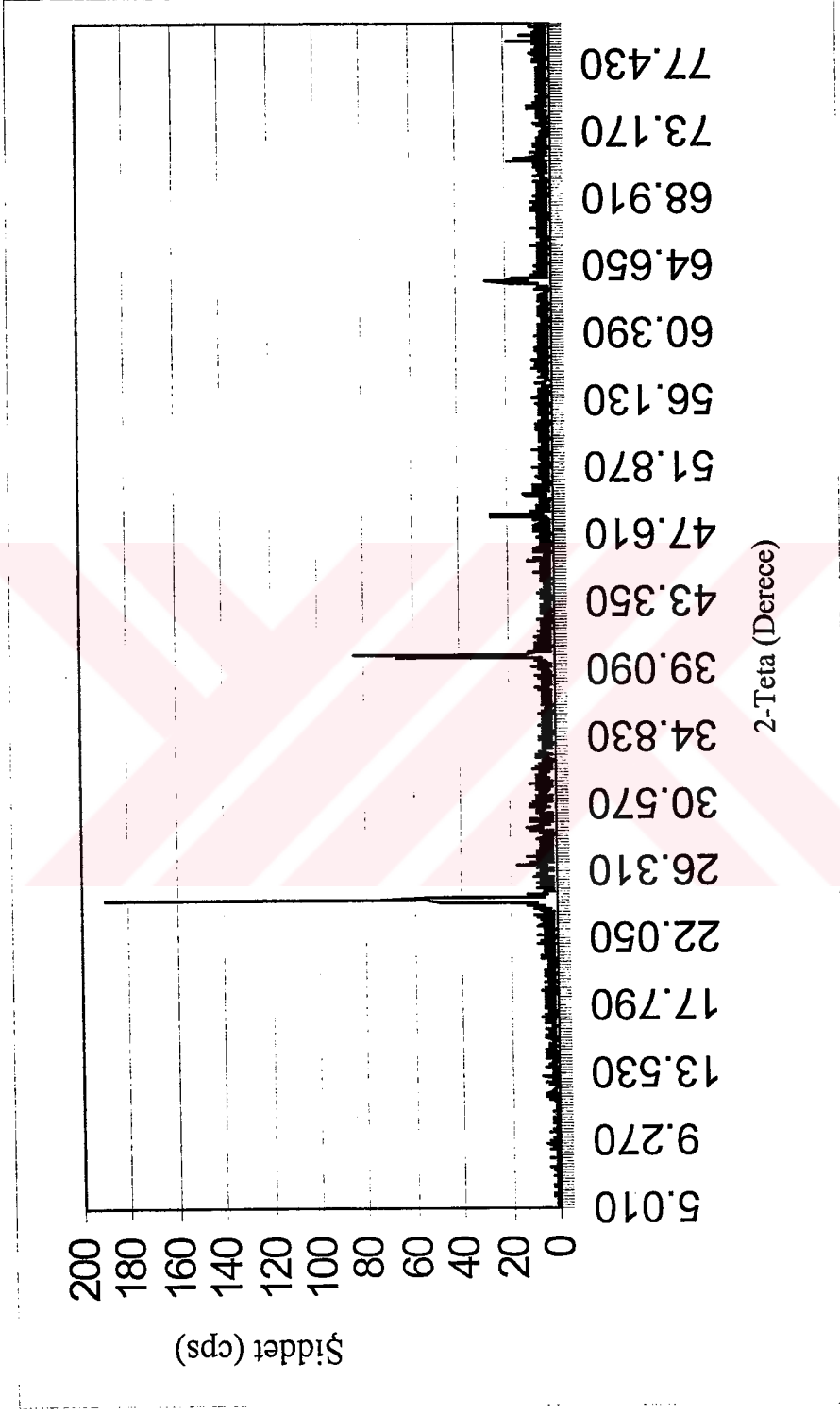
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (HT3) : 60 °C 'de kurutulan ürünün XRD çekim sonuçlarına göre BPO_4 (JCPDS Kart No:34-132) olduğu bulunmuştur (Tablo 4.2, Şekil 4.15). Aynı ürün 400 °C 'de 6 saat süreyle ısıtıldığında ise BPO_4 fazı ile birlikte $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ (JCPDS Kart No:28-708) bileşiklerinin elde edildikleri görülmüştür (Tablo 4.3, Şekil 4.16). Isıtmanın, $\text{Ni}(\text{PO}_3)_2$ 'nin kristallenmesini, arttırdığı XRD çekimlerinden anlaşılmaktadır.

Tablo 4.2 HT3 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

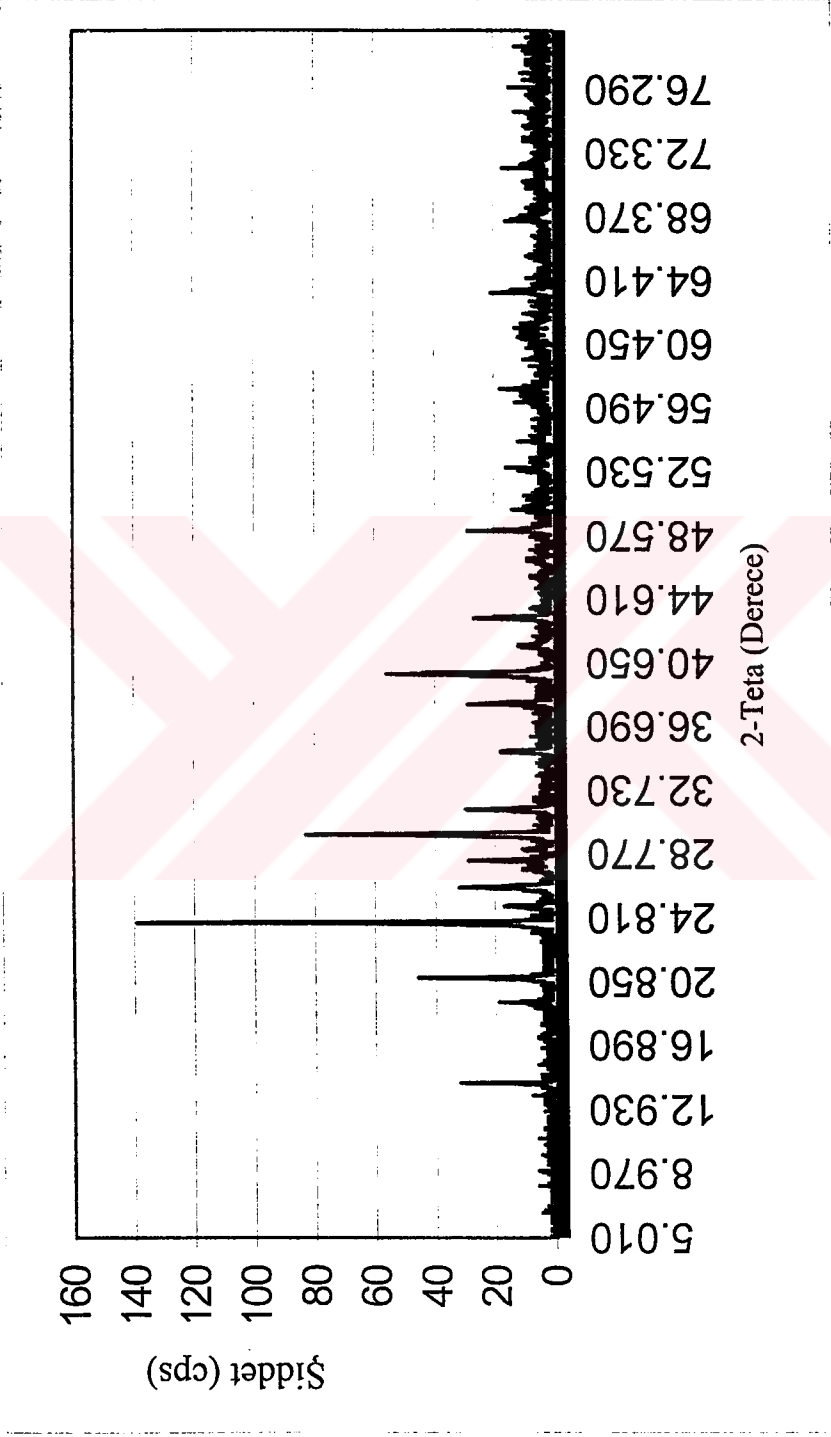
d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No:34-132)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No:34-132)
3.658		1.8658	1.8641
3.649		1.8163	1.8175
3.637	3,6351		1.6603
3.340	3.3207		1.5354
3.063	3.0698	1.4624	1.4597
2.265			1.4145
2.260			1.3936
2.257	2.2545		1.3731
2.252		1.3219	1.3191
2.249		1.3200	1.2689
1.9726	1.9719	1.2134	1.2114

Tablo 4.3 HT3-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d (Å) Ni(PO ₃) ₂ (JCPDS Kart No:28-708)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d (Å) Ni(PO ₃) ₂ (JCPDS Kart No:28-708)
		6.3900	2.083	1.9719	2.0813
6.08		6.0772			2.0573
		5.1072			2.0010
4.54		4.5310			1.9357
		4.3207			1.9294
4.23					1.9122
4.21		4.2097			1.8824
3.634	3.6351	3.7101	1.8644	1.8641	1.8559
3.481		3.4919			1.8484
3.340	3.3207	3.3382	1.8177	1.8175	1.8100
3.203		3.2050			1.7965
3.145		3.1484			1.7855
2.993	3.0698	3.0499	1.7409		1.7640
2.983		2.9789	1.7341		1.7393
2.839		2.8366			1.7217
		2.7472	1.6863	1.6603	1.6856
		2.6494			1.6739
		2.6122	1.6196		
		2.5568	1.5985	1.5354	
		2.4512	1.4615	1.4597	
2.363		2.3595	1.3760	1.4145	
2.261		2.2630	1.3209		
2.255	2.2545	2.2201	1.2680		
2.161		2.1649	1.2462		
		2.1344	1.2121		
		2.1059			



Şekil 4.15 HT3 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.16 HT3-400 °C 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.2.2 Co:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

CoCl₂.6H₂O+H₃BO₃+2(NH₄)₂HPO₄ (HT4) : Deneyinin sonucunda, oluşan ürünün, 60 °C 'de kurutulduktan sonra çekilen XRD sonuçları incelendiğinde, BPO₄ (JCPDS Kart No:34-132) elde edildiği görülmüştür (Tablo 4.4, Şekil 4.17). Kristallenme iyi olmadığından kül fırınında 400 °C 'de 6 saat süreyle bekletildikten sonra çekilen XRD sonuçları, BPO₄ 'ün kristallenmesinin arttığı görülmektedir (Tablo 4.5, Şekil 4.18). IR Spektrum bantlarından, BPO₄ bileşiğinin fonksiyonel grubunun literatür değerleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir (Tablo 4.7, Tablo 4.8, Şekil 4.19; Ek:A).

Tablo 4.4 HT4 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d _{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d _{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)
6.33			1.8175
5.87			1.6603
4.39			1.5354
4.11		1.4591	1.4597
3.631	3,6351		1.4145
	3.3207		1.3936
	3.0698		1.3731
2.256	2.2545		1.3191
1.9702	1.9719	1.2688	1.2689
	1.8641	1.2096	1.2114

Tablo 4.5 HT4-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

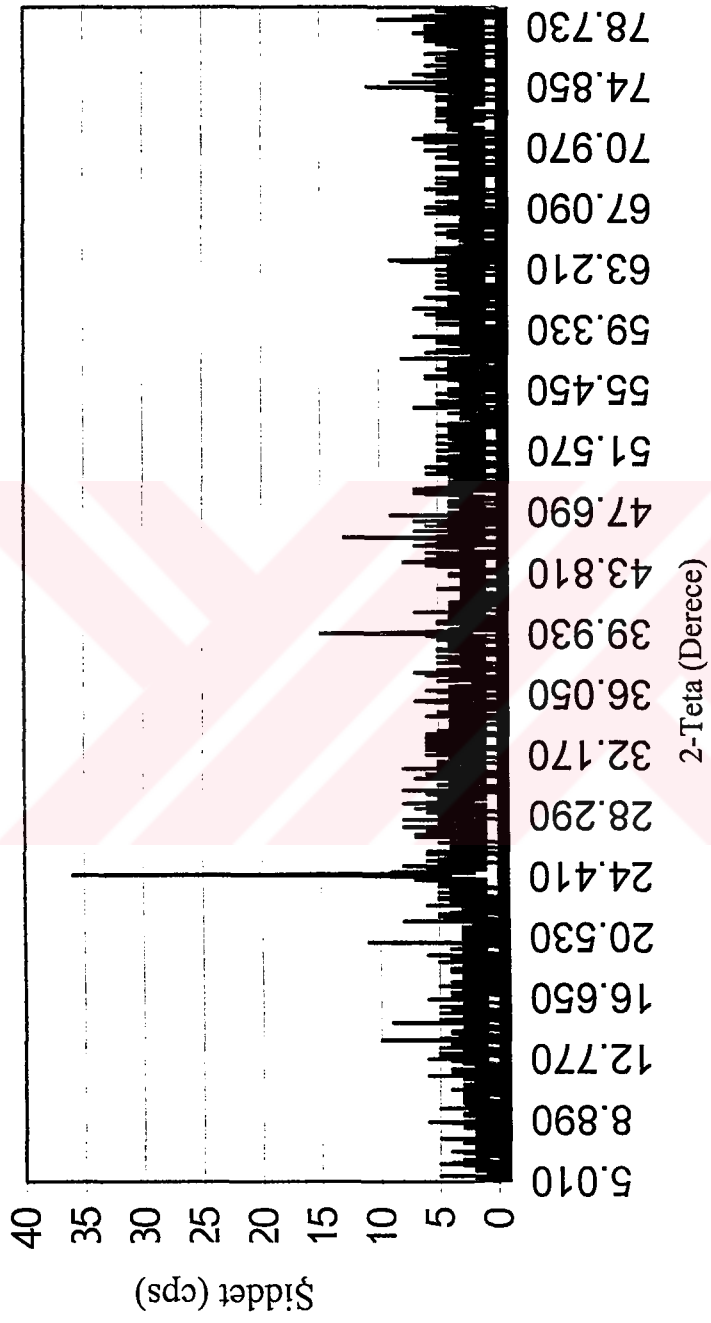
d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)
3.6319	3,6351	1.5342	1.5354
	3.3207	1.4603	1.4597
2.9972	3.0698		1.4145
2.2546	2.2545		1.3936
	1.9719		1.3731
1.8629	1.8641	1.3197	1.3191
1.8177	1.8175	1.2688	1.2689
	1.6603	1.2116	1.2114

Tablo 4.6 HT4 'ün IR Spektrum Verileri

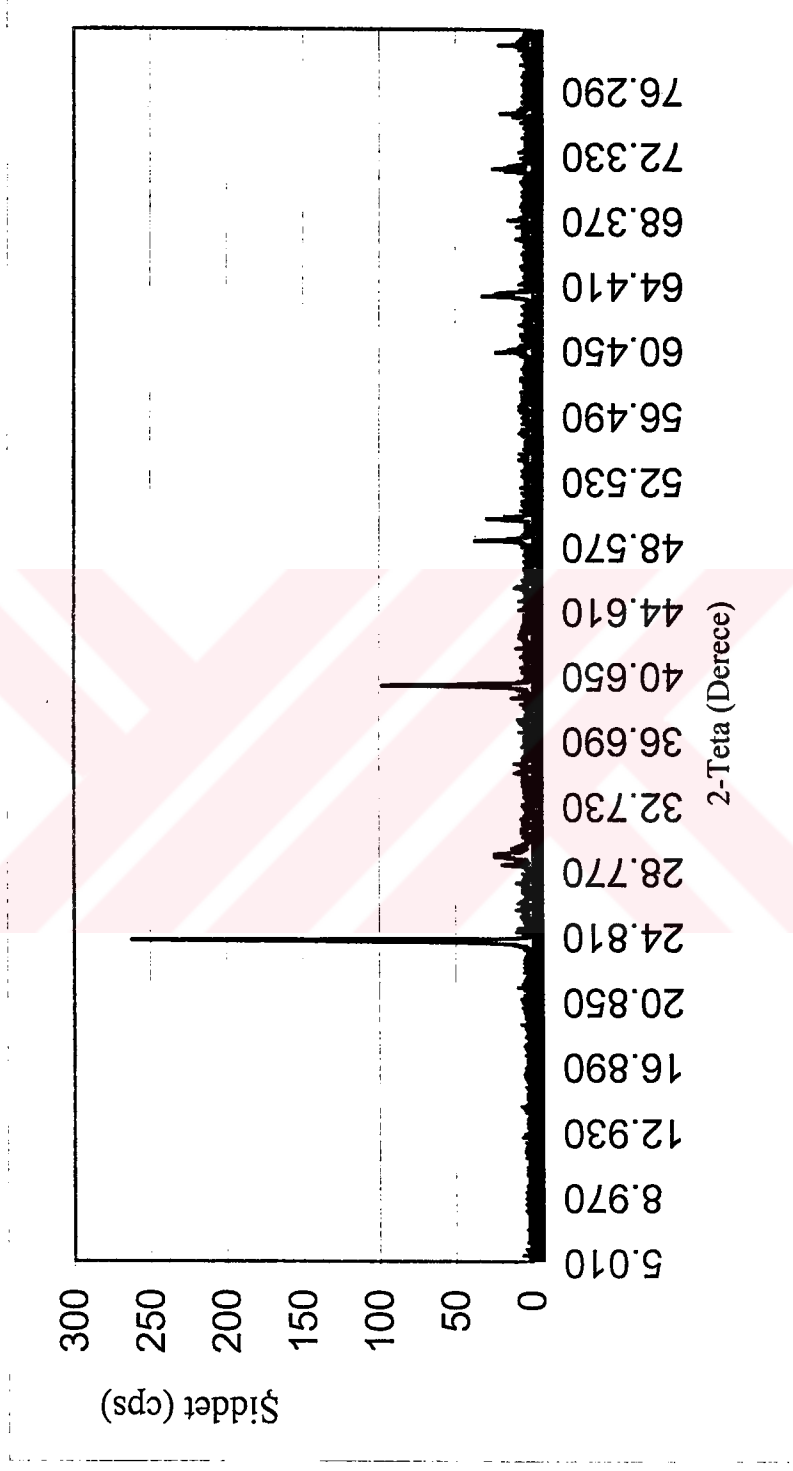
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν_3 (CO ₂)	2344
ν_3 (BO ₃)	1095
ν_1 (PO ₄)	976
ν_s (BOP)	743
δ (OPO)	563
ν_4 (PO ₄)	481

Tablo 4.7 HT4-400 'ün IR Spektrum Verileri

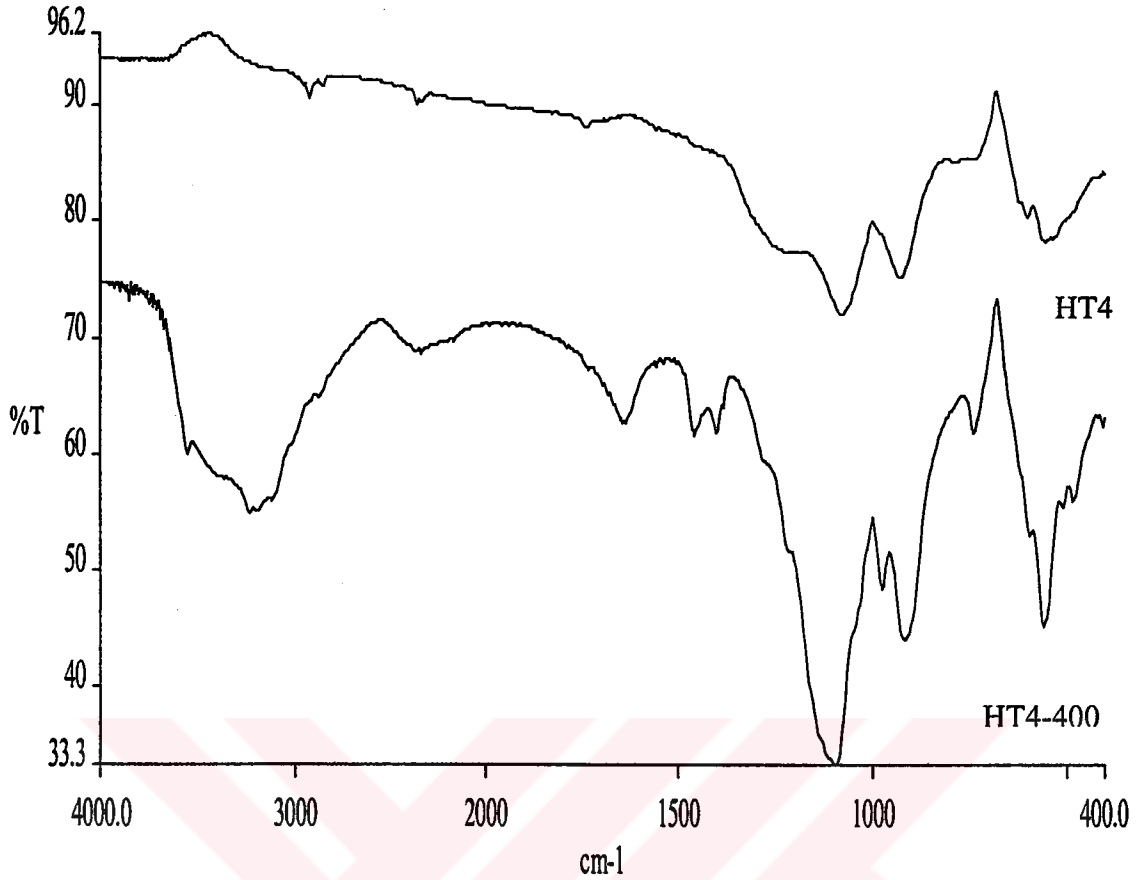
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν_3 (CO ₂)	2364
ν_3 (BO ₃)	1082
ν_1 (PO ₄)	930
ν_4 (BO ₃)	601
δ (OPO)	557



Şekil 4.17 HT4 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.18 HT4-400 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



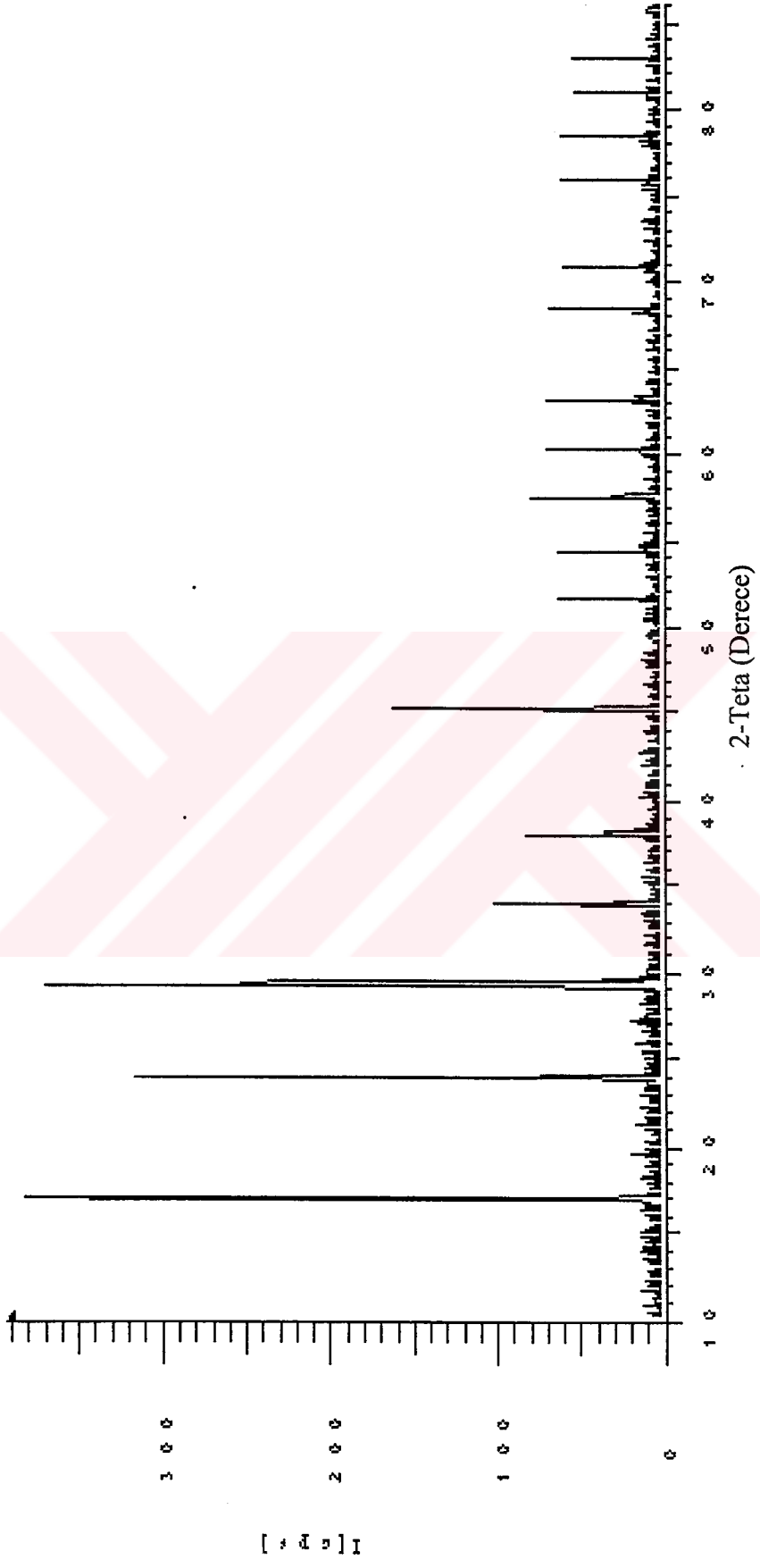
Şekil 4.19 HT4 ve HT4-400 'ün IR Spektrumları

4.2.3 Mo:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

$\text{MoO}_3 + 1/2\text{B}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{MoBP}_3\text{O}_{12} + 6\text{NH}_3 + 9/2\text{H}_2\text{O}$ (HT5): XRD çekim sonuçlarına göre, elde edilen “d” değerlerinin literatür değerlerinden farklılık gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.20). X-Işını $\sin^2\theta$ değerlerinin hesaplanıp, kristal yapı çözümlenmesi işlemleri sonucunda, elde edilen ürünün kristal yapısının tetragonal ve birim hücre parametrelerinin $a=5.306(7)$ ve $c=3.755(5)$ Å olduğu bulunmuştur. Tablo 4.8 'de kristal yapının “hkl” değerleri verilmiştir. Yapılan yoğunluk tayininde özgül ağırlık 1.124 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Molibden analizi ICP spektrometre ile, bor analizi karmin metodunun uygulandığı, hazır kit ile yapılmıştır. Mo:B mol oranı 1:1.13 olarak hesaplanmıştır. Analiz sonuçlarının desteğiyle bileşik formülünün hazırlanan stokiyometrik oranlara uyduğu ve $\text{MoBP}_3\text{O}_{12}$ şeklinde olduğu bulunmuştur. Tablo 4.9 'da verilen IR spektrum verilerinin, literatürde verilen değerlerdeki fonksiyonel gruplarının varlığını desteklemektedir (Şekil 4.21; Ek:A).

Tablo 4.8 HT5 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

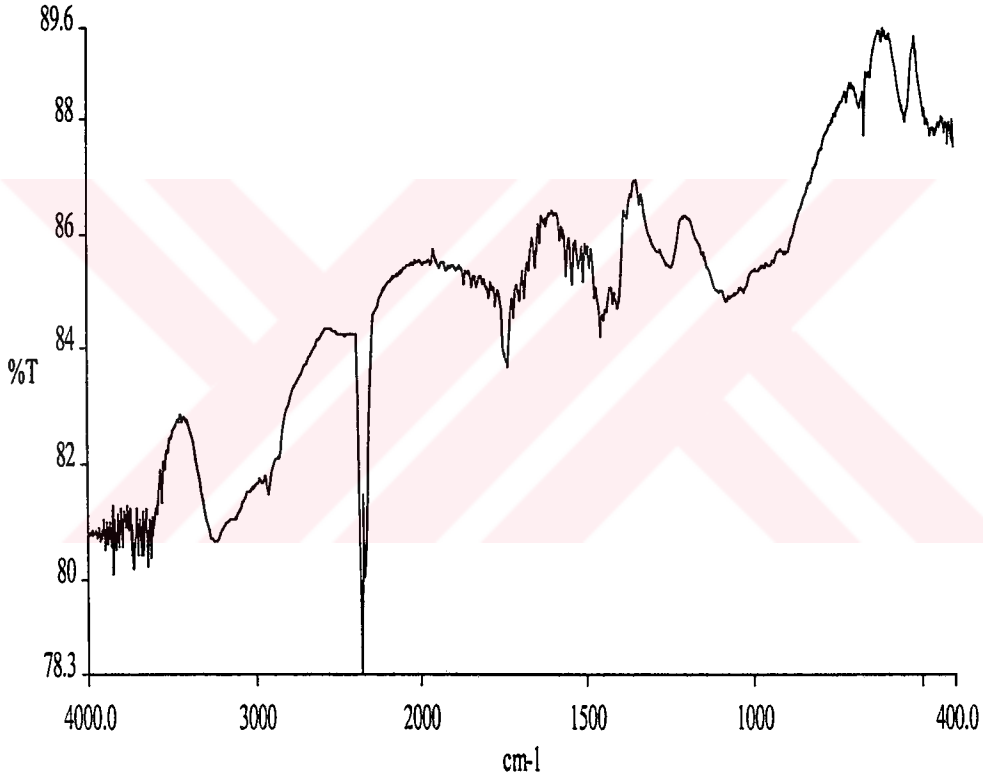
Int	d _{deneysel}	d _{hesaplanan}	Sin ² θ _{deneysel}	Sin ² θ _{hesap.}	hkl	Fark
100	5.2730	5.3067	0.02134	0.02107	100	-0.0002703
86	3.7356	3.7524	0.04252	0.04214	110	-0.0003802
86	3.7356	3.7556	0.04252	0.04207	001	-0.0004502
95	3.0610	3.0655	0.06333	0.06314	101	-0.0001862
26	2.6498	2.6534	0.08451	0.08428	200	-0.0002278
26	2.6498	2.6545	0.08451	0.08421	111	-0.0002978
26	2.6498	2.6534	0.08451	0.08428	020	-0.0002278
21	2.3750	2.3732	0.10519	0.10535	210	0.0001599
42	2.0044	2.0062	0.14768	0.14742	211	-0.0002629
16	1.7686	1.7689	0.18970	0.18963	300	-0.0000698
16	1.7686	1.7702	0.18970	0.18935	102	-0.0003497
16	1.6795	1.6781	0.21036	0.21070	310	0.0003406
16	1.6795	1.6784	0.21036	0.21063	221	0.0002706
16	1.6795	1.6793	0.21036	0.21042	112	0.0000606
20	1.5989	1.6003	0.23209	0.23170	301	-0.0003866
18	1.5325	1.5321	0.25265	0.25277	311	0.0001202
18	1.5325	1.5328	0.25265	0.25256	202	-0.0000898
18	1.4722	1.4718	0.27378	0.27391	320	0.0001274
18	1.4722	1.4726	0.27378	0.27363	212	-0.0001526
18	1.3699	1.3703	0.31618	0.31598	321	-0.0002012
15	1.3273	1.3267	0.33680	0.33712	400	0.0003166
15	1.3273	1.3272	0.33680	0.33684	222	0.0000366
16	1.2519	1.2513	0.37862	0.37898	312	0.0003643
16	1.2519	1.2519	0.37862	0.37863	003	0.0000143
15	1.2175	1.2176	0.40032	0.40026	411	-0.0000561
13	1.1861	1.1866	0.42178	0.42140	420	-0.0003828
14	1.1596	1.1584	0.44123	0.44219	322	0.0009587



Şekil 4.20 HT5 'in X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenleri

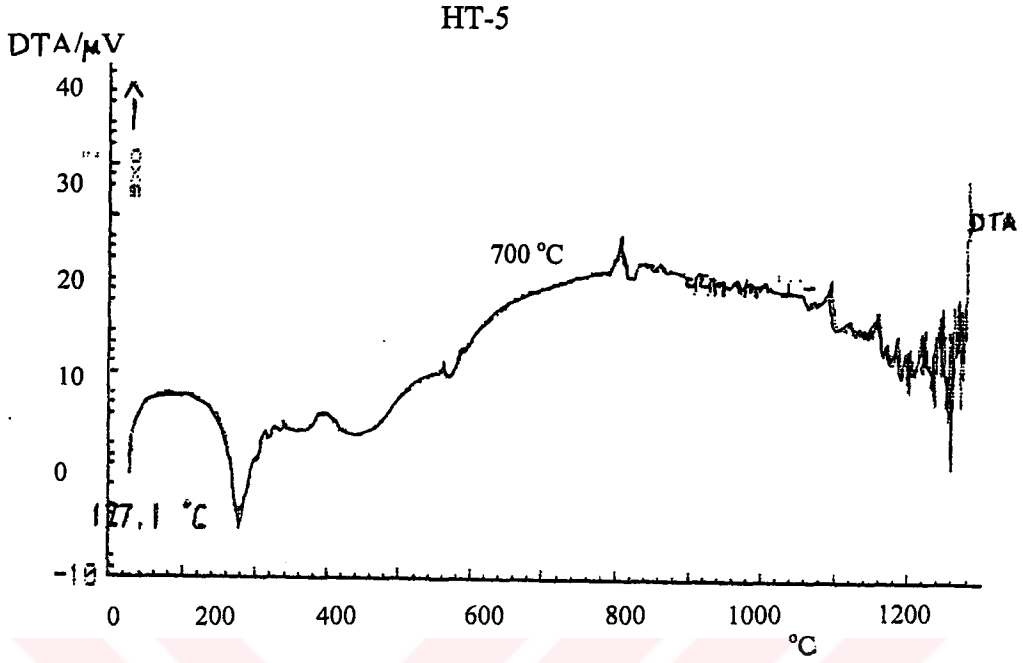
Tablo 4.9 HT5 'in IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν_3 (CO ₂)	2336
ν_3 (BO ₃)	1241
ν_s (OPO)	1079
δ (BOP)	671
δ (OPO)	545



Şekil 4.21 a) HT5 'in IR Spektrumları

Şekil 4.21b ' de HT5 kodlu deneyin DTA grafiği verilmiştir. Grafikte 200 °C 'de nemden kaynaklanan su çıkışı görülmektedir. 708 ve 990 °C 'deki ısı değişimleri ise, kristal yapıdaki faz dönüşümlerinin sıcaklık değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.21 b) HT5 'in DTA Grafiği

4.3 Mikrodalga Yöntemiyle Yapılan Deneyler

4.3.1 Co:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

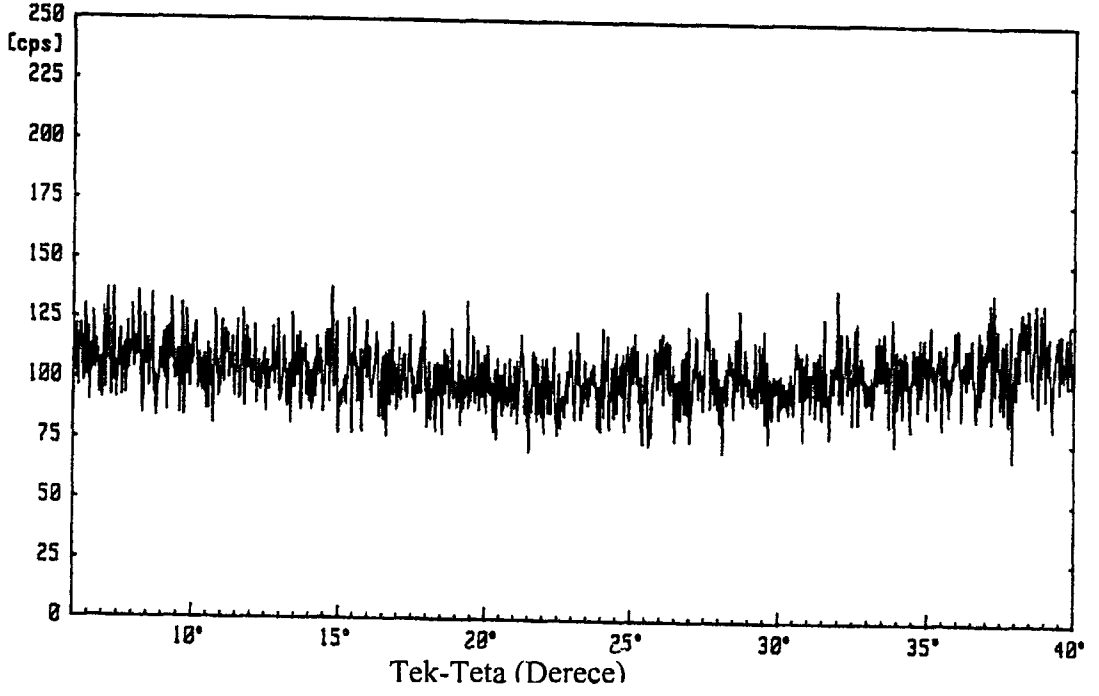
Tablo 4.10 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD1	$2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD42	$2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD43	$2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD40	$3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
MD41	$3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
MD33	$0.5\text{MnO}_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD62	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{MnO}_2 + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD35	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MnO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
MD45	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD70	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

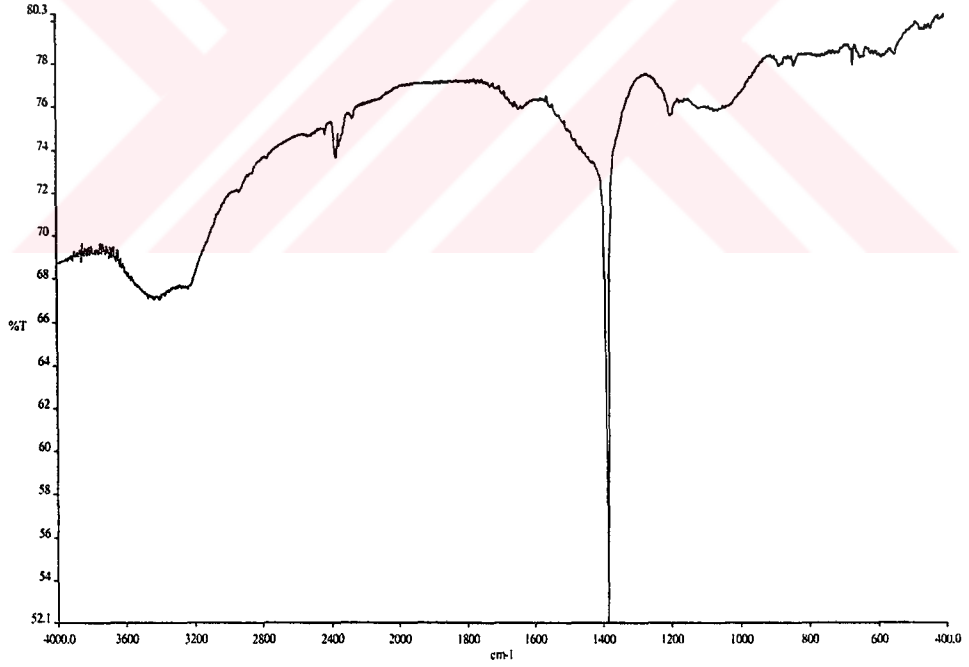
Tablo 4.10 'da kimyasal reaksiyonları verilen deneylerde mikrodalga etkileşim görülmüş olup, elde edilen ürünlerin XRD çekim sonuçları amorf yapıda olduklarını göstermiştir (Şekil 4.22, 4.24, 4.26, 4.28, 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, 4.38, 4.40). Bu ürünlerin kristallenme oranlarını arttırabilmek için 400 °C 'de 6 saat süreyle kül fırında bekletilmişlerdir. Isıtma sonrası çekilen XRD sonuçlarından da ürünlerin amorf özellikte olduğunun görülmesi, ısıtma ile kristallenmenin arttırılmadığını göstermiştir. Literatürde, Vaidhyanathan ve grubunun mikrodalga yöntemiyle, sodyum-galyum (vanadyum, niobiyum)- fosfat bileşiklerini, camsı fazda sentezledikleri bilgisi verilmektedir [22]. Bu çalışmada da, elde edilen ürünlerin, IR spektrumlarında BO₄, BO₃, BOP ve POP bantlarının varlığı, tekli ve çifli metal-bor-fosfatların, amorf yapıda elde edilebileceğini desteklemektedir (Tablo 4.11; Şekil 4.23, 4.25, 4.27, 4.29, 4.31, 4.33, 4.35, 4.37, 4.39, 4.41; Ek:A).

Tablo 4.11 MD1 'in IR Spektrum Verileri

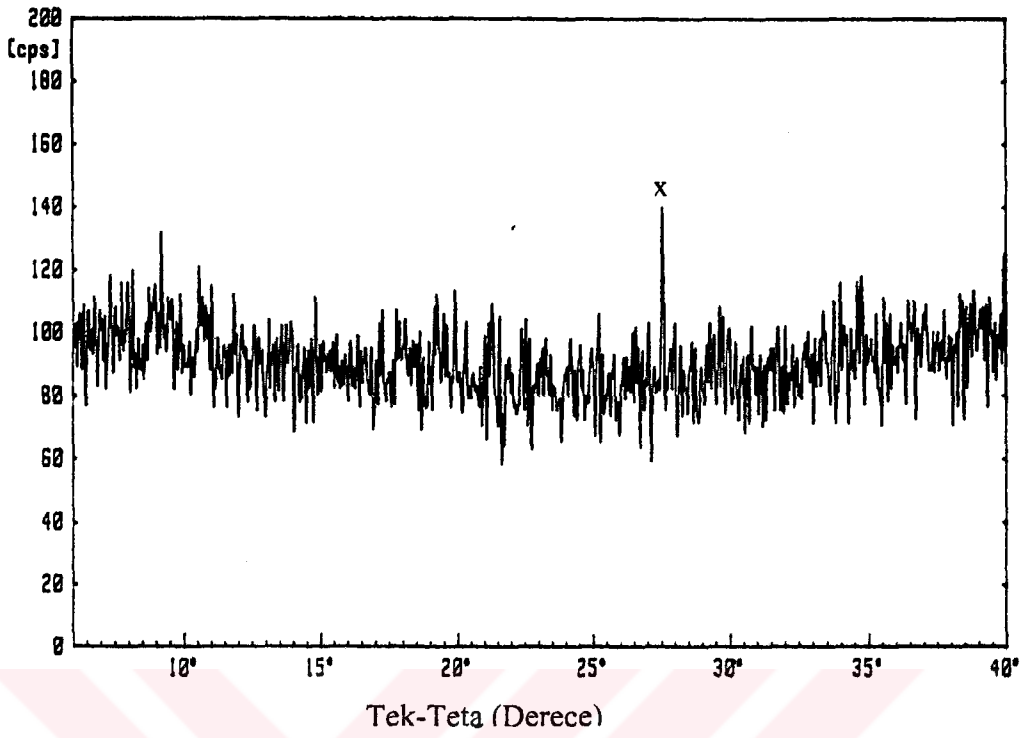
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v(P=O)	1384
v ₃ (BO ₄)	1194
v ₁ (BO ₄)	878
v _{as} (BOP)	839
v ₄ (BO ₄)	665
δ(BOP)	643
δ(OPO)	548



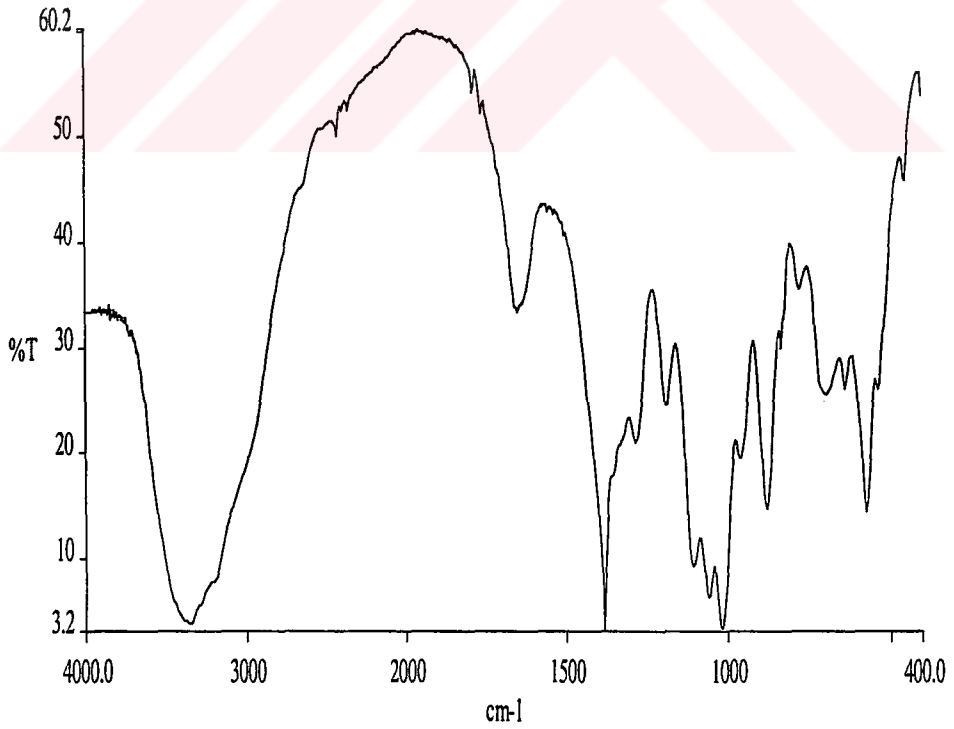
Şekil 4.22 MD1 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



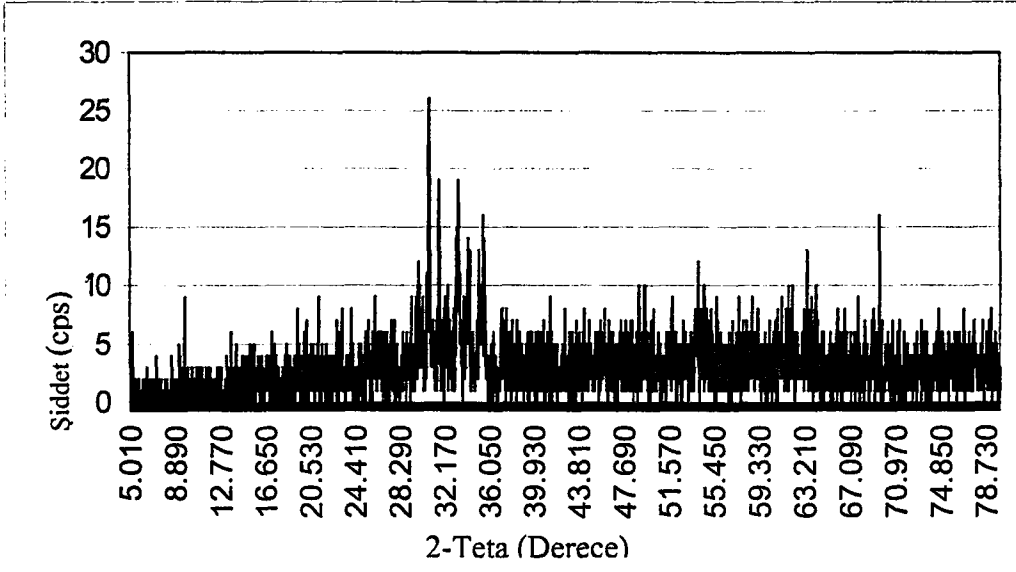
Şekil 4.23 MD1 'in IR Spektrumu



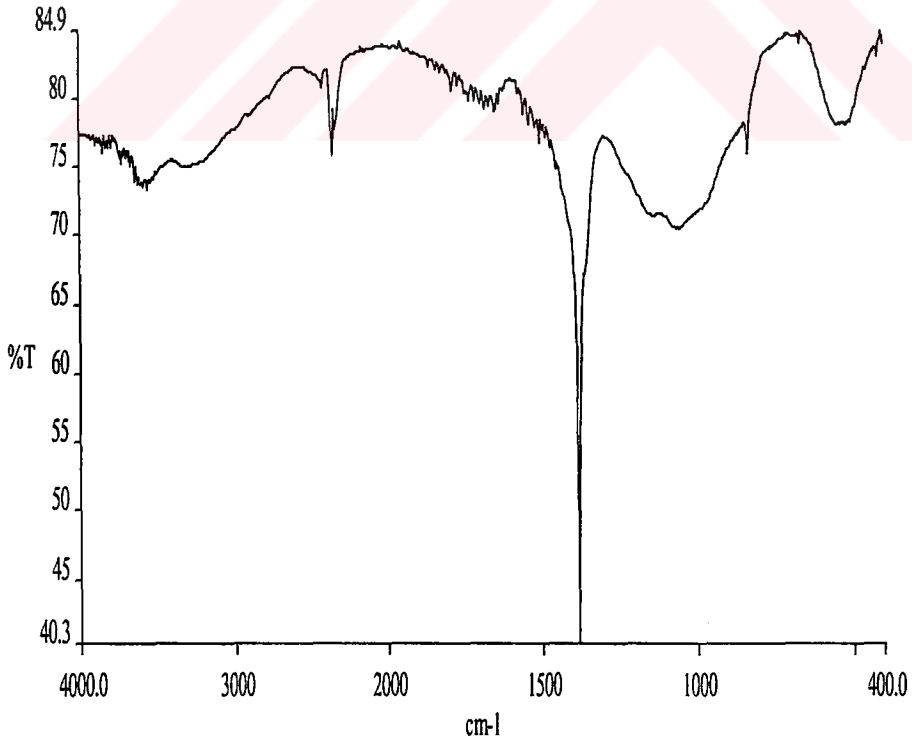
Şekil 4.24 MD42 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



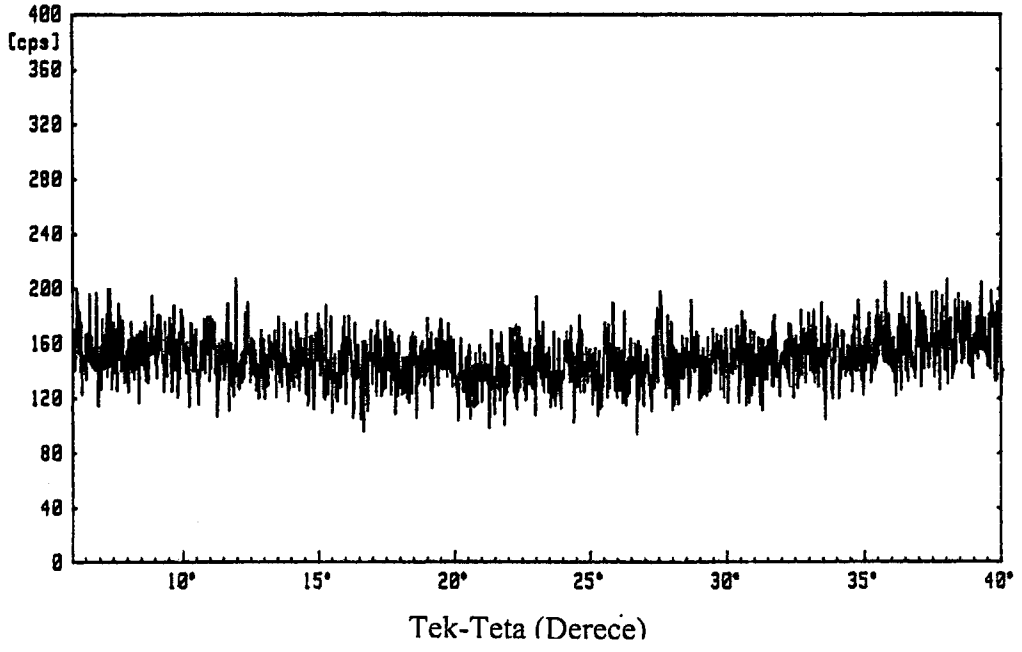
Şekil 4.25 MD42 'nin IR Spektrumu



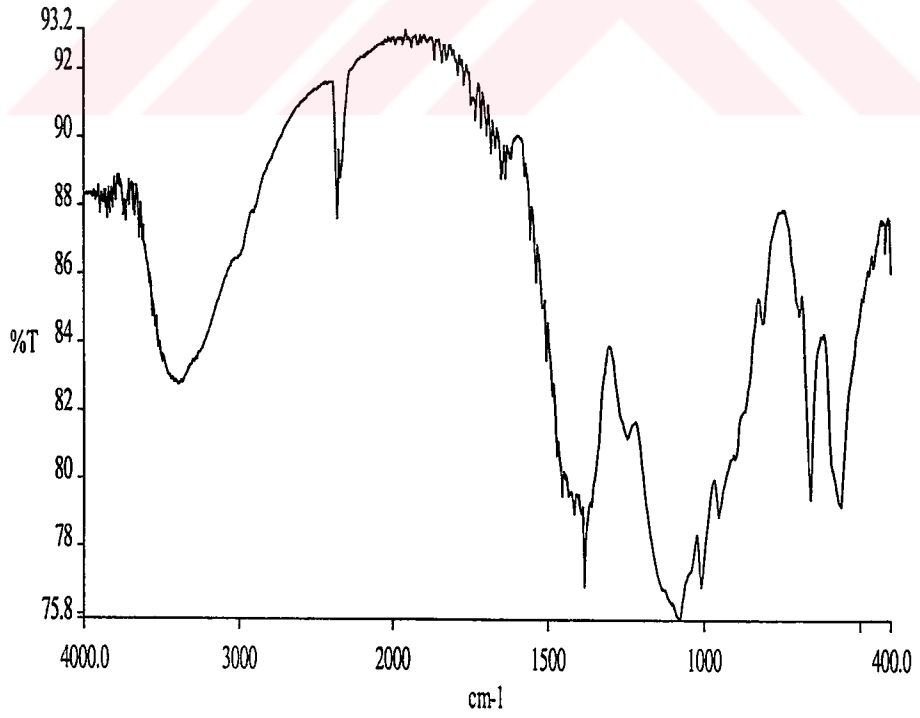
Şekil 4.26 MD43 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



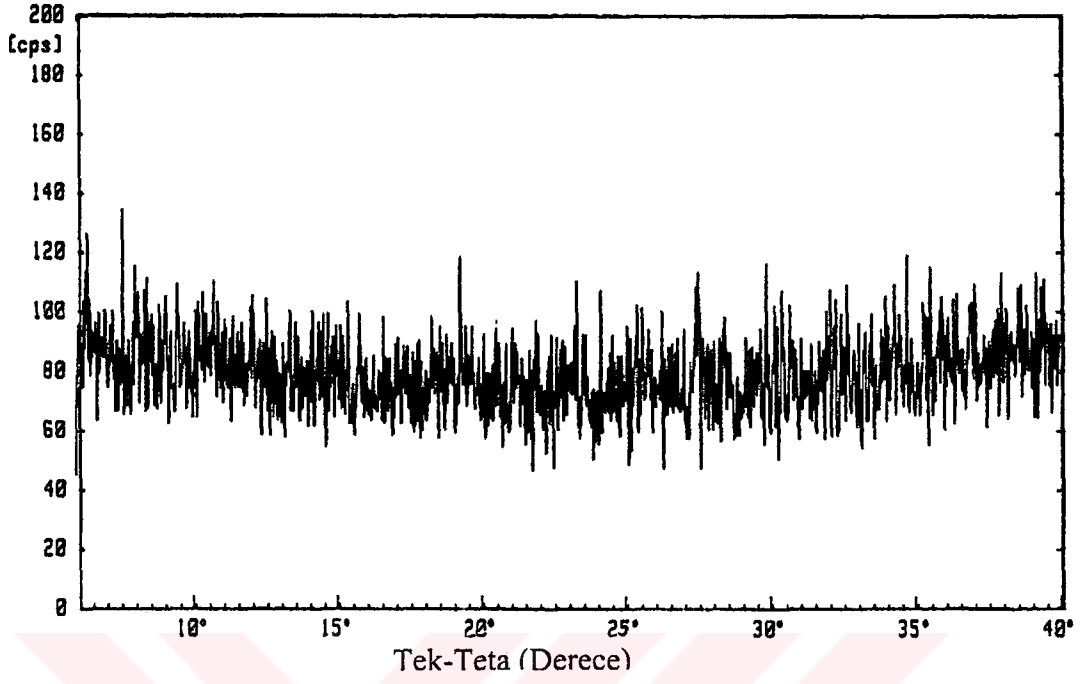
Şekil 4.27 MD43 'ün IR Spektrumu



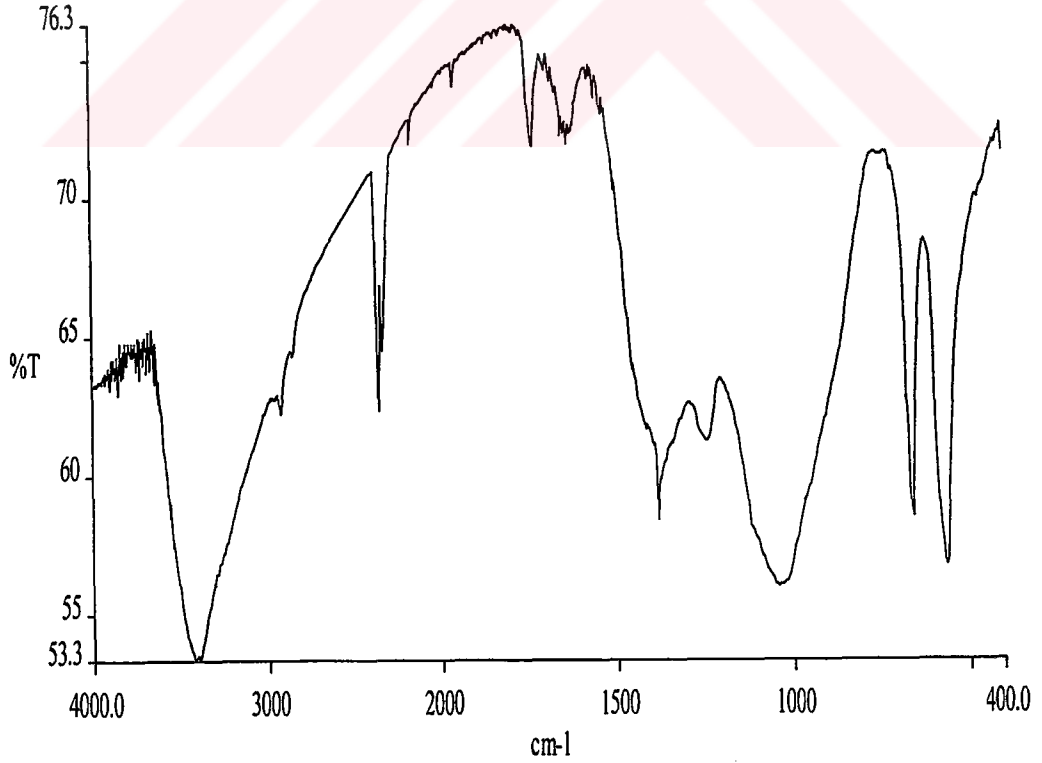
Şekil 4.28 MD40 'ın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



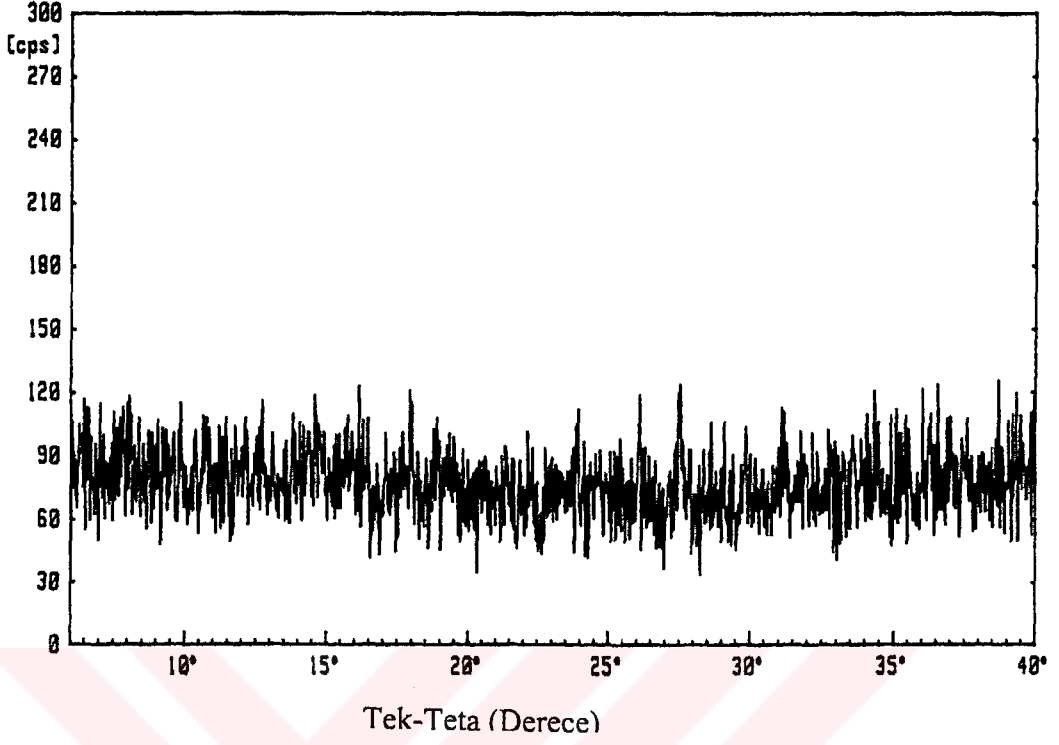
Şekil 4.29 MD40 'ın IR Spektrumu



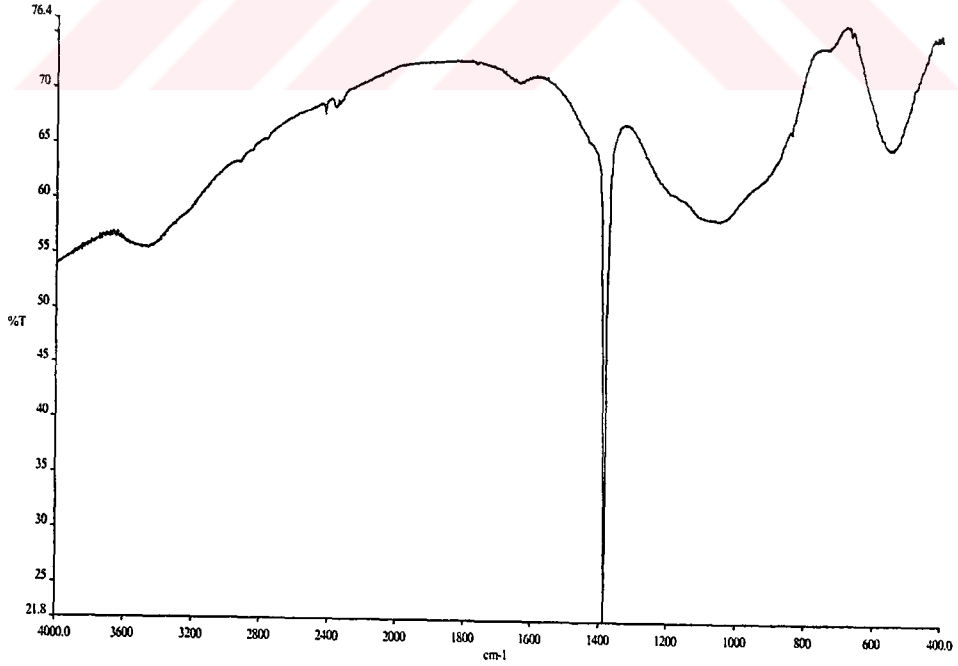
Şekil 4.30 MD41 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



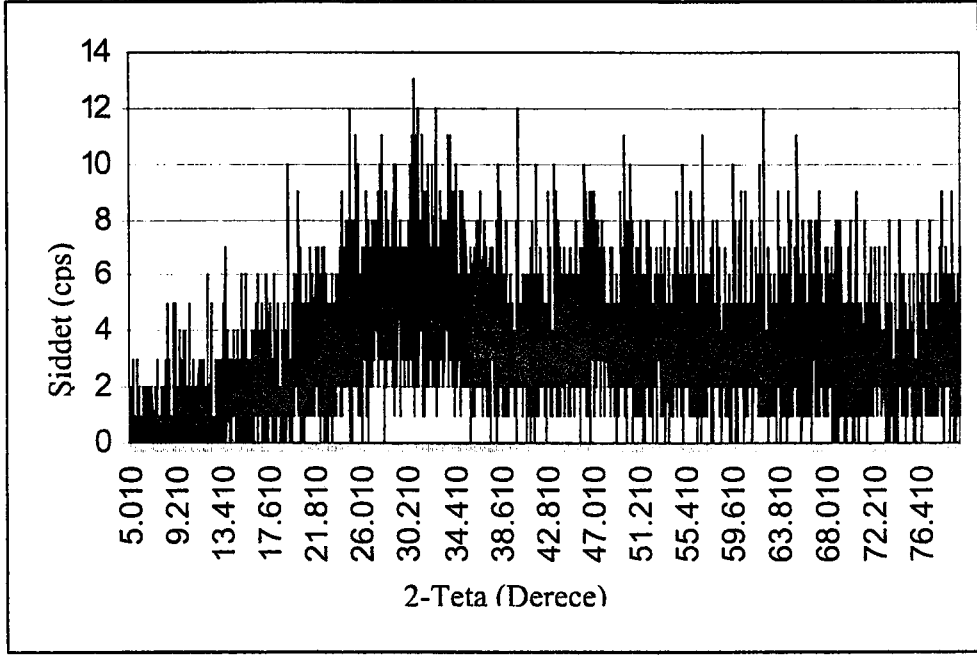
Şekil 4.31 MD41 'in IR Spektrumu



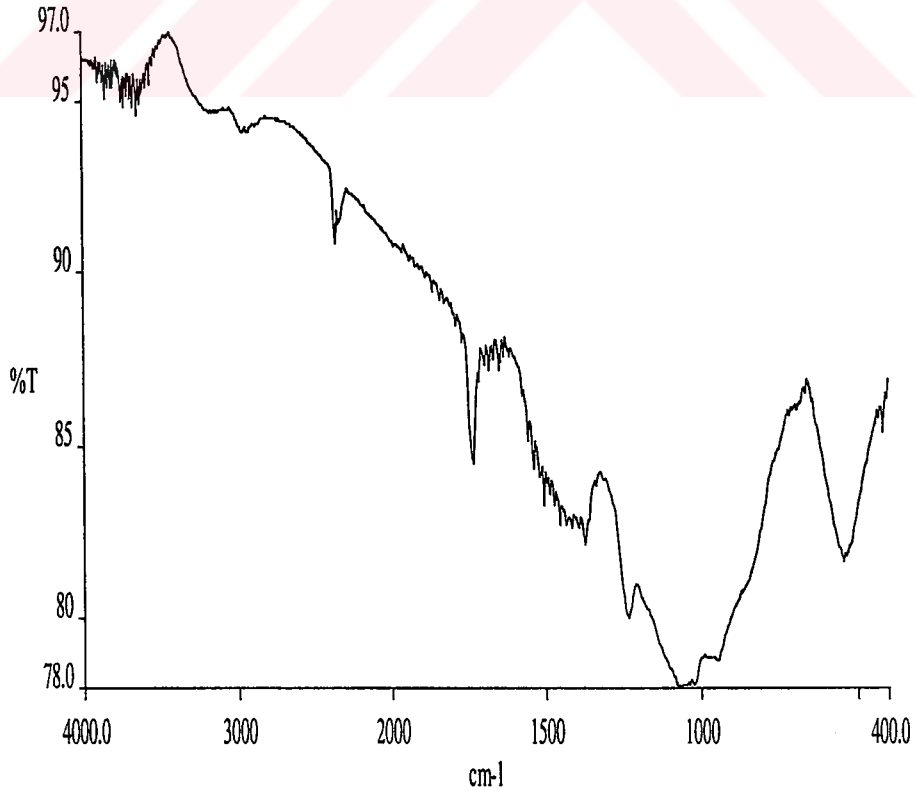
Şekil 4.32 MD33 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



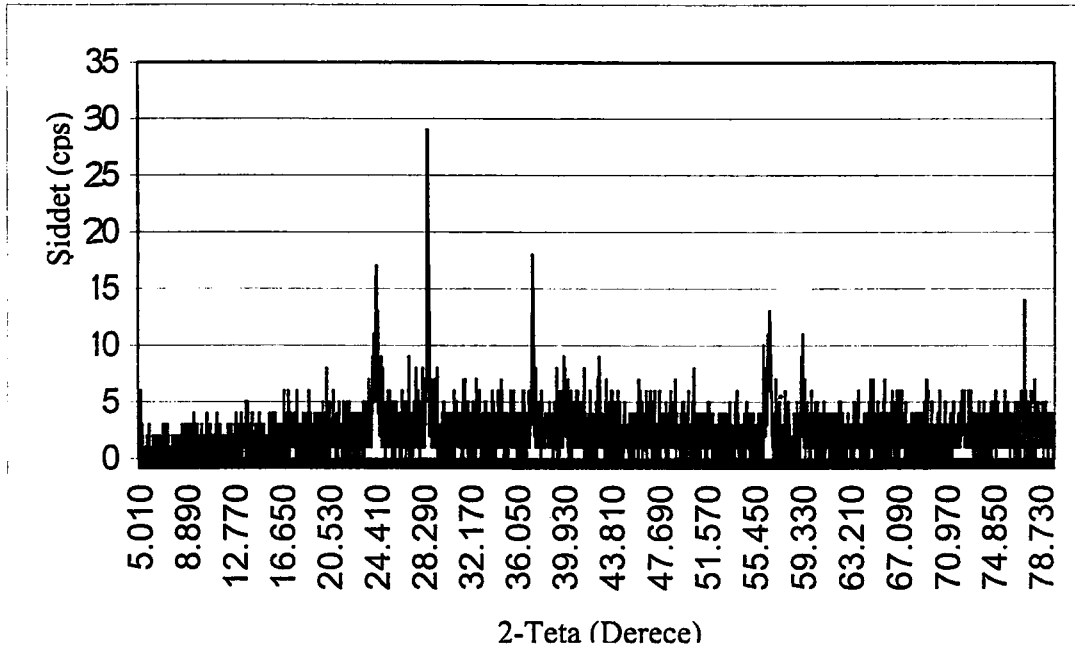
Şekil 4.33 MD33 'ün IR Spektrumu



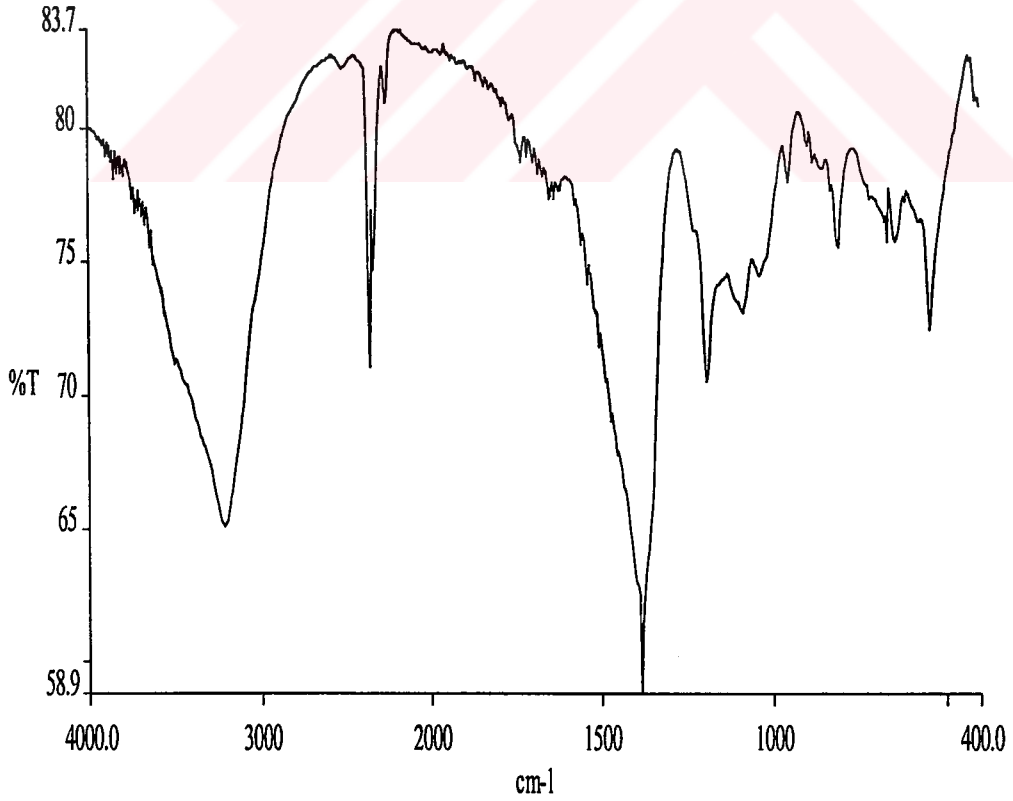
Şekil 4.34 MD62 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



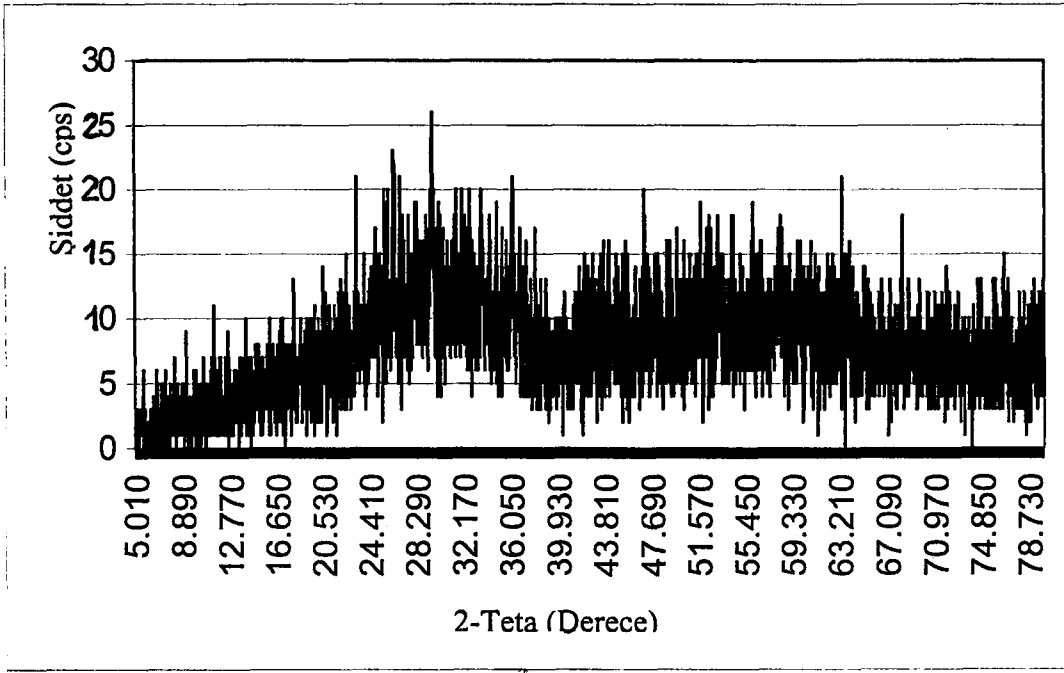
Şekil 4.35 MD62 'nin IR Spektrumu



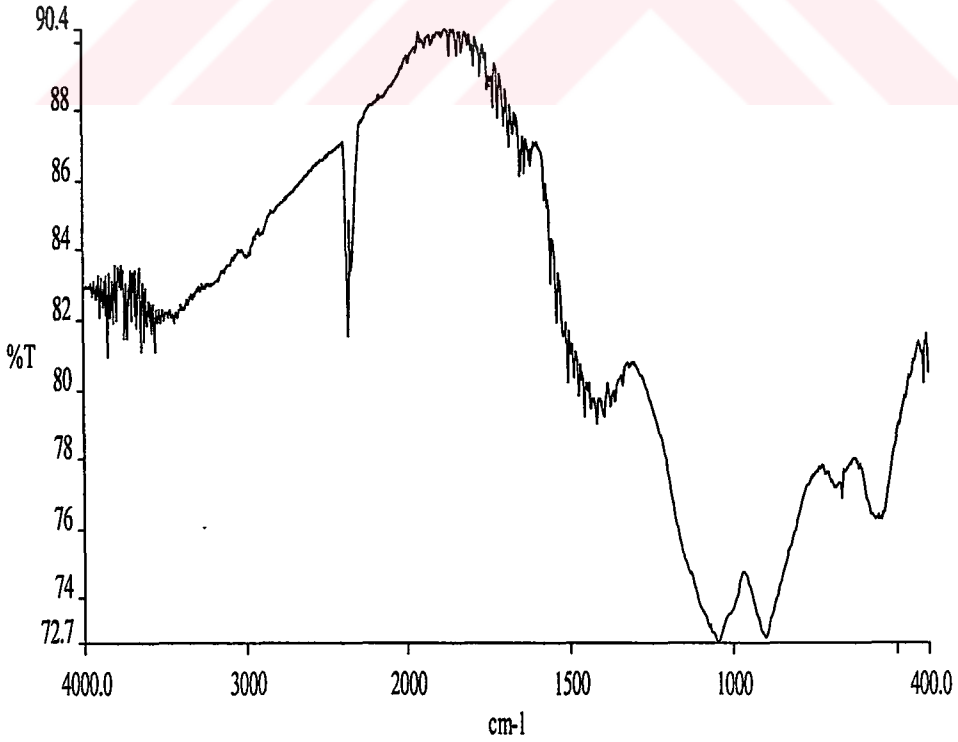
Şekil 4.36 MD35 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



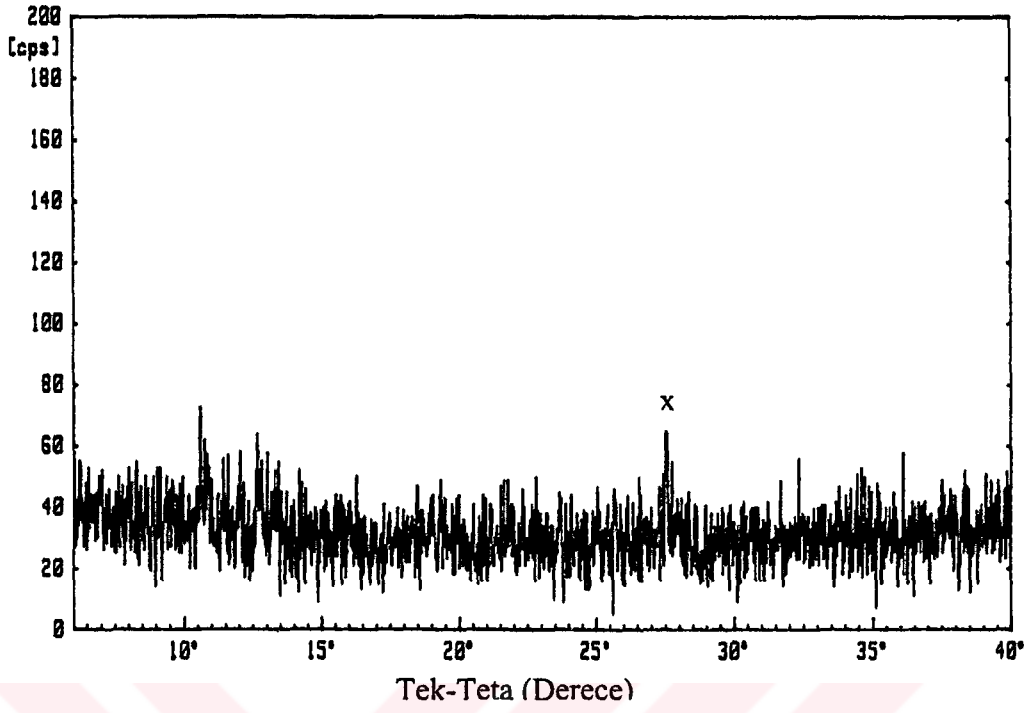
Şekil 4.37 MD35 'in IR Spektrumu



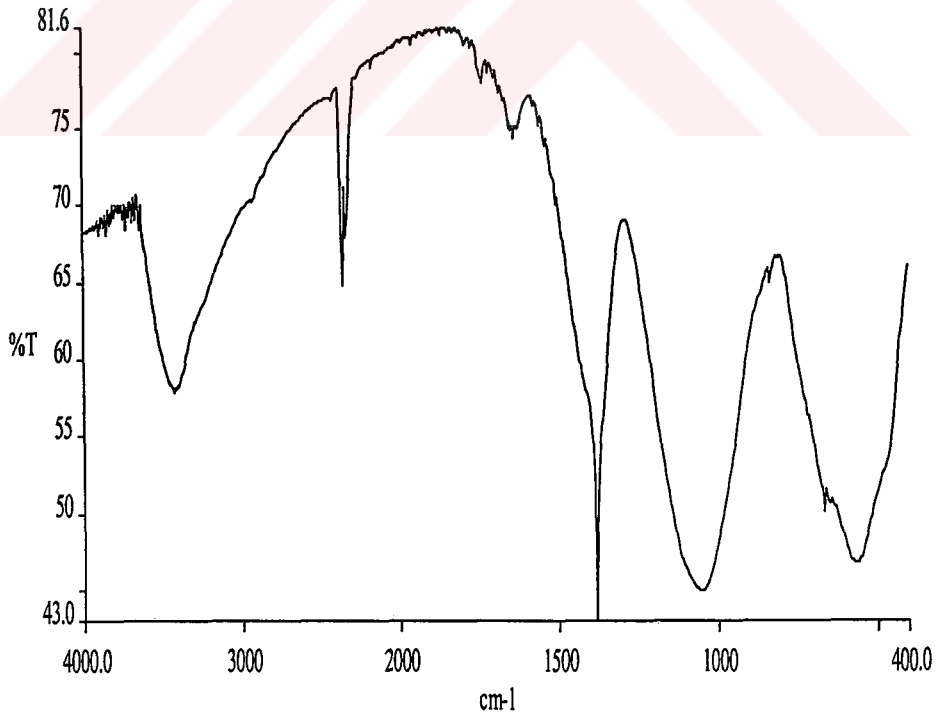
Şekil 4.38 MD45 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.39 MD45 'in IR Spektrumu



Şekil 4.40 MD70 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



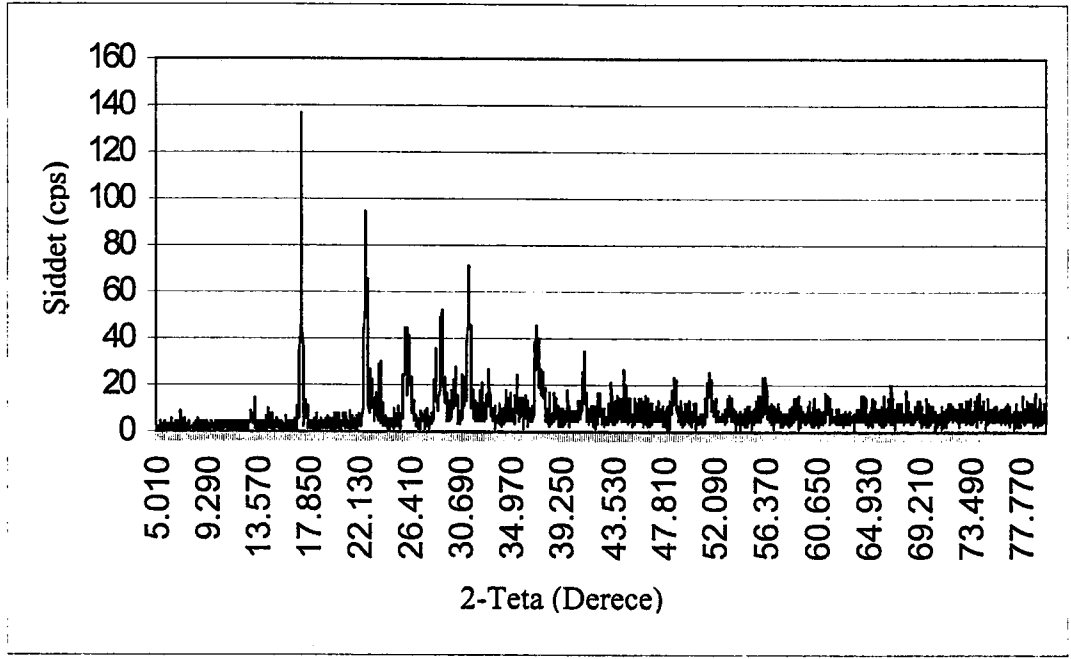
Şekil 4.41 MD70 'in IR Spektrumu

4.3.2 Zn:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

ZnO+H₃BO₃+4NaH₂PO₄.2H₂O (MD27-400): Mikrodalgayla elde edilen ürünün 400 °C 'de 6 saat süreyle bekletilmesinden sonra çekilen XRD sonuçlarına göre Na₂ZnP₂O₇ (JCPDS Kart No:35-576) ve BPO₄ (JCPDS Kart No:11-272) fazlarının birlikte oluştukları görülmüştür (Tablo 4.12; Şekil 4.42). Tablo 4.12 'de literatür ve deneysel XRD verileri verilmiştir.

Tablo 4.12 MD27-400 °C 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d _{deneysel} (Å)	d (Å) Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:35-576)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d _{deneysel} (Å)	d (Å) Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:35-576)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)
6.65			2.5350	2.5680	2.5191
6.08	6.1502		2.4226	2.4323	
	5.4541		2.3990		
5.18			2.3566	2.3220	
5.17			2.2654		2.2395
5.16			2.1926	2.1986	
5.13	5.1328		2.1886		2.18834
5.11			2.0800	2.1356	2.0919
3.949			2.0347	2.0583	2.0398
3.929		3.9010		1.9855	
3.898				1.9221	1.9357
3.842	3.8460		1.8658	1.8678	1.8517
3.835			1.7646	1.7663	1.7678
3.724	3.7372		1.7621		
		3.6312	1.7602		
3.721				1.7203	
3.405	3.4391		1.7089	1.7124	1.6712
3.392		3.3601	1.6306	1.6312	1.6617
		3.3193	1.5319	1.5640	1.5272
		3.2000	1.5045		1.4851
3.126	3.1291		1.4409		1.4479
3.121			1.4089		1.4032
3.073	3.0797		1.3984		
3.065		3.0590	1.3756		
2.862	2.8988		1.3473		1.3390
2.851	2.8583				1.3329
2.842					1.2800
2.708	2.7198		1.2254		1.2599



Şekil 4.42 MD27 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.3 Mo:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

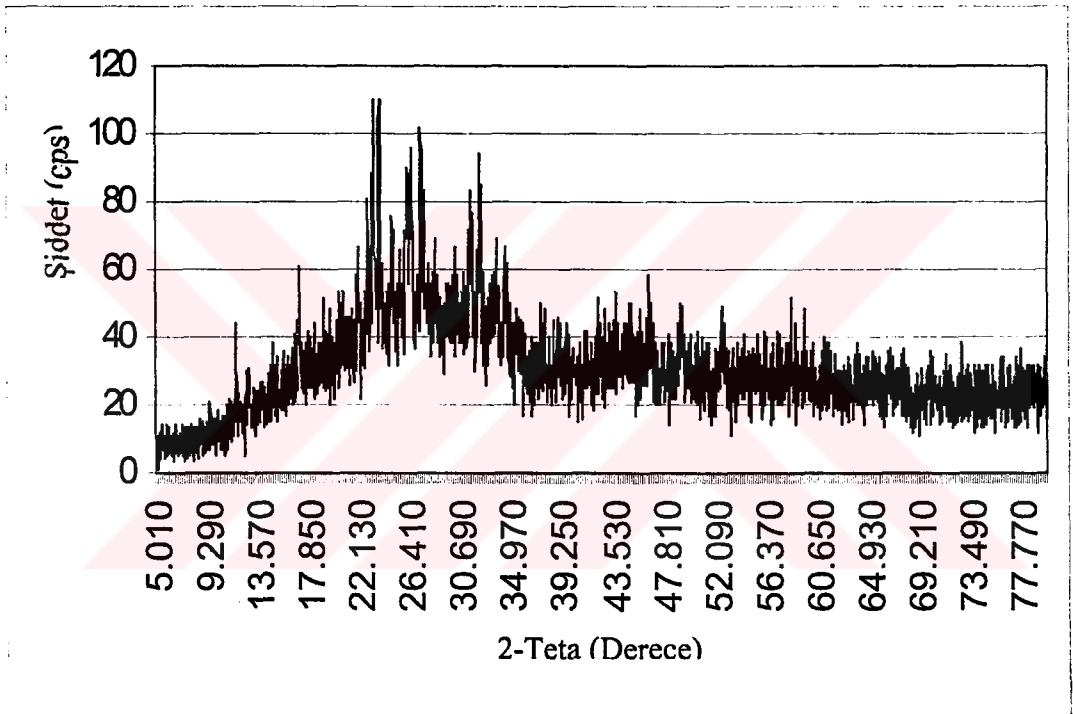
Tablo 4.13 MoO₃ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD44	0.5MoO ₃ +H ₃ BO ₃ +3NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD67	MoO ₃ +3H ₃ BO ₃ +3NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD138	MoO ₃ +3NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD159	1/2MoO ₃ +H ₃ BO ₃ O+2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄

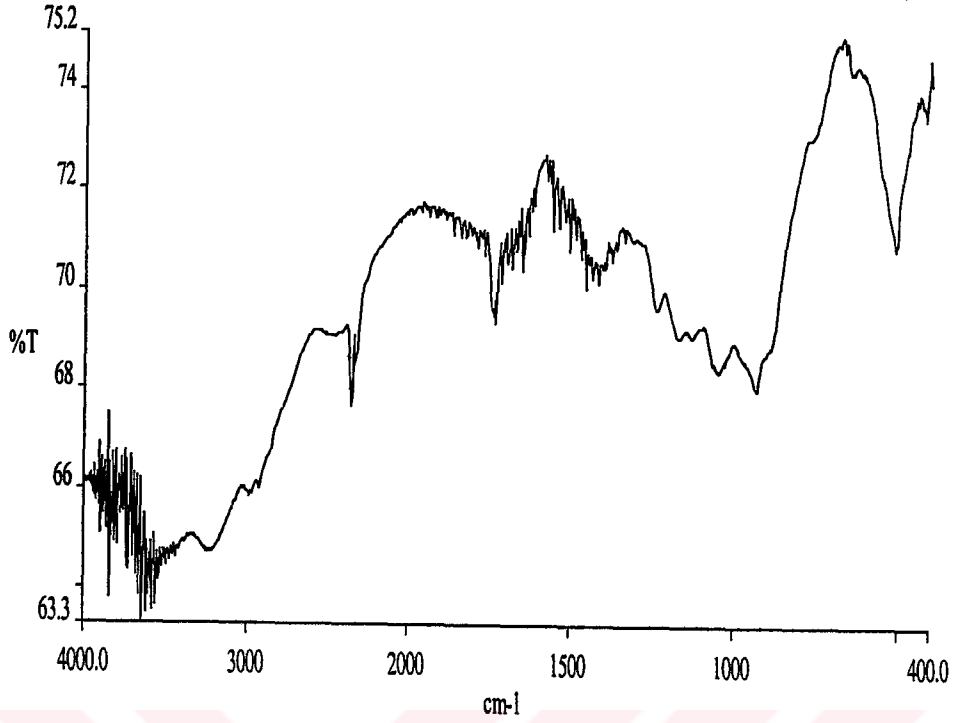
Tablo 4.13 'te kimyasal reaksiyonları verilen deneylerde, mikrodalga etkileşim görülmüş olup, elde edilen ürünlerin, XRD çekim sonuçları, amorf yapıda olduklarını göstermiştir (Şekil 4.43, 4.45, 4.47, 4.49). IR spektrumlarında BO₄, BO₃, BOP ve POP bantlarının varlığı, elde edilen ürünlerin amorf özellikte metal-bor-fosfat bileşiminde ürünler, olduklarını göstermektedir. (Şekil 4.44, 4.46, 4.48, 4.50; Tablo 4.13; Ek:A)

Tablo 4.14 MD67 'nin IR Spektrum Verileri

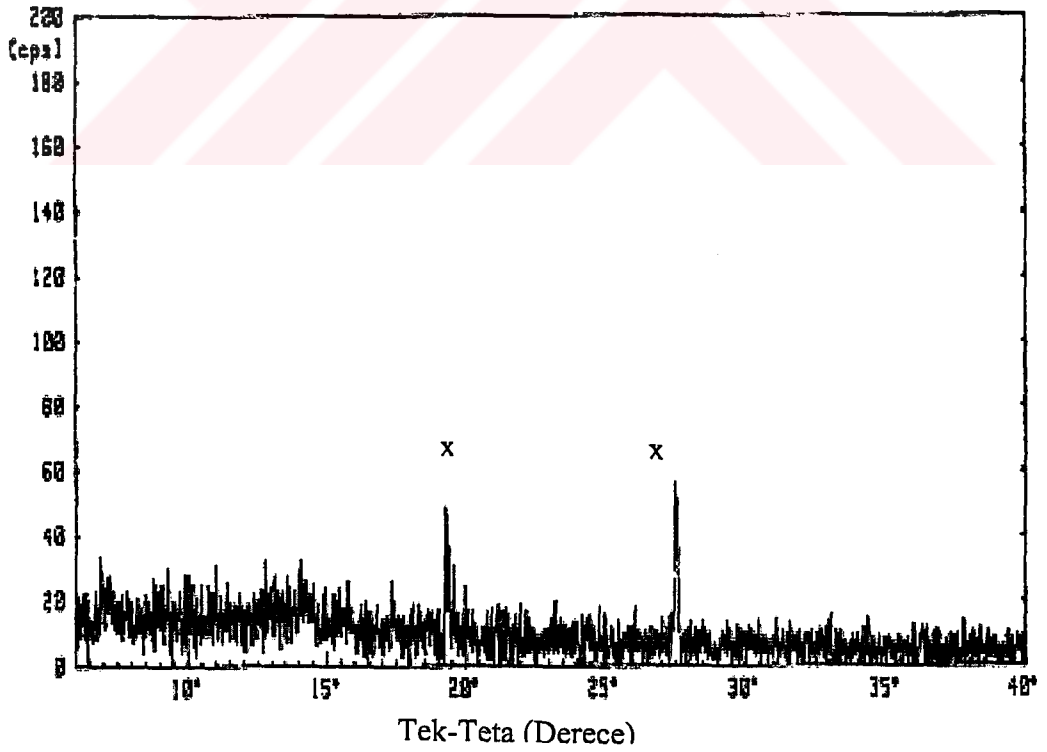
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_3 (CO_2)	2359
ν_3 (BO_3)	1202
ν_1 (BO_3)	988
δ (BOP)	688
ν_4 (BO_4)	527



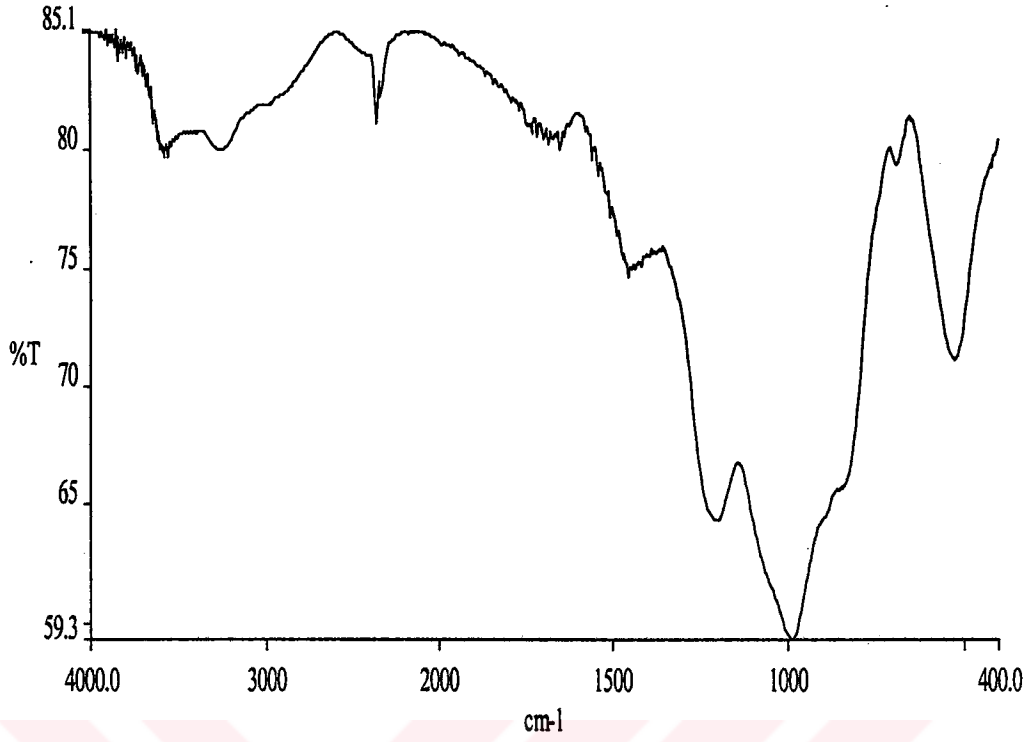
Şekil 4.43 MD44 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



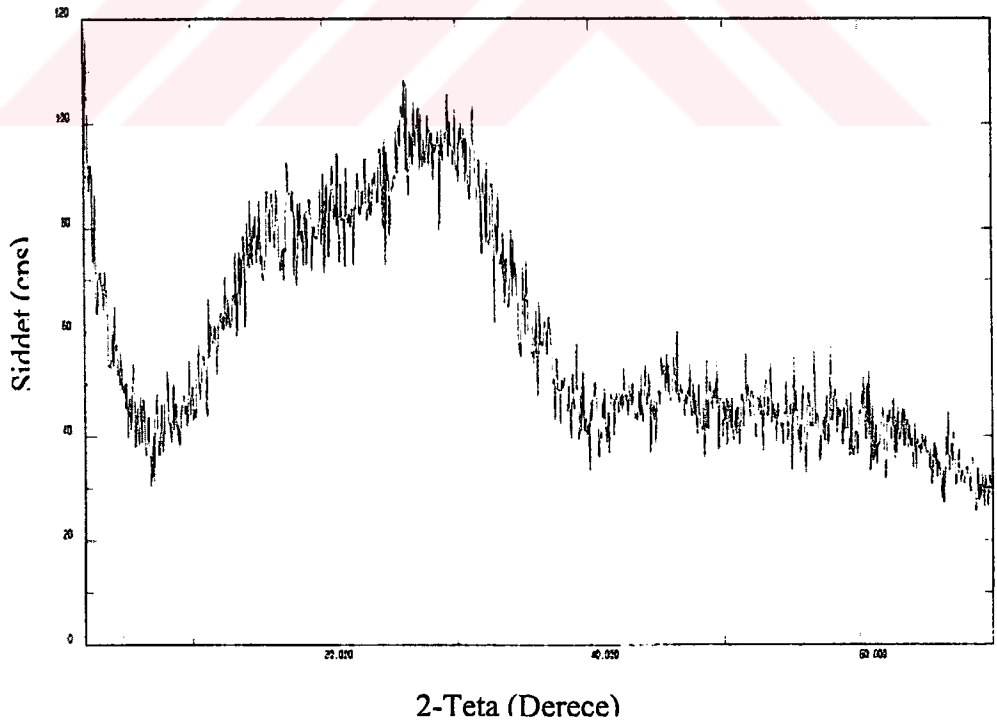
Şekil 4.44 MD44 'ün IR Spektrumu



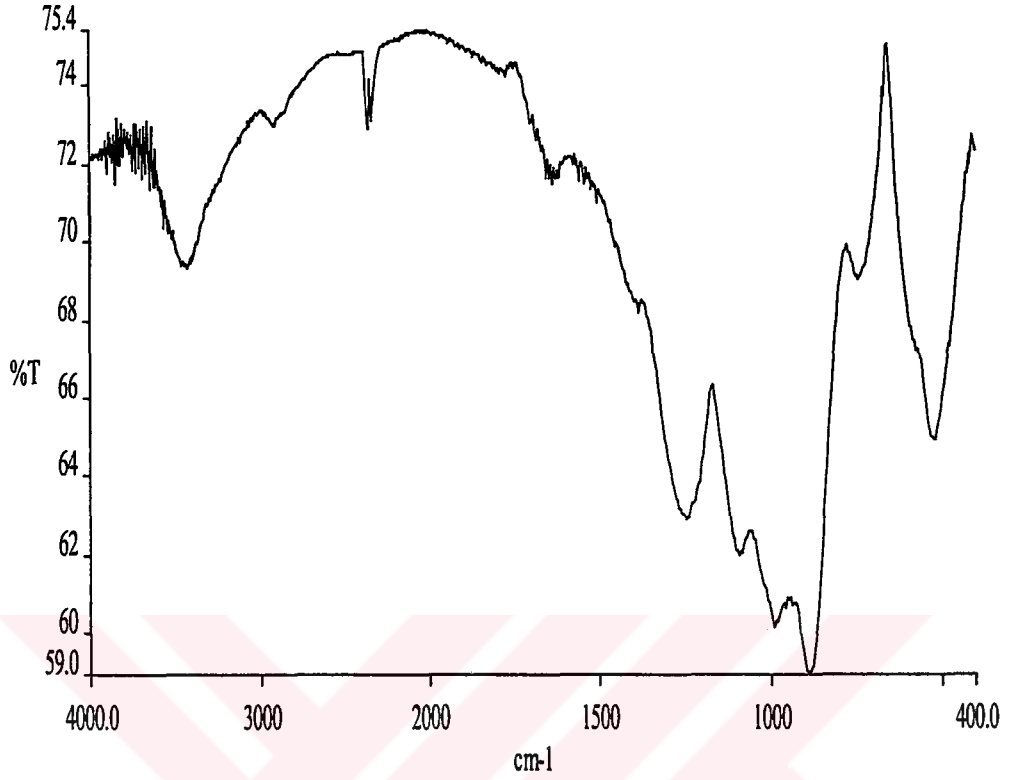
Şekil 4.45 MD67 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



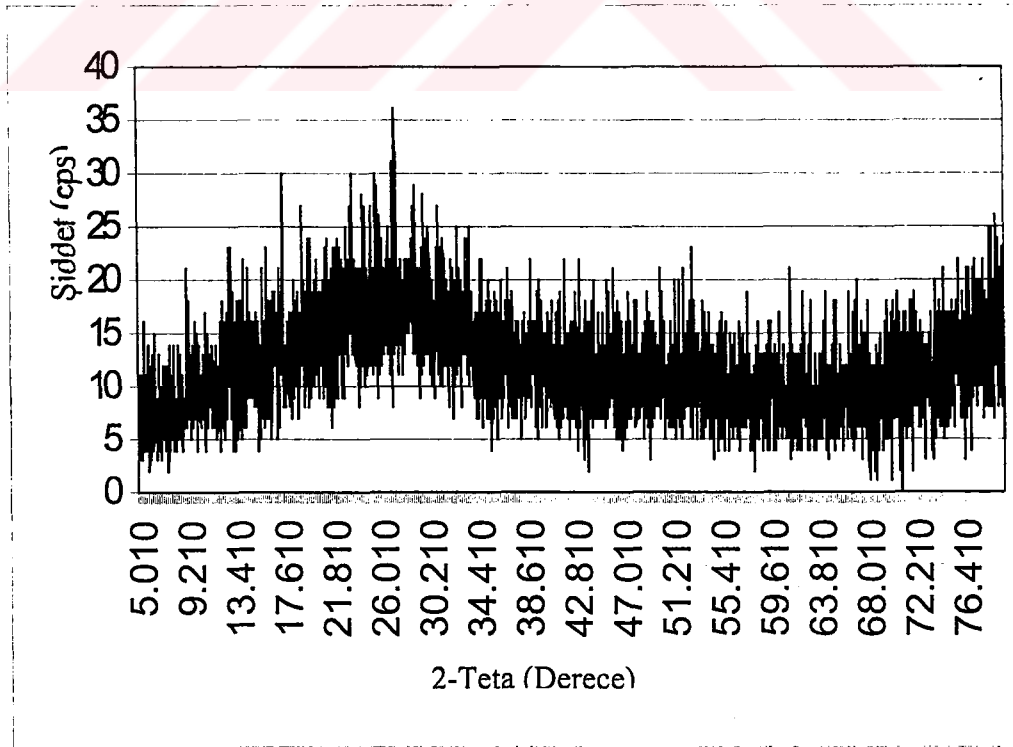
Şekil 4.46 MD67 'nin IR Spektrumu



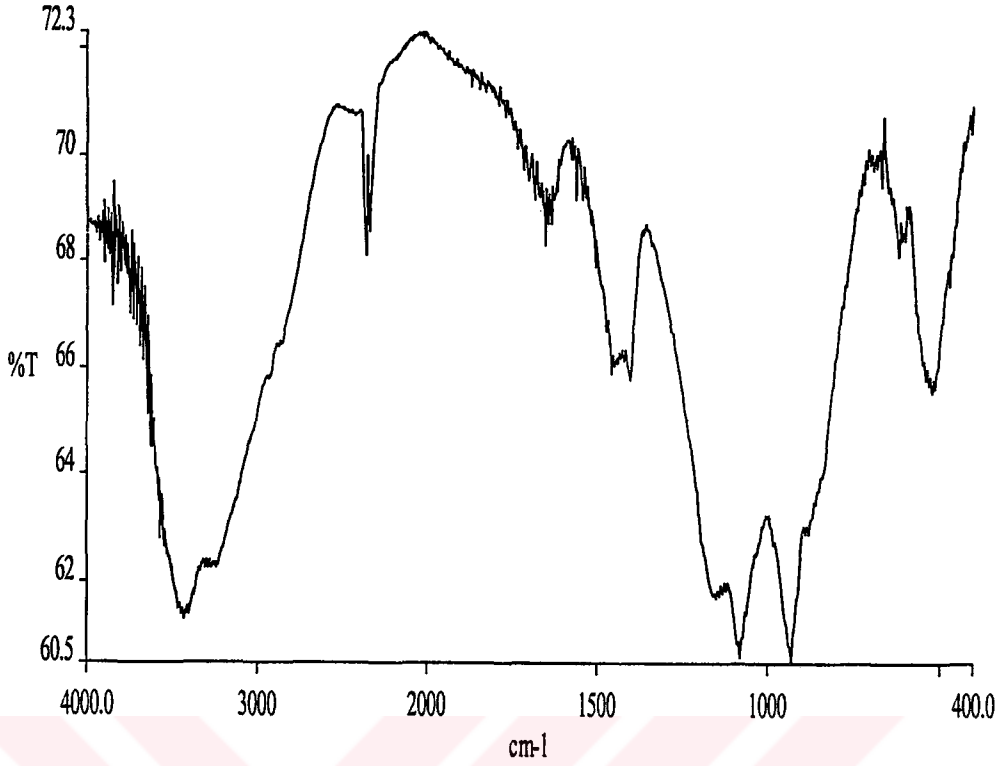
Şekil 4.47 MD138 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.48 MD138 'in IR Spektrumu



Şekil 4.49 MD159 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

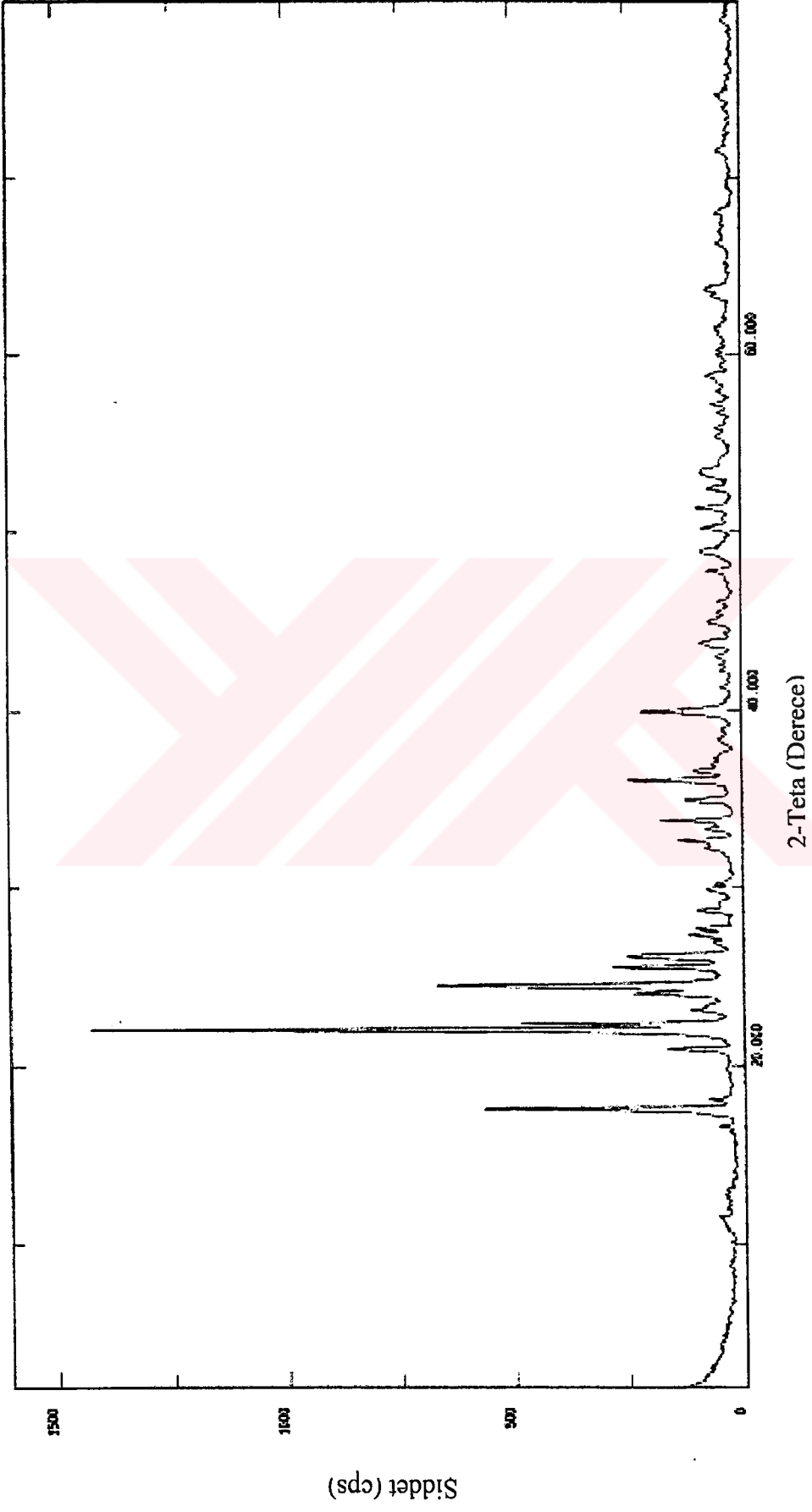


Şekil 4.50 MD159 'un IR Spektrumu

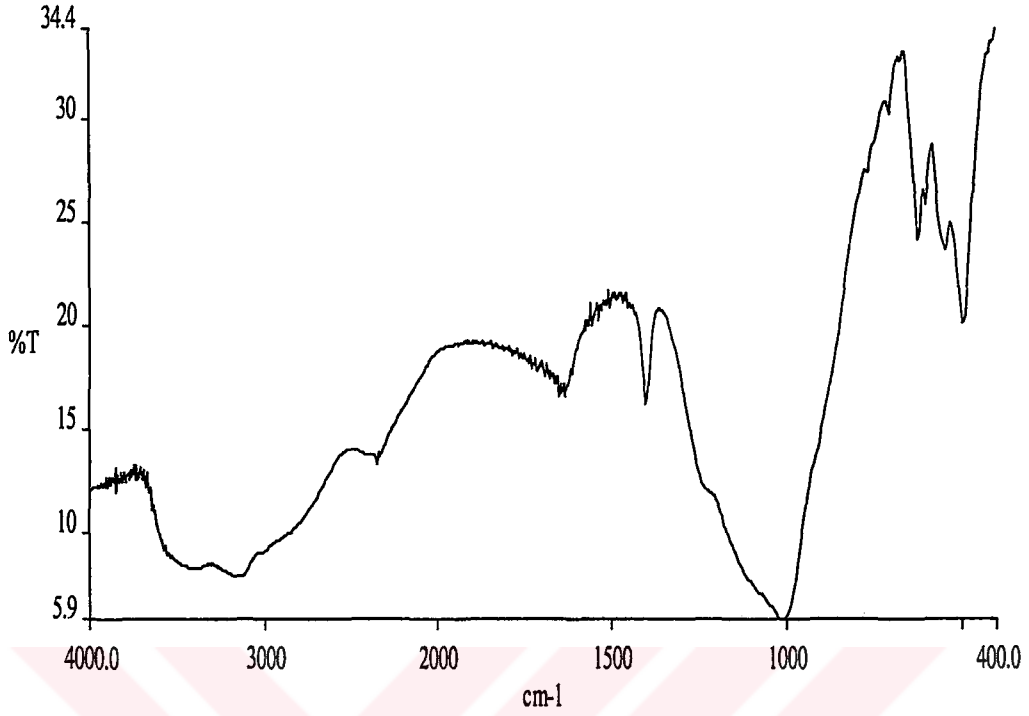
MoO₃+H₃BO₃+3(NH₄)HPO₄ (MD150): MD150 kodlu deneyin XRD çekim sonuçlarına göre BPO₄ (JCPDS Kat No: 34-132) ve literatür değerleriyle tespit edilemeyen yeni bir faz oluşumu görülmüştür (Şekil 4.51). Tablo 4.15 'de X-Işını toz difraksiyon verileri verilmiştir. IR Spektrumunda 1018, 707, 624 cm⁻¹ de görülen bantların literatürdeki BO₃ ve BOP bantlarına karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.52; Ek:A).

Tablo 4.15 MD150 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-132)
5.07		2.015	2.0398
4.90		1.9944	
4.24		1.9681	1.9357
3.844	3.9010	1.9028	
3.705		1.8618	1.8517
3.633	3.6312	1.8172	
3.488		1.7801	1.7678
3.414	3.3601	1.7447	
3.266	3.3193	1.7179	
3.220	3.2000	1.6582	1.6712
3.106	3.0590	1.6451	1.6617
2.992		1.6216	
2.961		1.6091	
2.741		1.5908	
2.690		1.5691	
2.564		1.5350	1.5272
2.487	2.5191	1.5061	1.4851
2.451		1.4684	1.4479
2.342		1.4618	1.4032
2.257	2.2395		1.3390
2.185	2.1883		1.3329
2.104	2.0919		1.2800
2.067			1.2599



Şekil 4.51 MD150 'nin X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenleri

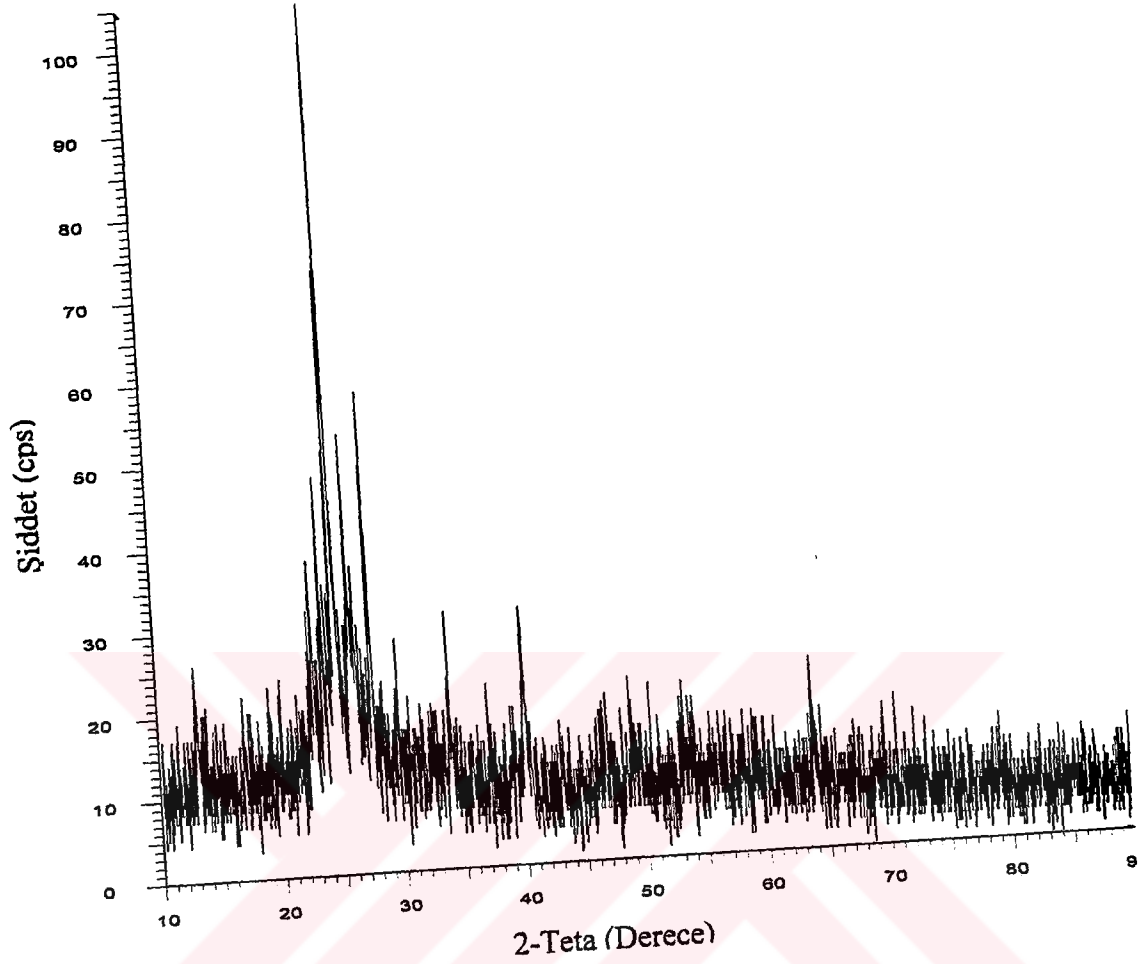


Şekil 4.52 MD150 'nin IR Spektrumu

$\text{MoO}_3 + 1/2\text{B}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (MD180): MD180 deneyinin XRD çekim sonuçlarından $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ (JCPDS Kart No:37-1106) ve MoO_3 'ün (JCPDS Kart No:9-209) bir kısmının reaksiyona girmeden kaldığı görülmektedir (Tablo 4.16; Şekil 4.53).

Tablo 4.16 MD180 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) MoO ₃ (JCPDS Kart No:9-209)	d (Å) Mo _{0.1} B _{1.8} O ₃ (JCPDS Kart No:37-1106)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) MoO ₃ (JCPDS Kart No:9-209)	d (Å) Mo _{0.1} B _{1.8} O ₃ (JCPDS Kart No:37-1106)
		9.0200	2.409	2.393	
6.83		6.8400	1.9358	1.938	
6.09	6.040	6.1900	1.8624		
		4.7900	1.8053	1.803	1.8300
3.91	3.920		1.7191	1.719	1.7300
		4.4500	1.5662	1.558	1.6500
3.769		3.7800	1.4561		1.6300
3.636					1.6200
3.622					1.5800
3.601	3.600		1.4423		1.4300
3.440		3.4400	1.3308		
3.383	3.390		1.3074		
3.236	3.227	3.2500	1.2929		
3.004	3.009	3.0300	1.2433		
2.838	2.810	2.9000	1.2153		
2.742	2.720	2.6800	1.1784		
2.638	2.670	2.6300	1.1274		
2.420	2.392	2.5200	1.0994		
2.245	2.239	2.2900			



Şekil 4.53 MD180 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.4 Ti:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 4.17 TiO₂ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD162	TiO ₂ +H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄
MD182	TiO ₂ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄

Yukarıda kimyasal eşitlikleri verilen MD162 ve MD182 deneylerinden elde edilen ürünün XRD sonuçlarından, her ikisinde de NaTi₂(PO₄)₃ (JCPDS Kart No:33-1296) bileşiğinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.55, 4.56) . Literatür verilerine göre NaTi₂(PO₄)₃ bileşiği tetragonal yapıda olup, hücre parametreleri, a=b=8.491,

$c=21.78 \text{ \AA}$ 'dur [93]. Bu bileşik saf olarak, ilk kez bu çalışmada mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Tablo 4.18 ve 4.19 'da XRD verileri sunulmaktadır. MD162 kodlu deneyin IR spektrumunda BO_3 , BO_4 ve BOP fonksiyonel gruplarının bant değerlerinin bulunmaması, borik asidin üründe kalmayarak gaz fazına geçtiğini göstermektedir (Tablo 4.20, Şekil 4.54). MD182 kodlu deneyin IR spektrum değerleri Tablo 4.21 ve Şekil 4.57 'de verilmiştir. Her iki deneyin, IR spektrum bantlarının, literatürde verilen fosfat piklerini tutması da, iki deneysel çalışmada da aynı ürünün, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, elde edildiğini göstermektedir (Ek:A).

Tablo 4.18 MD162' nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I_0	d_{deneysel} (\AA)	d (\AA) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:33-1296)	hkl	I/I_0	d_{deneysel} (\AA)	d (\AA) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:33-1296)	hkl
16	6.11	6.0952	012			2.0318	223
6	5.13			10	1.9458	1.9458	128
24	4.384	4.3761	104			1.9096	134
30	4.251	4.2446	110			1.8737	02 10
14	3.911					1.8475	315
100	3.669	3.6670	113	10	1.8309	1.8327	226
		3.6320	006			1.8148	00 12
10	3.383	3.4850	202	8	1.7155	1.7145	21 10
8	3.250					1.7059	137
26	3.048	3.0476	024			1.6821	321
4	2.946			2	1.6693	1.6671	232
4	2.829			6	1.6322	1.6325	318
52	2.761	2.7583	116, (211)			1.6113	324
		2.6940	122	8	1.6030	1.6050	410
		2.5530	018			1.5956	229
		2.4761	214	4	1.5633	1.5670	413
12	2.451	2.4527	300	4	1.5240	1.5238	048
4	2.385			4	1.4887	1.4889	13 10
4	2.257			4	1.4667	1.4676	416
2	2.189	2.1880	208			1.4587	30 12
6	2.104	2.1027	119	4	1.4344	1.4332	2014
		2.0729	217	4	1.4204	1.4153	330

Tablo 4.19 MD182' nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

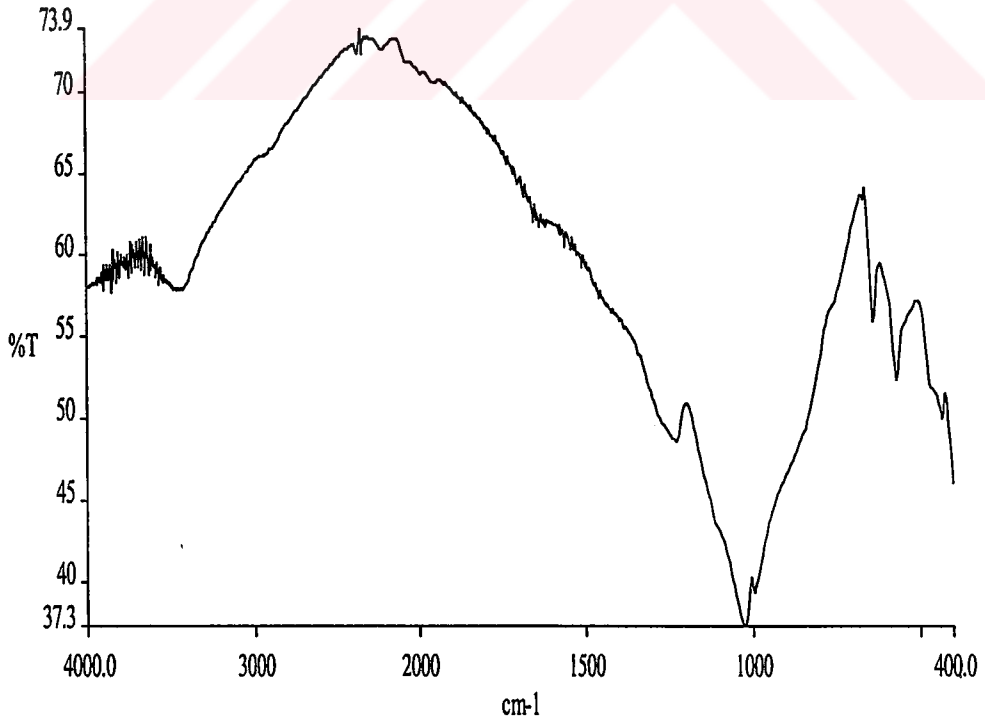
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:33-1296)	hkl	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:33-1296)	hkl
13	5.980	6.0952	012			1.6671	232
21	4.318	4.3761	104			1.6328	318
32	4.189	4.2446	110	5	1.6248	1.6113	324
100	3.618	3.6670	113	4	1.6046	1.6050	410
		3.6320	006	11	1.5970	1.5956	229
4	3.446	3.4860	202	5	1.5604	1.5670	413
22	3.018	3.0476	024	6	1.5176	1.5238	048
3	2.809			6	1.4831	1.4889	13 10
58	2.733	2.7583	116, (211)	6	1.4617	1.4676	416
		2.6940	122	4	1.4537	1.4587	30 12
		2.5530	018	7	1.4285	1.4332	20 14
		2.4761	214	3	1.4154	1.4153	330
15	2.432	2.4527	300	3	1.4086	1.4052	40 10
3	2.175	2.1880	208	2	1.3998	1.3870	333
5	2.090	2.1027	119	2	1.3840	1.3796	22 12
3	2.060	2.0729	217	4	1.3702	1.3740	11 15
5	2.024	2.0318	223	3	1.3531	1.3581	12 14
16	1.9343	1.9458	128	4	1.3141	1.3183	336
3	1.8991	1.9096	134	3	1.3042	1.2942	13 13, (508)
2	1.8646	1.8737	0210	3	1.2795	1.2836	514
3	1.8361	1.8475	315	2	1.2597	1.2642	155
15	1.8231	1.8327	226	3	1.2339	1.2371	31 14
4	1.8022	1.8148	0012	4	1.2217	1.2256	600
		1.7145	21 10	2	1.2120	1.2158	517
9	1.7056	1.7059	137	3	1.2072	1.2015	342
7	1.6973	1.6821	321	2	1.1813	1.1886	32 13

Tablo 4.20 MD162 'nin IR Spektrum Verileri

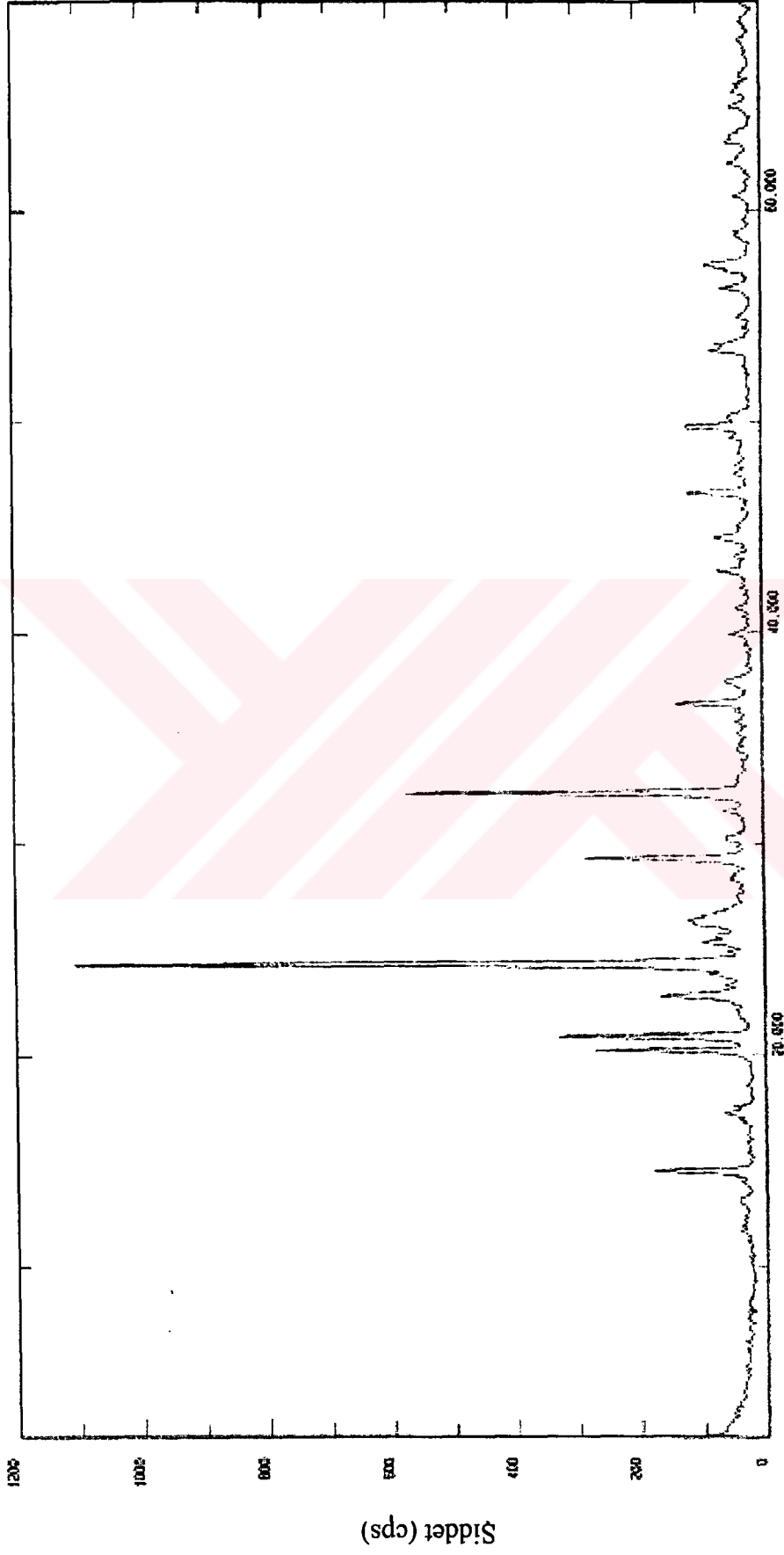
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν (P=O)	1230
ν_3 (PO ₄)	1025
ν_s (POP)	638
δ (OPO)	569
ν_4 (PO ₄)	430

Tablo 4.21 MD182 'nin IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν (P=O)	1222
ν_3 (PO ₄)	1026
ν_s (POP)	638
δ (OPO)	568
ν_4 (PO ₄)	430

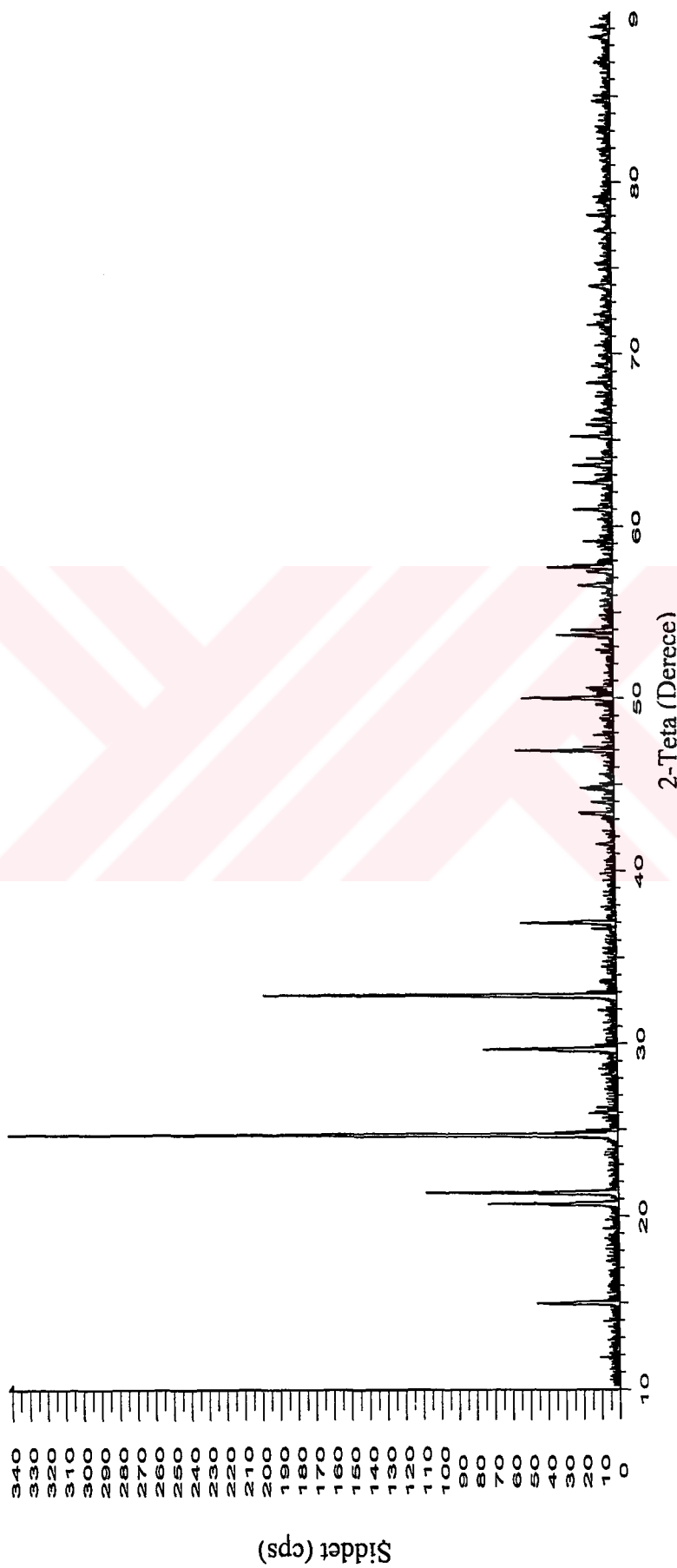


Şekil 4.54 MD162 'nin IR Spektrumu

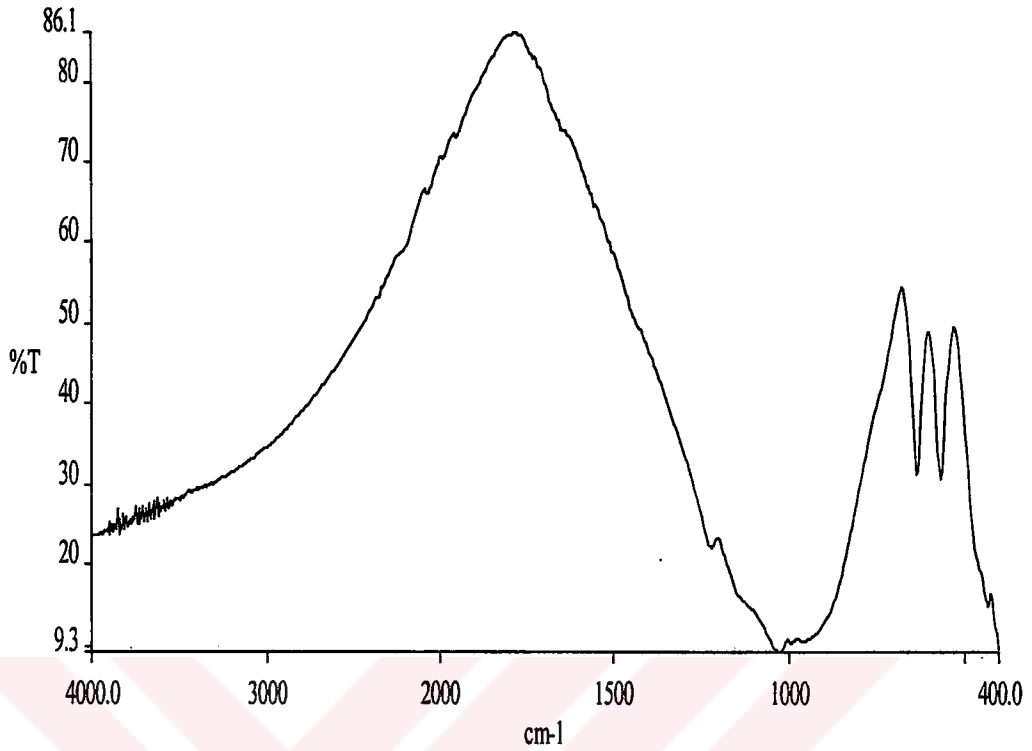


2-Teta (Derece)

Şekil 4.55 MD162 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.56 MD182 'nin X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenleri



Şekil 4.57 MD182 'nin IR Spektrumu

4.3.5 Pb:B:P ve Pb:P Sistemlerinde Yapılan Deneyler

$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MD56): Deneyinin XRD sonuçlarına göre üründe iki faz görülmüştür. Bu fazlar, $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:29-1230) ve PbB_2O_4 (JCPDS Kart No:20-576) literatür değerleriyle uyumaktadır (Tablo 4.22; Şekil 4.59). Ürünün, IR spektrumunda boratlı ve fosfatlı bantların görülmesi iki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir (Tablo 4.23; Şekil 4.58). Literatür verilerine göre, $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ bileşiği tetragonal yapıda, uzay grubu P63/m olup, hücre parametreleri, $a=b=9.728$ ve $c=7.204$ Å'dur. PbB_2O_4 bileşiği ise indekslenememiştir [94,95].

Tablo 4.22 MD56 'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

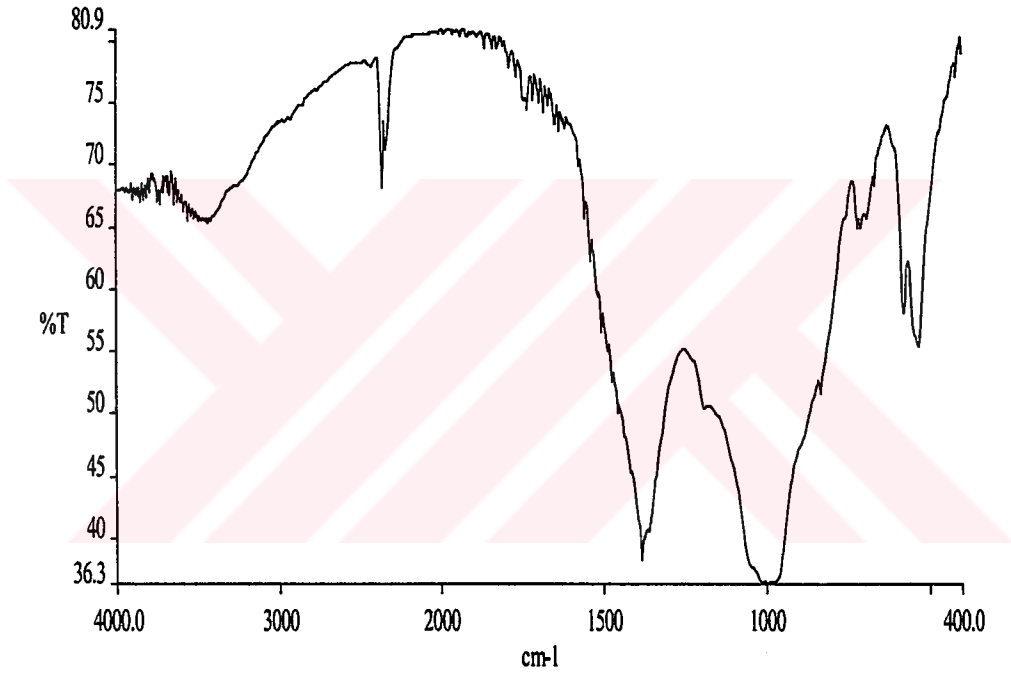
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:29-1230)	hkl	d (Å) PbB_2O_4 (JCPDS Kart No:20-576)
12	8.50			
6	6.62			
6	5.95			
				5.7528
				5.5880
				5.5880
				5.2784
				5.1200
		4.8646	110	4.8995
34	4.544			4.5310
				4.4186
40	4.235	4.2010	200	4.2490
				4.1882
50	4.037	4.0236	111	
12	3.924			
14	3.805			3.8316
				3.6409
22	3.599	3.5930	002	
20	3.477			
38	3.343	3.3059	102	3.3301
30	3.202	3.1801	210	3.2000
				3.1703
				3.1196
				3.0890
				3.0797
24	3.023			3.0207
				2.9425
100	2.915	2.9009	112	2.9236
				2.8744
				2.8544
34	2.808	2.8055	300	2.7921
				2.7361
				2.7289
8	2.647			2.6206
				2.5859
				2.5425
				2.4991
				2.4690
				2.3967
14	2.366	2.3842	212	2.3745
		2.3366	310	2.3233
				2.3115

Tablo 4.22 'nin devamı

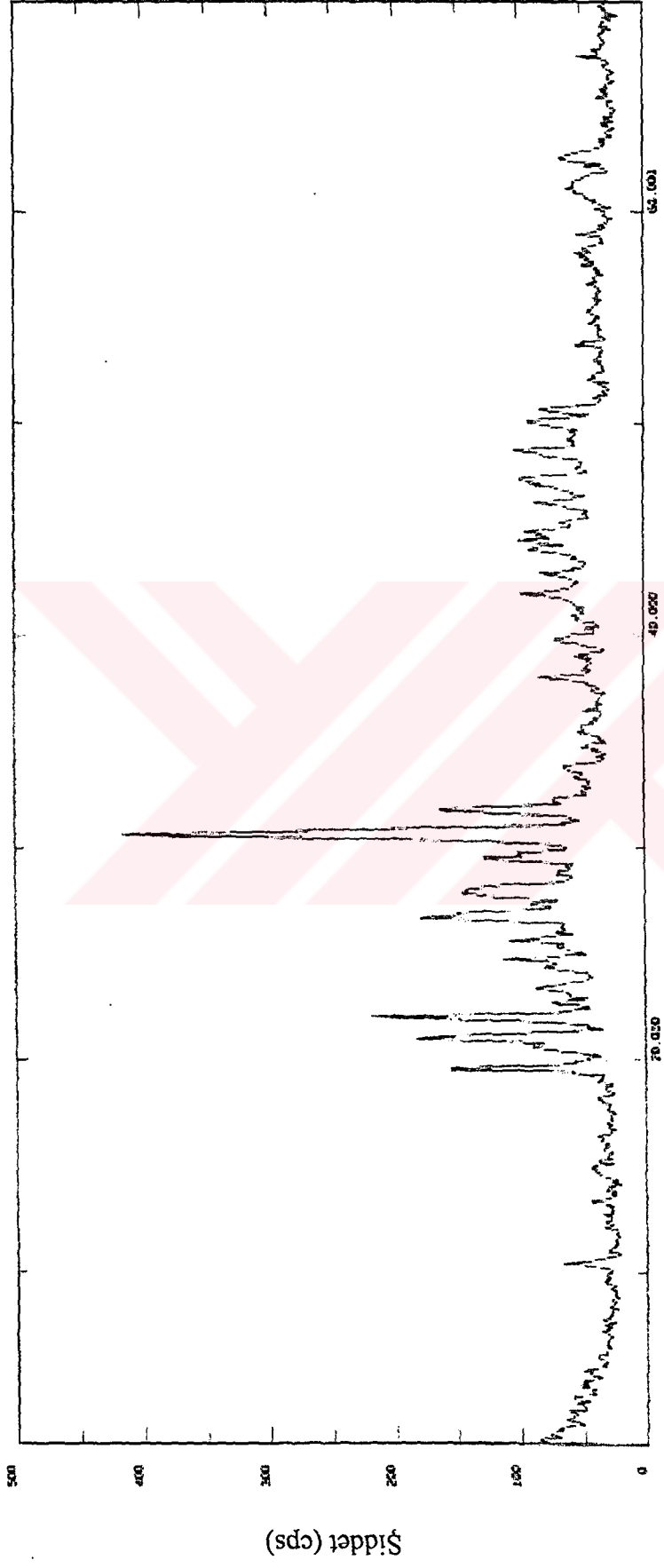
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:29-1230)	hkl	d (Å) PbB_2O_4 (JCPDS Kart No:20-576)
				2.2743
10	2.265	2.2201	311	2.2655
				2.2165
				2.1729
18	2.153	2.1513	113	2.1456
14	2.107	2.1048	400	2.1179
				2.0866
				2.0739
16	2.056			2.0409
18	2.035			2.0338
16	2.018	2.0148	222	2.0128
				2.0020
				1.9826
14	1.9617	1.9598	312	1.9551
		1.9330	320	1.9212
18	1.9179	1.9158	213	1.9087
				1.8928
18	1.8675	1.8669	321	1.8720
		1.8384	410	1.8467
16	1.8199	1.8172	402	1.8124
14	1.8011	1.8004	004	1.7981
				1.7778
				1.7648
				1.7579
				1.7160
				1.7131
6	1.7060	1.6556	204	1.7081
				1.6732
				1.6038
		1.5925	420	1.5938
8	1.5888	1.5827	403	1.5748
8	1.5672	1.5676	214	1.5628
		1.5550	421	1.5480
		1.5272	502	
10	1.5168	1.5159	304	
		1.5059	323	
12	1.4852	1.4819	511	
		1.3946	512	
8	1.3890	1.3819	115	

Tablo 4.23 MD56 'nın IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν (P=O)	1384
ν_{as} (POP)	988
ν_1 (BO ₄)	836
ν_s (POP)	711
δ (OPO)	579
ν_4 (BO ₄)	535



Şekil 4.58 MD56 'nın IR Spektrumu



Şekil 4.59 MD56 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.24 PbO₂ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD8	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD153	2PbO ₂ +8H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD59	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +3NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD61	PbO ₂ +H ₃ BO ₃ +5NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O

MD8 ve MD153 kodlu deneylerde mikrodalga etkileşim olmasına rağmen PbO₂ 'nin (JCPDS Kart No:41-1492) reaksiyon sonucu ortamda kaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.60, 4.63). Sıcaklık yüksek olduğundan borikasit gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşmıştır. Yapısında iki mol kristal suyu bulduran sodyum dihidrojen fosfat bileşiğinin ise amorf faz olarak bulunduğu, ürünlerin IR spektrumlarında fosfat piklerinin gözlenmesinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.61, 4.62). Bu deneylerde kurşundioksit bileşiğinin bu sitokiyometrik oranlarda mikrodalga etkileşimiyle bir ürün oluşturma eğiliminde olmadığı görülmüştür.

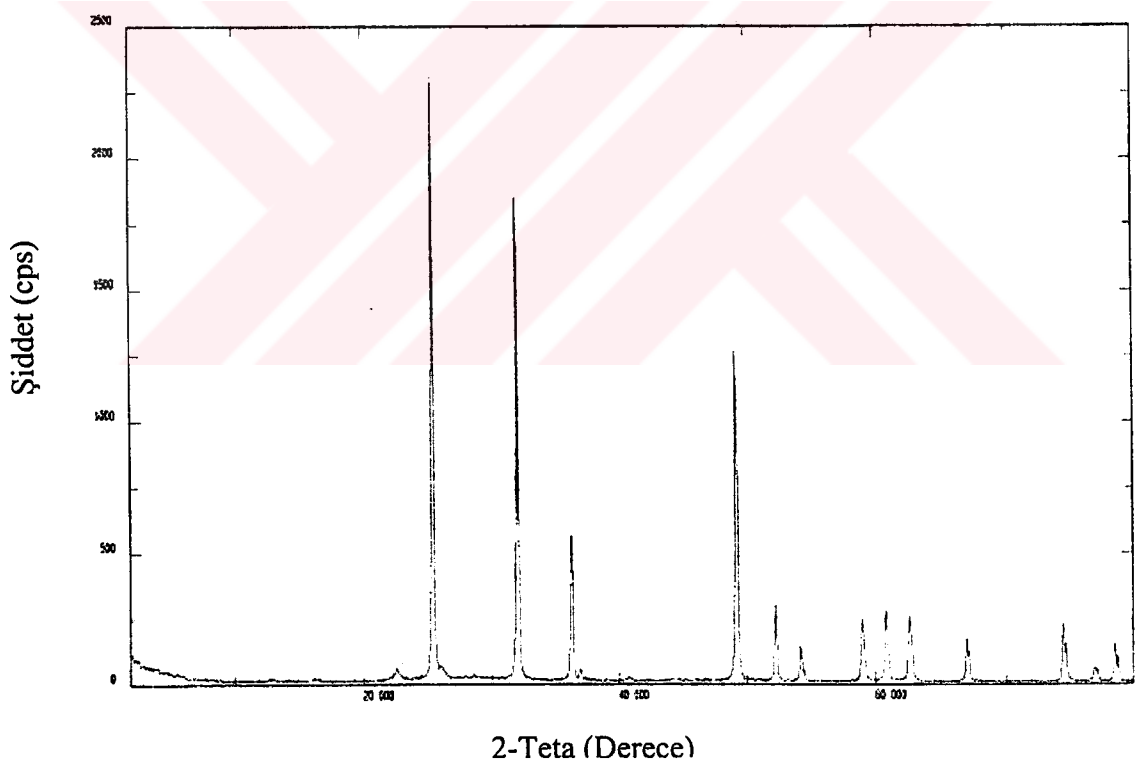
MD59 ve MD61 kodlu deneylerin XRD çekim sonuçlarına göre elde edilen ürünlerin amorf yapıda oldukları görülmüştür (Şekil 4.64, 4.66). MD59 kodlu deneyin IR spektrumlarında fosfat ve borat bantlarının bulunması ürünlerin içerisinde, kurşun-fosfat ya da kurşun-borat fazlarının bulunabileceğini göstermektedir (Tablo 4.25; Şekil 4.65; Ek:A). MD61 kodlu deneyin IR spektumunda ise borat, fosfat ve borfosfat bantları görülmesi kurşun-bor-fosfat içerikli amorf özellikte bir ürünün elde edildiği anlaşılmaktadır (Tablo 4.26; Şekil 4.67; Ek:A).

Tablo 4.25 MD59 'un IR Spektrum Verileri

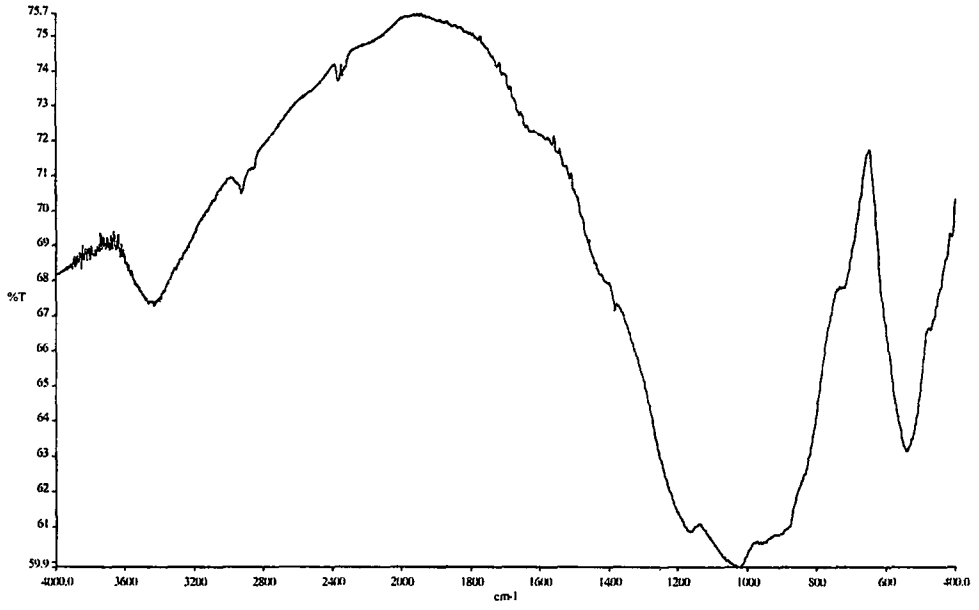
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν P=O	1374
ν_3 (BO ₃)	1233
ν_{as} (POP)	1021
ν_s (POP)	721
ν_4 (BO ₄)	536

Tablo 4.26 MD61 'in IR Spektrum Verileri

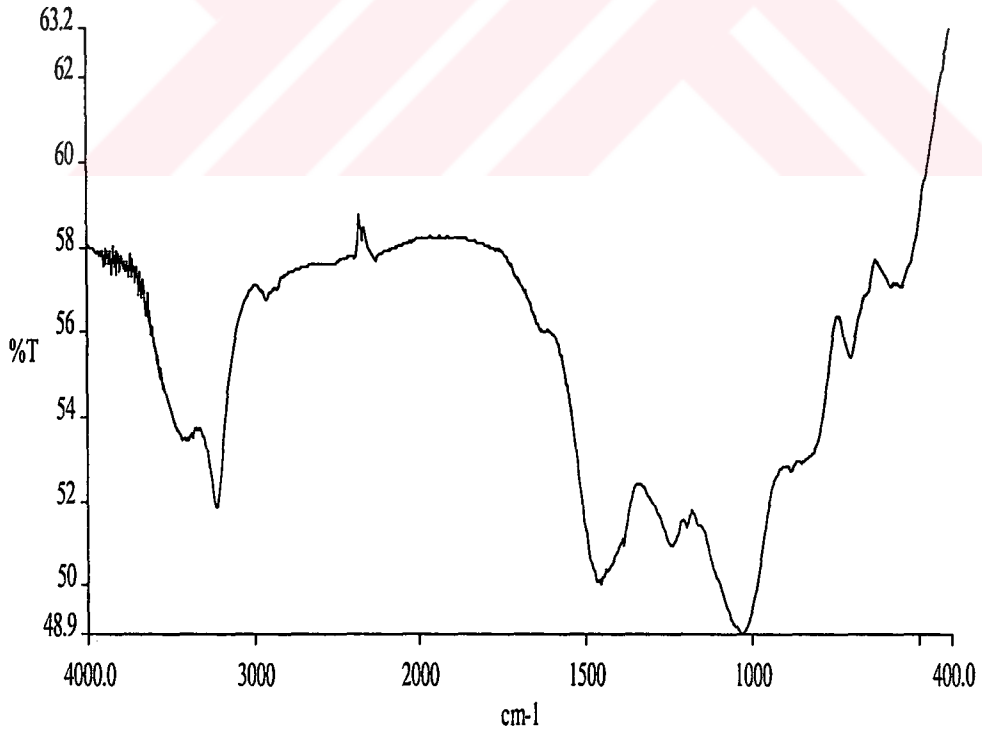
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_s (OPO)	1085
ν_1 (BO_3)	1023
ν_1 (BO_4)	883
ν_s (BOP)	758
ν_s (POP)	718
ν_4 (BO_4)	519



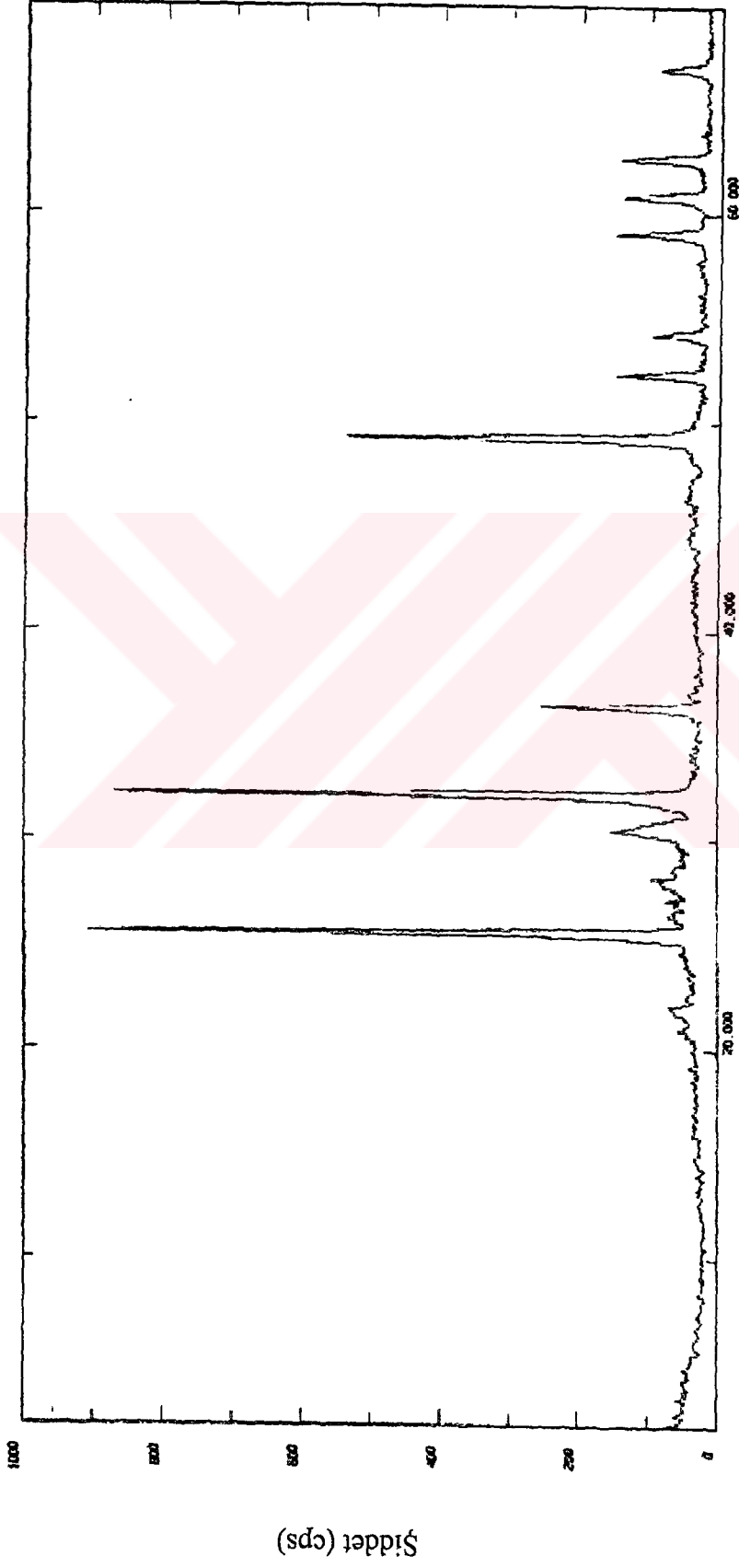
Şekil 4.60 MD8 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



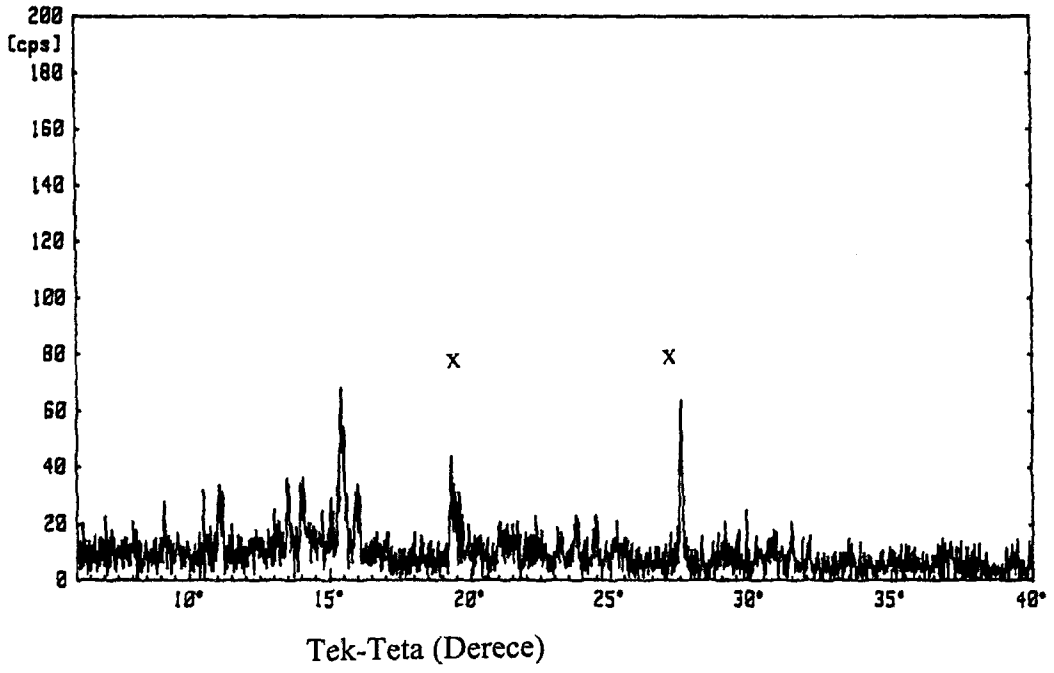
Şekil 4.61 MD8 'in IR Spektrumu



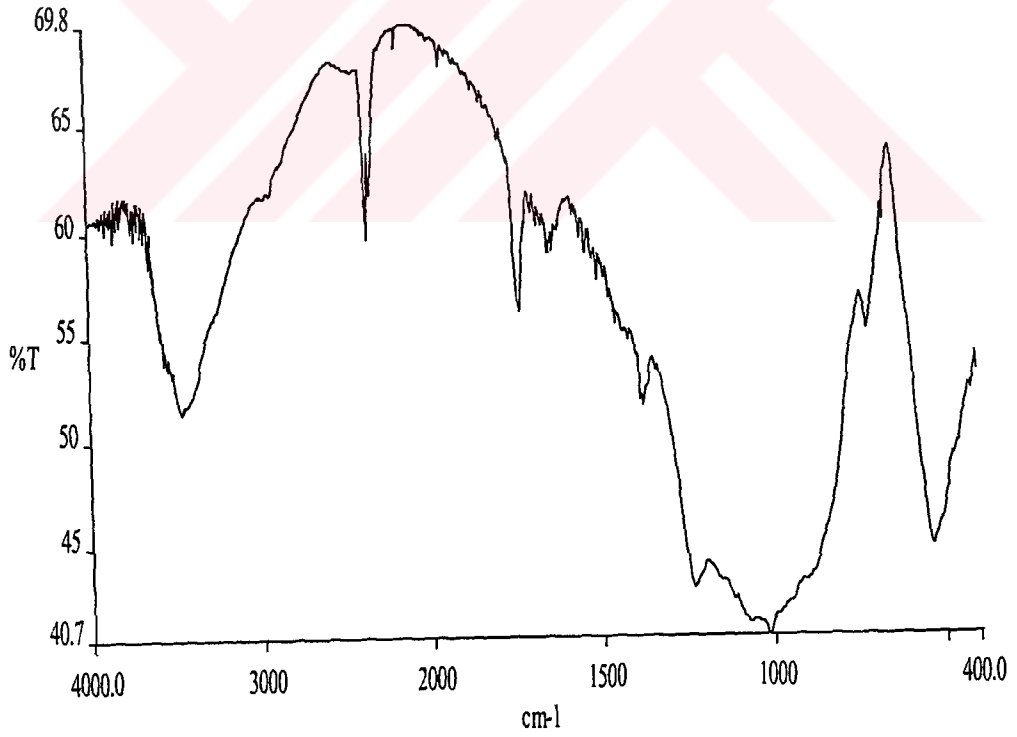
Şekil 4.62 MD153 'ün IR Spektrumu



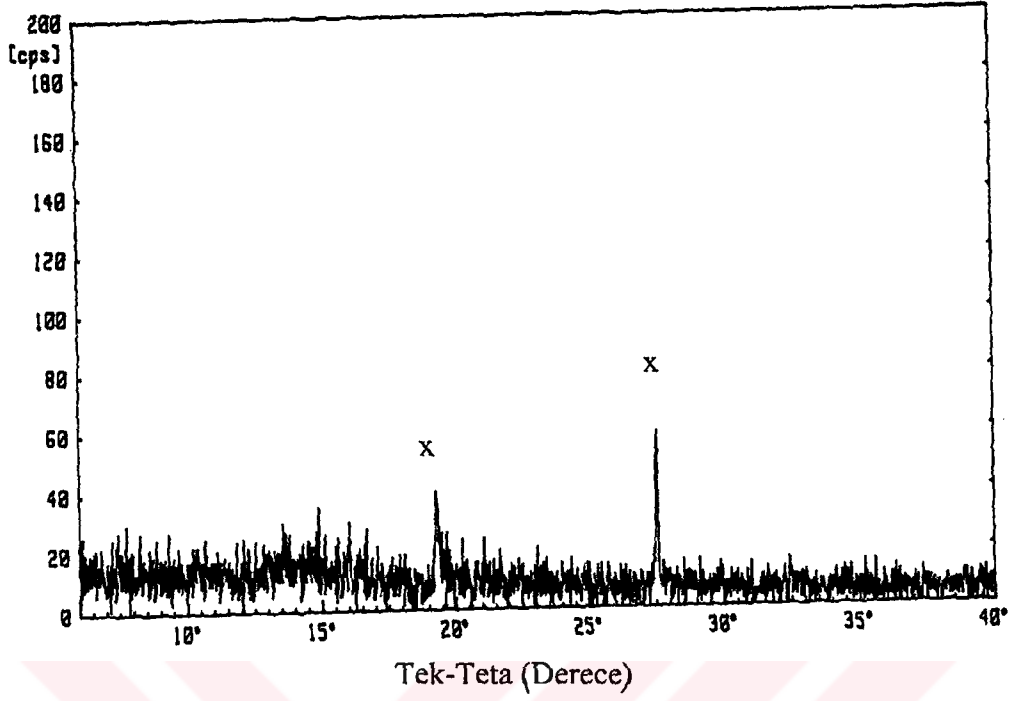
Şekil 4.63 MD153 'ün X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenleri



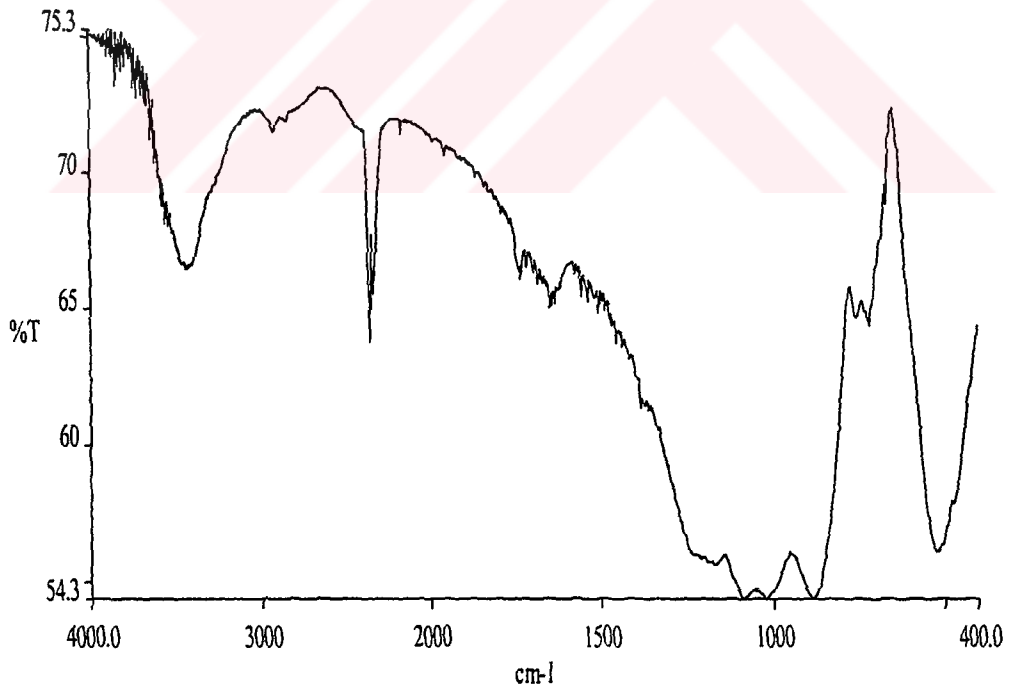
Şekil 4.64 MD59 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.65 MD59 'un IR Spektrumu



Şekil 4.66 MD61' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.67 MD61 'in IR Spektrumu

Tablo 4.27 $\text{PbO}_2+\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaH}_2\text{PO}_4.2\text{H}_2\text{O}+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyleler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD148	$\text{PbO}_2+2\text{H}_3\text{BO}_3+\text{NaH}_2\text{PO}_4.2\text{H}_2\text{O}+2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
MD160	$2\text{PbO}_2+\text{H}_3\text{BO}_3+2\text{NaH}_2\text{PO}_4.2\text{H}_2\text{O}+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Tablo 4.27 'de verilen deneylerde ortama $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bileşiği ilave edilerek olası metal-bor-fosfat, metal-borat veya metal-fosfatlı fazların elde edilebilmesi için değişik stokiometrik oranlar denenmiştir. XRD sonuçlarından MD148 kodlu deneyde $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No:43-469) ve PbB_2O_4 (JCPDS Kart No:20-576) fazlarının oluşumu gözlenmiştir (Tablo 4.30, Şekil 4.68,). MD160 kodlu deney sonucunda ise NaPO_3 (JCPDS Kart No:2-826) bileşiğinin oluştuğu görülmüştür. PbO_2 'nin (JCPDS Kart No:41-1492) reaksiyona girmeden ortamda kaldığını XRD çekim sonuçları göstermektedir (Tablo 4.31; Şekil 4.69). IR spektrum verileri literatür değerleriyle uyum içerisindedir (Tablo 4.28, 4.29; Şekil 4.70, 4.71; Ek:A).

Tablo 4.28 MD148 'in IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
$\nu_3 (\text{BO}_3)$	1174
$\nu_{\text{as}} (\text{POP})$	993
$\delta (\text{PO}_2)$	522

Tablo 4.29 MD160 'in IR Spektrum Verileri

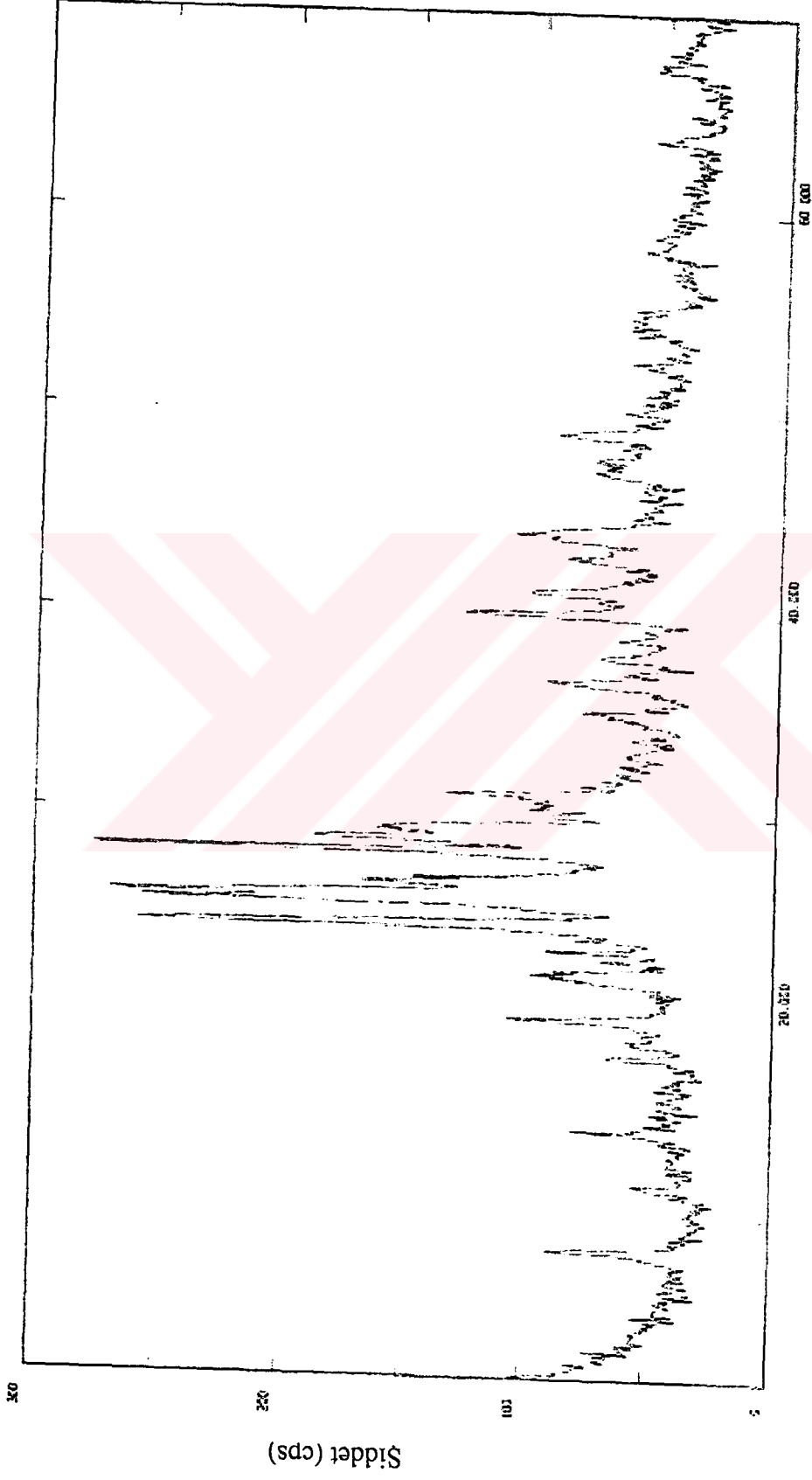
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
$\nu_3 (\text{BO}_3)$	1211
$\nu_1 (\text{BO}_3)$	1016
$\nu_{\text{s}} (\text{POP})$	609
$\delta (\text{PO}_2)$	519

Tablo 4.30 MD148 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

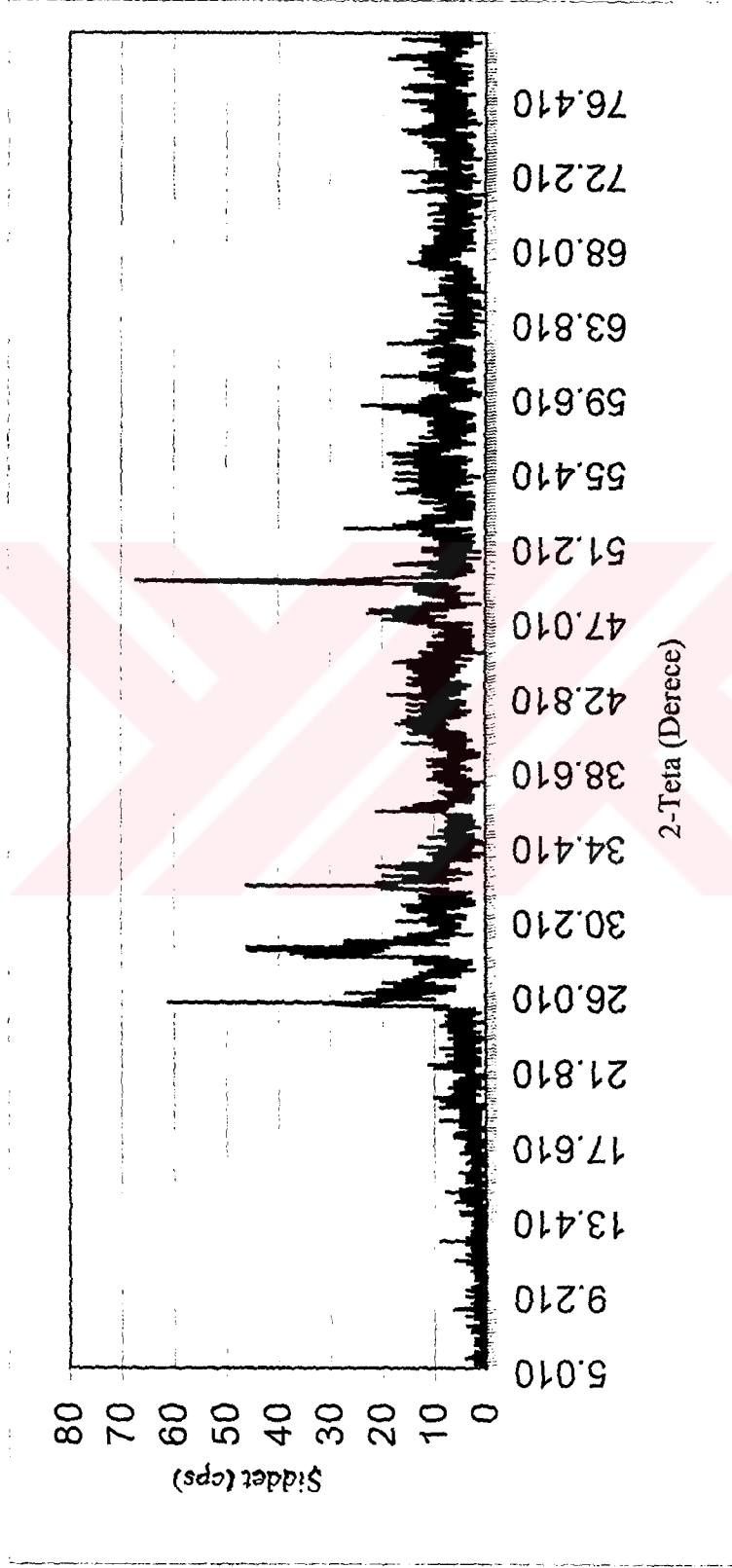
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) Pb ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:43-469)	d (Å) PbB ₂ O ₄ (JCPDS Kart No:20- 576)	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) Pb ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:43-469)	d (Å) PbB ₂ O ₄ (JCPDS Kart No:20- 576)
28	10.72			14	2.376		2.3745
				10	2.324	2.3207	2.3233
14	7.62					2.3098	2.3115
24	6.21	6.3300	5.7598			2.2948	2.2743
		6.1520	5.5880	38	2.252	2.2605	2.2655
		5.7930	5.2784			2.2119	
			5.1200	26	2.197	2.1904	2.2165
16	4.924	4.9113	4.8995			2.1713	2.1729
12	4.716	4.7407				2.1655	2.1456
32	4.471	4.4716	4.5310	20	2.111	2.1124	2.1179
		4.4400	4.4186			2.0915	2.0866
		4.0830	4.2490			2.0830	2.0739
26	4.037		4.1882	28	2.060	2.0604	2.0409
24	3.831	3.8102	3.8316			2.0134	2.0338
94	3.633	3.5810	3.6409			1.9980	2.0128
94	3.477	3.4653					2.0020
98	3.435	3.4478					1.9826
54	3.353	3.3410	3.3301				1.9551
		3.3180	3.2000	16	1.9302	1.9330	1.9212
100	3.166	3.1678	3.1703	16	1.9088	1.9060	1.9087
62	3.106	3.0960	3.1196				1.8928
		3.0750	3.0890	22	1.8618	1.8772	1.8720
		3.0610	3.0797	12	1.8199	1.7902	1.8124
50	3.048	3.0408	3.0207			1.7759	1.7981
		3.0200	2.9425			1.7556	1.7778
		2.9760	2.9236			1.7441	1.7648
40	2.879	2.8960	2.8744			1.7386	1.7579
		2.8640	2.8544	12	1.7397	1.7327	1.7160
		2.8300	2.7921			1.6939	1.7131
		2.7900	2.7361	14	1.6897	1.6849	1.6732
		2.7510	2.7289	14	1.6626	1.6617	1.6038
		2.7140	2.6206	14	1.5848	1.5839	1.5938
		2.6830	2.5859			1.5768	1.5748
16	2.553	2.5536	2.5425			1.5696	1.5628
		2.5370	2.4991			1.5078	1.5480
22	2.451	2.4586	2.4690	12	1.4601	1.4707	
		2.4508	2.3967	12	1.3905	1.3913	

Tablo 4.31 MD160 'ın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

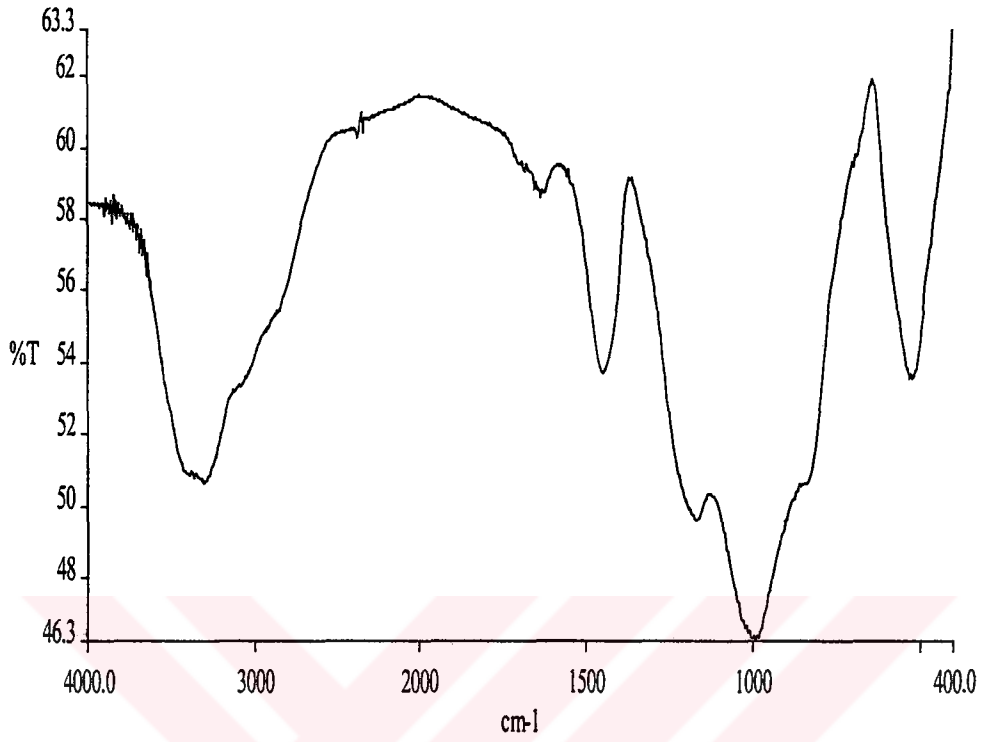
d_{deneysel} (Å)	d (Å) NaPO ₃ (JCPDS Kart No:2-826)	d (Å) PbO ₂ (JCPDS Kart No:41-1492)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) NaPO ₃ (JCPDS Kart No:2-826)	d (Å) PbO ₂ (JCPDS Kart No:41-1492)
7.27				2.1300	
	5.1914		2.115		
	5.0693			2.0802	
	4.6700		2.029	2.0398	
4.035	4.1881			2.0098	
3.513	3.5310		1.9322		
3.503		3.5009	1.9130	1.8998	
3.478			1.8554	1.8798	1.8559
3.431	3.4391		1.8544		
3.413			1.8509		
	3.2900		1.8190	1.8196	
3.217				1.7997	
3.150			1.7539		1.7534
3.148			1.7483	1.7497	
3.135	3.1196		1.6955	1.7203	1.6940
3.097			1.6637	1.6698	
3.076			1.6472	1.6503	
2.980	2.9898		1.5677	1.5901	1.5670
2.913	2.9009		1.5668	1.5598	
2.806			1.5255	1.5399	1.5255
2.796	2.7997	2.7978	1.4854	1.4900	1.4857
2.788				1.4603	
2.749			1.4319	1.4499	
2.706			1.3966	1.3899	1.3984
2.696	2.6806			1.3699	
2.624	2.6206			1.3500	
2.583			1.3274	1.3399	1.3460
2.536	2.5504		1.3102	1.3099	
2.477		2.4794	1.2767	1.2800	1.2740
2.452	2.4498	2.4366	1.2723		
	2.4094		1.2504		
2.351	2.3500		1.2369	1.2300	1.2393
2.299	2.2705		1.2181		
2.250	2.2297		1.2147		
2.190		2.2165	1.2050	1.1600	1.1683



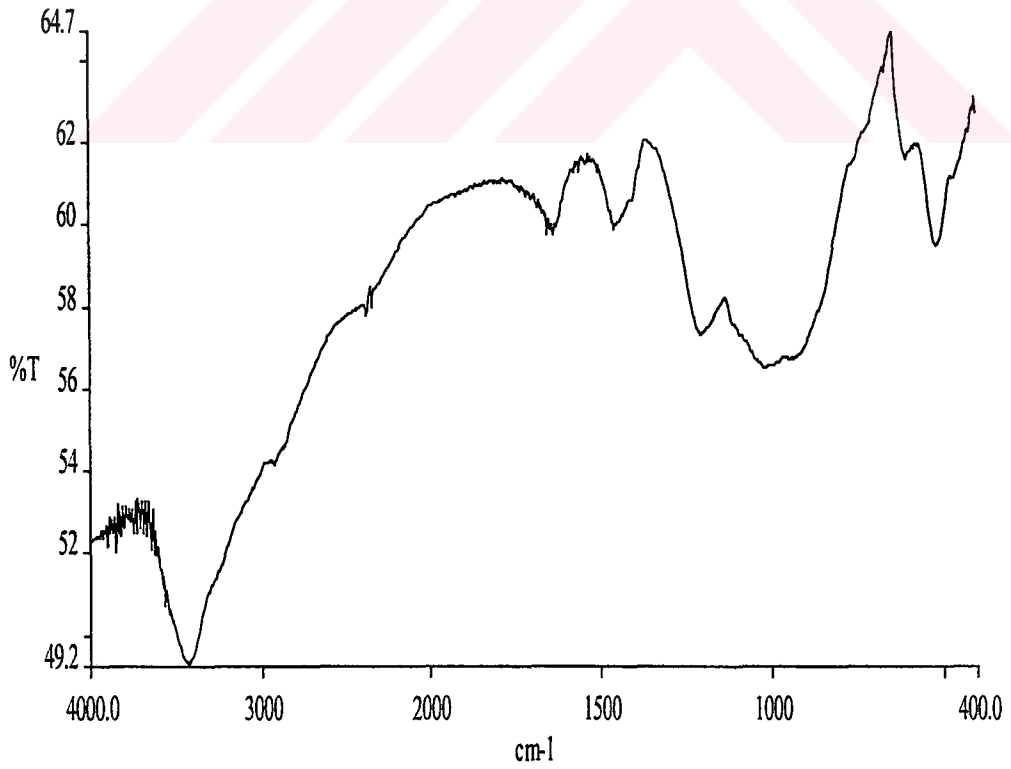
Şekil 4.68 MD1-48 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.69 MD160 'ın X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenterleri



Şekil 4.70 MD148 'in IR Spektrumu



Şekil 4.71 MD160 'in IR Spektrumu

Tablo 4.32 PbO₂+NaH₂PO₄.2H₂O Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyle

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD25	2PbO ₂ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD173	PbO ₂ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O

Kurşundioksit, borikasit ve sodyum dihidrojen fosfat bileşiklerinin değişik stokiyometrik oranlarında hazırlanmış deneylerinde, bazı metal fosfat bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bundan dolayı, ortamda borik asit bulunmadığı durumlarda, mikrodalga yöntemiyle hangi tür, tek veya çift metal fosfatlı bileşiklerin oluşacağını belirlemek için bu deneyler planlanmıştır.

PbO₂/ NaH₂PO₄.2H₂O sitokiyometrik oranı 2:1 olduğunda oluşan türünde iki faz, 1:2 oranında olduğunda ise tek faz gözlenmiştir. Bu bileşikler sodyum kurşun fosfatlar grubundandır. İki fazlı sistemde α-NaPbPO₄ (JCPDS Kart No:36-342) ve NaPb₄(PO₄)₃ (JCPDS Kart No: 29-1230) bileşikleri, tek fazlı sistemde ise saf olarak NaPb₄(PO₄)₃ bileşiği sentezlenmiştir (Tablo 4.34, 4.35; Şekil 4.72, Şekil 4.74). Literatür verilerine göre, α-NaPbPO₄ bileşiği tetragonal yapıda, P $\bar{3}$ m1 uzay grubunda olup, hücre parametreleri a=b=5.563 ve c=7.022 Å'dur [96]. Bu çalışmada, saf olarak mikrodalga enerji yöntemiyle ilk kez sentezlenen NaPb₄(PO₄)₃ bileşiği, tetragonal yapıda, P63/m uzay grubunda olup hücre parametreleri, a=b=9.728 ve c=7.204 Å 'dur [94]. IR spektrum bantları literatür ile uyum içerisindedir (Tablo 4.33; Şekil 4.73; Ek:A).

Tablo 4.33 MD25 'in IR Spektrum Verileri

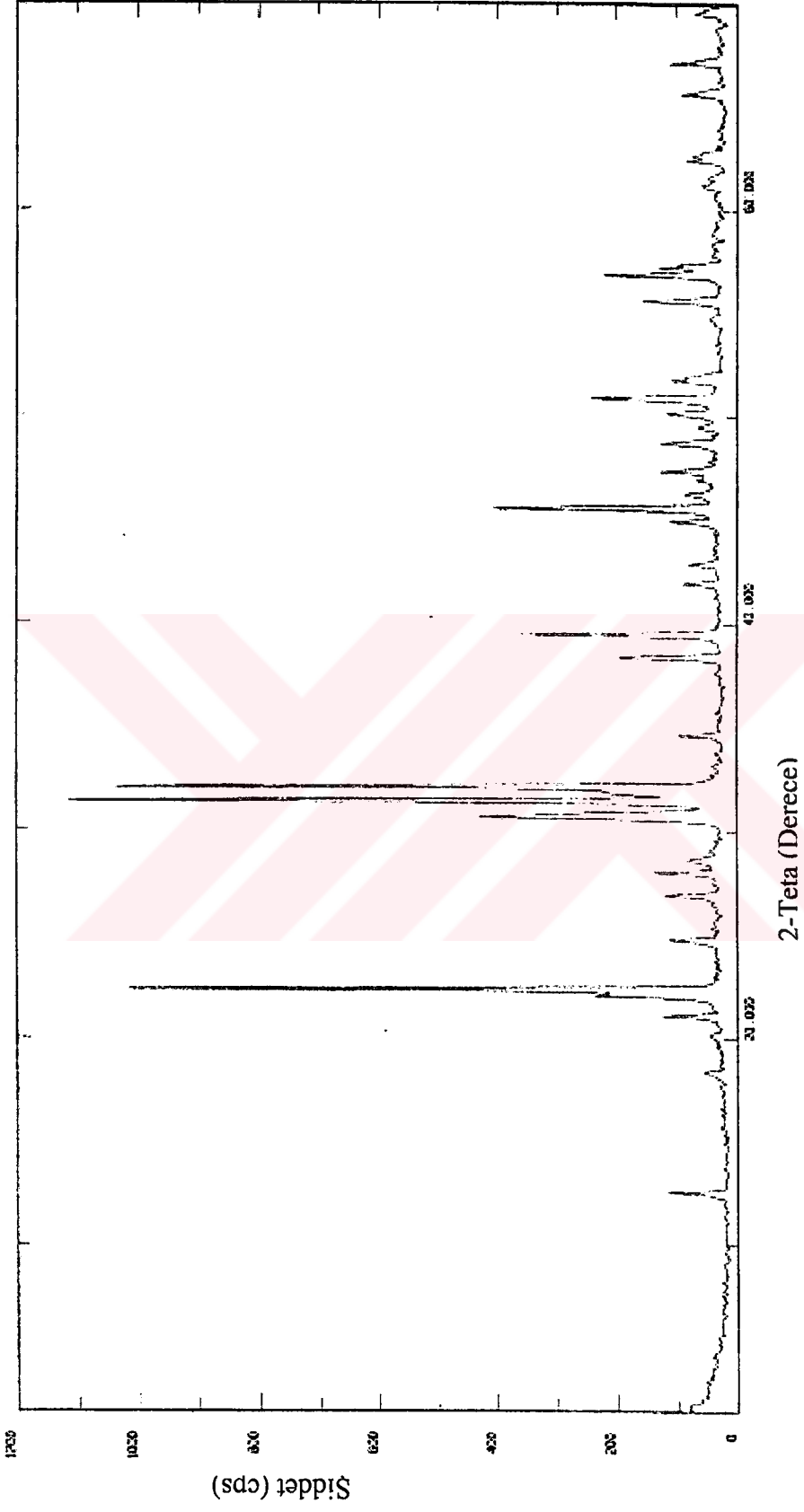
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v (P=O)	1384
v _{as} (POP)	988
v _s (POP)	711
δ (OPO)	579
δ (OPO)	535

Tablo 4.34 MD25 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

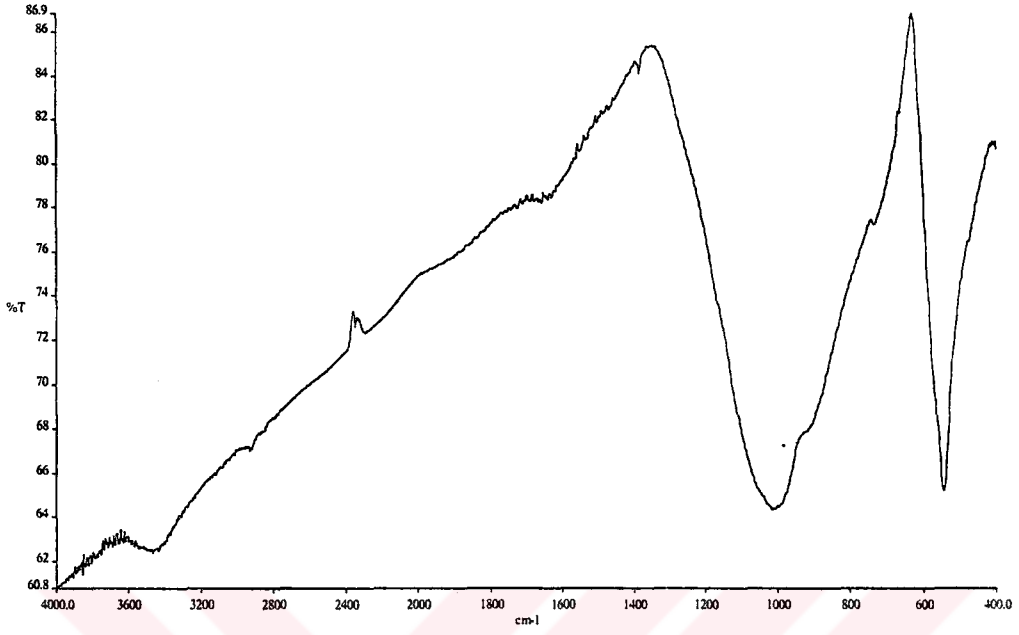
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) α - NaPbPO ₄ (JCPDS Kart No: 36-342)	d (Å) NaPb ₄ (PO ₄) ₃ (JCPDS Kart No: 29-1230)	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) α - NaPbPO ₄ (JCPDS Kart No: 36-342)	d (Å) NaPb ₄ (PO ₄) ₃ (JCPDS Kart No: 29-1230)
10	7.04	7.0100					1.9330
4	4.818	4.8100	4.8646	10	1.9179		1.9158
10	4.219		4.2010	10	1.8675		1.8669
20	4.037		4.0236	4	1.8392		1.8384
92	3.980	3.9690		8	1.8199		1.8172
10	3.599		3.5930	20	1.7932	1.7910	1.8004
10	3.314		3.3059	8	1.7647	1.7623	
12	3.184		3.1801			1.7554	
6	3.114			14	1.6516	1.6491	1.6556
38	2.915		2.9009	18	1.6195	1.6164	1.5925
100	2.843	2.8370					1.5827
94	2.788	2.7820	2.8055				1.5676
8	2.587	2.5850	2.3842				1.5550
16	2.347	2.3400	2.3366				1.5272
32	2.283	2.2780	2.2201	4	1.5132		1.5159
6	2.153		2.1513	6	1.4870	1.4847	1.5059
6	2.107	2.1050	2.1048	6	1.4818		1.4819
8	2.015		2.0148	8	1.4219	1.4189	
36	1.9910	1.9869		10	1.3934	1.3910	1.39462
6	1.9617		1.9598	4	1.3510	1.3487	1.34427

Tablo 4.35 MD173 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

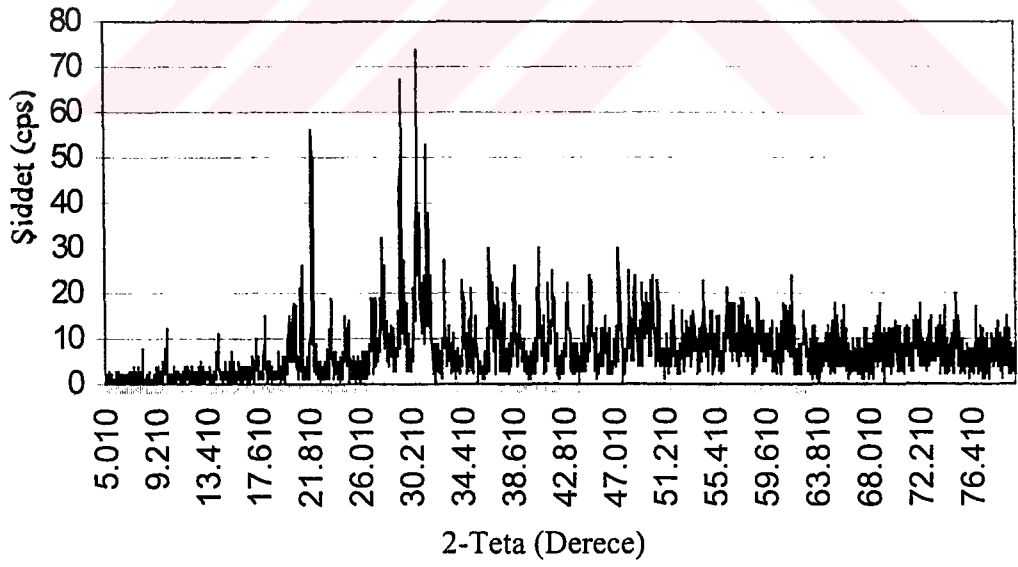
d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No: 29-1230)	hkl	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No: 29-1230)	hkl
5.082			1.9176	1.9158	213
4.898	4.8646	110	1.8680	1.8669	321
4.424				1.8384	410
4.347				1.8172	402
4.310				1.8004	004
4.197	4.2010	200	1.6863		
4.031			1.6665		
4.024	4.0236	111	1.6505	1.6556	204
3.768			1.6322		
3.594	3.5930	002	1.6159		
3.563			1.6025	1.5925	420
3.301	3.3059	102	1.5814	1.5827	403
3.235			1.5702		
3.208			1.5673	1.5676	214
3.186	3.1801	210	1.5402	1.5550	421
3.070				1.5272	502
3.039			1.5183	1.5159	304
3.009			1.5027	1.5059	323
2.913	2.9009	112	1.4811	1.4819	511
2.895			1.4661		
2.841	2.8055	300	1.4413		
2.722			1.4295	1.3946	512
2.603			1.3820	1.3819	115
2.560			1.3644	1.3690	404
2.452	2.3842	212	1.3429	1.3443	333
2.328	2.3366	310	1.3255	1.3273	423
	2.2201	311	1.3248	1.3178	324
2.160	2.1513	113	1.3155	1.3128	215
2.100	2.1048	400		1.2936	432
2.018	2.0148	222		1.2868	414
	1.9598	312	1.2791	1.2808	513
	1.9330	320	1.2648	1.2642	611



Şekil 4.72 MD25 'in X-Işınları Toz Diffraksiyon Desenleri



Şekil 4.73 MD25 'in IR Spektrumu



Şekil 4.74 MD173 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

2PbO₂+NaH₂PO₄.2H₂O+2(NH₄)₂HPO₄ (MD146): Mikrodalga enerji

altında oluşan ürünün, XRD çekim sonuçlarının yorumlanmasından, tek faz olarak Pb₂P₂O₇ (JCPDS Kart No:43-469) bileşiğinin sentezlendiği görülmüştür (Tablo 4.36; Şekil 4.76). XRD kırınım şiddetinin maksimum değerinin 4100 cps civarında olması kristallenmesinde, çok iyi olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, ilk kez mikrodalga yöntemi ile sentezlenen Pb₂P₂O₇ bileşiği, literatür bilgilerine göre triklinik yapıda, P $\bar{1}$ uzay grubunda olup, hücre parametreleri, a=6.976, b=12.76, c=6.962 Å, α=91.135, β=90.308 ve γ=83.233 ° 'dir [97]. IR spektrumunda da fosfat piklerinin varlığı görülmüştür (Tablo 4.37; Şekil 4.75).

Tablo 4.36 a) MD146' nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

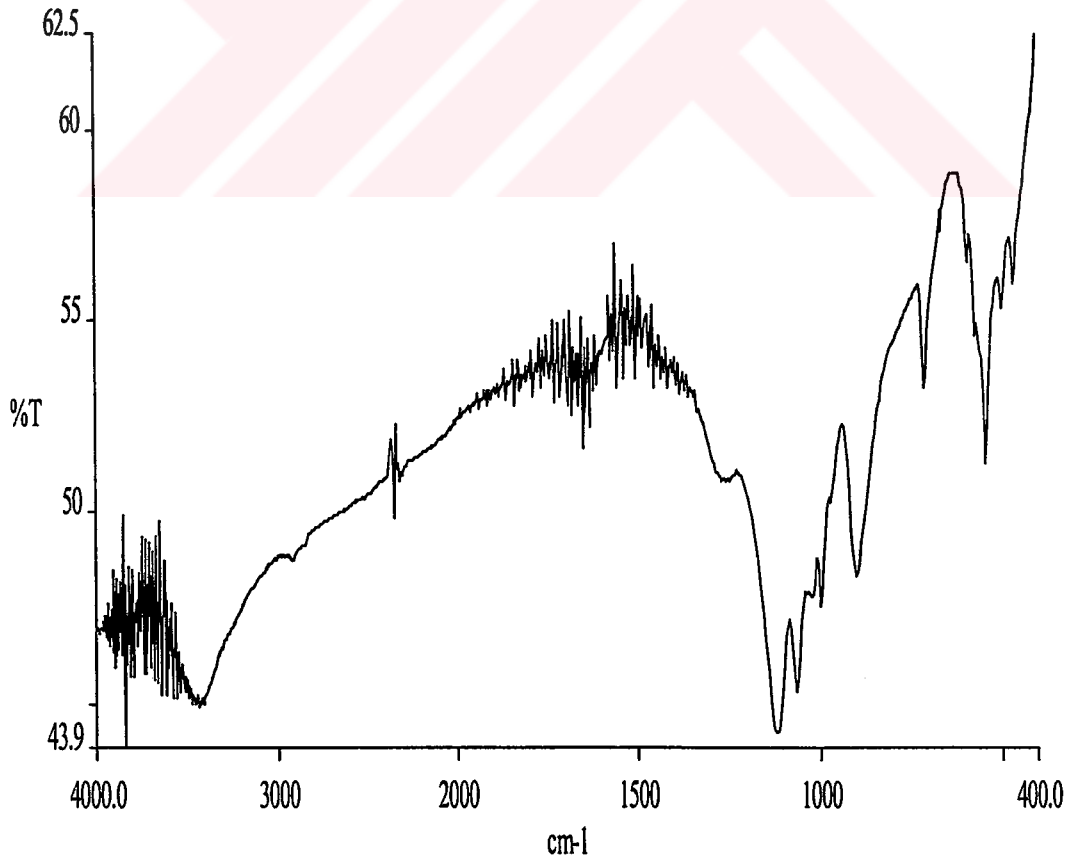
I/I ₀	d _{deneySEL} (Å)	d (Å) Pb ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:43- 469)	hkl	I/I ₀	d _{deneySEL} (Å)	d (Å) Pb ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS Kart No:43-469)	hkl
4	6.32	6.3308	020	4	2.214	2.2117	$\bar{2}40$
2	6.15	6.1502	0 $\bar{1}1$	4	2.193	2.1904	$\bar{1}\bar{1}3, (1\bar{3}1)$
2	5.79	5.7935	$\bar{1}10$	10	2.111	2.1124	060
2	4.902	4.9113	$\bar{1}01$	2	2.063	2.0676	0 $\bar{5}2$
2	4.736	4.7408	$\bar{1}\bar{1}1$	4	2.035	2.0138	$\bar{1}\bar{6}1$
		4.6430	021			1.9980	152
8	4.471	4.4716	1 $\bar{1}1$	2	1.9271	1.9330	$\bar{3}30$
		4.4400	$\bar{1}11$	2	1.9028	1.9060	260
4	4.081	4.0838	$\bar{1}\bar{2}1$	2	1.8762	1.8772	242
2	3.897	3.8090	130	2	1.8589	1.8576	$\bar{2}\bar{5}2, (2\bar{4}2)$
		3.7520	$\bar{1}\bar{2}1$			1.7903	$\bar{3}22, (1\bar{4}3)$
4	3.717	3.7135	$\bar{1}\bar{2}1$			1.7759	162
		3.5810	031	2	1.7546	1.7557	$\bar{1}\bar{7}1$
		3.4810	002			1.7441	071, (410)
12	3.466	3.4653	200			1.7386	171
6	3.373	3.3712	0 $\bar{1}2, (\bar{1}\bar{3}1)$	2	1.7373	1.7327	400, ($\bar{3}\bar{4}2$)
10	3.343	3.3410	012			1.6939	$\bar{4}\bar{1}1, (\bar{1}62)$
		3.2440	$\bar{2}10$	2	1.6738	1.6849	$\bar{1}\bar{1}4, (\bar{2}52)$
6	3.220	3.2025	220	2	1.6626	1.6617	1 $\bar{7}1$
100	3.166	3.1678	040	2	1.6133	1.6000	$\bar{2}\bar{5}3, (352)$
8	3.097	3.0960	$\bar{2}\bar{1}1, (201)$	4	1.5848	1.5839	080
		3.0610	$\bar{1}31$			1.5768	3 $\bar{5}1$
		2.9760	$\bar{1}12$			1.5696	$\bar{3}51$
		2.9410	$\bar{2}11$	2	1.5575	1.5616	333, ($\bar{1}\bar{3}4$)
4	2.901	2.8968	221	2	1.5079	1.5076	$\bar{3}\bar{6}2, (272)$
4	2.715	2.7144	0 $\bar{3}2$	2	1.4667	1.4707	3 $\bar{5}2$

Tablo 4.36 a) 'nın devamı

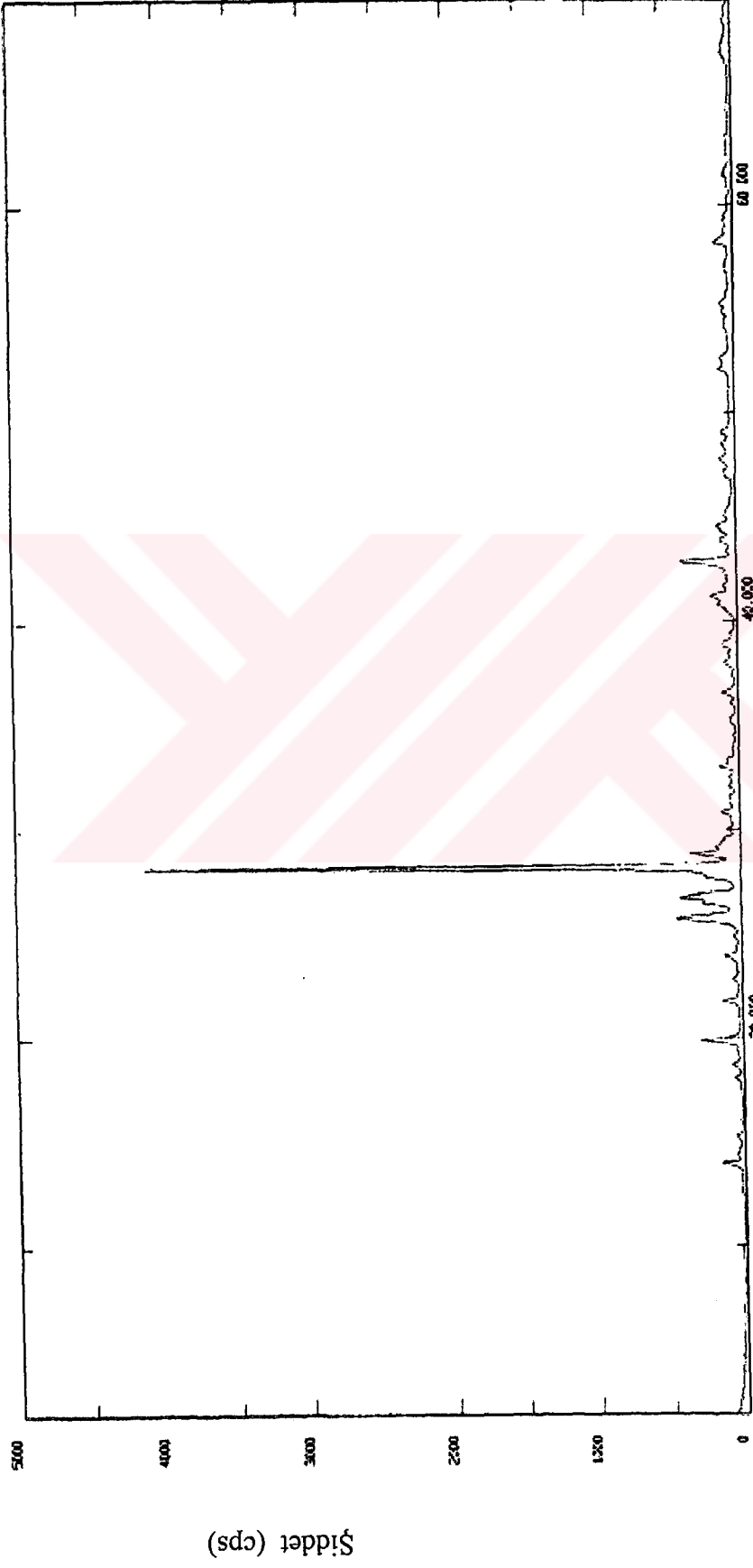
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No:43- 469)	hkl	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No:43-469)	hkl
4	2.456	2.4586	$\bar{2}\bar{1}2, (\bar{2}02)$	2	1.4391	1.4105	$4\bar{3}2,$
2	2.366	2.3207	310, (003)	2	1.3861	1.3871	154
2	2.319	2.3102	300				

Tablo 4.36 b) MD146 'nın IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_3 (CO_2)	2352
ν_{as} (PO_3)	1117
ν_{as} (PO_3)	1065
ν_{as} (POP)	998
ν_{as} (POP)	900
ν_s (POP)	714
ν_s (POP)	595
δ (PO_2)	545
δ (PO_2)	497
δ (PO_2)	464



Şekil 4.75 MD146 'nın IR Spektrumu



Şekil 4.76 MD146 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.6 Mn:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 4.37 MnO₂ Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD11	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD52	2MnO ₂ +H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD71	0.5MnO ₂ +0.5TiO ₂ +H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O
MD137	MnO ₂ +H ₃ BO ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄
MD147	MnO ₂ +2H ₃ BO ₃ +NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+(NH ₄) ₂ HPO ₄

Tablo 4.37 'de verilen deneyler mikrodalga ile etkileşime girerek akkorlaşma hali göstermişlerdir. Elde edilen ürünler camsı görünümlü olup, XRD çekim sonuçlarında da amorf özellik gösterdikleri anlaşılmaktadır (Şekil 4.77, 4.79, 4.81, 4.83, 4.85). MD11 kodlu deney sonucunda elde edilen amorf fazın, IR spektrumunda BOP bantlarının gözlenmesi, mangan-bor-fosfat içerikli bir faz oluşumunu göstermektedir. Diğer deneylerde elde edilen ürünlerin, IR spektrumlarından da fosfat içerikli oldukları anlaşılmaktadır (Tablo 4.38-4.42; Şekil 4.78, 4.80, 4.82, 4.84, 4.86; Ek:A).

Tablo 4.38 MD11 'in IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v _s (OPO)	1111
v _s (BOP)	732
v ₄ (BO ₄)	668
δ (OPO)	551

Tablo 4.39 MD52 'nin IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v ₁ (BO ₃)	1029
δ (OPO)	548

Tablo 4.40 MD71 'in IR Spektrum Verileri

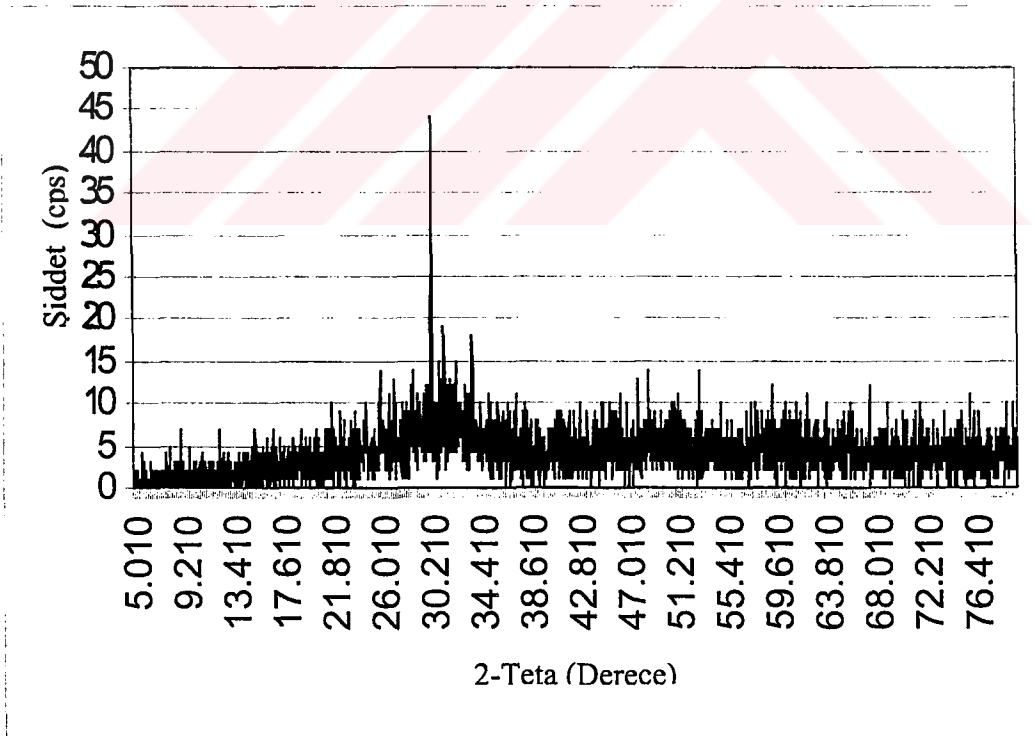
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_3 (BO_3)	1237
ν_1 (PO_4)	995
ν_4 (BO_4)	518

Tablo 4.41 MD137 'nin IR Spektrum Verileri

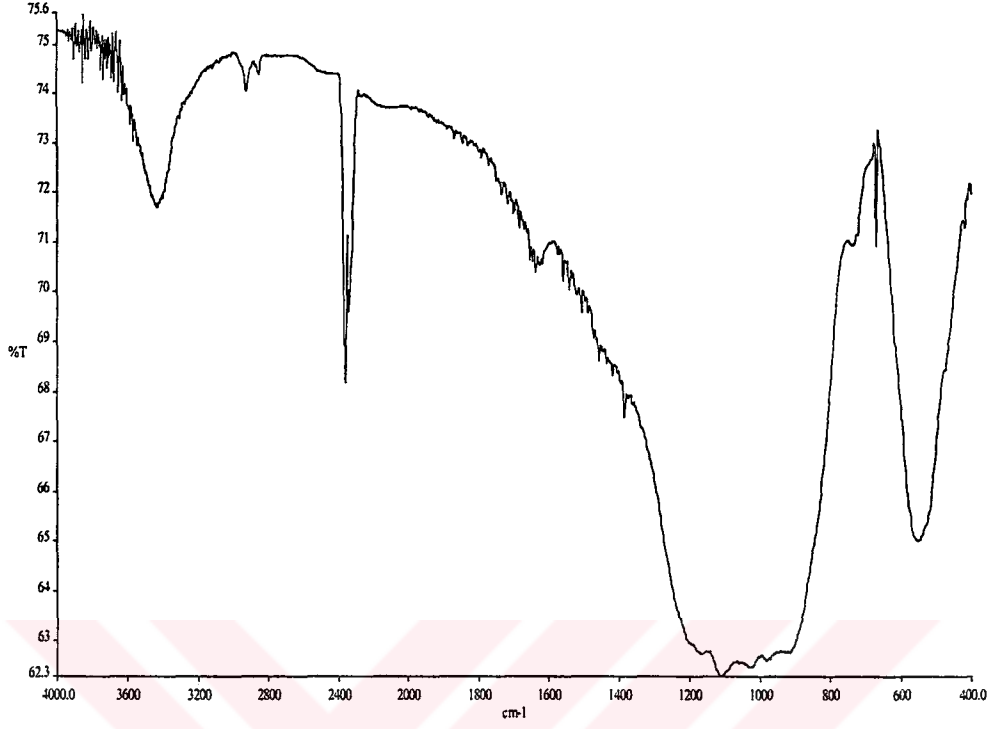
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_3 (BO_3)	1239
ν_1 (BO_3)	1024
ν_4 (BO_4)	520

Tablo 4.42 MD147 'nin IR Spektrum Verileri

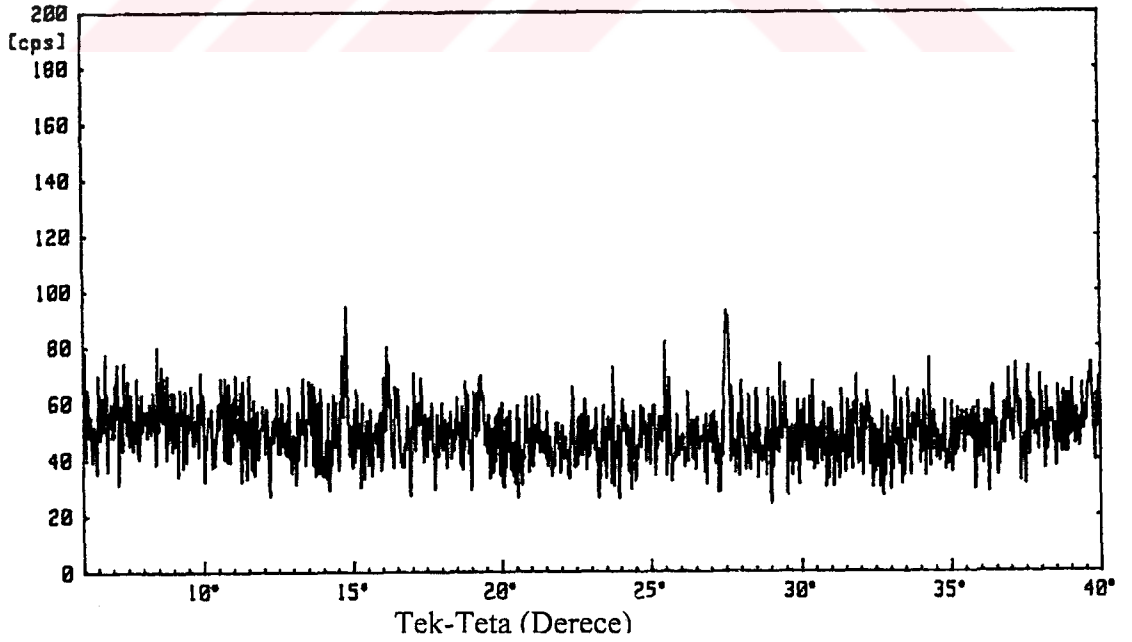
Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
ν_{as} (PO_3)	1166
ν_1 (PO_4)	988
ν_s (PO_3)	668
δ (PO_2)	534



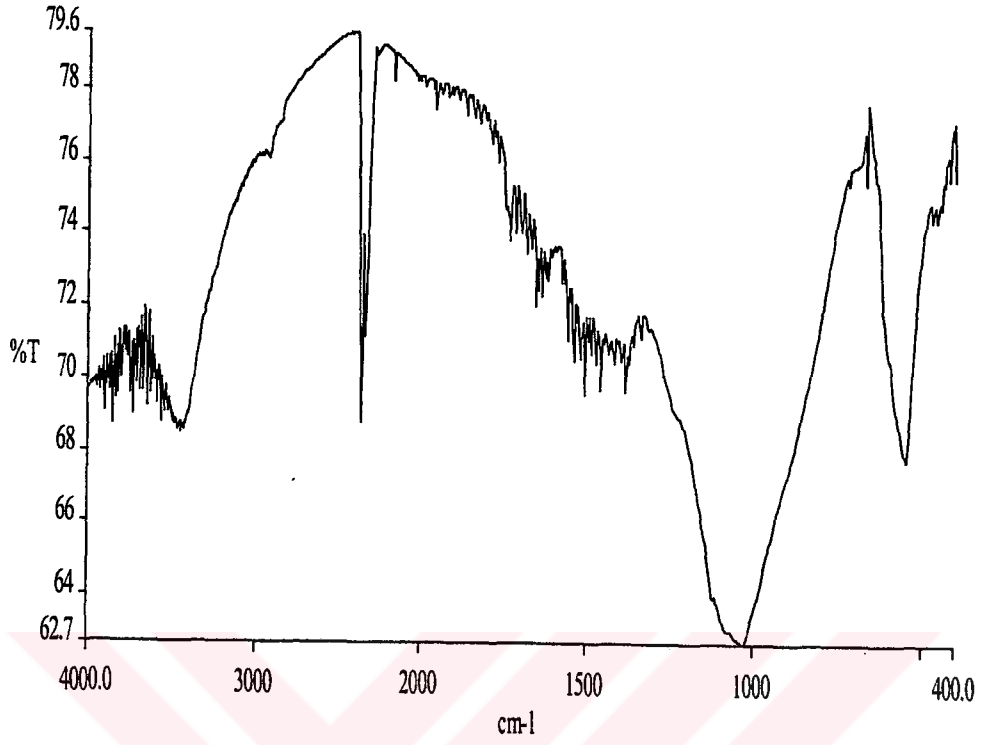
Şekil 4.77 MD11 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



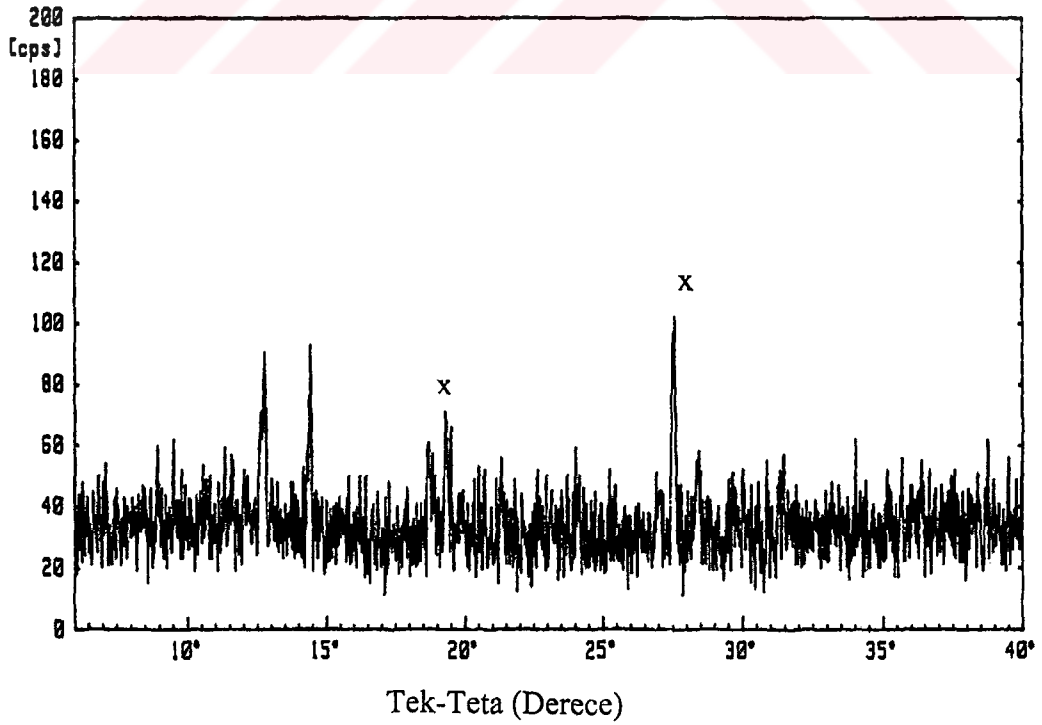
Şekil 4.78 MD11 'in IR Spektrumu



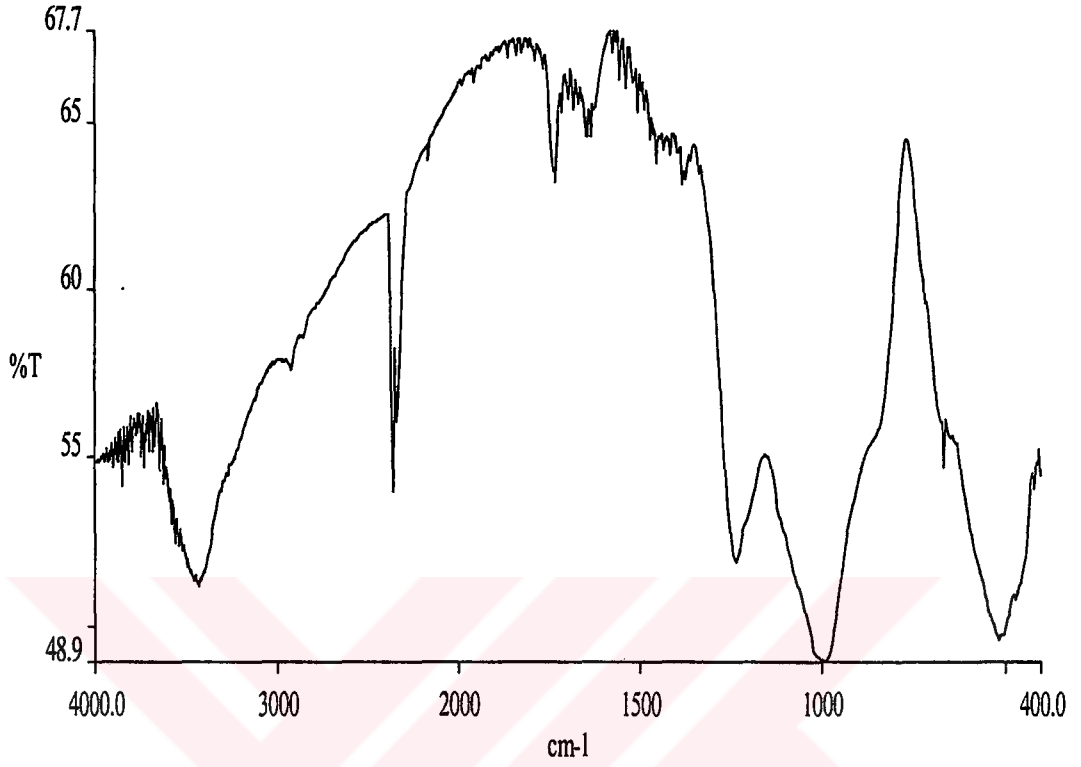
Şekil 4.79 MD52 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



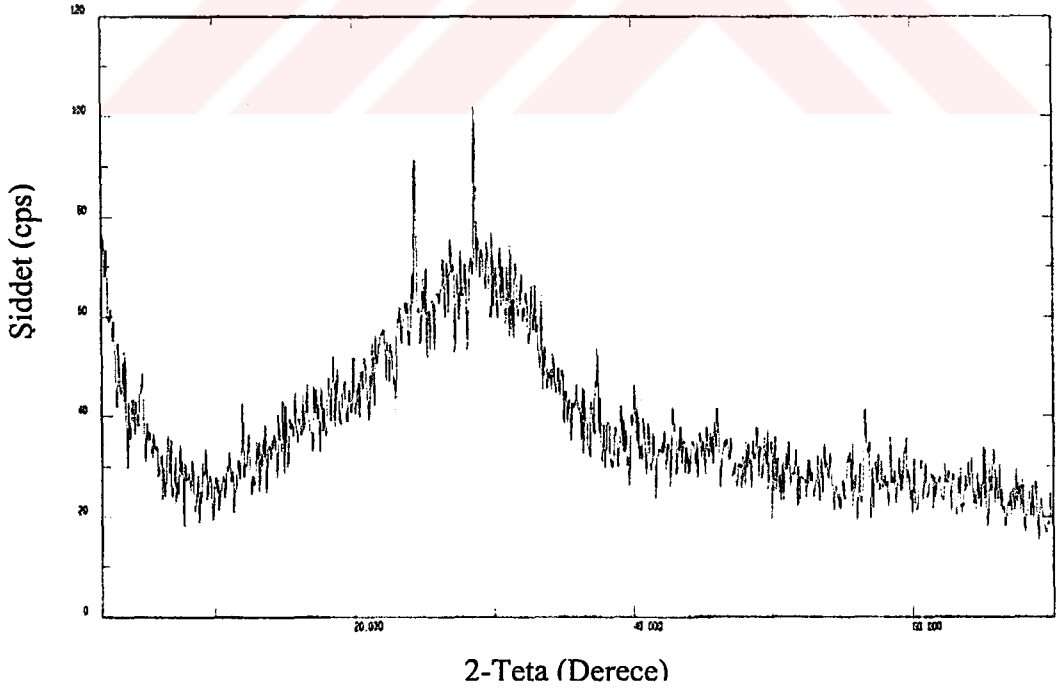
Şekil 4.80 MD52 'nin IR Spektrumu



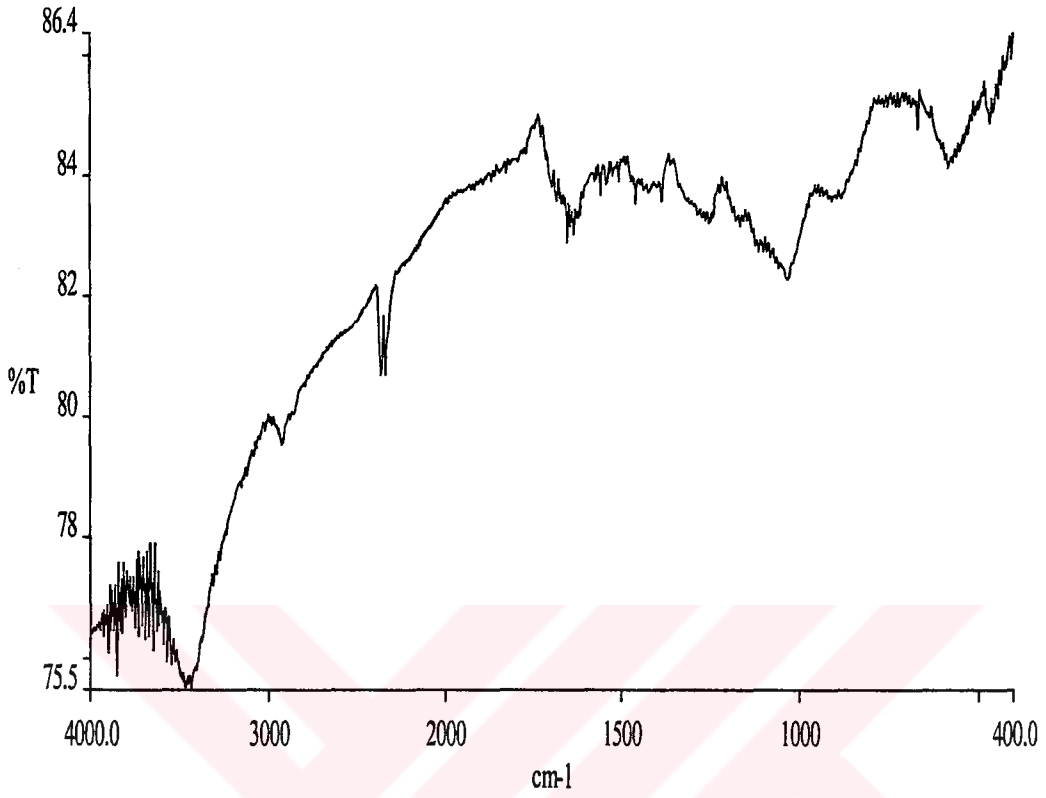
Şekil 4.81 MD71 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



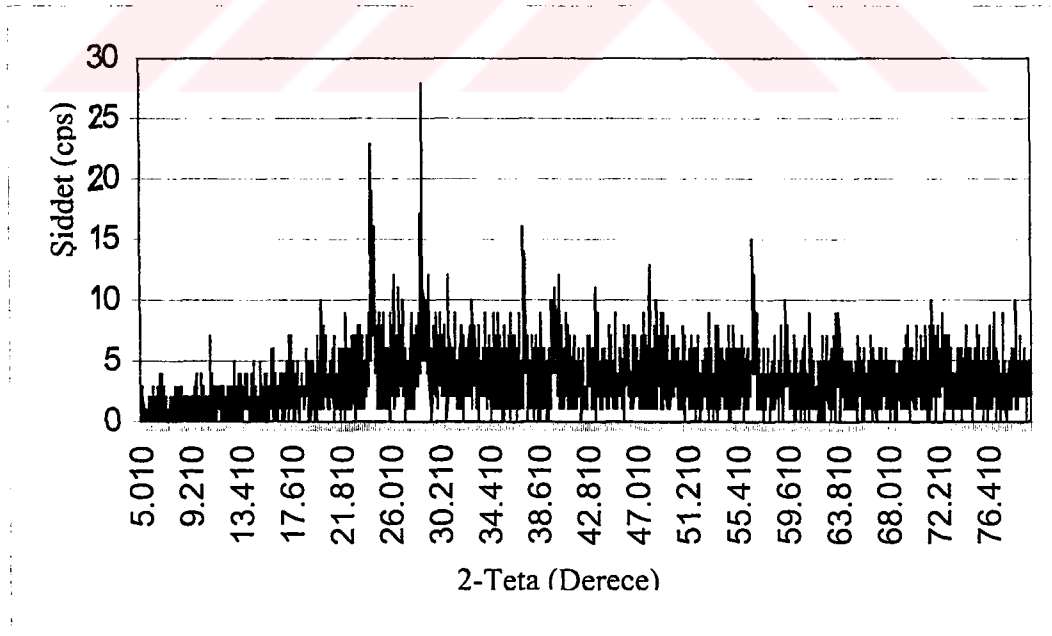
Şekil 4.82 MD71 'in IR Spektrumu



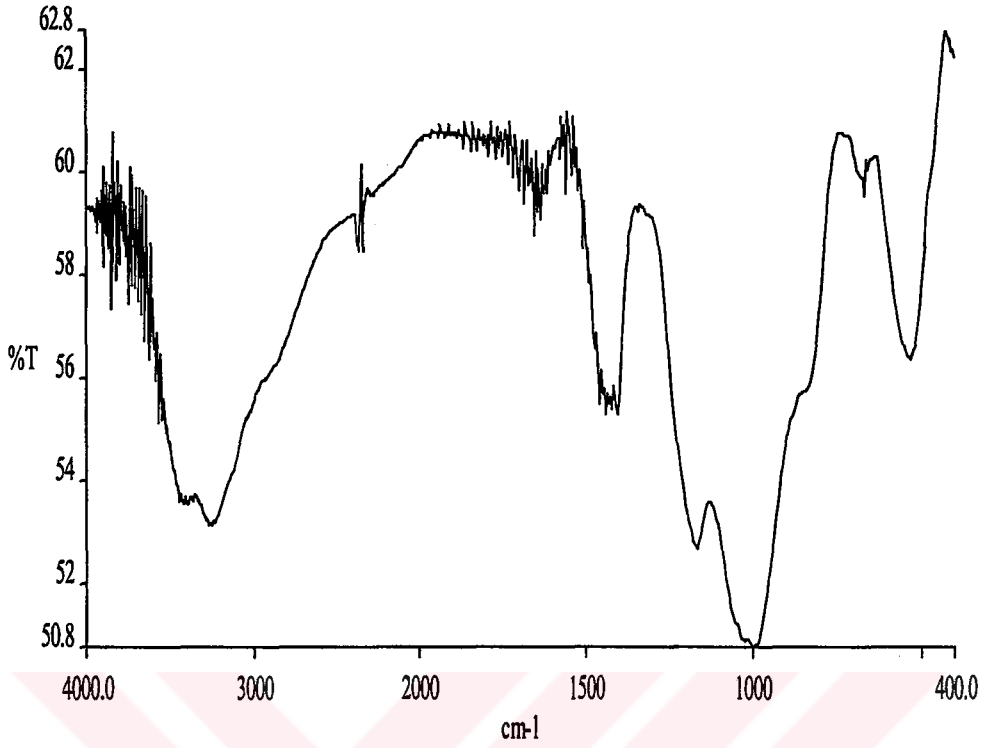
Şekil 4.83 MD137 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.84 MD137 'nin IR Spektrumu



Şekil 4.85 MD147 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.86 MD147 'nin IR Spektrumu

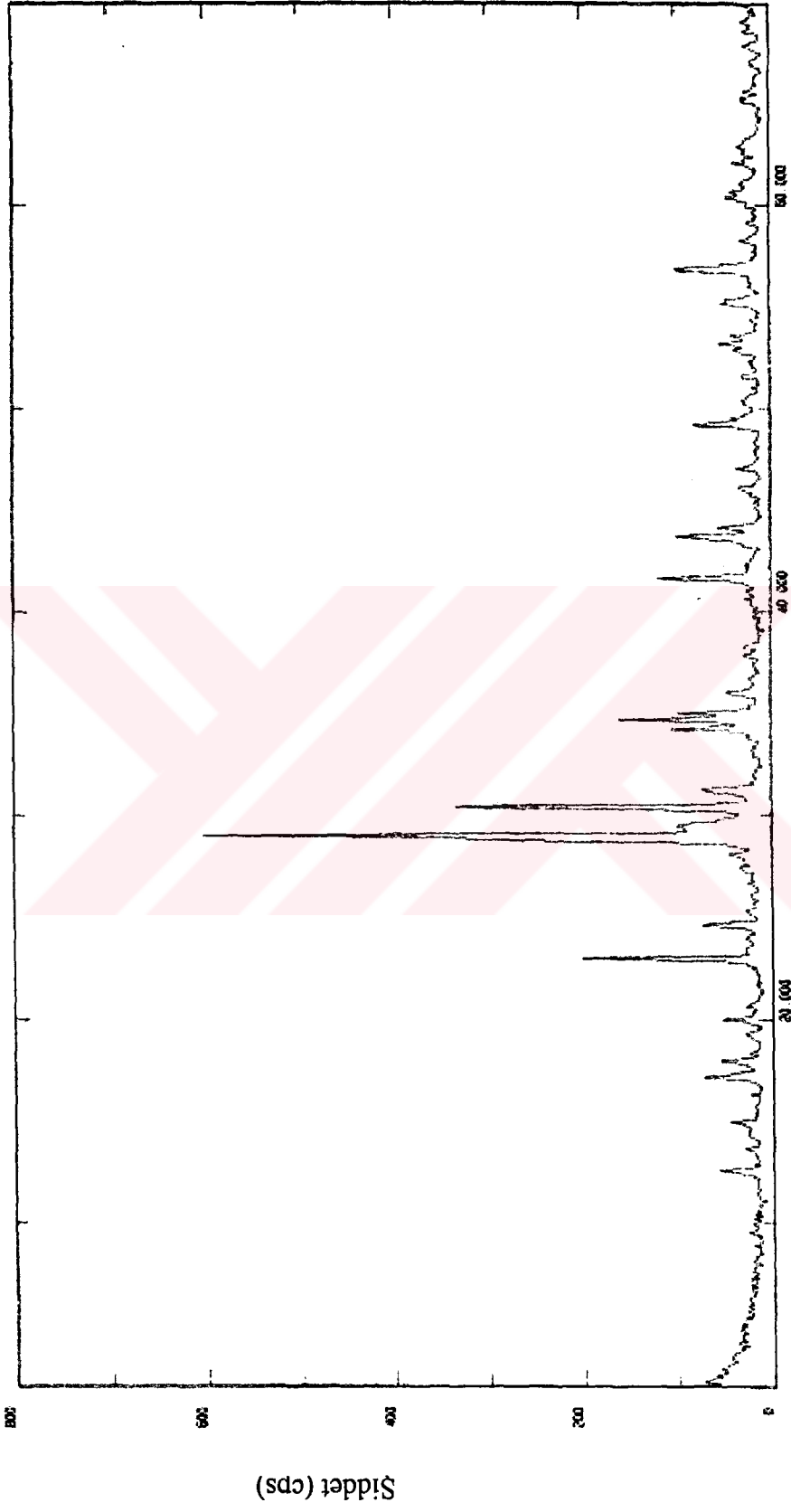
$2\text{MnO}_2 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (MD141): Borik asit ilave edilmeden hazırlanan deneyin, mikrodalga etkileşmesi sonucu elde edilen ürünün, XRD çekim sonuçlarından, iki fazın birlikte olduğu görülmektedir. Bu fazlar, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No:35-1497) ve NaMnPO_4 (JCPDS Kart No:25-846) bileşikleridir (Tablo 4.44; Şekil 4.87). Literatür verilerine göre, monoklinik kristal yapısında ve $C2/m$ uzay grubunda olan $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bileşiğinin, hücre parametreleri, $a=6.633$, $b=8.584$, $c=4.546$ Å ve $\beta=102.67^\circ$ dir. NaMnPO_4 bileşiğinin kristal sisteminin ortorombik olduğu ve birim hücre değerlerinin de, $a=10.51$, $b=4.985$ ve $c=6.314$ Å olduğu bilgileri verilmektedir. [98,99]. IR spektrum bantlarının da literatürde verilen P_2O_7 ve PO_4 bantlarıyla uyduğu görülmektedir (Tablo 4.43; Şekil 4.88; Ek:A).

Tablo 4.43 MD141 'in IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
ν_{as} (PO ₃)	1247
ν_{as} (PO ₃)	1166
ν_a (PO ₃)	1085
ν_{as} (POP)	911
ν_s (POP)	690
δ (PO ₂)	532

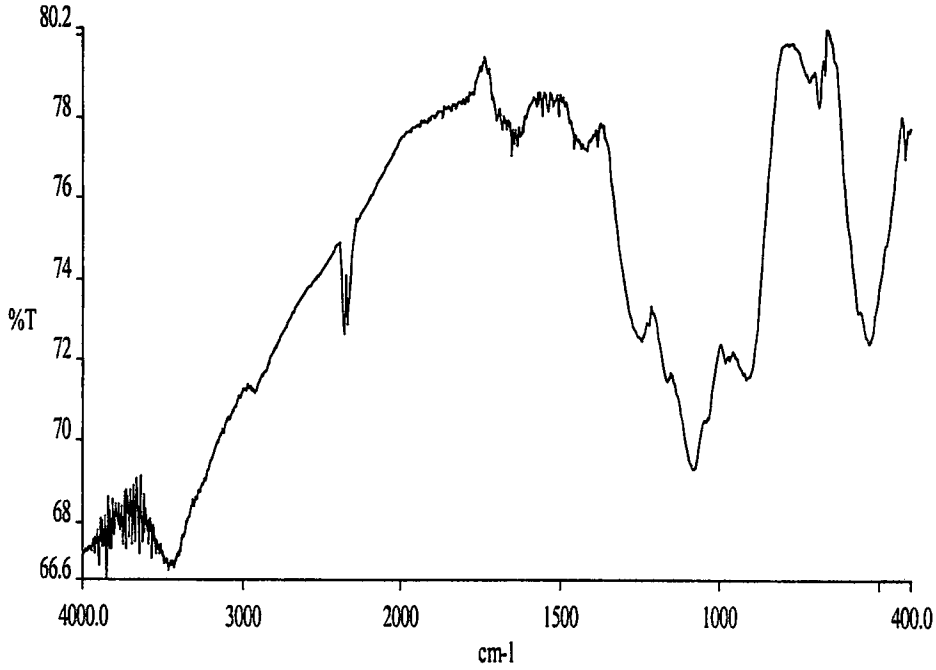
Tablo 4.44 MD141 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I ₀	d _{deneysetl} (Å)	d (Å) Mn ₂ P ₂ O ₇ (JCPDS Kart No: 35-1497)	hkl	d (Å) NaMnPO ₄ (JCPDS Kart No:25-846)	hkl
8	7.04				
6	5.92				
12	5.18	5.1652	110	5.2379	200
8	4.924			4.5000	110
8	4.436	4.4329	001	4.0500	201
32	3.870			3.9010	011
12	3.622			3.6088	210
6	3.175	3.1072	111	3.1508	002
100	3.081	3.0843	021		
16	3.032				
56	2.938	2.9383	$\bar{2}01$		
12	2.857			2.8623	310
16	2.617	2.6173	130	2.6039	311
26	2.582	2.5842	220	2.5826	112
16	2.559				
6	2.487	2.3776	201	2.4869	020
20	2.169	2.1706	131	2.2610	121
16	2.071	2.0697	$\bar{3}11$	2.1200	221
4	1.9681	1.9702	022	1.9561	022
6	1.9302	1.9321	041	1.9040	113
12	1.8504	1.8509	$\bar{2}22$	1.8509	511
4	1.7724	1.7709	$\bar{1}32$	1.8060	420
8	1.7203	1.7225	330	1.7380	421
8	1.6648	1.6664	202	1.6420	130
16	1.6174			1.6063	031
4	1.5829			1.5858	230
6	1.5332			1.5329	602
6	1.4938			1.5009	330
4	1.4768			1.4603	331
4	1.4266			1.4158	232
4	1.3789			1.3722	423



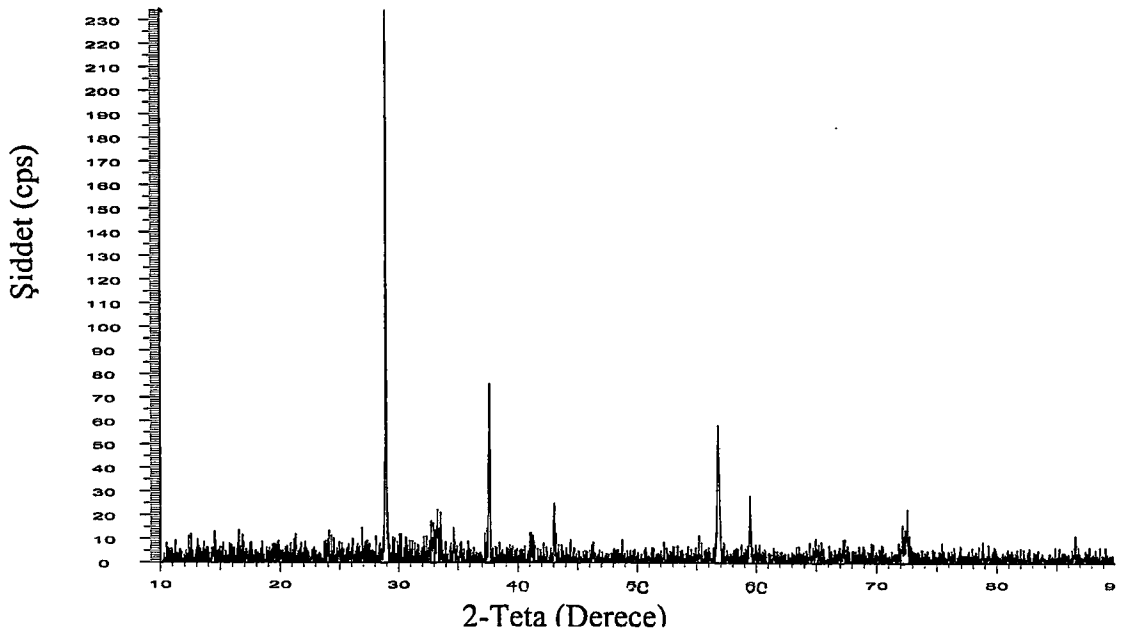
2-Teta (Derece)

Şekil 4.87 MD141 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.88 MD141 'in IR Spektrumu

MnO₂+NaH₂PO₄.2H₂O (MD181): Deneyinde mikrodalga etkileşim sonucunda akkorlaşma gözlenmiştir. Fakat, oluşan ürünün XRD çekim sonuçlarının, MnO₂ 'nin (JCPDS Kart No:24-735) değerleriyle uyduğu görülmüştür. Bundan dolayı, MnO₂ reaksiyona girmediği, NaH₂PO₄.2H₂O bileşiğininde amorf faz olarak kaldığı sonucuna varılmıştır (Şekil 4.85).



Şekil 4.89 MD181 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.7 Cr:P ve Cr:B:P Sistemlerinde Yapılan Deneyleler

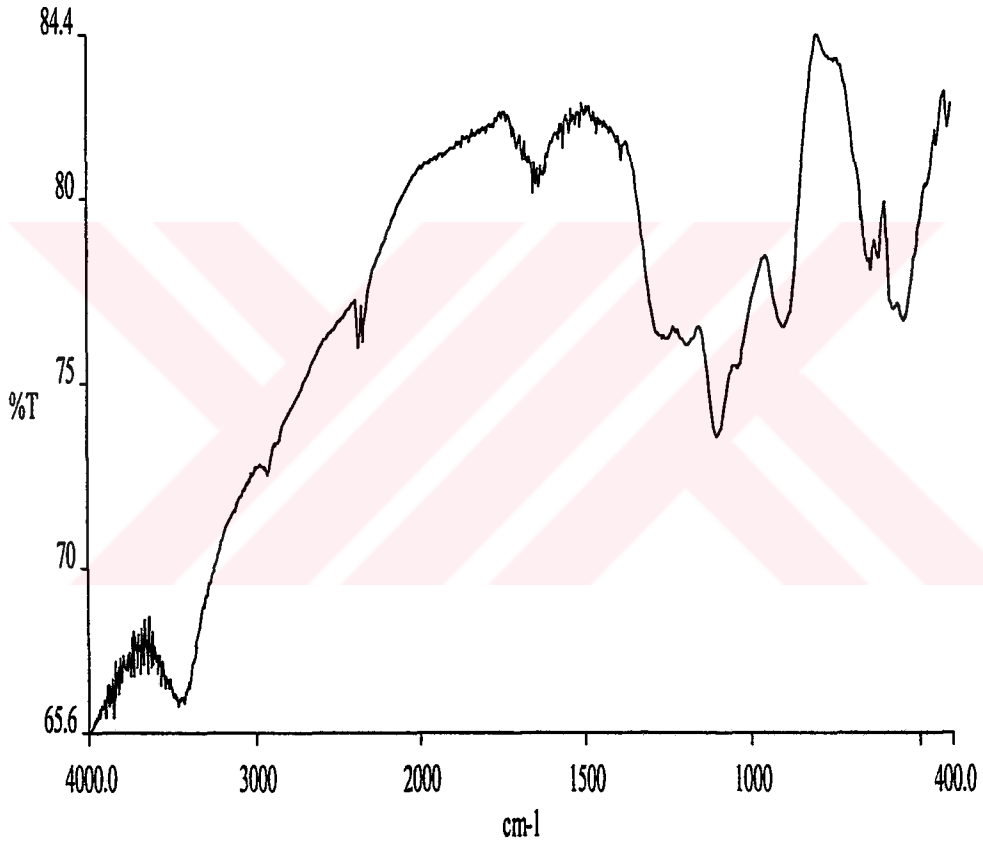
$\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (MD139): XRD sonuçlarından, mikrodalga etkileşim sonucu, oluşan kimyasal ürünün, NaCrP_2O_7 (JCPDS Kart No:28-1080) ve NaPO_3 (JCPDS Kart No:11-648) fazlarından oluştuğu ve ortamda reaksiyona girmeyen Cr_2O_3 (JCPDS Kart No:1-1294) bileşiğinin kaldığı anlaşılmaktadır (Tablo 4.45; Şekil 4.91). Literatür verilerine göre, NaCrP_2O_7 bileşiğinin kristal yapısı bulunamamış ve deneysel XRD değerlerine göre, indekslenememiştir [100]. X-Işını toz difraksiyonu "d" değerleri Å birimi olarak literatür ile uyum içerisindedir. IR Spektrumu Şekil 4.90 'da verilmiştir.

Tablo 4.45 MD139 'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

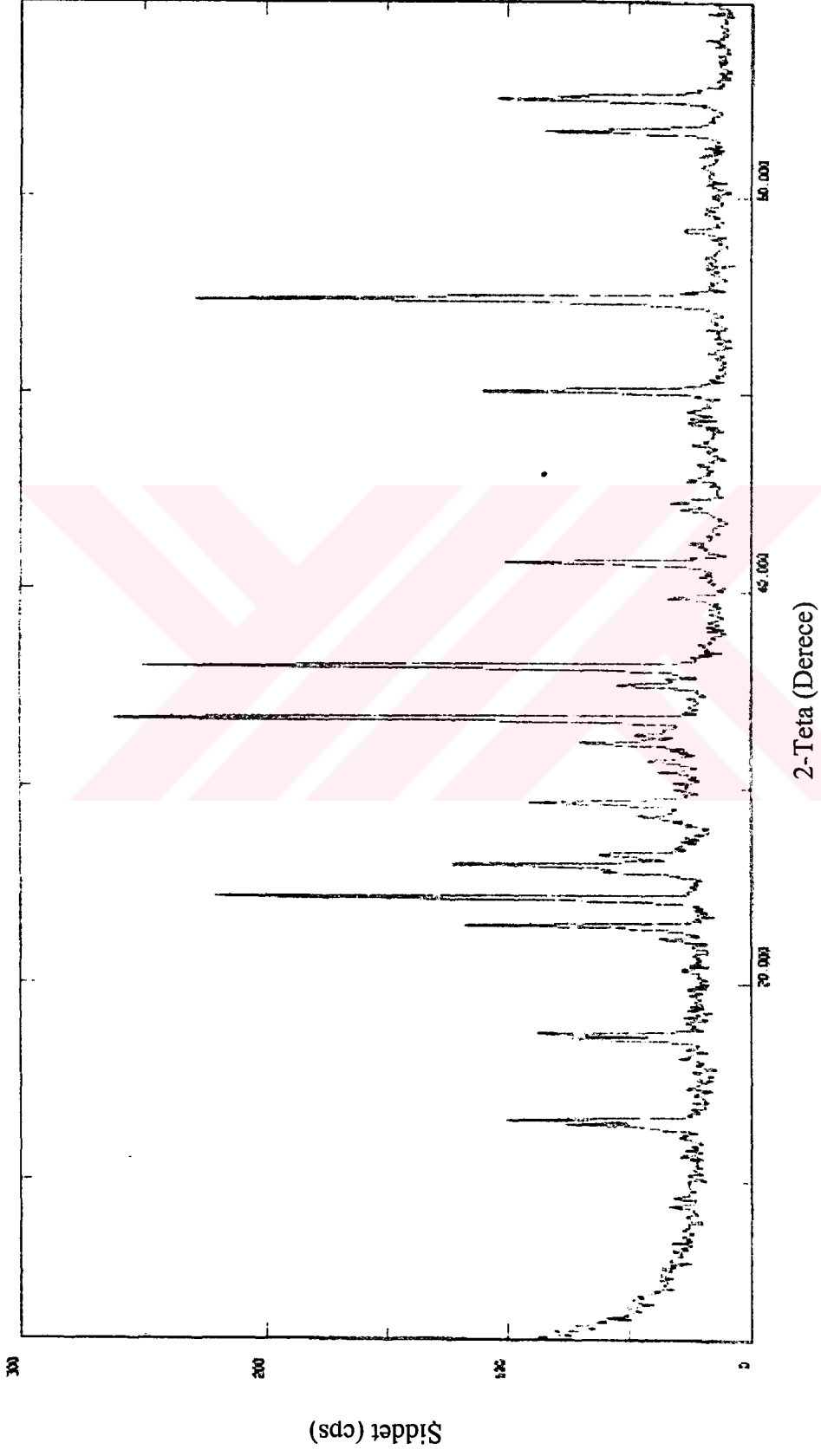
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) NaCrP_2O_7 (JCPDS Kart No: 28-1080)	d (Å) NaPO_3 (JCPDS Kart No: 11-648)	d (Å) Cr_2O_3 (JCPDS Kart No:1-1294)
34	6.74			
30	5.06	5.0000	5.0693	
8	3.980			
42	3.870			
84	3.645	3.7800		3.6216
44	3.414		3.4391	
18	3.353	3.3500		
14	3.123		3.1196	
30	3.056	3.0300	2.9898	
10	2.901	2.8900	2.9009	
12	2.850			
22	2.768		2.7997	
100	2.677	2.7100	2.6806	2.6701
16	2.548	2.5300	2.5504	
96	2.487	2.4900	2.4498	2.4705
		2.2700		
10	2.274	2.2500	2.2705	
36	2.181	2.1700		2.1695
		2.1100		
10	2.035	2.0400	2.0398	2.0297
		2.0000		
6	1.9877	1.9660	2.0098	
		1.9420		
		1.9150		
42	1.8199	1.8190	1.8196	1.8010
		1.7910		

Tablo 4.45 'in devamı

I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) NaCrP ₂ O ₇ (JCPDS Kart No: 28-1080)	d (Å) NaPO ₃ (JCPDS Kart No: 11-648)	d (Å) Cr ₂ O ₃ (JCPDS Kart No:1-1294)
		1.7520		
90	1.6761	1.6890	1.6503	1.6698
		1.6390		
8	1.5809	1.6000	1.5901	1.5803
32	1.4667	1.5430	1.4603	1.4702
40	1.4328	1.5270	1.4499	1.4302



Şekil 4.90 MD139 'un IR Spektrumu

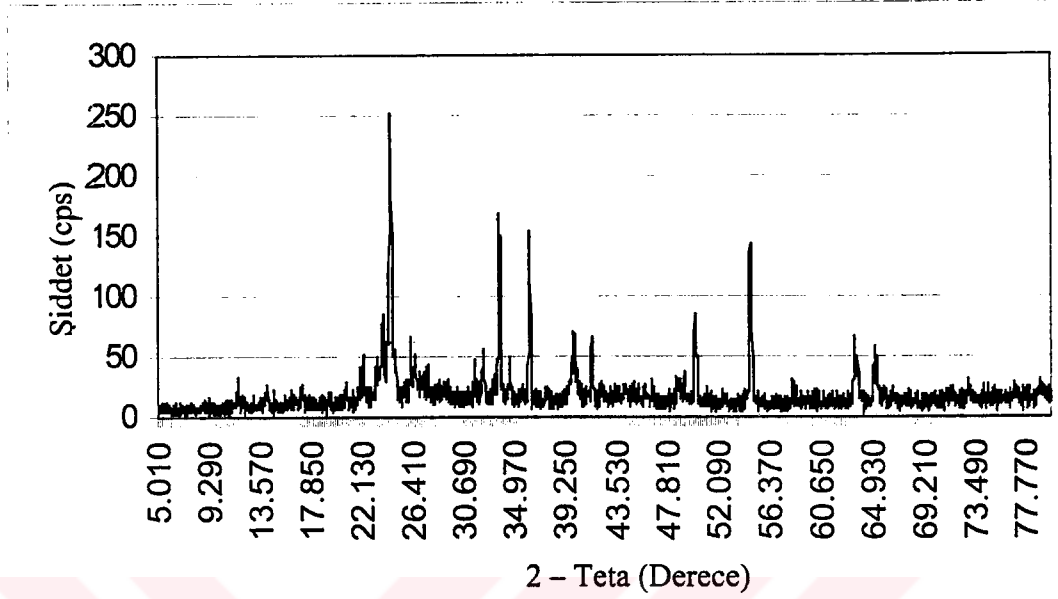


Şekil 4.91 MD139 'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

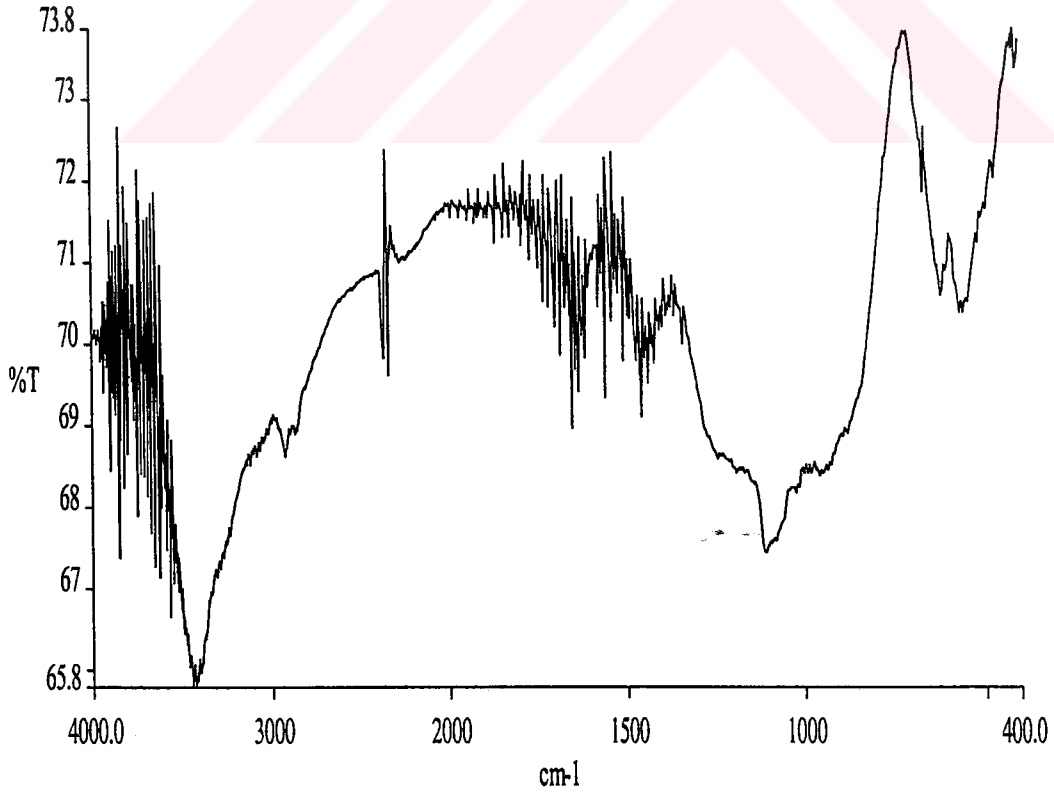
$1/2\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{H}_3\text{BO}_3+2\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}+(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (MD158): Deneyinde elde edilen ürünün XRD sonuçlarından BPO_4 (JCPDS Kart No:34-0132) fazının oluştuğu , Cr_2O_3 'ün (JCPDS Kart No:1-1294) ise reaksiyona girmeden ortamda kaldığı görülmüştür (Tablo 4.46; Şekil 4.92). IR spektrum pikleri BPO_4 , bileşiğinin pikleriyle uyum içerisindedir (Şekil 4.93).

Tablo 4.46 MD158 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No: 34-132)	d (Å) Cr_2O_3 (JCPDS Kart No:1-1294)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No: 34-132)	d (Å) Cr_2O_3 (JCPDS Kart No:1-1294)
7.57			2.600		
6.83			2.489		
6.29			2.665		
5.49			2.656		
5.19			2.600		
4.27			2.489		
4.01			2.477		2.4705
3.806			2.257	2.2548	
3.731			2.177		2.1695
3.716				1.9719	2.0297
3.667			1.9486		
3.632	3.6351		1.8694	1.8641	
3.626		3.6216	1.8170	1.8175	1.8100
3.615			1.6738	1.6603	1.6698
3.580			1.5800	1.5354	1.5803
3.403			1.4661	1.4597	1.4702
3.360	3.3207		1.4326	1.4145	1.4302
3.238				1.3936	
	3.0698			1.3731	
2.834			1.2968	1.3191	1.2901
2.776			1.2712	1.2689	
2.674		2.6701	1.2413	1.2114	1.2401
2.665			1.2103	1.1850	1.2100
2.656					



Şekil 4.92 MD158 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

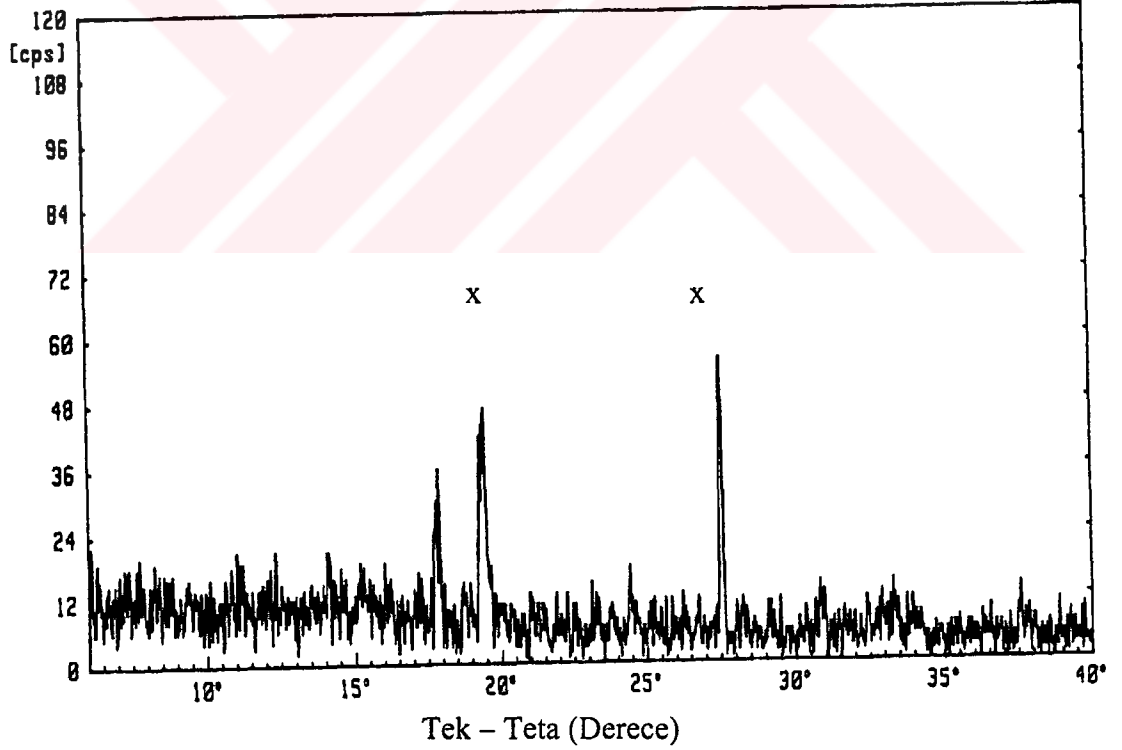


4.3.8 Cu:B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

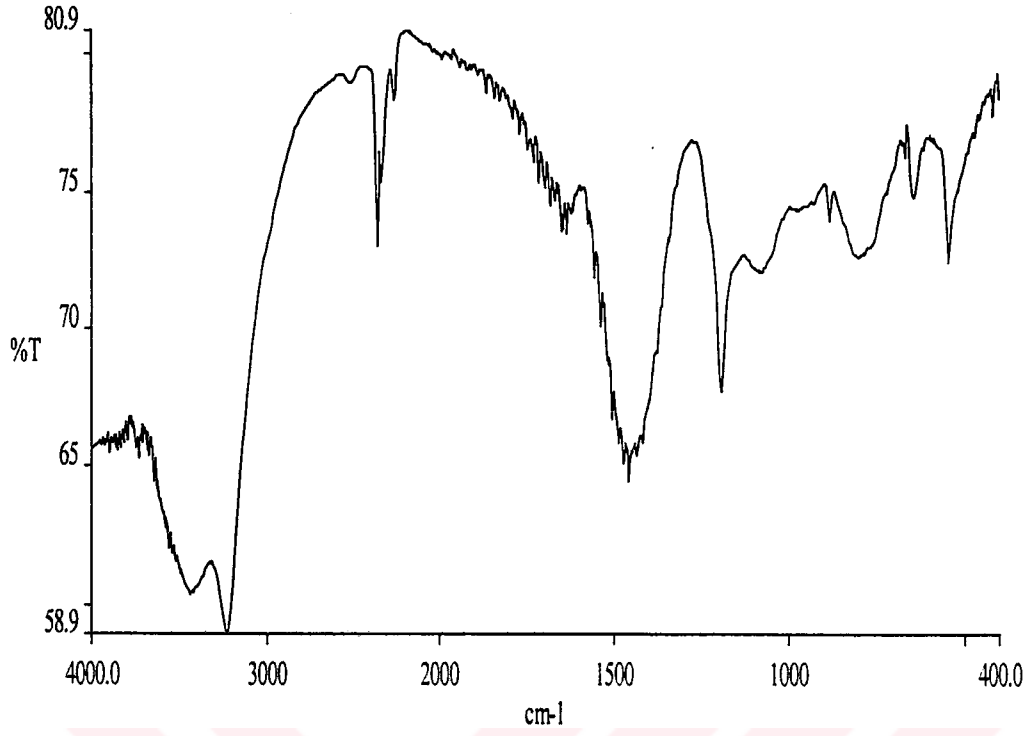
Tablo 4.47 CuO Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD106	$\text{CuO} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
MD157	$2\text{CuO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
MD161	$\text{CuO} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

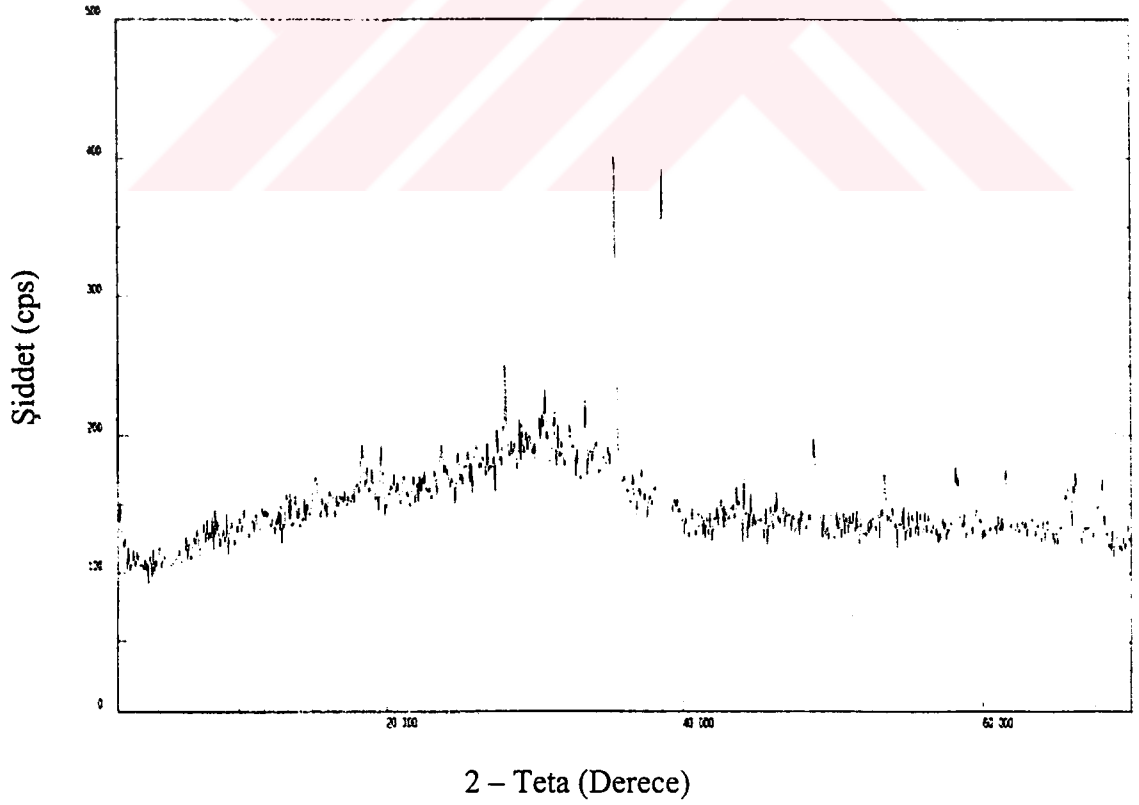
Tablo 4.47 'de verilen deneylerin mikrodalga etkileşmesi sonucunda herhangi bir ürün elde edilmemiştir. XRD sonuçları, CuO 'nun (JCPDS Kart No:5-661) reaksiyona girmeden kaldığını, diğer bileşiklerin ise amorf olarak ortamda kaldıklarını göstermiştir (Şekil 4.94, 4.96, 4.98). IR spektrumları Şekil 4.95, 4.97, 4.99 'da verilmiştir.



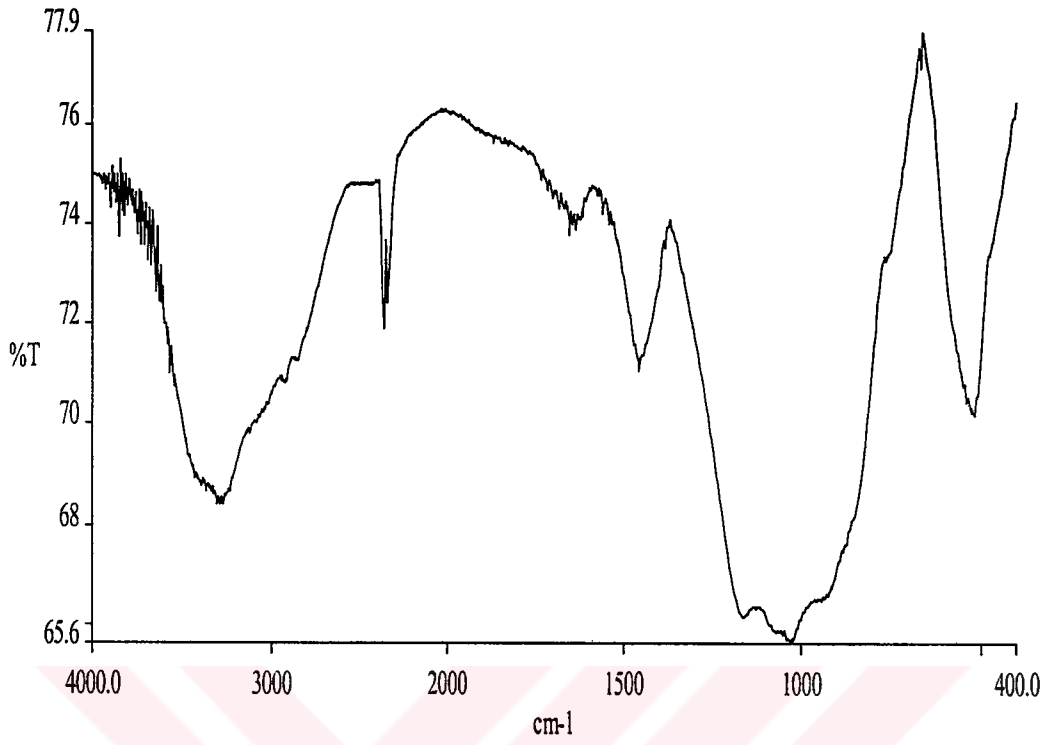
Şekil 4.94 MD106 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



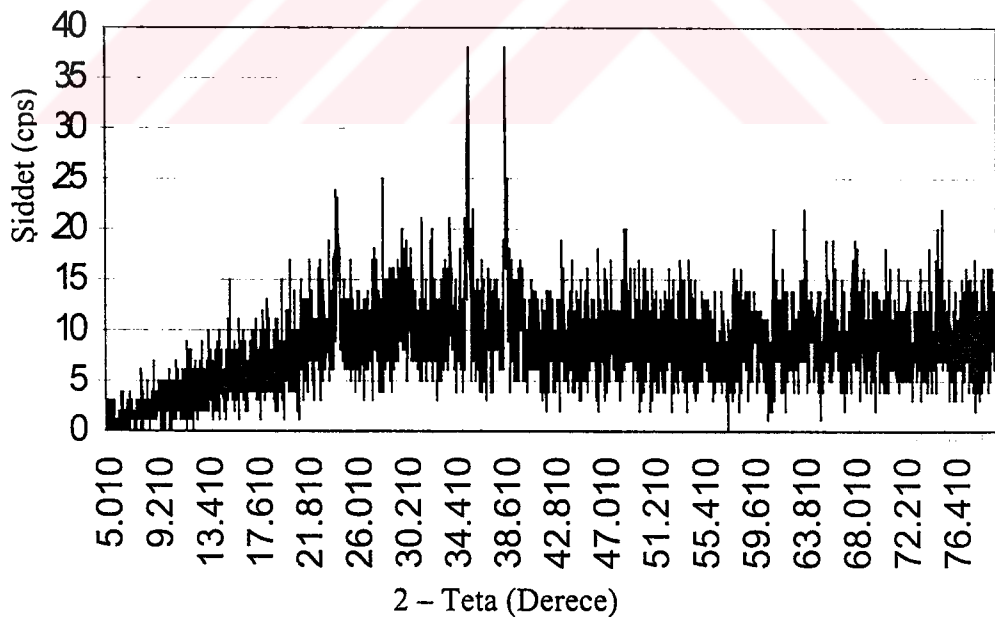
Şekil 4.95 MD106 'nın IR Spektrumu



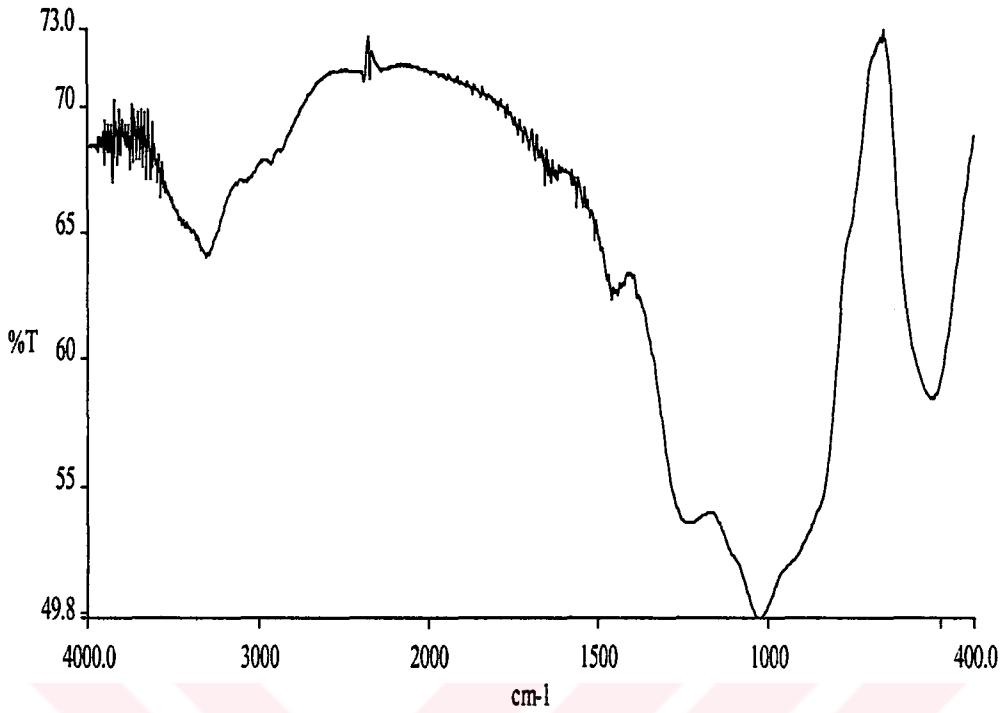
Şekil 4.96 MD157 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.97 MD157 'nin IR Spektrumu



Şekil 4.98 MD161 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.99 MD161 'in IR Spektrumu

4.3.9 Boraks:Cr:P ve Boraks:Cu:P Sistemlerinde Yapılan Deneyler

Tablo 4.48 Na₂B₄O₇.10H₂O Bileşiği Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD154	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O+Cr ₂ O ₃ +2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+4(NH ₄) ₂ HPO ₄
MD155	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O+4CuO+2NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O+6(NH ₄) ₂ HPO ₄

MD154 kodlu deneyin XRD sonuçlarından anlaşıldığı üzere, reaksiyon ürünü olarak BPO₄ (JCPDS Kart: 34-132) fazının oluştuğu ve Cr₂O₃ 'ün (JCPDS Kart No:1-1294) ise reaksiyona girmeden ortamda kaldığı görülmüştür (Tablo 4.49; Şekil 4.100). MD155 kodlu deneyde ise α-Cu₂P₂O₇ (JCPDS Kart No:21-880) ile birlikte ve BPO₄ (JCPDS Kart No:34-132) bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir (Tablo 4.50; Şekil 4.102). α-Cu₂P₂O₇ bileşiği, mikrodalga yöntemiyle ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir. Literatür verilerine göre [101], bu bileşik monoklinik yapıda, uzay grubu C2/c olup, hücre parametreleri, a=6.786, b=8.113, c=9.162 Å ve β=109.54 °

'dir. Bu bileşiklerin IR spektrumları literatür ile uyum içerisindedir (Şekil 4.101, 4.103; Ek:A).

Tablo 4.49 MD154 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

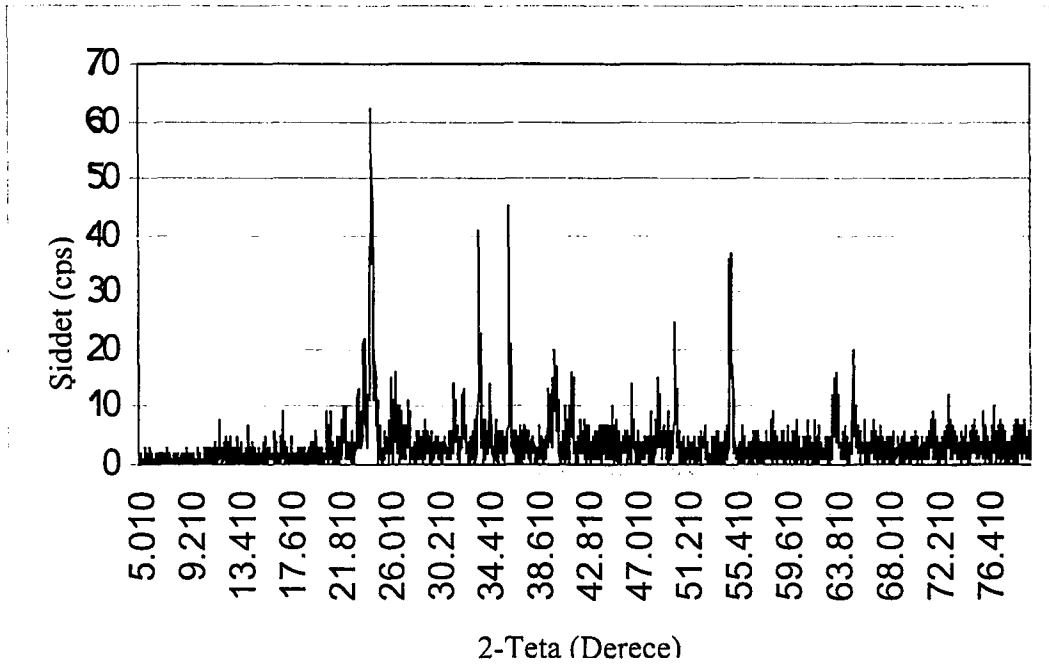
d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No: 34-132)	d (Å) Cr ₂ O ₃ (JCPDS Kart No:1-1294)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO ₄ (JCPDS Kart No: 34-132)	d (Å) Cr ₂ O ₃ (JCPDS Kart No:1-1294)
3.720			2.240	2.2550	
3.630	3.6350	3.6216	2.180	1.9719	2.1695
3.600				1.8641	2.0297
3.350	3.3210		1.8157	1.8175	1.8099
	3.0700		1.6715		
2.830			1.6687	1.6603	1.6698
2.660		2.6701		1.5354	1.5803
2.650			1.4599	1.4597	1.4702
2.478			1.4315	1.4145	1.4302
2.476		2.4705			

Tablo 4.50 MD155 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

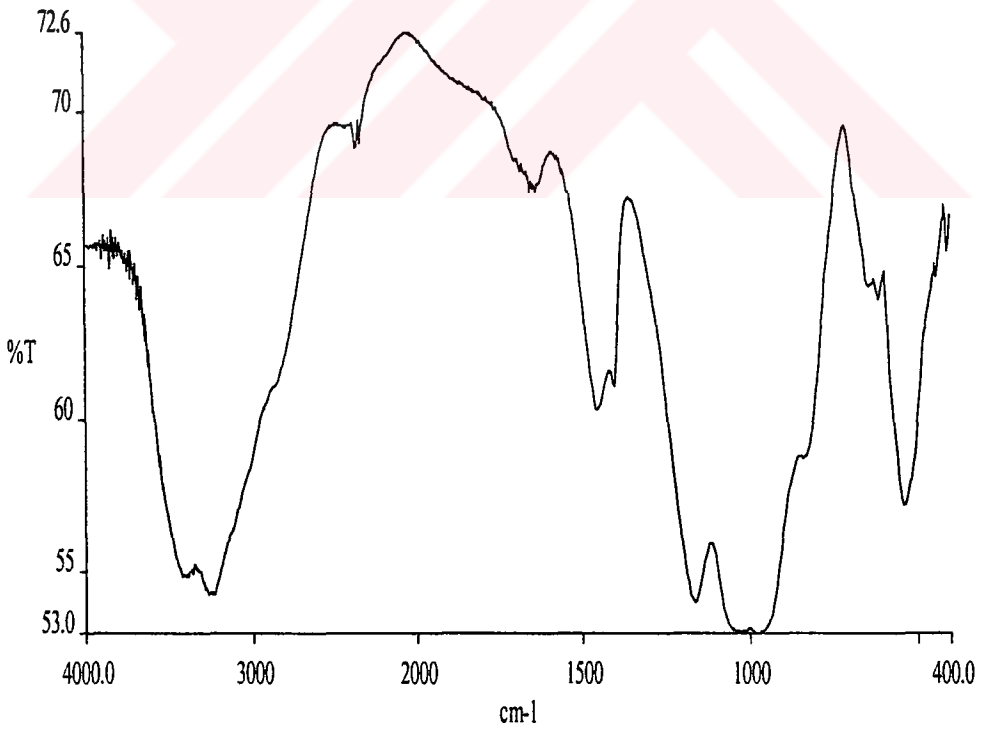
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No: 21-880)	hkl	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No:34-132)
6	5.7638			
10	5.0578	5.0630	110	
		4.9675	$\bar{1}11$	
8	4.3498	4.3161	002	
12	3.8703	3.9423	111	
		3.8143	$\bar{1}12$	
100	3.6568	3.6703	021	3.6344
14	3.4139			
10	3.3336	3.2406	200	3.3220
42	3.1488	3.1435	$\bar{2}02$	
12	3.0558			3.0705
50	2.9684	2.9574	022	
24	2.9379	2.9278	112	
8	2.8501	2.8405	$\bar{1}13$	
8	2.7676	2.6210	$\bar{2}21$	
28	2.5363	2.5315	220	
		2.4952	130	
22	2.3329	2.4885	$\bar{2}22$	
		2.2927	$\bar{1}32$	
		2.2738	221	
34	2.2608	2.2543	202	2.2543
		2.2045	$\bar{1}14$	
		2.1750	$\bar{3}12$	
6	2.1652	2.1603	$\bar{2}04$	
		2.0868	310	
12	2.0562	2.0490	132	
		2.0298	$\bar{3}13$	
6	1.9779	1.9702	222	1.9721

Tablo 4.50 'nin devamı

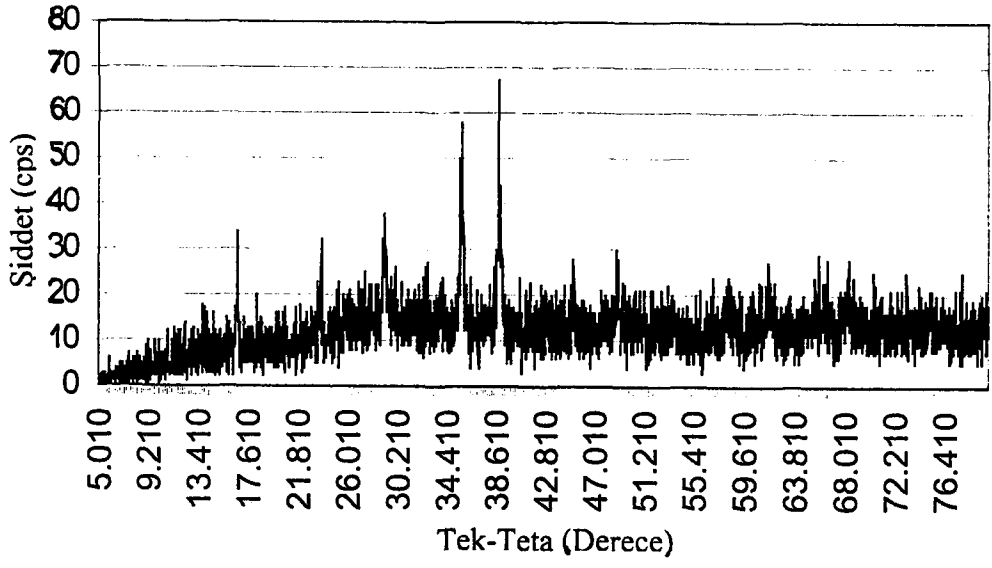
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS Kart No: 21-880)	hkl	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No:34-132)
10	1.9088	1.9069	$\bar{2}24$	
18	1.8704			1.8644
8	1.8226	1.8360	042	1.8172
		1.7478	$\bar{1}34$	
		1.7330	$\bar{3}32$	
		1.7043	$\bar{2}42$	
8	1.6921	1.6877	330	
		1.6200	400	
		1.6107	$\bar{3}15$	
		1.5814	$\bar{4}22$	
10	1.5750	1.5724	$\bar{4}04$	
		1.5701	204	
		1.5667	$\bar{4}21$	
		1.5448	$\bar{4}23$	
12	1.5406	1.5375	134	1.5352
		1.5190	$\bar{1}52$	
		1.5168	$\bar{2}06$	
8	1.5079	1.5042	$\bar{4}20$	
		1.4784	044	
14	1.4618	1.4644	224	1.4597
		1.4487	332	
		1.4415	152	
		1.4383	006	
6	1.4189	1.4207	$\bar{2}26$	1.4144
8	1.3746	1.3731	402	1.3731



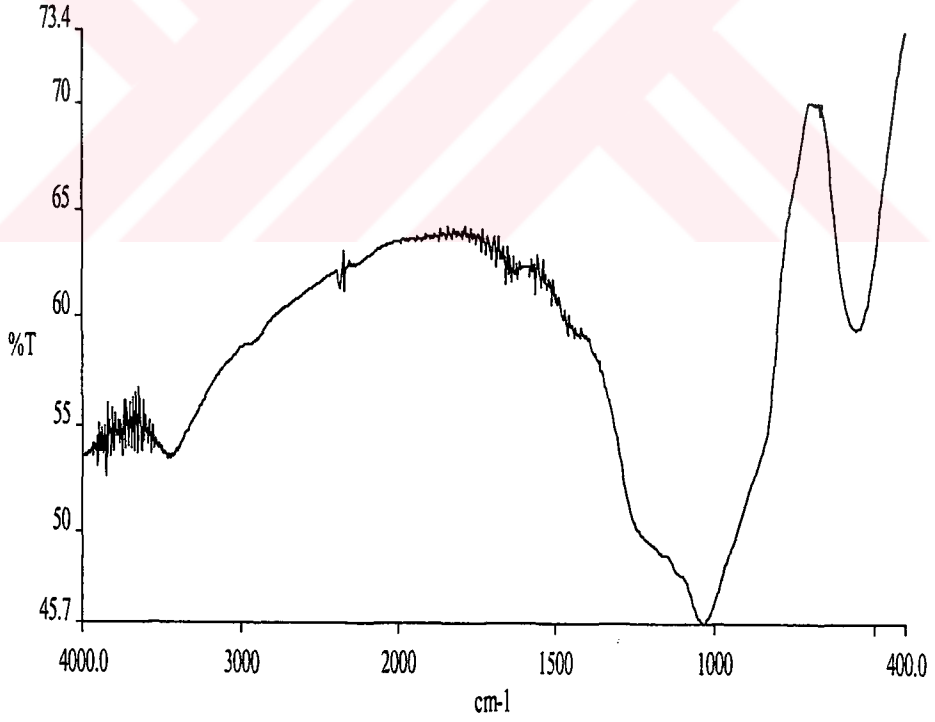
Şekil 4.100 MD154 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.101 MD154 'ün IR Spektrumu



Şekil 4.102 MD155 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



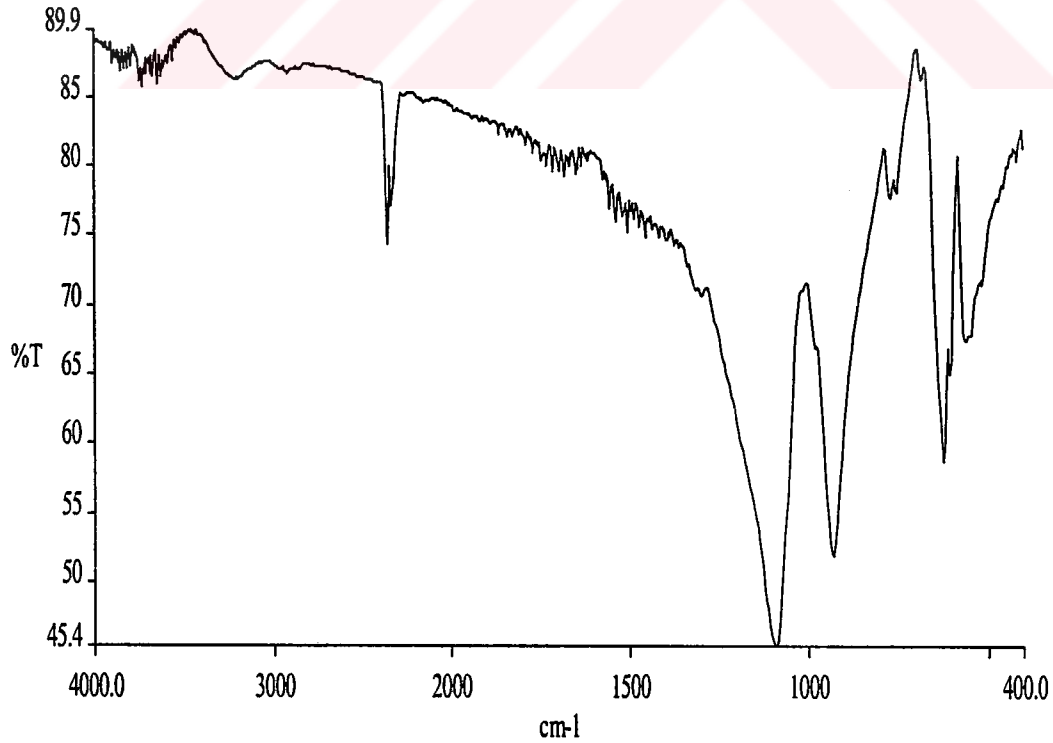
Şekil 4.103 MD155 'in IR Spektrumu

4.3.10 B:P Sisteminde Yapılan Deneyler

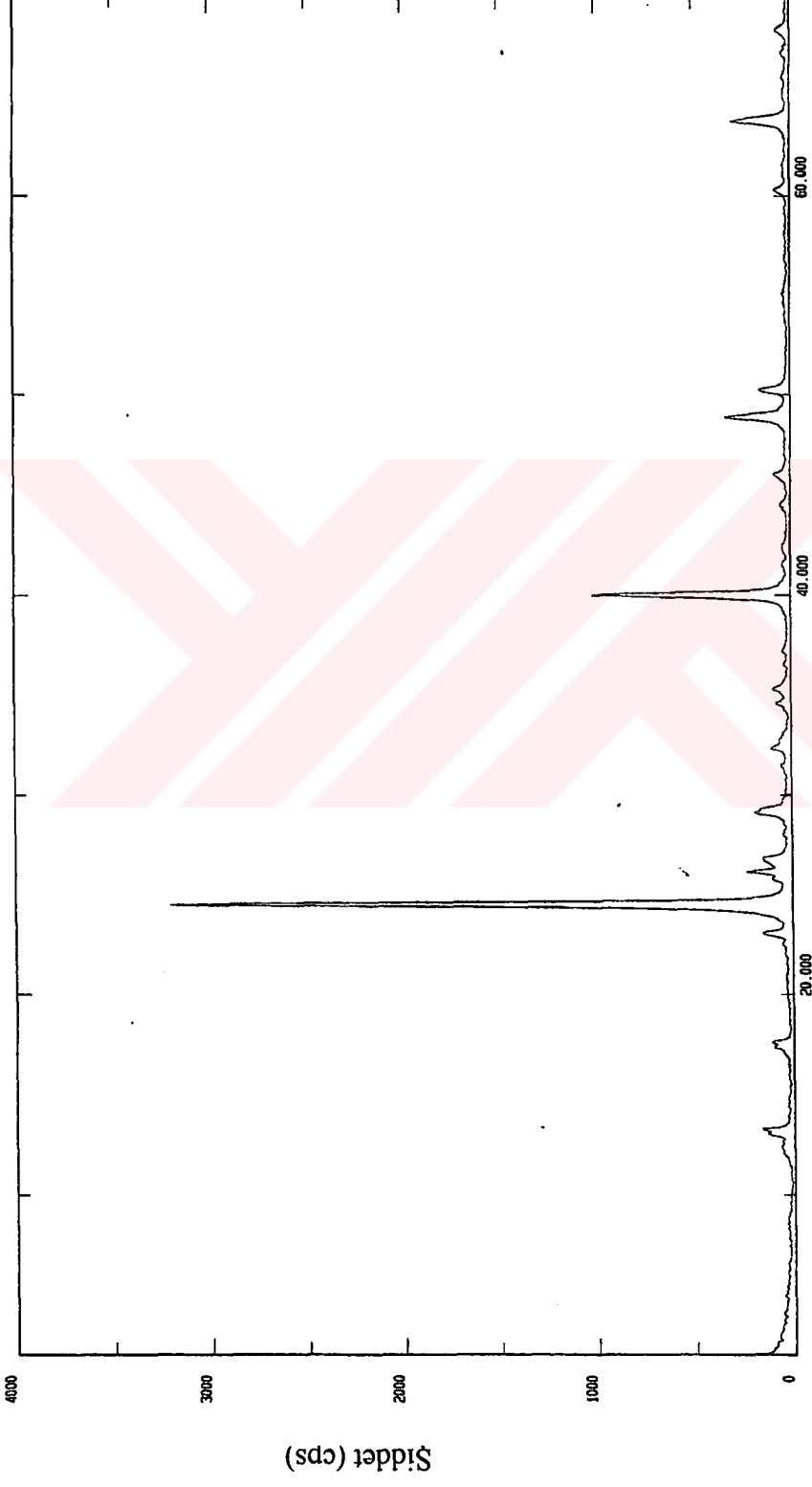
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{BPO}_4 + 2\text{NH}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$: XRD sonuçları, reaksiyonda elde edilen ürünün BPO_4 (JCPDS Kart No:34-0132) olduğunu göstermiştir (Tablo 4.51; Şekil 4.105). IR spektrumunda gözlenen pikler literatür ile uyum içerisindedir (Şekil 4.104; Ek:A).

Tablo 4.51 MD133 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No: 34-132)	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) BPO_4 (JCPDS Kart No: 34-132)
100	3.6333	3.6351	2	1.6648	1.6603
4	3.3141	3.3207	2	1.5332	1.5354
6	3.0640	3.0698	10	1.4585	1.4597
32	2.2522	2.2545	2	1.4158	1.4145
2	1.9681	1.9719	2	1.3919	1.3936
10	1.8618	1.8641	2	1.3718	1.3731
6	1.8145	1.8175			



Şekil 4.104 MD133 'ün IR Spektrumu



Şekil 4.105 MD133 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.11 B:C Sisteminde Yapılan Deneyler

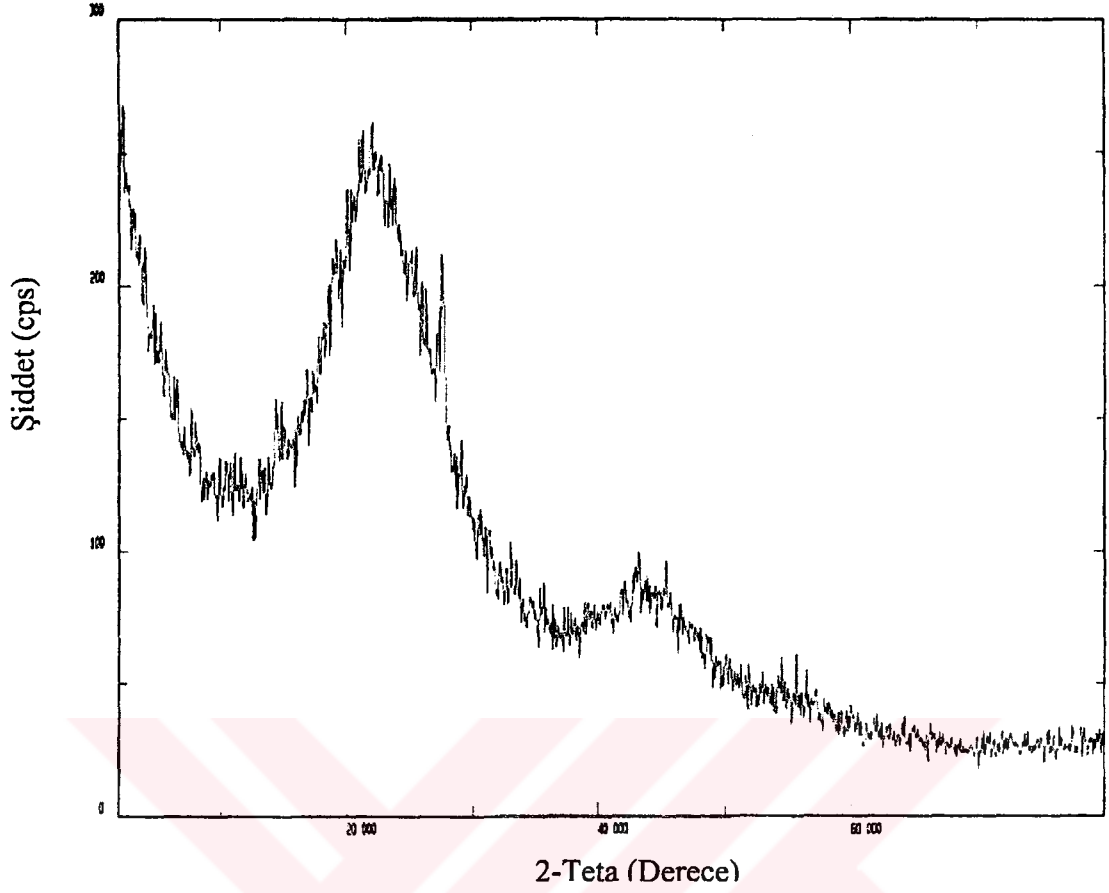
Tablo 4.52 H₃BO₃+C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD75	4H ₃ BO ₃ +7C
MD174	2H ₃ BO ₃ +3C
MD176	4H ₃ BO ₃ +10C

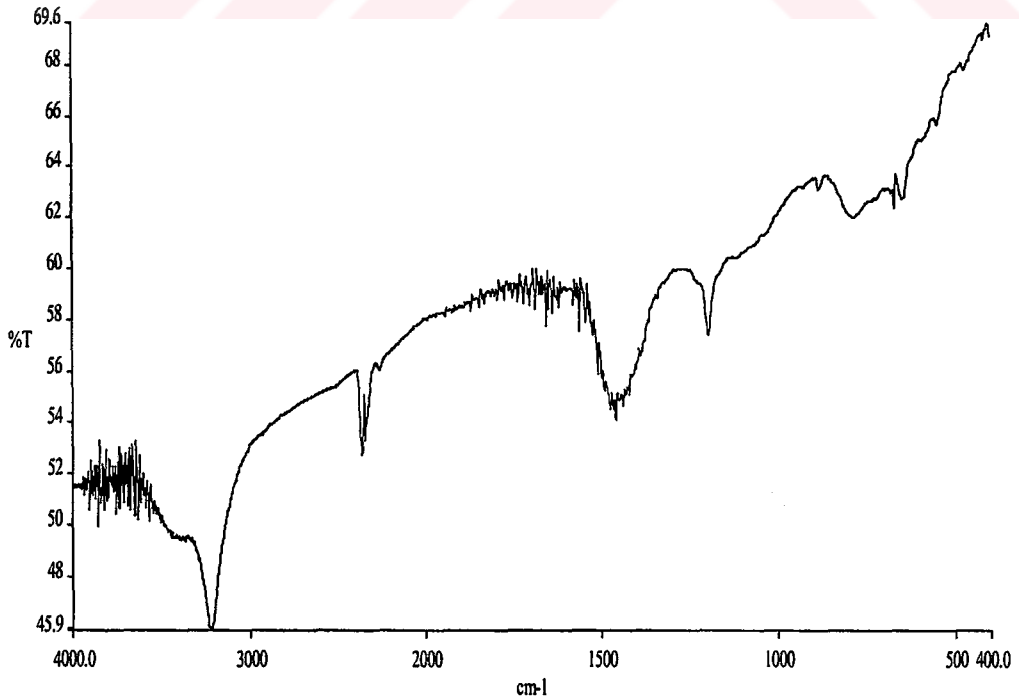
Tablo 4.52 'de verilen deneyler, bor-karbon içerikli maddeler elde etmek için tasarlanmıştır. Borik asit ve karbon belirli sitokiyometrik oranlarda, mikrodalga ile etkileşime girerek, beyaz ışık şiddetinde akkorlaşma göstermişlerdir. XRD çekim sonuçlarından, elde edilen ürünlerin amorf özellikte oldukları görülmüştür (Şekil 4.106, 4.108, 4.109). Ürünlerin, yapısının belirlenebilmesi için EDX analizleri yapılmıştır. EDX analiz sonuçları Tablo 4.53 'de verilmiştir. EDX sonuçlarından, amorf fazın bor-karbon-oksijen içerikli karborat bileşikleri olduğu anlaşılmıştır [102,103]. IR spektrum piklerinde borikasit, boroksit ve karbon piklerinin gözlenmemesi karborat bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 4.107). MD75 kodlu deneyde elde edilen ürünün, Şekil 4.110 'da verilen SEM fotoğraf çekiminden, reaksiyona girmemiş, çok az karbon parçalarının faz içerisinde bulunduğu ve kristallenmenin oluşmadığı, bileşiğin amorf faz olarak oluştuğu görülmüştür. SEM fotoğrafı, XRD sonuçlarını desteklemektedir.

Tablo 4.53 MD75, MD174 ve MD176 Kodlu Deneylerin EDX Analiz Sonuçları

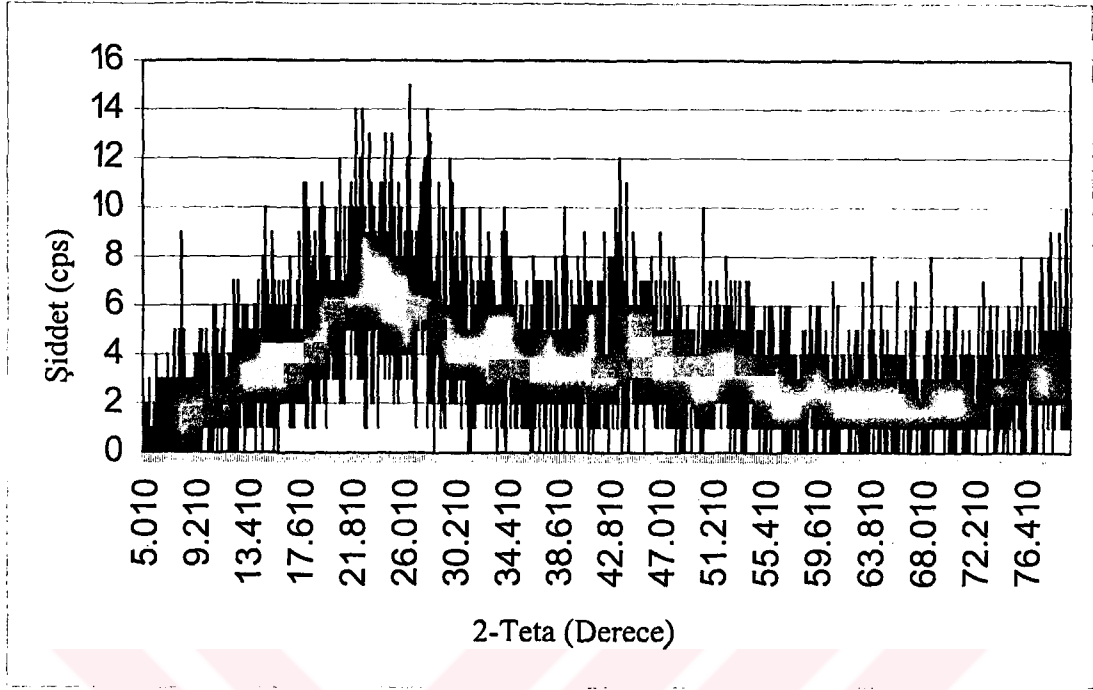
Deneyin Kodu	%B	%C	%O	Bileşiğin Formülü
MD75	18.18	35.57	42.25	C _{2.96} B _{1.68} O _{2.89}
MD174	17.12	37.44	41.63	C _{3.12} B _{1.58} O _{2.60}
MD176	16.92	39.24	43.18	C _{3.27} B _{1.56} O _{2.70}



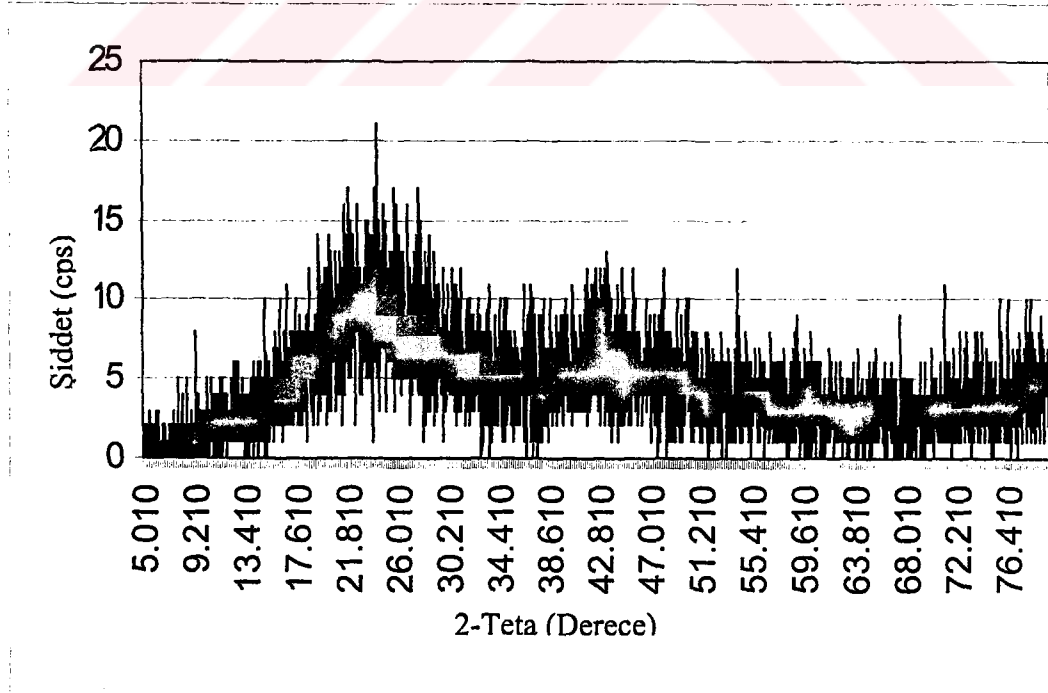
Şekil 4.106 MD75 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



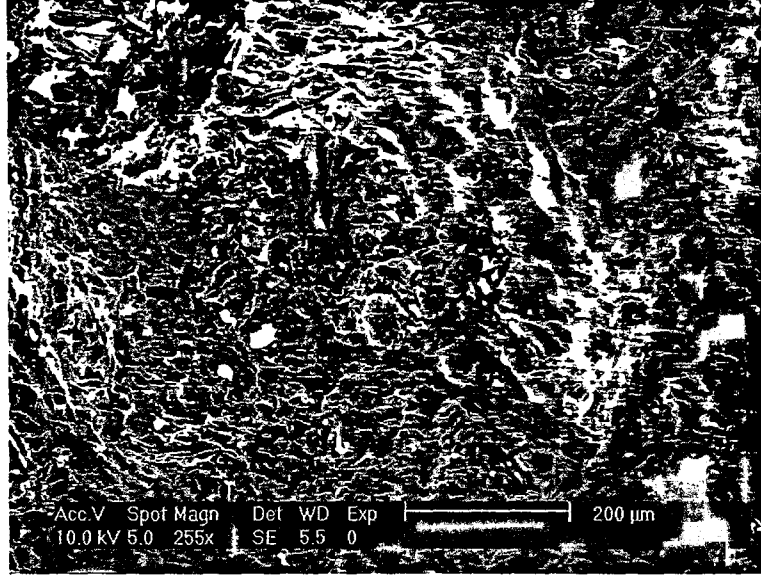
Şekil 4.107 MD75 'in IR Spektrumu



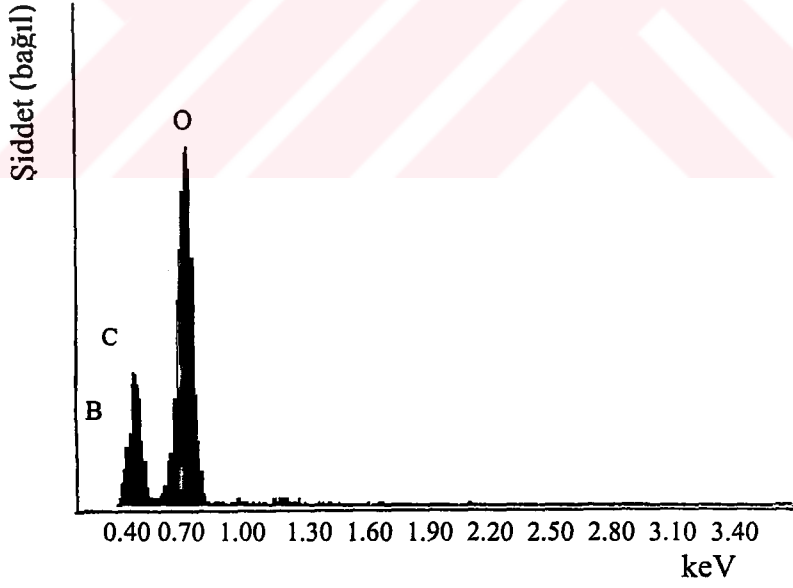
Şekil 4.108 MD174 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.109 MD176 'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Şekil 4.110 MD75 'in SEM Fotoğrafi



Şekil 4.111 MD75 'in EDX Analizi

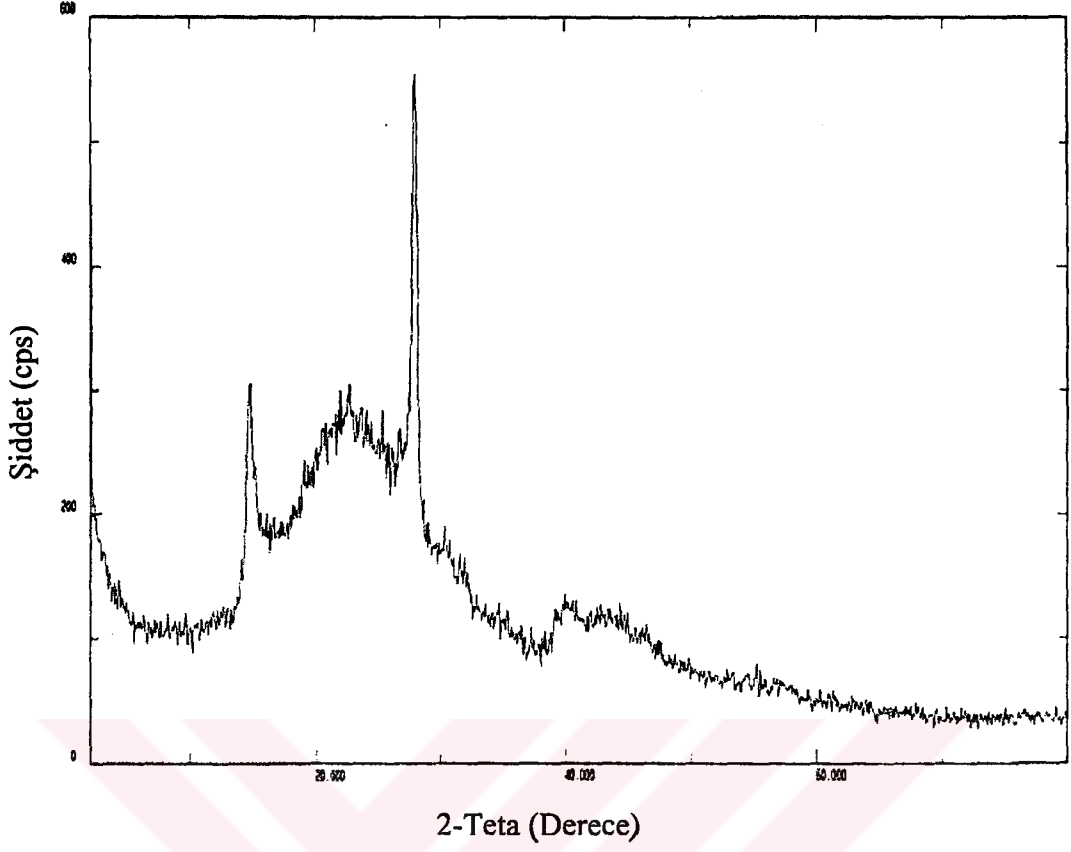
Tablo 4.54 B₂O₃+C Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD132	2B ₂ O ₃ +7C
MD143	2B ₂ O ₃ +6C
MD175	2B ₂ O ₃ +10C

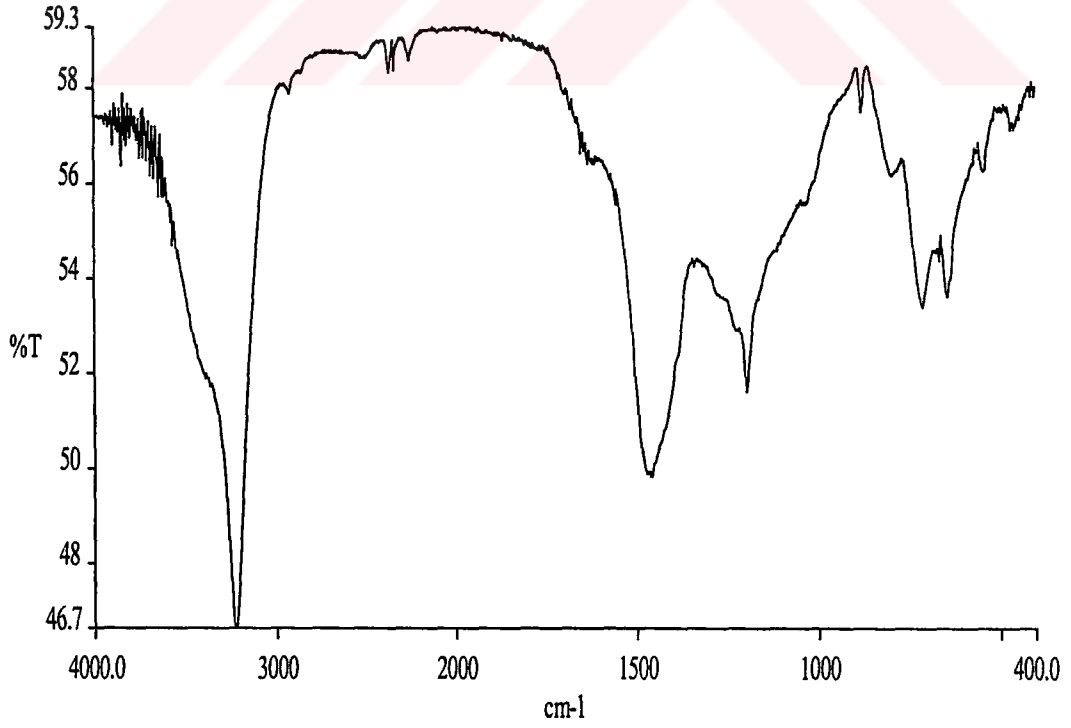
Tablo 4.54 'de verilen deneylerde, borikasit yerine boroksit kullanılarak yapılmıştır. Belirli stokiyometrik oranlardaki, boroksit-karbon karışımı da, mikrodalga fırında akkor hali göstermişlerdir. Bu deneyler sonucunda oluşan ürünlerin, XRD çekimlerinden amorf özellik gösterdikleri anlaşılmıştır (Şekil 4.112, 4.114, 4.116). Ürünlerin, EDX analiz sonuçları Tablo 4.55 'te verilmiştir. EDX sonuçlarından, amorf fazın borikasitin kullanılması ile elde edilen ürünler gibi, bor-karbon-oksijen içerikli karborat bileşikleri olduğu anlaşılmıştır. IR spektrum piklerinde boroksit ve karbon piklerinin gözlenmemesi karborat bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 4.113, 4.115). Şekil 4.117 ve 4.119 'da verilen SEM fotoğraflarından, oluşan ürünlerde boşlukların olduğu ve fazın kristallenmeden amorf fazda kaldığı görülmektedir.

Tablo 4.55 MD132, MD143 ve MD175 Kodlu Deneylerin EDX Analiz Sonuçları

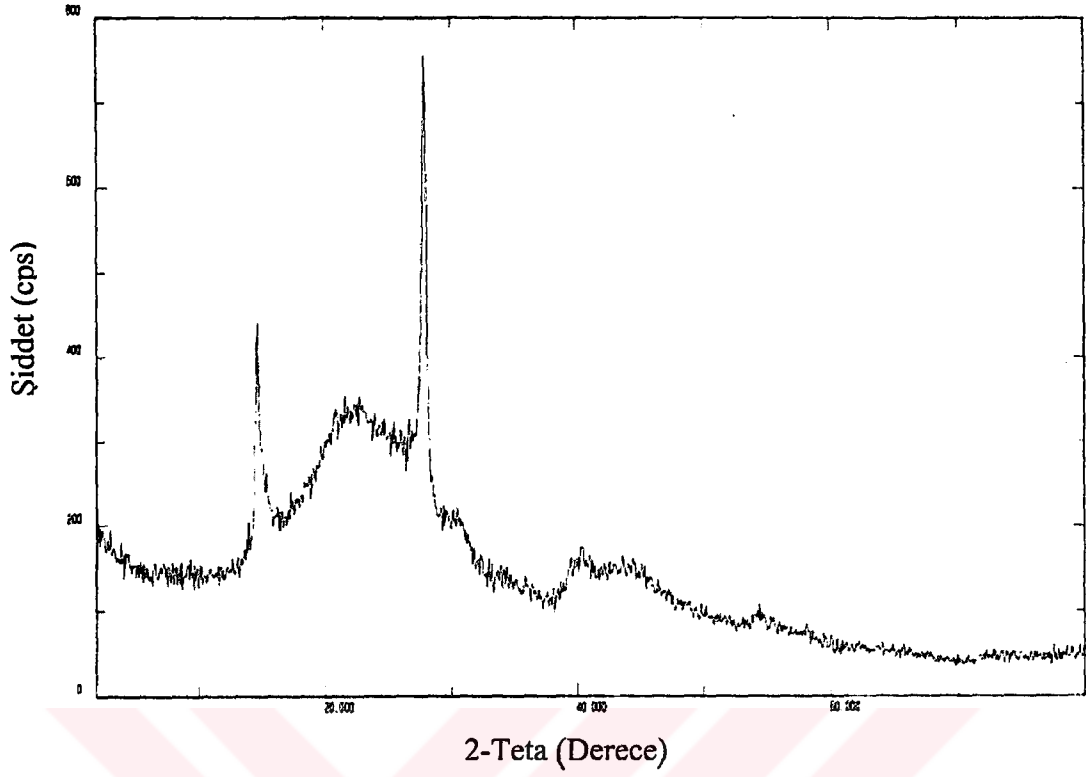
Deneyin Kodu	%B	%C	%O	Bileşiğin Formülü
MD132	22.99	21.43	53.49	C _{1.98} B _{1.34} O _{3.71}
MD143	17.62	41.14	41.24	C _{3.43} B _{1.63} O _{2.58}
MD175	16.22	40.13	42.99	C _{3.34} B _{1.50} O _{2.69}



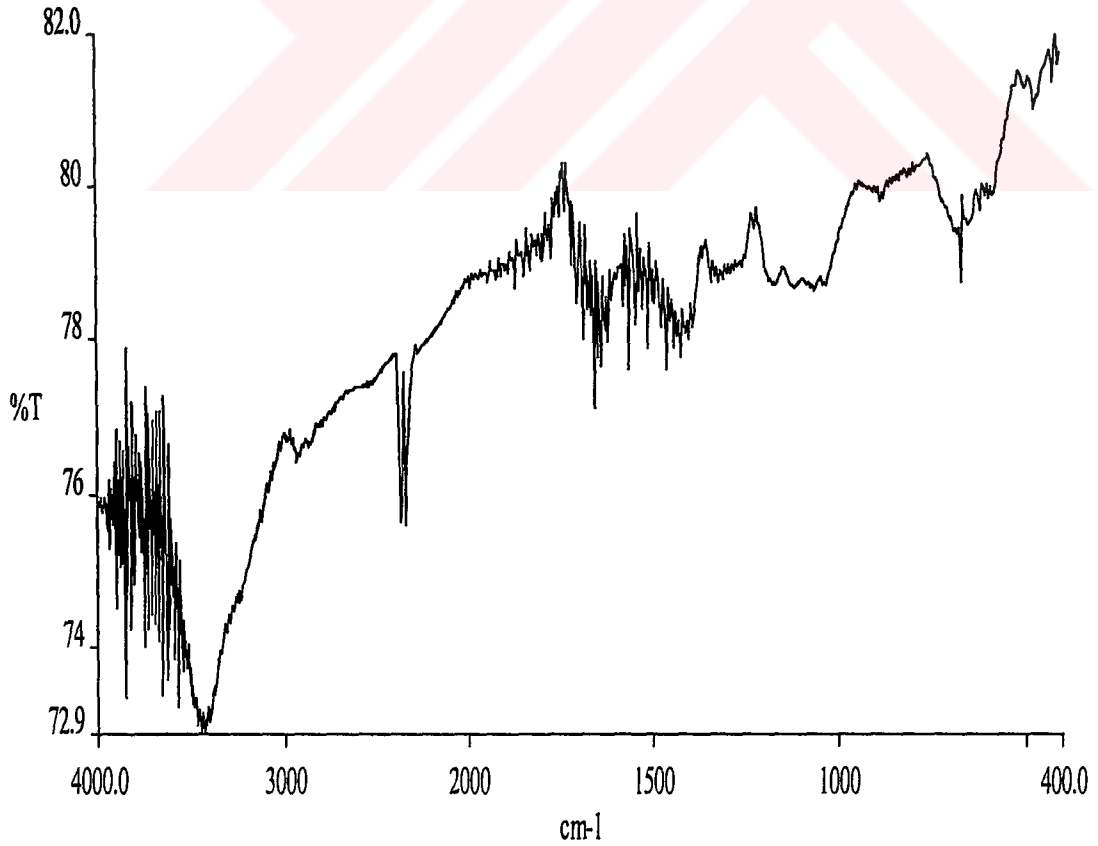
Şekil 4.112 MD132 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



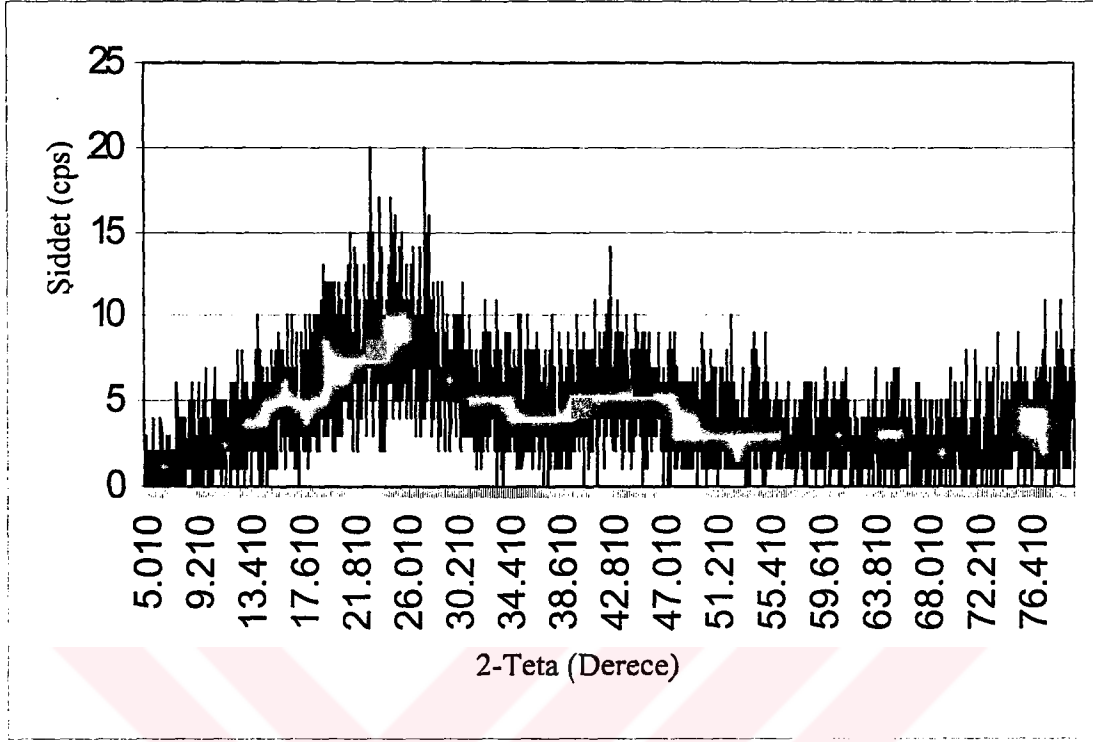
Şekil 4.113 MD132 'nin IR Spektrumu



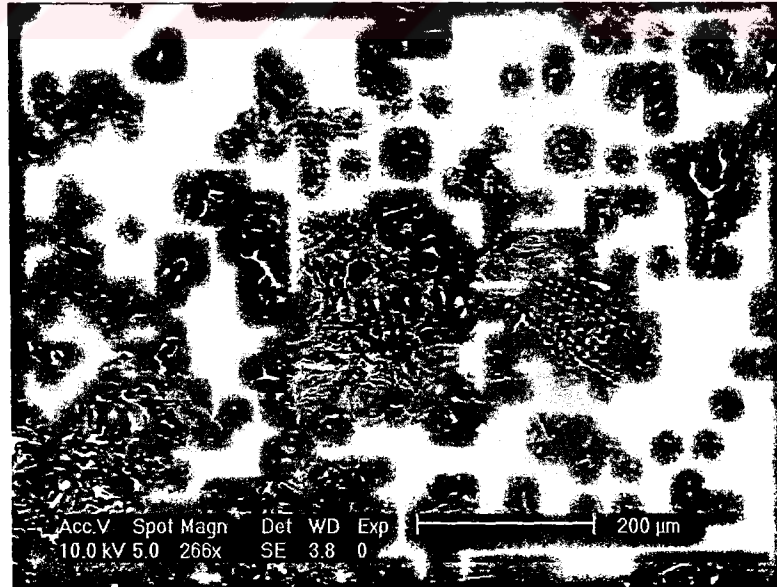
Şekil 4.114 MD143 'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



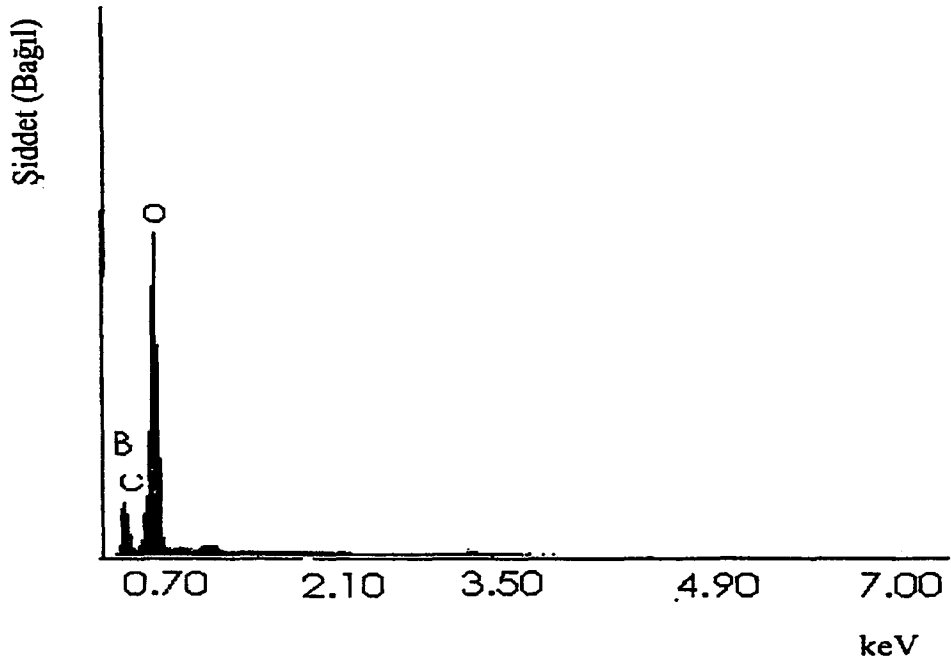
Şekil 4.115 MD143 'ün IR Spektrumu



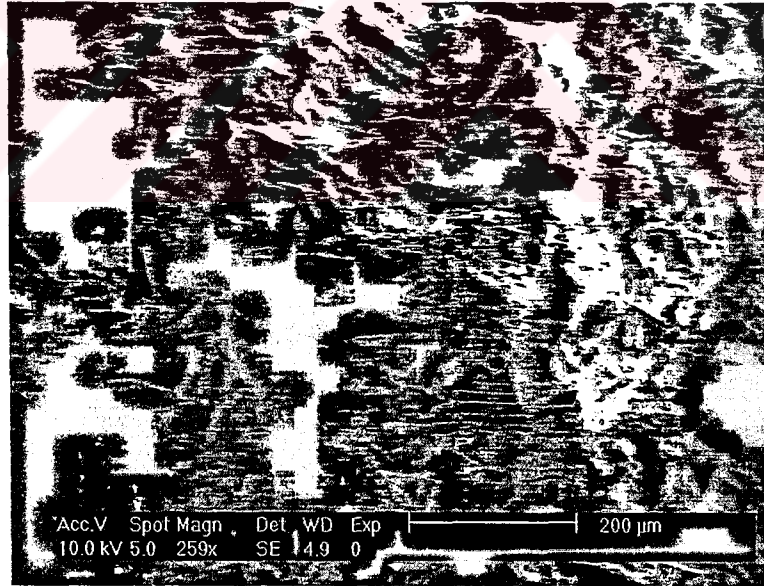
Şekil 4.116 MD175 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



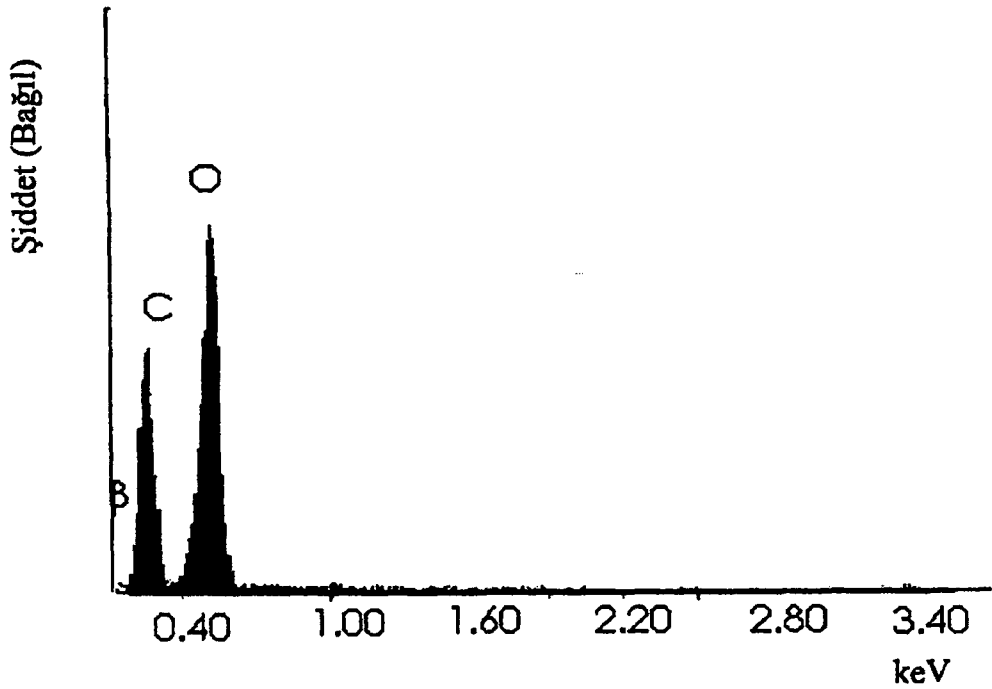
Şekil 4.117 MD132 'nin SEM Fotoğrafi



Şekil 4.118 MD132 'nin EDX Analizi



Şekil 4.119 MD143 'ün SEM Fotoğrafi



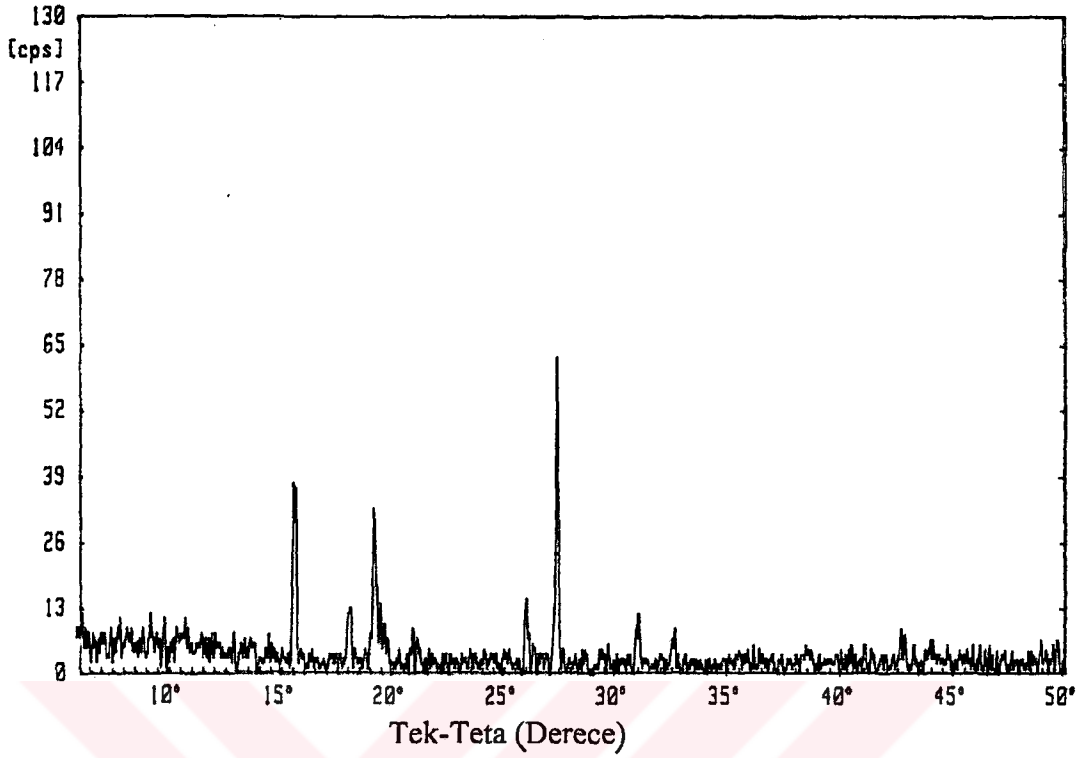
Şekil 4.120 MD143 'ün EDX Analizi

4.3.12 Pb:B:C Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 4.56 $PbO_2+H_3BO_3+C$ Bileşikleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Bileşikler ve Mol Sayıları
MD90	$2PbO_2+4H_3BO_3+13C$
MD84	$2PbO_2+4H_3BO_3+11C$
MD91	$2PbO_2+4H_3BO_3+12C$

Tablo 4.56 'da verilen deneylerinin XRD çekim sonuçlarından, Pb (JCPDS Kart No:4-0686) metalinin, mikrodalga enerji ortamında karbotermik indirgenmeyle elde edildiği görülmektedir. Kurşundioksit bileşiğinin, indirgen ortamda kurşun metaline dönüşmesi, bu metalin bor-karbon fazına katılmadığını göstermektedir. Ayrıca, oluşan fazın X-ışını toz difraksiyon desenlerinden, kurşun metal ve amorf fazın birlikte oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.121).



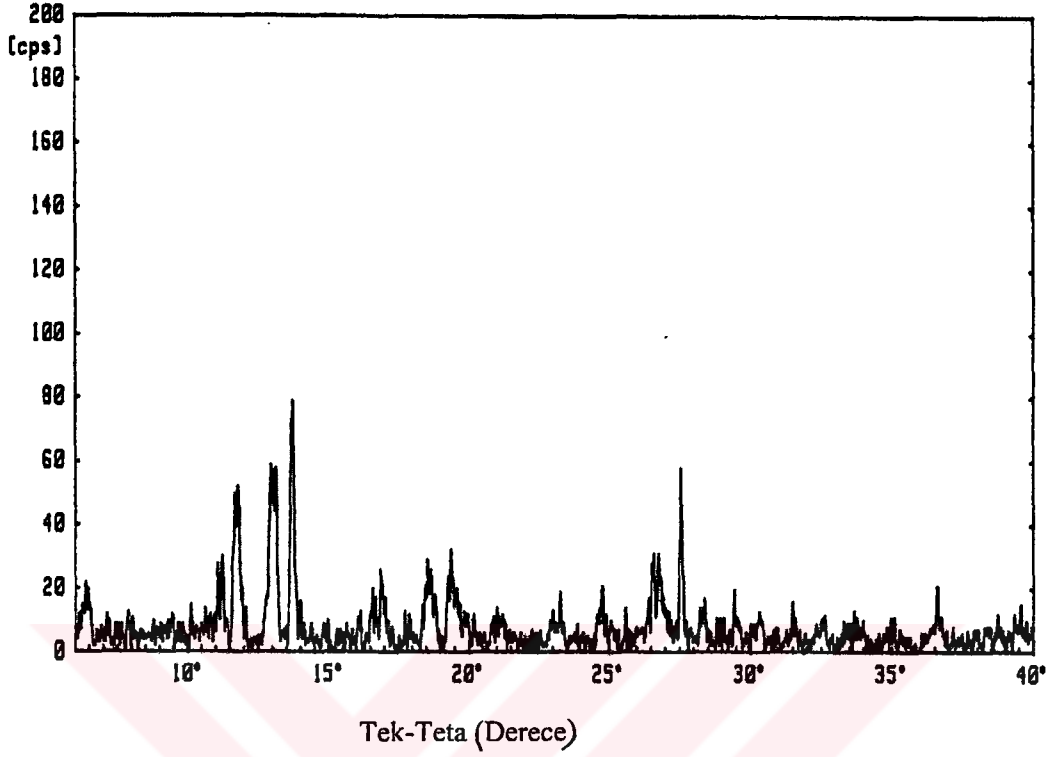
Şekil 4.121 MD91 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.13 Mo:B:C Sisteminde Yapılan Deneyler

$2\text{MoO}_3+4\text{H}_3\text{BO}_3+10\text{C}$ (MD101): Deneyinde elde edilen ürünün, XRD çekim sonuçları, $\text{Mo}_{0.25}\text{B}_{1.5}\text{O}_3$ (JCPDS Kart No:36-1282) bileşiğinin oluştuğunun ve MoO_3 'ün (JCPDS Kart No:5-508) bir kısmının reaksiyona girmeden kaldığını göstermiştir (Tablo 4.57; Şekil 4.122).

Tablo 4.57 MD101 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) Mo _{0.25} B _{1.5} O ₃ (JCPDS Kart No: 36-1282)	d (Å) MoO ₃ (JCPDS Kart No:5-508)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) Mo _{0.25} B _{1.5} O ₃ (JCPDS Kart No: 36-1282)	d (Å) MoO ₃ (JCPDS Kart No:5-508)
	6.8610	6.9306			1.9961
	6.2439				1.9816
4.393			1.9514		1.9598
4.012	4.2010				1.8492
3.959	3.9806		1.8385	1.8302	1.8213
3.805		3.8102	1.7834		1.7709
3.776	3.7716		1.7191	1.7297	1.7557
3.437	3.4507	3.4624	1.7096	1.6503	1.7327
3.391					1.6933
3.246	3.2405	3.2612			1.6630
		3.0051	1.6211	1.6203	1.6312
2.769	2.7694				1.5969
2.701	2.6894	2.7019			1.5870
2.654	2.6392	2.6546	1.5677	1.5700	1.5688
		2.6073			1.5042
2.530	2.5206	2.5268	1.4751		1.4771
2.421	2.3102	2.3326			1.4352
		2.3089			1.3999
		2.2705			1.3861
	2.1300	2.1311	1.2923		1.3518



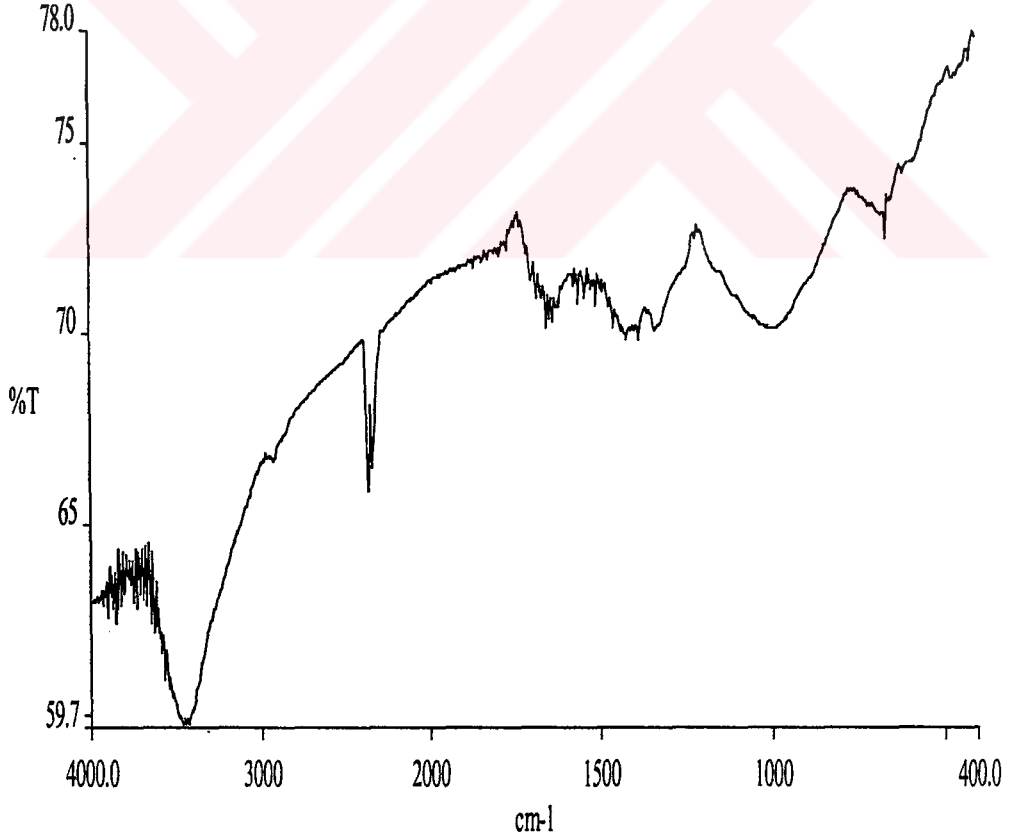
Şekil 4.122 MD101 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.14 Boraks:C Sisteminde Yapılan Deneyler

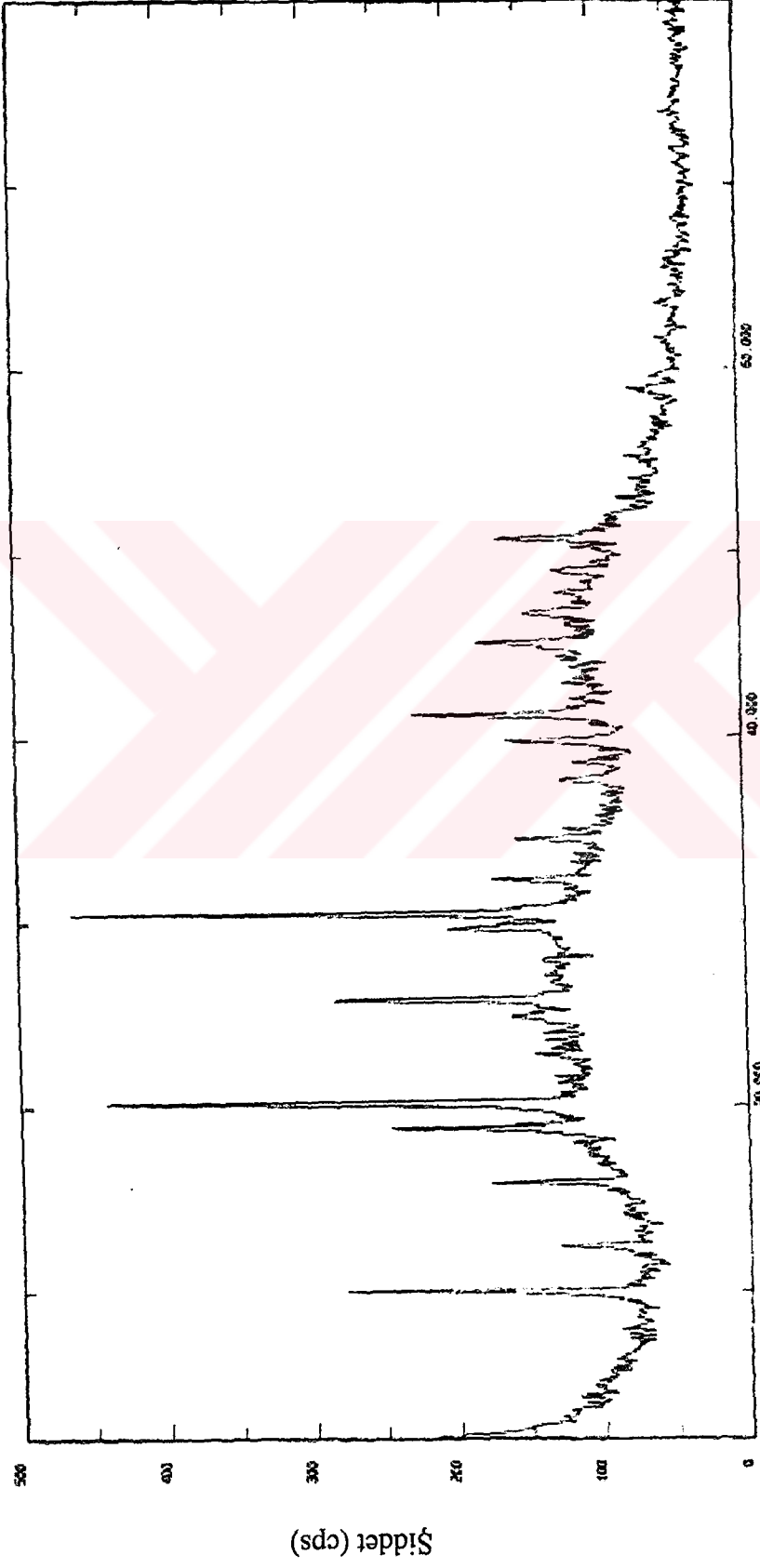
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 7\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ (MD142): Reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünün, XRD çekim sonuçlarına göre, mikrodalga enerji yöntemiyle boraks dekahidrat mineralinin, beş mol suyunun uzaklaştırılıp, homojen fazda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Kart No:07-0277) elde edildiği görülmüştür (Tablo 4.58; Şekil 4.124). Bu yöntemle on sulu boraks mineralinin, kristal yapısından, beş mol suyun uzaklaştırılabileceği anlaşılmaktadır. IR spektrumu Şekil 4.123 'te verilmiştir.

Tablo 4.57 MD142 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Kart No: 07-0277)	I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Kart No: 07-0277)
58	8.84	8.7521	22	2.265	2.2605
20	7.09	7.0621	40	2.189	2.1869
28	5.59	5.5728	12	2.107	2.1038
44	4.72	4.7081	30	2.008	2.0029
96	4.38	4.3808	22	1.9427	1.9403
16	3.897	3.8788	16	1.8998	1.8989
18	3.576	3.5898	18	1.8561	1.8559
52	3.456	3.4391	28	1.7958	1.7941
30	3.008	3.0007	8	1.6626	1.6603
100	2.930	2.9195	10	1.5672	1.5682
22	2.768	2.7620	6	1.5043	1.5031
18	2.593	2.5924	6	1.4634	1.4618
10	2.559	2.5536	6	1.4235	1.4129
12	2.385	2.3870	6	1.2811	1.2901
10	2.328	2.3286			



Şekil 4.123 MD142 'nin IR Spektrumu



2-Teta (Derece)

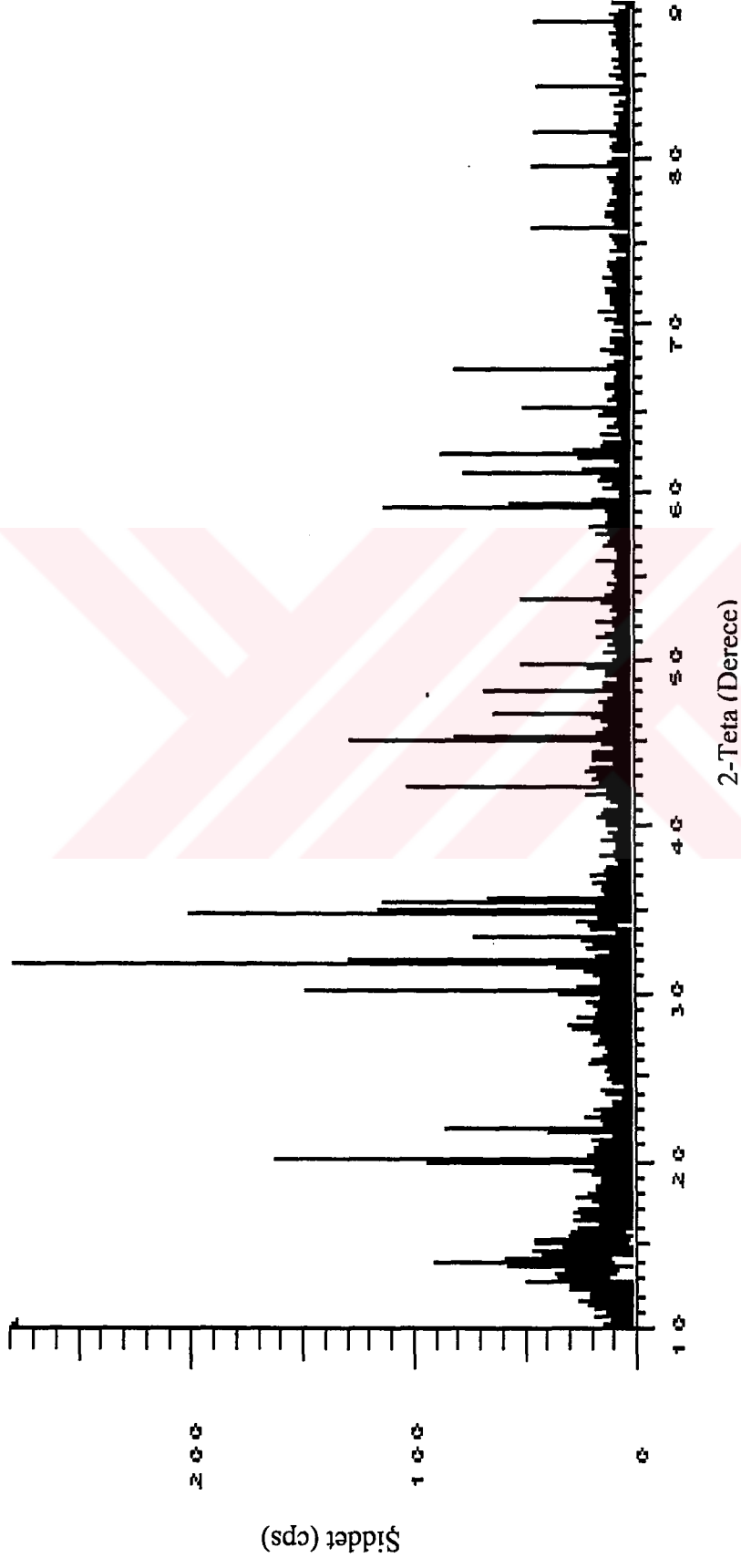
Şekil 4.124 MD142 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

4.3.15 Mg:B:C Sisteminde Yapılan Deneyle

Mg+2H₃BO₃+3C (MD178): Reaksiyon ürünün, XRD çekimleri sonucundan Mg₂B₂O₅ (JCPDS Kart No:15-537) oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.125). Literatür bilgilerine göre Mg₂B₂O₅ bileşiği triklinik yapıda, uzay grubu P $\bar{1}$ olup, hücre parametreleri, a=6.155, b=9.220, c=3.122 Å, α =90.47, β =92.15 ve γ =104.4 ° 'dir [104]. Bu bileşik saf olarak, mikrodalga enerji yöntemiyle ilk kez bu çalışmada, başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Tablo 4.59 'da X-Işını toz difraksiyon verileri verilmiştir.

Tablo 4.59 MD178 'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I ₀	d _{deneyse} (Å)	d (Å) Mg ₂ B ₂ O ₅ (JCPDS Kart No: 15-537)	Hkl	I/I ₀	d _{deneyse} (Å)	d (Å) Mg ₂ B ₂ O ₅ (JCPDS Kart No: 15-537)	hkl
22	6.0914	8.9400	010	28	1.8880	1.8884	131
22	5.9529	5.9622	100			1.8500	$\bar{2}\bar{2}1$
86	4.4605	4.4716	110	15	1.8432	1.8417	$\bar{1}50$
17	4.1011	4.1001	$\bar{1}20$	12	1.7867	1.7832	221
38	3.2051	3.2100	120			1.7190	$\bar{2}41$
41	3.1838	3.1220	001	13	1.7074	1.7060	$\bar{3}01$
14	3.1169	3.0659	$\bar{2}10$			1.6830	$\bar{3}\bar{1}1$
54	2.9771	2.9789	200			1.6670	320
		2.9280	011			1.6400	$\bar{2}\bar{3}1$
64	2.8237	2.8248	$\bar{2}20$			1.6240	141
15	2.6942	2.7001	$\bar{1}\bar{1}1$			1.6160	$\bar{3}\bar{1}1$
26	2.6324	2.6358	210	13	1.6035	1.6040	150
100	2.5795	2.5793	$0\bar{2}1$	24	1.5590		
44	2.5318	2.5362	021	12	1.5327		
15	2.4484	2.5130	111	17	1.5126		
12	2.4282	2.4309	130	22	1.4894		
9	2.2944	2.2870	$\bar{1}40$	6	1.4062		
12	2.2332	2.2322	040	11	1.3653		
22	2.1308	2.1344	031	8	1.3073		
15	2.1068	2.1113	201	11	1.2955		
		2.0660	$\bar{2}\bar{2}1$	6	1.2672		
12	2.0473	2.0501	$\bar{3}10$	6	1.2528		
60	2.0099	2.0088	$\bar{3}20$	5	1.2316		
65	1.9452	1.9470	$\bar{1}\bar{3}1$	9	1.2152		



Şekil 4.125 MDI78 'in X-Işınları Difraksiyon Desenleri

4.4 Sonuç

Bu tez çalışmasında, özellikle bor içerikli anorganik bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bileşiklerin sentezleri, katı hal kimyasında son yıllarda, araştırmacıların çok ilgi gösterdiği mikrodalga enerji ve hidrotermal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Özellikle, mikrodalga enerji kaynağıyla birçok malzemenin, diğer yöntemlere oranla, hem daha kısa sürede sentezlenebilmesi (10-15 dakika gibi), hemde ürün saflığının yüksek olması bu yöntemi çok önemli kılmaktadır. Hidrotermal yöntemin sentez süresinin, mikrodalga enerji yönteminin aksine, oldukça uzun olmasına rağmen, bir çok malzemenin başarılı bir şekilde elde edilmesi, katı hal kimyasında bu yöntemi önemli kılmıştır.

Mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan deneylerde, literatürde yeralan dört bileşik ($Mg_2B_2O_5$, $Pb_2P_2O_7$, $NaPb_4(PO_4)_3$ ve $NaTi_2(PO_4)_3$) saf olarak, BPO_4 hariç, diğer oniki bileşik ise, ($Na_2ZnP_2O_7-BPO_4$; $NaPb_4(PO_4)_3-PbB_2O_4$; $\alpha-NaPbPO_4-NaPb_4(PO_4)_3$; $Pb_2P_2O_7-PbB_2O_4$; $NaCrP_2O_7-NaPO_3$; $\alpha-Cu_2P_2O_7-BPO_4$; $Mn_2P_2O_7-NaMnPO_4$) ikili faz olarak, ilk kez bu çalışmada başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Mikrodalga enerji yöntemiyle yine, kobalt-bor-fosfat içerikli, homojen dağılımlı, amorf özellikte bir bileşim elde edilmiştir. On kristal su içeren, boraks mineralinin, karbonla olan karışımının, mikrodalga enerji etkileşimiyle, kristal yapısındaki beş su molekülünün uzaklaştırılmasıyla, boraks pentahidrat bileşiği saf olarak elde edilmiştir. Boroksit ve borikasidin değişik karbon miktarlarıyla olan karışımlarından ise, ortamda oksijen gazı bulunduğu için bor-karbon-oksijen elementleri bileşimi içeren, karboratlı tipte bileşiklerin oluştuğu görülmüştür. Eğer, mikrodalga fırını özel bir tasarımla oksijensiz bir ortama dönüştürülünebilirse, bu yöntemle, bor-karbon içerikli bileşiklerin, yani bor karburlü malzemelerin sentezlenebileceği anlaşılmıştır. Böyle bir çalışmayı başka bir projede gerçekleştirebilmeyi hedeflemekteyiz.

Hidrotermal yöntem ile yapılan deneylerde ise, molibden-bor-fosfat bileşimi içeren, bileşik formülünün $MoBP_3O_{12}$ olduğu bulunan metal-borfosfat tipindeki bileşik ilk kez bu çalışmada sentezlenmiştir. XRD çekim değerlerinin indeksleme

çalışmalarının gerçekleştirilmesiyle, elde edilen ürünün tek faz olduğu ve kristal yapının, tetragonal birim hücrede indekslenebildiği ispatlanmıştır. Matematiksel sonuçlarda birim hücre boyutları $a=b=5.306(7)$ ve $c=3.755(5)$ Å olarak bulunmuştur. Bu değerlerin bulunmasında H.Güler 'in [105] daha önce Fortran diliyle yazılmış, kristal yapı, birim hücre çözümüleme programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bileşiğin, toz olarak elde edilmesinden dolayı, tek kristallerde elde edilen, üç boyutlu parametre bilgileri çıkartılamamıştır. İleriki çalışmalarda, bu bilgilerin, Rietveld analiz yöntemi olarak adlandırılan, özel bilgisayar program hesaplamalarıyla çözümlenip, bulunulmasına çalışılacaktır.



EK:A IR SPEKTRUMU TİTREŞİM FREKANSLARI

Borat , Fosfat ve Borfosfatların Fonksiyonel Gruplarının IR Titreşim Frekansları

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)[106]	Frekans (cm ⁻¹)[107]	Frekans (cm ⁻¹) [108]	Frekans (cm ⁻¹) [109]	Frekans (cm ⁻¹) [53]
v(P=O)		1216	1202-1159	1377-1342	
v _{as} (OPO)				1321-1181	
v ₃ (PO ₄)					1126
v ₃ (BO ₄)		1117	1103-1024		1037,918
v ₃ (BO ₃)	1200-1245				
v _s (OPO)	1104			1138,1096,1061	
v _{as} (POP)				1026-984,934	
v ₃ (BPO ₇)					1079,577
v ₁ (BO ₃)	1040				
v ₁ (PO ₄)		972	959		957
v ₁ (BO ₄)		882	882		
v _{as} (BOP)		850-800	850		
v _s (POP)				766,738-670	
v _s (BOP)		749	681		
v ₂ (BO ₃)	785-750				
δ(BOP)		655	650		
v ₄ (BO ₄)	662-623	519-466	576		623
δ(OPO)	564	561		590,555,506, 477,421	
v ₃ (PO ₄)	1059	1051	1103-1024		
v ₁ (PO ₄)	989				
v ₄ (PO ₄)	467-423	466	576		543
v(BO ₇)					
v ₂ (PO ₄)	370-357		482		
δ(POP)				365	

Bazı Grupların IR Titreşim Frekansları

Titreşimler	H ₃ BO ₃ (cm ⁻¹) [110]	BO ₂ (cm ⁻¹) [110]	B ₂ O ₃ (cm ⁻¹) [110]	PO ₃ ⁻³ (cm ⁻¹) [110]	H ₂ O (cm ⁻¹) [110]	CO ₂ (cm ⁻¹) [110]
v ₁	1060	994-1070	862	938	3450	1337
v ₂	668-648	505-502- 464	--	420	1640	--
v ₃	1490- 1428	2357-1322	--	1017	3615	--
v ₄	545	--	--	567		--



5. KAYNAKÇA

- [1] Greenwood, N.N, Chemistry of The Elements, Oxford:Butterworth Heinemann,1997, 2 ed.
- [2] Kenndy, J.D., Cjap 8 in J. Mason (ed). "Multinuclear NMR. Plenum". New York, pp 221-258, (1987).
- [3] Greenwood, N.N., Boron, Pergamon Press, Oxford, 1975, 327 pp; also as Chap. 11 in Comphrehensive Inorganic Chemistry, Vol.1 Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [4] Matkovich, V.I., (ed.), "Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag", Berlin, 656 pp, 1977.
- [5] Gmelin, "Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement", Vol.2, Elemental Boron, Boron Carbides, 242 pp, 1981.
- [6] Bowser, J.R. and Fehlner, T.P., Chap. 1 in Roesky H.W. (ed.), "Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements", Elsevier, Amsterdam, pp. 1-48, 1989.
- [7] Coddington, J.M. and Taylor, M.J., *J. Coord. Chem.*, 20, 27-38, (1989).
- [8] Christ, C.I. and Clark, J.R., *Phys. Chem. Minerals* 2, 59-87, (1977).
- [9] T.C Devlet Planlama Teşkilatı Özel İhtisas Komisyon Raporu, 1988.
- [10] Kavuşan, G., "Endüstriyel Hammaddeler (yayınlanmamış)", 1985.
- [11] Seyler, "Industrial Minerals and Rocks", Mudd Series, 1978.
- [12] Etibor Pazarlama Katologları. (Etibor web sitesi)
- [13] Averbuch, M.T. and Durif A.P., "Topics in Phosphate in Chemistry", World Scientific Publication, London, 1996.
- [14] Cox, P.A., "The Elements On Earth", Oxford University Press, New York, 1995.
- [15] Corbridge, D.E.C., "The Structural Chemistry of Phosporous", Elseiver Publication, Amsterdam, 1974.
- [16] Hauf, C., Friedrich, T., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1995, 210, 446.

- [17] Hauf, C., Yılmaz, A., Kızılyallı, M. And Kniep, R., *J. Solid State Chem.*, 140,154, (1998).
- [18] Toy, A.D.F., and Walsh E.N., "Phosphorus Chemistry in Everyday Living", *American Chemical Society*, Washington, 1987.
- [19] Aloma, J. And Roy. R., *J. Mater. Sci.*, 21, 444 (1986).
- [20] Rangan, K.K. and Gapolakrishnan, J., *Inorg. Chem.*, 34, 1969 (1995).
- [21] Sobha, K.C. and Rao, K.J., *J. Non-Cryst. Solids*, 201, 52 (1996).
- [22] Vaidhyathan, B. and Rao, K.J., *J. of Solid State Chemistry*, 132, 349-354 (1997).
- [23] Oliver, S., Kuperman, A. And Ozin. G.A., *Angew. Chem.* , 110,48 (1998).
- [24] Liebau, F., "Structural Chemistry of Silicates", Springer Verlag, Heidelberg, 1985.
- [25] Shi, Y.J., *Solid State Chem.*, 1997, 129, 45.
- [26] Palinka, K.K., Makasimova, S.I., Chibiskova, N.T., Dzhuvinskir, B.F., Gokhman, L.Z., *Inorg. Mater.*, 1984, 20, 919.
- [27] Kniep, R., Gözel, G., Eisenmann, B., Röhr, C., Asbrand, M., Kızılyallı, M., *Angew. Chem.*, 1994, 106, 791; *Angew. Chem. Int. End Engl.*, 1994, 34,749.
- [28] Baykal, A., "Synthesis and Chracterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds", Ph. D. Thesis, METU Ankara, 1999.
- [29] Hauf, C., Kniep, R., Kızılyallı, M., *J. Solid State Chem. In Press*.
- [30] Park, C.H., Bluhm, K., *Z.Naturforsch.*, 1997, 52b, 102.
- [31] Sevov, S.C., Bontchev, R.P., *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 6910.
- [32] Hauf, C., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, 707.
- [33] Hauf, C., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, NCS 1997, 212, 313.
- [34] Hauf, C., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1996, 211, 705.
- [35] Moore, P.B., Ghose, S., *Amer. Mineral.*, 1971, 56, 1527.
- [36] Gupta, P.K.S., Swihart, G.H., Dimitrijevic, R., Hossain, M.B., *American Mineral*, 1991, 1400.

- [37] Hauf, C., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1997, 52b, 1432.
- [38] Boy, I., Cordier, G., Eisenmann, B., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1998, 53b, 165.
- [39] Boy, I., Cordier, G., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 1998, 213, 29.
- [40] Sevov, S.C., *Angew Chem.*, 1996, 108, 2814; *Angew Chem Int. Ed. Engl.*, 1996, 36, 2630.
- [41] Kniep, R., Engelhardt, H.Z., *Z. Anorg. Allg. Chem. In. Press.*
- [42] Corbridge, D.E.C., *Bull. Soc. Fr. Minner. Crist.*, 1971, 94, 271.
- [43] Velsko, S.P., Webb, M., Davis, L. and Huang, D., *IEEE J. Quant. Electron.*, 27, (1991) 2182.
- [44] Chen, C., Wu, Y., Li, R., *Journal of Crystal Growth*, 99,(1990) 790.
- [45] Fan, T.Y., Huang, C.E., Hu, B.Q., Eckhardt, R.C., Fan, X.Y., Bayer, R.L., and Feigelson, R.S., *Appl. Opt.*, 26, (1987) 2391.
- [46] Bauer, H., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 337, (1965) 183.
- [47] Bauer, H., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 345, (1966) 225.
- [48] Ramamoorthy, T., and Rockett, T.J., *Journal American Ceramic Society*, 57, (1974) 501.
- [49] Bertaut, E.F., *Academic Science of Paris*, 295, (1982) 351.
- [50] Gözel, G., "Preparation and Structural Investigation of Alkaline-Earth Borophosphates", Ph. D. Thesis, METÜ, Ankara, 1993.
- [51] Grimmer, A.R., Müller, D., Gözel, G., and Kniep, R., *Fresenius Journal of Analytical Chem.*, 357, (1997) 485.
- [52] Sedmale, G., Vaivads, J., Sedmalis, U., Kabanov, V., and Yanush, O.V., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 129, (1991) 284.
- [53] Shi, Y., Liang, J.K., Zhang, H., Liu, Q.L., Chen, X.L., Yang, J.L., Zhuang, W.D., and Rao, G.H., *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1), (1998) 43.
- [54] Liebertz, J., and Stähr, S., *Zeitschrift Kristallographie*, 160, (1982) 135.
- [55] Park, C.H., and Bluhm, K., *Z.Naturforsch.*, 50B, (1995) 1617.

- [56] Blasse, G., Bril, A., and De Vries, J., *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 31, (1969) 568.
- [57] Shi, Y., Liang, J.K., Zhang, H., Guo, Y., Yang, J.L., Zhuang, W.D., and Guanghui, R., *Journal of Alloys and Compounds*, 242, (1996) 118.
- [58] Kurnakov, N.S., *Nworganlceskle Materialy*, 20 (6), (1984) 1061-1063.
- [59] Hauf, C., Kniep, R., *Z. Kristallogr.*, 211, (1996) 705.
- [60] Kniep, R., Will, H.G., Boy, I., and Röhr, C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36(9), (1997) 705.
- [61] Goetzman, K., Karlheinz, D., Hans-Dieter, N., and Ralf, G., Patent CA, C09K015, 1996.
- [62] Bulur, E., Goeksu, H.Y., Wieser, A., Figel, M., and Oezer, A.M., *Radiation Prot. Dosim.*, 65, (1996) 373.
- [63] Jak, M.J.K., Kelder, E.M., Van Zomeren, A.A., and Schoonman, J., *Proc. Electrochem. Soc.*, 96-14, 58-70, 1996.
- [64] Tanabe, R., Sugimoto, N., Ho, S., Manabe, T., Patent CA Section 57 (ceramics) CODEN JKXXXAF, ICS: C03C008; C03C008-14, 95-274456, 23 Oct. 1995.
- [65] Freer, R., "The Physic and Chemistry of Carbides; Nitrides and Borides", 87-96 (1990) Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands.
- [66] Bouchacourt, M., and Thevenot, F., *J. Jess Comm. Met.*, 82, (1981), 219-226.
- [67] Taşcıoğlu, S., Bor ve Siliyum Kimyası, MÜ. Yayınları 515. 1992
- [68] Rao, K.J., Vaidhyathan, B., Ganguli, M., and Ramakrishnan, P.A., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 882-895.
- [69] Robert, L.E.J., *Solid State Chemistry*, Vol.10, Butter Univ. Park Press, London (1972).
- [70] Byrappa, K., *Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*, Vol. 21, Pergamon Press, Frankfurt, 1991.
- [71] Rao, C.N.R., "Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials", Wiley Eastern Limited, New Delhi, India, 1994.
- [72] Livage, J., Henry, M., Sanchez, J., *Prog. Solid State Chem.*, 1988, 18, 259.

- [73] Schöllhorn, R., "In Inclusion Compounds"; Atwood, J.L., Davies, J.E.D., Mac Nicol, D.D., Eds.; Academic Press: London, 1986, Vol. 1, P. 249.
- [74] Rouxel, J., "In Intercolated Layered Materials"; Levy, F., Ed., Reidel Publishing, Dordrecht, Holand, 1979, p.201.
- [75] Gapolakrishnan, J., *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1265.
- [76] Sheppard, L.M., *Ceram Bull.*, 1988, 67, 1656.
- [77] Mingas, D.M.P., Baghurst, D.R., *Chem. Sac. Rev.*, 1991, 20, 1.
- [78] Mingas, D.M.P., Baghurst, D.R.Br., *Ceram Trans. J.*, 1992, 91, 124.
- [79] Mingas, D.M.P., *Chem. Ind.*, 1994, 596.
- [80] Rao, K.J., Ramesh, P.D., *Bull. Mater. Sci.*, 1995, 18, 447.
- [81] Clark, D.F., Sutton, W.H., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1996, 26, 299.
- [82] Dagani, R., *Chem. Eng. News*, 1997, 26.
- [83] Sridar, V., *Curr. Sci.*, 1998, 74, 446.
- [84] Janney, M.A., Kimrey, H.D., *Ceram. Trans.*, 1988, 2, 919.
- [85] Link, G., Ivanov, V., Pararin, S., Khrustov, V., Böhme, R., Müller, G., Schumacher, G., Thumm, M., Weisenburger, A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, 430, 157.
- [86] Meek, T.T., Blake, R.D., Petrovic, J.J., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1987, 8, 861.
- [87] Bykov, Y.V., Eremeev, A.G., Holoptsev, V.V., Odemer, C., Rachkovski, A.I., Kleissi, H.J., *Ceram. Trans.*, 1997, 80, 321.
- [88] Nightingale, S.A., Worner, H.K., Dunne, D.P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, 394.
- [89] Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., Mc Gill, S.L., *Miner. Metall. Processing.*, 1998, 5, 39.
- [90] Ford, R.G., *Mater. Process. Pep.*, 1988, 3, 1.
- [91] Kozuka, H., Mackenzie, J.D., *Ceram. Trans.*, 1991, 21, 387.
- [92] Skoog, D.A., Holler, F.J., Niema, T.A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Harcourt Brace College, Publishers, 5. ed., 1992, Nex York

- [93] Natl. Bur. Stand. (U.S.), *Monogr.* 25, 19, 79 (1982).
- [94] Mayer, I., Hebrew University, Jerusalem, Israel, ICDD Grant-in-Aid.
- [95] Bauer, Plotscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 350, 271 (1967).
- [96] Quarton, M., Freundlich, W., *J. Solid State Chem.*, 56, 355 (1985).
- [97] Eysel, W., Wetzell, A., *Mineral. Petrog. Institut der Univ. Heildberg, Germany*, ICDD Grant-in-Aid, (1992).
- [98] Stefanids, T., Nord, A., *Acta Crystallogr., Sec. C.*, 40, 1995 (1984).
- [99] Moore, *Am. Mineral.*, 57, 1333 (1972).
- [100] Medvedev et al., *Inorg. Mater.*, 6, 1453 (1970).
- [101] Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Monogr.* 25, 7, 113, (1969).
- [102] Park, J.H., Min, D.J., *Metallurgical and Mater. Transactions B.*, Vol 30B, Iss 6, 1999, 1045-1052.
- [103] Cruikshank, D.P., *Icarus*, Vol 41, Iss 2, 1980, 240-245.
- [104] Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Monogr.* 25, 4, 25, (1966).
- [105] Güler. H., "Synthesis and Characterization of Some Conducting Oxides and Sulfides", Ph. D. Thesis, METU, Ankara, 1996.
- [106] Gözel, G., Baykal, A., Kızılyallı, M., Kniep, R., *J. European Ceramic Society*, (1998), 2241-2246
- [107] Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G., Kniep, R., *Cryst. Res. Technol.*, 35, 2000,3, 247-254
- [108] Baykal, A., Kızılyallı, M., *J. Mater. Science*, 35(2000), 4621-4626.
- [109] Gözel, G., Kızılyallı, M., Kniep, R., *J. Solid State Chem.*, 129, 196-199 (1997)
- [110] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A Willey-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1986.