

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

**0°C SICAKLIKTA CuSO₄-CuBr₂-H₂O ÜÇLÜ SU-TUZ SİSTEMİNİN
İZOTERMİK YÖNTEMLE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN VE FAZ
DENGELERİİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Çağatay ÖZBEY

DANIŞMAN
Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU

MAYIS-2008
KARS

T. C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Çağatay ÖZBEY'in Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı 0°C Sıcaklıkta CuSO₄-CuBr₂-H₂O Üçlü Su-Tuz Sisteminin İzotermik Yöntemle Çözünürlüğünün ve Faz Dengelerinin Araştırılması adlı bu çalışma, yapılan tez savunma sınavı sonunda jüri tarafından lisansüstü eğitim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek ile kabul edilmiştir.

ADI-SOYADI	İMZA
Başkan: Prof. Dr. Hacali NECEFOĞLU
Üye: Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU
Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Ali KIRPIK

Bu tezin kabulu Fen Bilimler Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/....../2008 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

UYGUNDUR
...../...../.....
Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU
Fen Bilimler Enstitüsü Müdürü

ÖZET

CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminde 0°C sıcaklıkta izotermik yöntemle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır.

CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin basit ötonik sistem türüne ait olduğu ve ötonik noktanın bileşimi (%kütle olarak) %2,00 CuSO₄, %45,39 CuBr₂ ve %52,61 H₂O olduğu saptanmıştır.

Sistemin bu ötonik noktasında sıvı faz ile CuSO₄.5H₂O ve CuBr₂.2H₂O kristalhidratlarının dengede bulunduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sistemi, Üçlü sistemler, Çözünürlük, Ötonik Nokta, Faz Dengeleri.

ABSTRACT

Solubility, density, viscosity, conductivity salty, and phases in the equilibrium in the CuSO₄-CuBr₂-H₂O was investigated by the isothermal method at 0°C.

For the CuSO₄-CuBr₂-H₂O system, the invariant ternair point have been determined, of which composition is as following:

%2,00 CuSO₄, %45,39 CuBr₂ and %52,61 H₂O

In this ternair point of system, crystallohydrates, CuSO₄ 5H₂O ve CuBr₂.2H₂O with liquid phase was established to be equilibrium.

Keywords: Ternary Systems, Solubility, Invariant Point, Phase Equilibrium

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Bu tezde; Na^+ , $\text{Cu}^{+2}/\text{Br}^-$, SO_4^{-2} // H_2O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin bünyesinde yer alan $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sisteminde fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak 0°C sıcaklıkta karşılıklı çözünürlük ve faz dengeleri araştırılmıştır.

Bu çalışmanın bütün aşamalarında yardım ve desteğini esirgemeyip bana yol gösteren, değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU'na, Uzman Vedat ADIGÜZEL'e, Uzman Alpay ÖZTÜRK'e, Doktora Öğrencisi Nubar ÜSTEBAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2008

Çağatay Özbeý

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. SU-TUZ SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASINDA KULLANILAN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLER.....	3
2.1. İzotermal yöntem.....	3
2.2. Müşahide-politermal (MP) yöntem.....	5
2.3. Diğer yöntemler.....	6
2.3.1. Termogravimetri (TG) yöntemi.....	6
2.3.2. Elektrik iletkenliği yöntemi.....	6
3. AX-BX-H₂O ÜÇLÜ SİSTEMLERİN ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMLARININ GÖSTERİLMESİ YÖNTEMLERİ.....	7
3.1. Gibss yöntemi.....	7
3.2. Rozeboom yöntemi.....	8
3.3. Schreinemakers.....	9
3.4. Yeneke-Le Chatelier yöntemi.....	10
4. AX-BX-H₂O ÜÇLÜ SU-TUZ SİSTEMLERİN FAZ DİYAGRAMLARI.....	11
4.1. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde hidratlar ve çift tuz oluşmamış.....	11
4.2. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş.....	12
4.3. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hidrat oluşturmuş.....	13
4.4. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ve c (BX) tuzları	

çift tuz oluşturmuştur.....	14
4.5. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ve c (BX)	
tuzların meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş.....	14
4.6. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ve c (BX)	
tuzların meydana getirdikleri çift tuz ve b (AX) tuzu hidratlar	
oluşturmuşla.....	15
5. BAKIR(II) TUZLARININ ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ	
VE ÖZELLİKLERİ.....	16
5.1. Bakır (II) Klorür-CuCl₂.....	16
5.2. Bakır(II) Nitrat-Cu(NO₃)₂.....	17
5.3. Bakır(II) sülfat-CuSO₄.....	18
5.4. Bakır(II) Oksit-CuO.....	19
5.5. Bakır(II) Hidroksit-Cu(OH)₂.....	19
6. BAKIR(II) TUZLARINI İHTİVA EDEN SU-TUZ SİSTEMLERİ.....	20
6.1. (NH₄)₂SO₄.MnO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O üçlü	
su-tuz sistemi.....	20
6.2. MnSO₄-CuSO₄-H₂O üçlü su tuz sistemi.....	20
6.3. (NH₄)₂SO₄.MnO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O üçlü	
su-tuz sistemi.....	20
6.4. (NH₄)₂SO₄.MnSO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.FeSO₄.6H₂O-	
(NH ₄) ₂ SO ₄ .CuSO ₄ .6H ₂ O-H ₂ O dörtlü su-tuz sistemi.....	21
7. BAKIR(II) İYONUNUN ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	22
7.1 Bakırın Etilendiaminle Tayini.....	22
7.2. Suda Çözünen Bileşiklerde Bakır Tayini	22
7.3. Bakır(II) iyonunun kompleksometri yöntemiyle tayini.....	23
8. BROM İYONUNUN ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	24
9. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	26
9.1. Sistemin araştırılmasında kullanılan tuzlar ve araçlar.....	26
9.2. Yöntem.....	26
9.2.1. Viskozimetre yöntemi.....	26
9.2.2. Piknometre yöntemi.....	26
9.2.3. İletkenlik yöntemi.....	27

9.2.4. Tuzluluk yöntemi.....	27
9.2.5. Bromür iyonu tayini.....	28
9.2.6. Bakır(II) iyonunun EDTA ile tayini.....	28
9.2.7. Katı fazın Schreinemakers'in "kalıklar" yöntemiyle tayin edilmesi.....	29
10.BULGULAR.....	31
10.1. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu Ve Faz Dengeleri.....	31
11.SONUÇ VE YORUM.....	41
12.KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Su-Tuz sisteminin izotermal yöntemle araştırılması için kullanılan düzenek.....	4
Şekil-2. Su-tuz sistemin MP yöntemle araştırılması için kullanılan düzenek.....	5
Şekil 3. AX-BX-H ₂ O üçlü sistemin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi.....	7
Şekil 4. AX-BX-H ₂ O üçlü sistemin çözünürlüğünün Rozeboum yöntemi ile gösterilmesi.....	8
Şekil 5. AX-BX-H ₂ O üçlü sistemin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi.....	9
Şekil 6. AX-BX-H ₂ O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke-Le Schaaterlier yöntemi ile gösterilmesi.....	10
Şekil 7. AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminin faz diyagramları türleri.....	15
Şekil 8. Katı fazın bileşiminin Schreinemakers’ın “kalık” yöntemiyle tayini.....	33
Şekil 9. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rozeboum yöntemi).....	36
Şekil 10. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier diyagramı.....	38
Şekil 11. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü sistemin yoğunluğunun Yeneke-Le Chatelier diyagramı.....	40
Şekil 12. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü sistemin viskozitesinin Yeneke-Le Chatelier diyagramı.....	41
Şekil 13. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü sistemin tuzluluğunuun Yeneke-Le Chatelier diyagramı.....	42
Şekil 14. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü sistemin iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier diyagramı.....	43
Şekil 15. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü yoğunluğu, viskozitesi, tuzluluğu ve iletkenliği (beşi bir arada) sistemin bileşimi ile değişimlerinin Yeneke-Le Chatelier diyagram.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.....	35
Çizelge 2. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü.....	37
Çizelge 3. CuSO ₄ -CuBr ₂ -H ₂ O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu.....	39

1.GİRİŞ

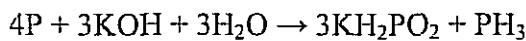
1913'de N. S. Kurnakov tarafından ortaya konulan fizikokimyasal analiz terimi, sistemin herhangi bir özelliğine dayanılarak (çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik vb.) söz konusu sistemin bileşenlerinin birbirlerini karşılıklı etkileşimlerini ortaya çıkarmak için kullanılan araştırma yöntemlerinden meydana gelmiştir [1].

Fizikokimyasal analiz yöntemleriyle birçok göl, deniz ve yer altı su kaynaklarının ihtiwa ettikleri tuzlar esasında kurulmuş olan üçlü, dörtlü ve beşli su-tuz sistemlerinin araştırılması yapılarak çizilen "Bileşim-Özellik" diyagramları esas alınıp birçok değerli kimyasal maddelerin elde edilişi, geri kazanılması, karışımlardan ayrılması ve teknolojik üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hazar denizi Kara-Boğazgol sularından mirabilit kristal hidratın $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin ayrılması, Na^+ , $\text{Mg}^{+2}/\text{Br}^-$, $\text{SO}_4^{-2}/\text{H}_2\text{O}$ dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminde çözünürlüğün ve denge fazlarının fizikokimyasal yöntemlerle araştırılması sonucu mümkün olmuştur [2].

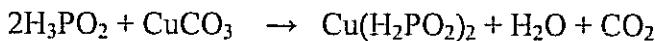
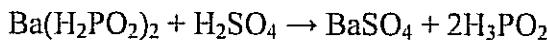
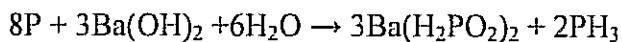
Ayrıca, kimya endüstrisinde Solvay teknolojik süreci adı ile bilinen sodanın Na_2CO_3 üretiminde son ürünün verimini yükseltebilmek için Na^+ , NH_4^+/Cl^- , $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ dörtlü karşılıklı su-tuz sistemi üzerinde fizikokimyasal yöntemler kullanılarak bir araştırma gerçekleştirilmiştir [3].

Son araştırmalar fizikokimyasal analiz yöntemlerinin bir başka yönde kullanıldığını ortaya çıkarmıştır. Bilindiği gibi Anorganik Kimyada bazı elementlerin bazı kimyasal bileşiklerinin elde edilişi çok basamaklıdır ve bundan dolayı da pahalı olduklarından kullanım alanları pek gelişmemiştir. Hipofosfitler de böyle bileşiklerdir. Hipofosfitler, hipofosforöz asidin tuzları olmak üzere kuvvetli bazların sıcak çözeltileri ile fosforun karşılıklı etkileşmesi sonucu elde edilmektedir[4].



Bu yöntem hidroksitleri suda çözünebilir diğer elementler için de geçerlidir: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ gibi [5-10].

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ gibi hidroksitleri suda çözünmeyen elementlerin hipofosfitlerinin elde edilişi genel olarak çok basamaklı yöntemle gerçekleştirilir [11].



Bu şekilde, çok basamaklı yöntemlerle elde edilen hipofosfitler pahalı olup, kullanım alanları pek gelişmiş değildir. Bu sorunun ortadan kaldırılabilmesi için, daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntemin hazırlanması gerekmektedir. Bunun için, NaH_2PO_2 veya KH_2PO_2 gibi ucuz hipofosfitler ile CuSO_4 , CuBr_2 ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ gibi bakırın iyi çözünebilir ve ucuz olan tuzları arasındaki yer değiştirme tepkimelerine dayanan, daha kolay ve pratik olabilecek bir yöntem hazırlanabilir. Böyle bir yöntemin fizikokimyasal esaslarının hazırlanabilmesi için dörtlü karşılıklı A^+ , $\text{Cu}^{+2}/\text{X}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{H}_2\text{O}$ su-tuz sistemleri üzerinde fizikokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak faz dengelerinin araştırılması yapılmıştır [12-20].

Önerilen bu tez çalışmasında A^+ , $\text{Cu}^{+2}/\text{X}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{H}_2\text{O}$ dörtlü karşılıklı su-tuz sistemlerinde kullanılabilen bakır (II) tuzundan meydana getirilmiş olan $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğünün ve faz dengelerinin, sıvı fazların viskozitesinin, yoğunluğunun, iletkenliğinin ve tuzluluğunun araştırılması amaçlanmıştır.

2. SU-TUZ SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASINDA KULLANILAN FİZİKOKİMYASAL YÖNTEMLER

Denge halinde bulunan su-tuz sistemlerinde çözünürlüğün, sıvı fazın viskozite, yoğunluk, iletkenlik ve tuzluluk gibi özelliklerin, dengede bulunan katı fazların bileşimini ve fazların sınırlarını araştırmak için aşağıdaki fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

2.1.İzotermal Yöntem

İzotermal yöntem Rozeboom'un [21], Schreinemahers [22] ve Van't Hoff'un [23] yaptıkları çalışmaların sonucu olarak meydana gelmiştir. Bu yöntem N.S. Kurnakov'un, S.F. Jemchujnaya'nın ve diğerlerinin [24] çalışmaları ve araştırmaları esasında daha da geliştirilerek geniş sıcaklık aralığında uygulanmıştır.

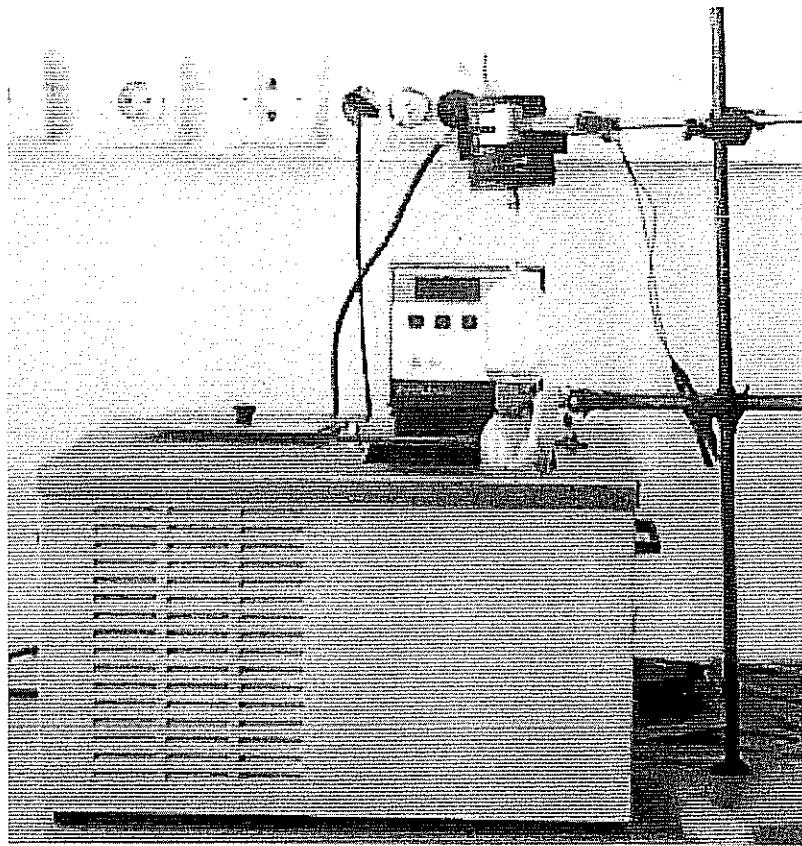
Çözünürlüğün bu yöntemle tayini için, elektro termostat ve söz konusu su-tuz sistemi içeren cam malzemelerden hazırlanmış olan özel bir düzenek kullanılır (Şekil 1).

Çözeltinin, katı faz ile denge haline daha kısa bir süre içerisinde getirilebilmesi için 600-900 devre/dakika hızla dönen elektro-karıştırıcı ile karıştırılması gereklidir.

Sıcaklığını sürekli olarak sabit tutabilmek için sisteme ısı verilerek çözelti karıştırılır. Termostat genel olarak aşağı sıcaklıklar için su ile yüksek sıcaklıklar için ise mineral yağı ile doldurulur. Su-tuz sisteminin araştırılmasında kullanılan cam kabin iki kısmı vardır; 100-150 ml hacminde olan aşağı kısmına araştırılan su-tuz karışımı konulur ve yukarı kısmına çözeltinin hava ile temasını kaldırmak için civa veya mineral yağı konulur.

Çözünürlüğün tayininde karıştırma süresi, tuzların fizikokimyasal özelliklerine ve sistemin denge haline varma süresine bağlı olarak değişir. Genel olarak karıştırma süresi birkaç saat, bazen birkaç gün veya hafta olabilir.

Su-tuz sisteminin araştırılması genel olarak aşağıdaki gibi yapılır, kabin aşağı kısmına 50-70 ml damıtma su konulur ve sonra iki tuzdan birinin kristalleri ilave edilerek, sistem denge haline varana kadar karıştırılır.



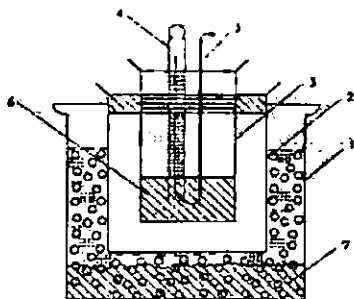
Şekil 1. Su-Tuz Sisteminin İzotermal Yöntemle Araştırılması İçin Kullanılan Düzenek.

Belli bir süre sonra tuzun çözünürlüğünün tayini için kaptaki çözeltiden numune alınır, üzerinde gereken tayinler ve ölçümler yapıldıktan sonra kaptaki çözeltiye ikinci tuzun kristalleri ilave edilip, sabit sıcaklıkta sistem denge haline gelene kadar karıştırılır ve katı fazın sıvı fazdan ayrılip çökebilmesi için 20-30 dakika bekletilir. Sonra kaptaki sıvı fazdan pipetle 2-3 ml numune alınıp uygun analitik yöntemlerle çözeltinin bileşimi tayin edilir. Bununla beraber elektro termostatta aynı sıcaklıkta bulunan söz konusu sıvı fazın viskozite, yoğunluk, iletkenlik ve tuzluluk ölçümleri de gerçekleştirilir. Daha sonra sıvı faz ile dengede bulunan katı fazdan bir miktar numune alınıp, süzgeç kağıdı arasında kurutulup tartıldıktan sonra kimyasal analizi yapılarak bileşimi tayin edilir. Bu işlemlerden sonra, sisteme ikinci bileşenin kristallerinden bir miktarı ilave edilip kullanılan analiz, ölçüm ve tayinler yeniden tekrarlanır. Bu işlemler sistemin sıvı fazının her iki bileşenle doygun hale gelmesiyle yani ötonik noktaya ulaşmasıyla son bulur.

2.2.Müşahide-Politermal (MP) Yöntem

MP yöntemi çözeltinin soğutulması sırasında çözünmüştür olan tuzun ilk kristallerinin meydana gelmesinin ve çözeltinin ısıtılması sırasında ise son kristallerinin kaybolmasının gözlenmesine dayanmaktadır.

MP yönteminin gerçekleştirilemesi için aşağıda gösterilen düzenek kullanılır (Şekil 2).



Şekil 2. Su-Tuz sistemin MP yöntemle araştırılması için kullanılan düzenek:

1-Termostat, 2-Çözelti konulan kabin dış tüpü, 3-Çözelti konulan kabin iç tüpü, 4-Termometre, 5-Cam veya platin'den hazırlanan karıştırıcı, 6-Araştırılan su-tuz sistemi, 7-Soğutucu karışım.

İç-içe yerleştirilmiş olan iki tüpten (tüpler arasındaki hava tabakası, soğuma ve ısınma sürecinin yavaş ve sabit bir hızla yürümesini sağlar) oluşturulan çözelti kabının iç tübüne cam karıştırıcı ile $0,1\text{--}0,2^{\circ}\text{C}$ hassaslı bir termometre yerleştirilir. Cihaz soğutulmak üzere soğutucu karışım ile doldurulmuş olan termostata yerleştirilir. Sıcaklığı -15°C ye kadar düşürebilmek için soğutucu karışım olarak “buz + sodyum klorür kristalleri” ve daha düşük sıcaklıklar elde edebilmek için ise sıvı hava, sıvı azot, “aseton + katı karbondioksit” ve diğer soğutucu karışımlar kullanılmaktadır.

Çözeltinin hazırlanması sırasında gereken su ve tuz miktarları 0,0001 g hassaslığı ile analitik terazilerde tartılır. Çözelti devamlı olarak soğutulduğunda ve sürekli olarak karıştırıldığında çok küçük kristallerin meydana gelmesi sonucu denge haline kısa bir zamanda varılabilir. Bu tür kristaller denge veya sıcaklık değişimine daha hassas olduklarından dolayı bir deneyel noktanın tayini 20-30 dakikadan fazla sürmez. Buna göre MP yöntemin kullanılmasıyla araştırma için harcanacak olan süre “izotermal” yönteme göre 10-15 defa kısaltılabilir.

MP yöntemle elde edilmiş deneysel sonuçlar (ilk kristallerin meydana gelmesi veya son kristallerin kayıp olması sıcaklıklar) çözeltinin derişimlerine uygun bir şekilde kare milimetrik kağıt üzerine aktarılarak bir “Bileşim-Özellik” diyagramı kurulabilir.

2.3.Diğer Yöntemler

2.3.1.Termogravimetri (TG) Yöntemi

Bu yöntemle katı-katı sistemlerin eriyiklerinin soğuma eğrileri elde edilir. Bu eğriler üzerindeki ötonik ve geçiş noktalarında meydana gelen sıcaklık durakları saptanır. Daha sonra elde edilmiş soğuma eğrilerine dayanılarak araştırılan sistemin “Bileşim-Sıcaklık” diyagramı kurulur [25].

2.3.2.Elektrik İletkenliği Yöntemi

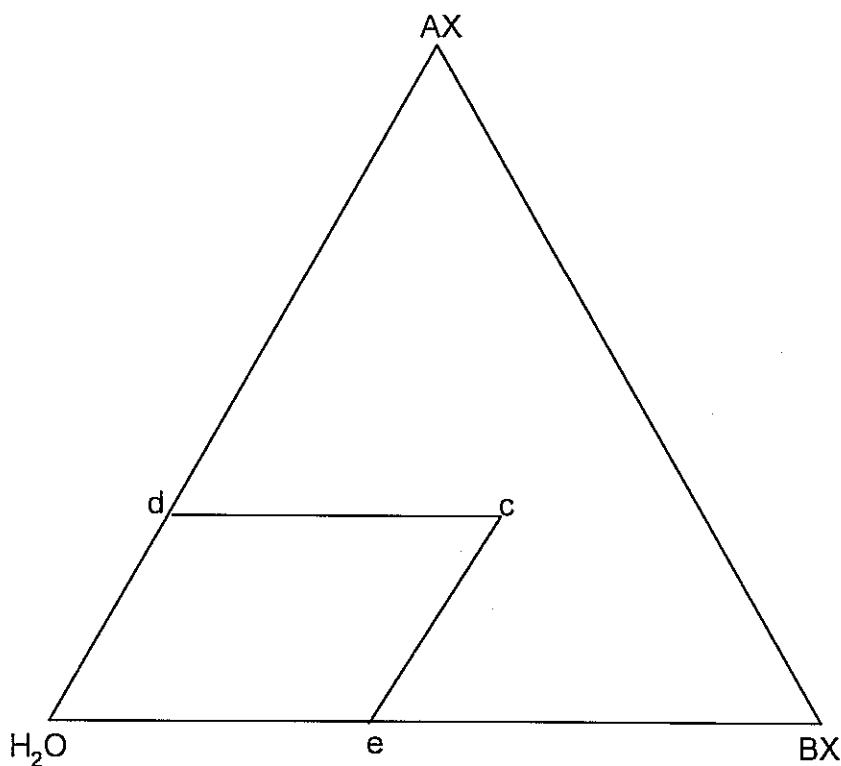
Bu yöntem çözeltinin elektrik iletkenliğinin veya elektrik direncinin ölçümüne dayanmaktadır. Çözeltinin elektrik iletkenliği araştırıldığında, molar veya eşdeğer elektrik iletkenliği esasında ölçümler yapılır [26].

3.AX-BX-H₂O ÜÇLU SİSTEMLERİN ÇÖZÜNÜRLÜK DİYAGRAMLARININ GÖSTERİLMESİ YÖNTEMLERİ

3.1. Gibbs Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Gibbs yöntemi ile gösterebilmek için su H₂O ve iki tuz AX ve BX yer alan eşkenar üçgen kullanılır (Şekil 3) AX tuzun miktarı H₂O-AX kenarı üzerindeki **a** ile, BX tuzun miktarı ise H₂O-BX kenarına paralel olan ve diyagram üzerinde yer almış olan **a** noktasından başlayan doğru hat üzerindeki **b** ile gösterilir.

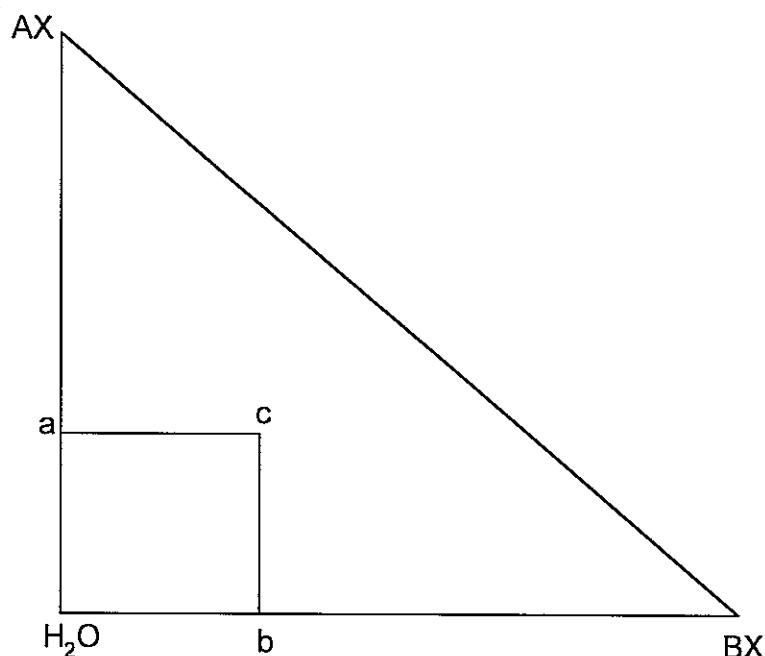
Üçgen içinde verilmiş olan herhangi bir **c** test noktasına uygun gelen sistemin bileşimini gösterebilmek için bu noktadan sistemin kenarlarına paralel hatlar çizilir ve elde edilen kesişme noktaları olan **d** noktası AX tuzun **e** noktası ise BX tuzun çözünürlüklerini belirtir.



Şekil 3. AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi.

3.2.Rozeboom Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Rozeboom yöntemi ile gösterebilmek için, eşkenar üçgen değil dik üçgen kullanılır. Diyagramın 90° olan köşesinde H_2O yer almaktır, H_2O-AX ve $BX-H_2O$ kenarları üzerinde ise sırasıyla AX ve BX tuzlarının saf sudaki çözünürlükleri yer almaktadır (Şekil 4).

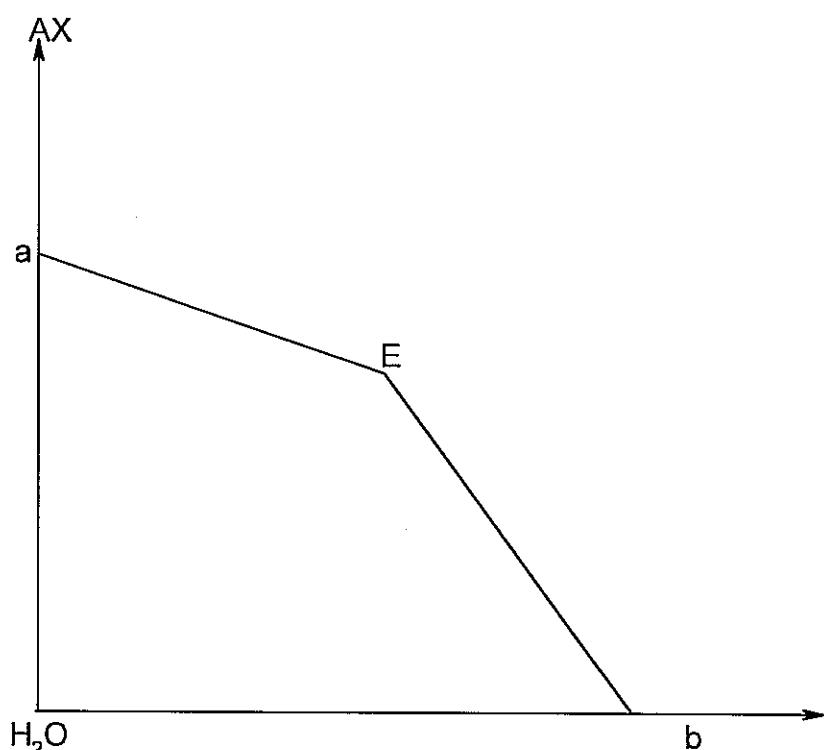


Şekil 4. AX-BX- H_2O üçlü sistemin çözünürlüğünün Rozeboom yöntemi ile gösterilmesi.

AX tuzun miktarı H_2O-AX kenarı üzerindeki **a** ile, BX tuzun miktarı ise H_2O-BX kenarı üzerindeki **b** noktası ile, üçgen içindeki **c** noktası ise AX-BX- H_2O sisteminin bileşimini göstermektedir.

3.3. Schreinemakers Yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Schreinemakers yöntemi ile gösterebilmek için, absis-ordinat koordinat sistemi kullanılır. Absis oku üzerindeki **b** noktası BX tuzun derişimini, ordinat oku üzerindeki **a** noktası ise AX tuzun derişimini göstermektedir. Bu yöntemde AX ve BX tuzlarının miktarları 100 mol suya denk gelen tuzların mol sayıları şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 5. AX-BX-H₂O üçlü sistemin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi.

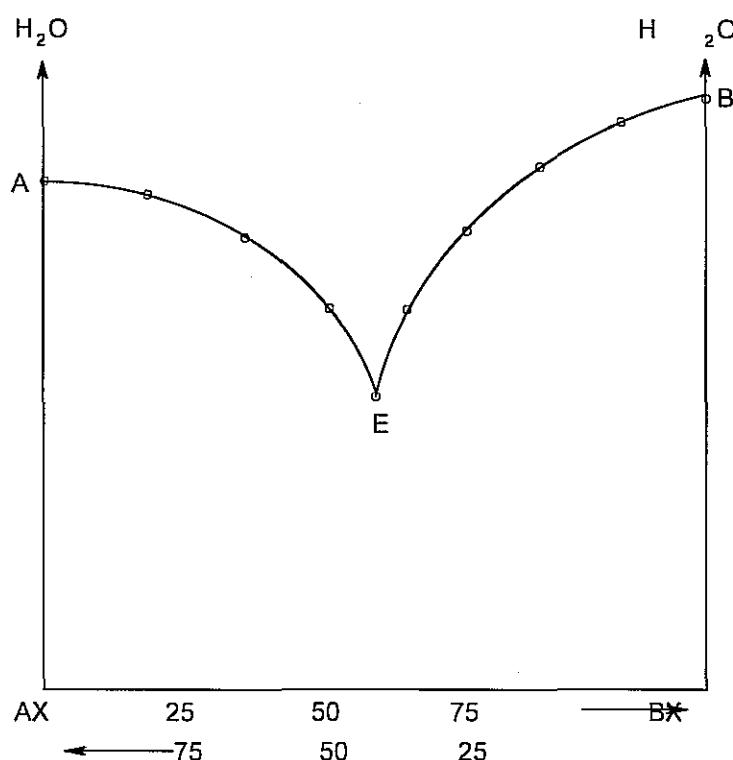
Bu diyagramda ötonik nokta olarak belirtilen E noktası, sistemin sıvı fazının, AX ve BX tuzlarının her ikisi ile de doygun durumda olduğunu gösterirken, her iki tuzun katı faz ile de dengede bulunduğu göstermektedir.

3.4. Yeneke – Le Chatelier Yöntemi

Yeneke-Le Chatelier yönteminde araştırılan AX-BX-H₂O sisteminin bileşimi absis oku üzerinde çözünlümüş tuzların toplam miktarı 100 mol alınarak belirlenir.

Bunun için AX noktasından BX noktasına doğru BX tuzun miktarı, BX noktasından AX noktasına doğru ise AX tuzun miktarı gösterilir.

Ordinat oku üzerinde sistemin her bir test noktası 100 mol tuz karışımına uygun gelen suyun mol sayısını, AX-E-BX çözünürlük eğrisi ile absis oku arasındaki saha katı faz ile dengede bulunan çözeltileri, AX-E-BX çözünürlük eğrisinin yukarı kısmında kalan alan ise tuzlarla doygun olmayan çözeltileri göstermektedir.



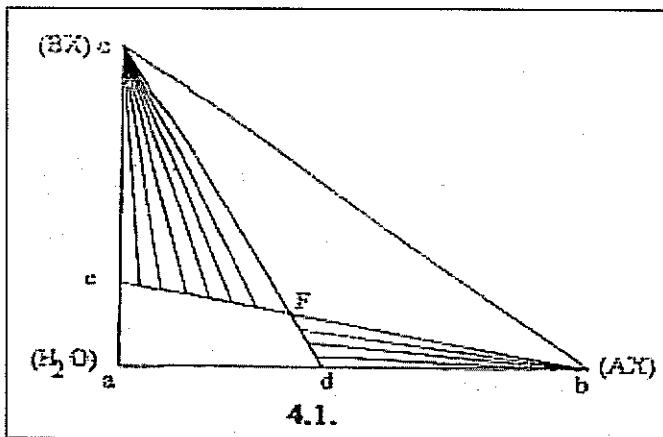
Şekil 6. AX-BX-H₂O üçlü sistemin çözünürlüğünün Yeneke –Le Chatelier yöntemi ile gösterilmesi

4.AX-BX-H₂O ÜÇLÜ SU-TUZ SİSTEMLERİN FAZ DİYAGRAMLARI

Her tuz doygunluk derişimine ulaşılanaya kadar az veya çok su içinde çözünür. Çözünürlük adı verilen doygunluk derişimine ulaşıldığından daha fazla eklenen tuz çözünmeyecek saf katı faz olarak kabın dibine çöker. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözeltideki tuzun kimyasal potansiyeli saf katı tuzun kimyasal potansiyeline eşit olduğunda çözünürlük dengesi kurulur. Karışma eklenen ikinci bir tuz birinci tuzun sudaki çözünürlüğünü etkilemektedir. Birinci tuz ile doygun bir çözeltiye ikinci tuz eklenmeye devam edildiğinde belli bir süre sonra çözelti ikinci tuz ile doygun hale gelir. Tersine, karışma eklenen birinci tuz da ikinci tuzun sudaki çözünürlüğünü değiştirmektedir. Tuzlardan biri ile doygun çözelti yalnız bu tuzun kristalleri ile termodinamik denge halinde bulunduğu halde, tuzlardan ikisi ile de doygun çözelti iki tuzun kristalleri ile termodinamik denge halindedir. Karışan tuzların anyon ve katyonlarının benzerlik yada farklılıklarına bağlı olarak karışımın bazı bileşimlerinde hidrat, çift tuz ve hidrat halindeki çift tuz oluşumlarına rastlanır. Hidrat, tuzlardan biri ile su arasındaki bir kimyasal bileşik; çift tuz, iki tuz arasındaki bir kimyasal bileşik; nitrat halindeki çift tuz ise çift tuz ile su arasındaki bir kimyasal bileşiktir. Özellikleri yukarıda sıralanan bu türden bazı üçlü su-tuz sistemlerin diyagram türleri aşağıda gösterilmiştir. Bu faz diyagramlarında **a** suyu (H₂O) **b** ve **c** ise (AX) ve (BX) tuzları simgelemektedir. Aynı diyagamlardaki **h** noktaları oluşan hidratları, **k** noktası oluşan çift tuzu, **m** noktası ise hidrat halindeki çift tuzları göstermektedir[27]. Diyagramların sırasıyla daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi aşağıda gösterilmiştir.

4.1.AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde hidratlar ve çift tuz oluşmamış

Bu faz diyagramında görülen **d** noktası saf **b** (AX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** (BX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi **b** tuzu ile doygun çözeltiyi, **ef** eğrisi **c** tuzu ile doygun çözeltiyi, **f** noktası ise her iki tuz ile doygun çözeltiyi göstermektedir. Buna göre **bdfb** bölgesinde saf **b** tuzu ve bu tuz ile doygun çözelti olmak üzere iki faz, **cefc** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve bu tuz ile doygun çözelti olmak üzere yine iki faz bulunmaktadır. Bu iki faz arasındaki denge doğruları bir yelpaze görünümündedir.

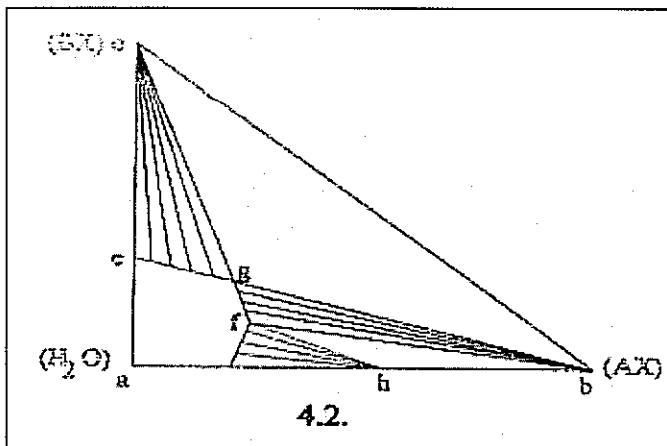


Şekil 7.1 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

Diyagramdaki **fbcf** bölgesinde her iki tuz ile doygun olan **f** çözeltisi ile saf **b** ve saf **c** tuzlarının heterojen karışımı bulunmaktadır. Su oranının yüksek olduğu **adfea** bölgesinde ne **b** tuzu ne de **c** tuzu ile henüz doymamış çözelti bulunmaktadır.

4.2.AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş

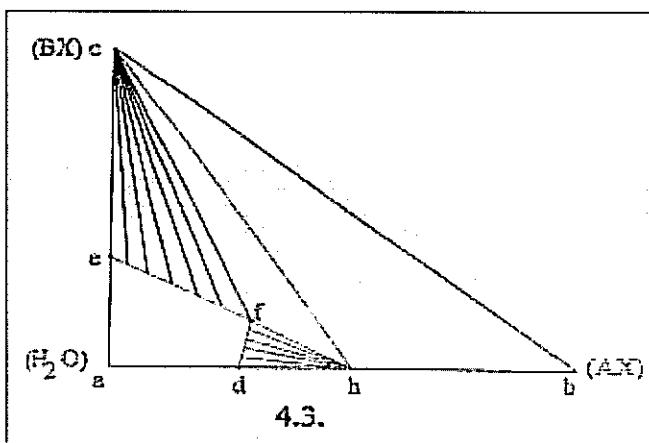
Diyagramın **ab** kenarı üzerindeki **h** kutup noktası **b** tuzunun su ile hidrat oluşturduğunu gösterir. Bu noktadan okunan su ve tuz miktarlarından sabit oranlar yasası uyarınca **h** hidratının kimyasal formülü bulunur. Buna göre **d** noktası saf hidratın sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi yalnızca **h** hidratı ile doygun çözeltiyi, **fg** eğrisi yalnızca **b** tuzu ile doygun çözeltiyi, **eg** eğrisi yalnızca **c** tuzu ile doygun çözeltiyi, **f** noktası hem **h** hidratı ve hem de **b** tuzu ile doygun çözeltiyi, **g** noktası ise hem **b** tuzu ve hem de **c** tuzu ile doygun çözeltiyi göstermektedir. Su oranının yüksek olduğu **adfge** bölgesinde ne **h** hidratı; ne **b** tuzu ve ne de **c** tuzu ile henüz doymamış çözelti bulunmaktadır. İki fazlı olan **hdfh** bölgesinde **h** hidratı ve yalnızca bu hidratla doygun olan **df** çözeltisi, **bfgb** bölgesinde saf **b** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doygun olan **fg** çözeltisi, **egec** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doygun olan **eg** çözeltisi bulunmaktadır. Üç fazlı olan **bhfb** bölgesinde saf **b** tuzu, saf **h** hidratı ve bunların ikisi ile de doygun olan **f** çözeltisi, **bcgb** bölgesinde ise saf **b** tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doygun olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



Şekil 7.2 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

4.3. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) tuzu hidrat oluşturmuş

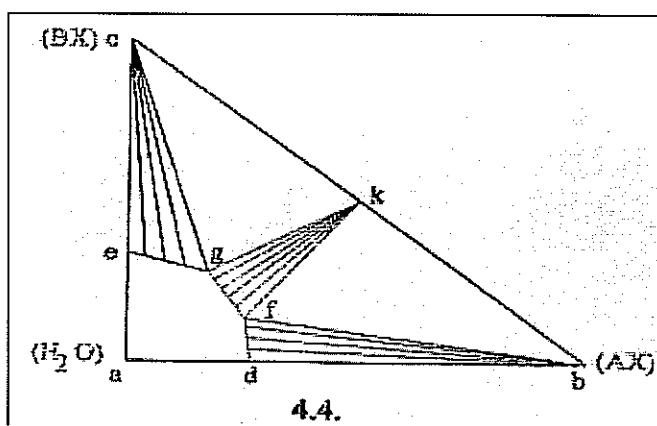
Bir öncekine çok benzeyen bu diyagramdaki **f** noktası hem **h** hidrati ve hem de **c** tuzu ile doygun çözeltiyi göstermektedir. Diğer bölgeleri önceki diyagamlardaki gibi değerlendirilen bu diyagramın öncekilerde bulunmayan **hfcf** bölgesinde saf **h** hidrati, saf **c** katısı ve bunların ikisi ile doygun **f** çözeltisi, **hbch** bölgesinde ise saf **h** hidrati, saf **b** katısı ve saf **c** katısının heterojen karışımı bulunmaktadır.



Şekil 7.3 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

4.4. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ve c (BX) tuzları çift tuz oluşturmuşlar

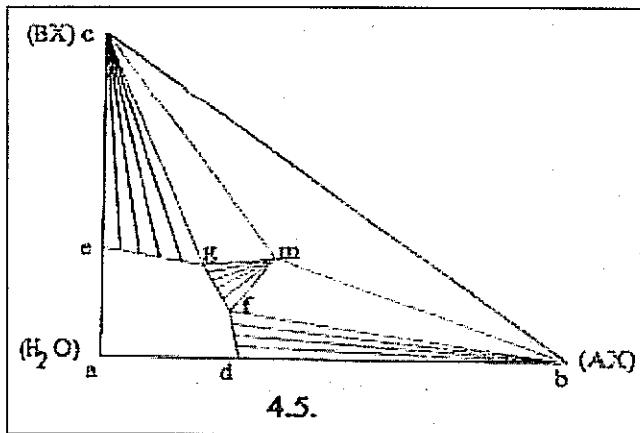
Diyagramın **bc** ekseni üzerinde görülen **k** noktasındaki kutuptan **b** ve **c** tuzları arasında çift tuz adı verilen yeni bir kimyasal bileşığınoluştugu anlaşılmaktadır. Tuzların kütlelerinin birbirine oranı **k** noktasından okunarak sabit oranlar yasası uyarınca çift tuzun formülü bulunur. Önceki faz diyagramlarından farklı olarak ortaya çıkan iki fazlı **kfgk** bölgesinde saf **k** çift tuzu bunların ikisi ile de doygun olan **f** çözeltisi, diğer üç fazlı **gkeg** bölgesinde ise saf **k** çift tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doygun olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



Şekil 7.4 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

4.5. AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde b (AX) ile c (BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz hidratı oluşturmuş

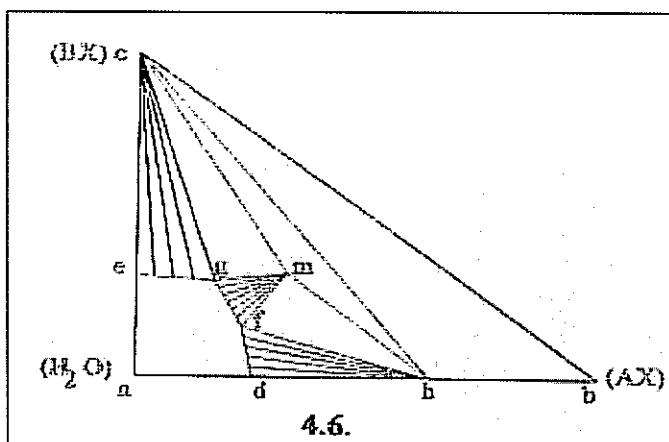
Üçgenin içindeki **m** noktası hidratı halinde bir çift tuzun olduğunu göstermektedir. İncelenen diyagramlardakilerden farklı görünen iki fazlı **mfgm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı ve yalnızca bununla doygun olan **fg** çözeltisi vardır. Üç fazlı olan **fbmg** bölgesinde saf **b** katısı, saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doygun olan **f** çözeltisi; **gmeg** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doygun olan **g** çözeltisi; **mbcm** bölgesinde ise saf **m** çift tuz hidratı, saf **b** tuzu ve saf **c** tuzu bulunmaktadır. Diyagramda **m** ile simgelenen çift tuz hidratının bileşen analizinden sabit oranlar yasası ile kimyasal formülüne gidilebilir.



Şekil 7.5 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

4.6.AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminde b (AX) ile c (BX) tuzların meydana getirdikleri çift tuz ve b (AX) tuzu hidratlar oluşturmaşlar

Diyagramdaki **h** ve **m** noktaları yukarıda debynildiği gibi sırayla **b** tuz ve çift tuzun hidratlarının olduğunu göstermektedir. Diğerlerinden biraz farklı görülen **mhcm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidrati, saf **h** ve saf **c** tuzu, **fhmf** bölgesinde ise saf **h** hidrati ve saf **m** çift tuz hidrati ile bunların ikisi ile de doygun olan **f** çözeltisi bulunmaktadır. Çözünürlük sıcaklığı bağlı olduğundan sıcaklık değiştiğinde faz diyagramında görülen **d**, **e**, **f** ve **g** noktalarının yerleri de değişir. Değişen sıcaklıkla hidrat, çift tuz, çift tuz hidratları oluşmayabilir yada ortadan kalkabilir. Bu nedenle faz diyagramlarının hangi sıcaklıkta çizildiği kesin olarak belirtilmelidir. Bu tür sistemlerde basıncın önemli bir etkisi olmamaktadır.



Şekil 7.6 AX-BX-H₂O üçlü su tuz sisteminin faz diyagramları türleri

5.BAKIR(II) TUZLARININ ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ VE ÖZELLİKLERİ

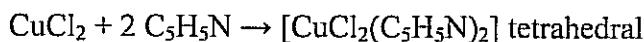
5.1. Bakır (II) Klorür-CuCl₂

Bakır (II) Klorür'ün susuz formu kahverengi-sarı monoklinik kristaller şeklindedir. Nemli havada ışığa maruz kaldığında dihidrat formuna dönüşür. Yoğunluğu 3,40 g/ml ve erime noktası bozunmayla 630°C civarında olan bakır klorür sulu çözeltilerde çözünebilen iyonik bir çözeltidir. Suda, etanolde ve asetonda çözünmektedir. Dihidrat formu ise yeşile yakın mavi ortorombik kristal olarak bulunmaktadır. Yoğunluğu 2,51 g/ml olup 100°C'de bozunmaktadır. Suda ve etanolde susuz formundan daha fazla olmak üzere çok iyi çözünmektedir. Asetonda da çözünmekte fakat eterde çözünmemektedir.

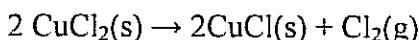
Cu⁺²ye klorun koordinasyonu kısmen meydana gelir. Bu demektir ki, yeşil renkli bakır (II) klorürün derişik çözeltisinin, mavi renkli [Cu(H₂O)₆]⁺² kombinasyonıyla yeşil veya kırmızı renkli halojen kompleksleri oluşur. CuCl₂ lewis asidi olarak zayıftır, örneğin bakır (II) klorürün HCl ile reaksiyonundan CuCl₃⁻ ve CuCl⁻² kompleksi oluşur [28-30].



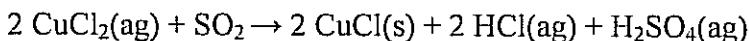
Bakır (II) klorür pridin veya trifenilfosfin oksit gibi ligantlarla diğer koordinasyon komplekslerinin çeşitli türlerini oluştururlar [31].



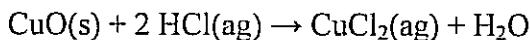
Bazı tersiyer aminler ve trifenilfosfin gibi fosfinler olarak adlandırılan diğer ligantlarla etkileştiğinde ve yaklaşık 1000°C yüksek sıcaklıkta ısıtıldığında bakır (I) klorüre indirgenir. İndirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



CuCl₂ genellikle sulu çözeltilerdeki reaksiyonlara daha çok uygundur ve sülfür dioksit gibi bir indirgeyici kullanılarak CuCl elde edilir.

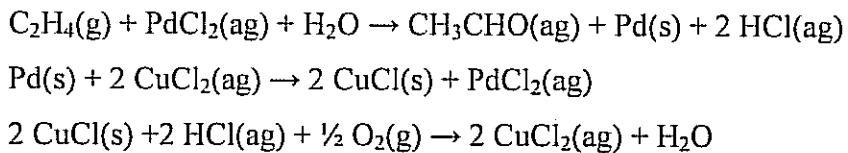


Bakır (II) klorürün eldesi; bakır (II) oksit, bakır (II) hidroksit veya bakır (II) karbonatın hidroklorik asit ile muamelesi sonucu olur.



Susuz bakır (II) klorür bakır ve klorür elementlerinin etkileşmesi sonucu elde edilir. CuCl₂, CaCl₂'nin buz banyosunda soğutulmasıyla sıcak seyreltik HCl içinde kristallendirilmesi ile saflaştırılabilir.

Bakır (II) klorürün endüstrideki esası Wacker prosesinde paladyum (II) klorür ile beraber katalizör olarak kullanılır. Bu prosesde su ve hava kullanılarak etilen asetaldehyte dönüştürülür. Paladyum (II) klorür paladyuma indirgenir ve CuCl_2 PdCl_2 'yi yeniden oksitlendirmeye yarar. Hava CuCl^+ yi CuCl_2^+ ye çevirir.



Bakır(II) klorür organik sentezlerde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir [32]. Aromatik hidrokarbonların klorlanması etkiliidir. Bu işlem sıkılıkla alüminyum oksidin varlığında yapılır. CuCl_2 karbonil bileşiklerin alfa pozisyonlarında etkiliidir [33].

Bakır(II) klorür, kumaş baskı ve boyamada renk sabitleyici ve kraking katalizörü ve izomerizasyonda koku giderici, petrol endüstrisinde koku giderici ve kükürtün uzaklaştırılmada kullanılır. Diğer önemli uygulamaları; alüminyumun bakır kaplamasında, demir ve kalay için renk banyosunda, seramik ve camların pigmentlerinde, fotoğrafçılıkta sabitleştirici ilaç olarak, maden cevherinden civa ekstraksiyonunda, görünmez mürekkeplerde ve çeşitli bakır tuzlarının elde edilmesinde kullanılır [34].

5.2.Bakır (II) Nitrat- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

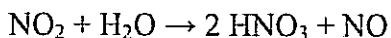
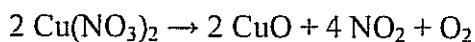
Kimyasal bileşimi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ olan bakır(II) nitrat susuz formda katı ve mavi renkli kristaller şeklinde olup, sulu formda da mavi renklidir. Bakır nitratın hidrat formu genellikle kimyasal galvanik hücre reaksiyonlarını oluşturduğundan okul laboratuvarlarında kullanılır.

Bakır nitratın sulu ve susuz formları olağan üstü farklı özelliklere sahiptirler. Susuz bakır nitrat parlak mavi renkli bir madde olup uçucu bir katıdır. Gaz fazında kare düzlemdir. Bakır atomu dört oksijen atomu tarafından çevrelenir.

Sulu bakır nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.5}$ kristali şeklindedir. Su ve nitrat anyonu tarafından çevrelenen bakır oktaedral bir yapıdadır [35]. Bu hidrat yapısı 170°C 'de bozunarak bakır(II) oksit, azot dioksit ve oksijene dönüşür.



Bakır nitratın yüksek sıcaklıkta bozunmasıyla ve çıkan azot dioksit gazının su içerisindenden geçirilmesiyle nitrik asit oluşmaktadır. Kimyasal denklem aşağıdaki gibidir.



Eğer bakır etil etanoat(asetat) da diazot tetraoksit çözeltisiyle muamele edilirse mavi renkli bir çözelti elde edilir. Buharlaştırıldığında mavi renkli bir katı oluşur, bu katı $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ olup ve ısıtıldığında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'a dönüşür. Bu bileşik kovalenttir, uçucudur, kolaylıkla süblimleşir ve mavi renkli buhar ortaya çıkar [36].



Bakır(II) oksit veya karbonat, nitrik asitte çözüldüğünde su eklenmesiyle $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ genel formüllü hidratlaşmış nitrat elde edilir. Bu hidratlaşmış nitrat vakum altında ısıtıldığında dehidratlaşır ve ürün susuz tuz değil, bazik nitrat olur.

Bakır nitratın asetik anhidrat ile bileşimi aromatik bileşiklerde etkili bir ayıraçtır [37].

5.3.Bakır (II) Sülfat- CuSO_4

Bakır (II) Sülfat ticari olarak üretileninden beri satın alınır, laboratuarda hazırlanmaz.

Bakır (II) sülfat farklı bakır (II) bileşiklerinin sülfürük asit ile reaksiyonu sonucu elde edilir.

Bakır sülfat doğada pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, şeklinde bulunmaktadır ve kalkantit minerali olarak bilinmektedir, mavi renkli bir kristaldir. Bu kristalde her bir Cu^{+2} iyonu karenin köşelerindeki dört su molekülü ile çevrelenmiştir ve beşinci su molekülü hidrojen bağılarıyla bağlıdır.

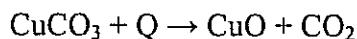
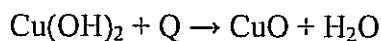
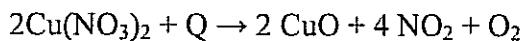
Bakır(II) sülfat çözündükten sonra ısıtılar, pentahidratın tamamı kurutulduğunda 150°C 'de beş tane su molekülü, 110°C 'de de dört tane su molekülü zarar görür. 650°C 'de bakır(II) sülfat, bakır(II) okside ve sülfür triokside parçalanır.

Bakır(II) sülfat, bakır ile metal plakalarda kullanılabilir. Mantar öldürücü, odun koruyucu, akımla kaplamada, fotoğrafçılıkta tab edilecek materyale ışığı artırmacı olarak ve su için olan bazı kimyasal deneylerde kullanılır [38].

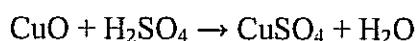
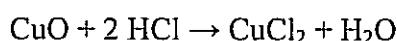
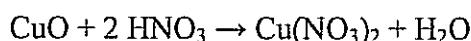
Bakır(II) sülfat susuz formdayken beyaz renklidir su ile muamele edildiğinde mavi renge döner. Bazı kimyasal deneylerde CuSO_4 indikatör olarak kullanılır. Alev deneylerinde CuSO_4 'ün bakır iyonları şiddetli mavi renkte bir ışık yaymaktadır.

5.4.Bakır (II) Oksit-CuO

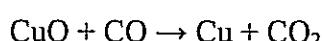
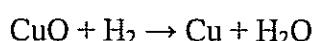
Bakır(II) oksit 1200°C 'nin üzerinde eriyerek iyonik yapıya geçen siyah renkli bir katıdır. Suda çözünmez, yarı iletkendir. CuO havada bakırın ısıtılmasıyla oluşabilir, bu durum bakır (II) oksidin bakır (I) oksitle oluşmasıdır. CuO; bakır (II) nitrat, bakır (II) hidroksit ve bakır (II) karbonatın ısıtılmasıyla daha iyi hazırlanır.



Bakır (II) oksit bazik oksittir, bu yüzden hidroklorik asit, sülfürik asit ve nitrik asit gibi mineral asitlerinde çözünerek benzer bakır (II) tuzları verir.



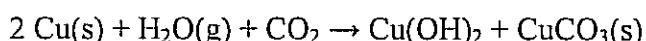
Bakır (II) oksit, hidrojen ve karbon monoksit metalleriyle etkileşerek bakır metaline indirgenir.



Bakır (II) oksit, seramikte pigment olarak ve kuru pil bataryalarının üretiminde kullanılır.

5.5.Bakır (II) Hidroksit-Cu(OH)₂

Bakır(II) hidroksit metal bakır atomunun hidroksit tuzudur. Atomik kütlesi yaklaşık 97,561 olup rengi mavidir, suda çözünmez. Bakır (II) hidroksit, bakır (II) sülfatın seyreltilik çözeltisine, çok küçük miktarda sodyum hidroksitin ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Bakırın, nemli havayla yavaş bir şekilde muamele edilmesi sonucu açık yeşil renkli bir tabaka meydana gelir. Bu yeşil madde 1:1 oranında Cu(OH)₂ ve CuCO₃ karışımıdır [39].



6.BAKIR(II) TUZLARINI İHTİVA EDEN SU-TUZ SİSTEMLERİ

6.1.(NH₄)₂SO₄.MnO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O Üçlü Su-Tuz Sistemi

(NH₄)₂SO₄.MnO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O üçlü sistemi, Bertschowza B tarafından araştırılmıştır [40]. Araştırma sırasında sistemin sıvı fazının yoğunluğu tayin edilmiştir. Söz konusu sistemin araştırılması izotermik yöntemle 7°C'de gerçekleştirilmiştir.

6.2.MnSO₄-CuSO₄-H₂O Üçlü Su Tuz Sistemi

MnSO₄-CuSO₄-H₂O üçlü sistemi Stortenbecker W tarafından araştırılmıştır [41]. Söz konusu sistemin araştırılması izotermik yöntemle 18°C'de araştırılmıştır.

Sonuç olarak sıvı faz ile dengede bulunan iki katı tespit edilmiştir: CuSO₄.MnSO₄.5H₂O ve CuSO₄.MnSO₄.7H₂O

CuSO₄.MnSO₄.5H₂O katı faz aşağıdaki bileşimli(% mol)sıvı faz ile dengede bulunduğu saptanmıştır: CuSO₄- 2,23, MnSO₄- 0,00 dan başlayarak CuSO₄- 0,995 ve MnSO₄- 5,23 e kadar sistemin bu bileşim değişimi aralığında sıvı fazdan CuSO₄.MnSO₄.5H₂O kristallerinin çöktüğü incelenmiştir.

Sıvı fazdan CuSO₄.MnSO₄.7H₂O ikili tuzun kristallerinin çökmesi ise sıvı fazın aşağıdaki bileşim değişimi aralığında gerçekleşmiştir: CuSO₄ 0,995 ve MnSO₄-5,23 den, CuSO₄- 0,00 ve MnSO₄-6,87 ye kadar.

6.3.(NH₄)₂SO₄.MnO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O Üçlü Su-Tuz Sistemi

(NH₄)₂SO₄.MnSO₄.6H₂O-(NH₄)₂SO₄.CuSO₄.6H₂O-H₂O üçlü sistemi Trethakov Y.D ve Simakova L.K tarafından araştırılmıştır [42]. Söz konusu sistemin araştırılması izotermik yöntemle 40°C'de yapılmıştır.

6.4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

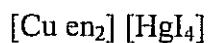
Dörtlü Su-Tuz Sistemi

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ dörtlü sistemi Trethakov Y.D ve Simakova L.K tarafından araştırılmıştır [43]. Söz konusu sistemin araştırılması izotermik yöntemle 40°C de yapılmıştır.

7. BAKIR(II) İYONUNUN ANALİZ YÖNTEMLERİ

7.1 Bakırın Etilendiaminle Tayini

0,1 gramdan daha az bakır ihtiva eden çözeltinin hacmi 100 ml ye tamamlanır. Daha sonra, üzerine karıştırılarak damla damla %5'lik etilendiamin çözeltisi konur. Rengin daha fazla koyulaşmadığı andan itibaren birkaç damla daha çözelti ilave edilir. Bundan sonra çözeltiye 2 gram amonyum nitrat ve 2 gram da potasyum iyodür konup kaynayana kadar ısınılır. Üzerine derişik sıcak potasyum civa (II) iyodür kompleksi damla damla ilave edilir. Meydana gelen çökelek bir süre kendi haline bırakılarak soğutulur. Soğuk çökelek süzülür ve 100 ml'sinde üç damla etilendiamin çözeltisi, 0,1 gram civa (II) klorür, 1 gram amonyum nitrat ve 2 gram potasyum iyodür ihtiva eden bir çözeltiyle birkaç defa yıkandır. Bundan sonra çökelek %95 lik alkolle, onu takiben de susuz eterle yıkandır ve sabit tartıma getirilir. Sabit tartıma getirilen madde,



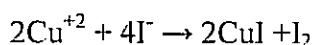
en = etilendiamin

Bu çökelek içindeki bakır miktarı, çökeleği 0,0714 ile çarparak bulunur.

7.2. Suda Çözünen Bileşiklerde Bakır Tayini

Bakır tayininde ortam nötr veya zayıfça asidik olmalıdır. Bunun için bakır çözeltisine, bazik bakır karbonat çökünceye kadar sodyum karbonat konur. Daha sonra 1-2 ml asetik asit ilavesiyle çökelek çözülür.

Bakır tayini,



reaksiyonuna dayanır. Açıga çıkan iyot, ortama konan potasyum iyodürün fazlasında çözünür ve potasyum triiyodür iyonunu verir.

Yaklaşık 2 gram bakır tuzu bir miktar suda çözünüp hacmi 250 ml'ye tamamlanır. Numuneden 50 ml alınarak hafif yeşilimsi bir çökelek meydana gelinceye kadar derişik sodyum karbonat çözeltisi damlatılır. Sonra 1-2 ml asetik asit ilave edilerek çökelek çözülür. Asetik asitli çözeltiye, yaklaşık 1 gram katı potasyum iyodür konur ve bekletilir. Açıga çıkan iyot nedeniyle çözeltinin rengi koyu kahve renkli olur. Bu renk hafif sarıya dönene kadar ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilir. Bu anda 2 ml nişasta çözeltisi konur ve çözeltinin

mavi renki kaybolana kadar titre edilir. Daha sonra 1 gram potasyum veya amonyum sülfosianür ilave edilir, renk tekrar koyulaşır. Koyu mavi renk tamamen kaybolana kadar ayarlı tiyosülfatla titre edilir.

Titrasyon sonuna doğru sülfosianür ilave edilmesinin nedeni, bakır iyodürün adsorbe ettiği iyodu serbest bırakmasını sağlamaktır. Sülfosianür ilavesiyle bakır iyodür yerine, ondan daha az çözünen bakır sülfosianür meydana gelir ve bakır iyodür tarafından adsorplanmış olan iyot serbest hale geçer.

Elde edilen sonuçlara dayanılarak bakır iyonunun miktarı (%kütle) aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\%Cu = N.V.meg.5.100/T$$

N-tiyosülfat çözeltisinin normalitesi,

V-tiyosülfat çözeltisinin titrasyon sırasında harcanmış olan hacmi(ml),

meg-Cu iyonunun mili eşdeğer gramı (0,06354 gram),

T-bakır iyonu bulunduran numunenin tartımı (gram olarak).

7.3. Bakır(II) İyonunun Kompleksometri Yöntemiyle Tayini

Cu (II) içeren çözeltiden 10 ml örnek alınıp 250 ml lik bir erlene aktarılır. Üzerine koyu mavi renk oluşuncaya kadar piridin ilave edilir ve birkaç damla Pyrocatecrol Violet konduktan sonra standart 0,02 M EDTA çözeltisi ile renk koyu maviden yeşile dönünceye kadar titre edilir [44].

8. BROM İYONUNUN ANALİZ YÖNTEMLERİ

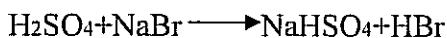
BROMÜR, Br-

Bromür hidrobromik asidin (HBr) anyonudur. HBr suda çok çözünen ve çözeltisi kuvvetli asit reaksiyonunu veren renksiz bir gazdır. HBr asit, HCl asit gibi nemli havada sis, gaz halinde amonyaklarda beyaz bir duman meydana getirir. Kokusu baticıdır. $CuBr$, $AgBr$, Hg_2Br_2 , $PbBr_2$, $TIBr$, $SvOBr$, $BiOBr$, ve Hg_2OBr_2 hariç tutulursa genellikle bromürler suda çözünürler ($PbBr_2$ sıcak suda oldukça çok çözünür).

Br- REAKSIYONLARI

Aşağıdaki deneylerde 0,1N sodyum bromür çözeltisi kullanılır. Tayin yöntemleri aşağıdaki gibidir.

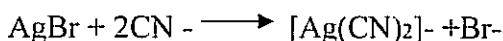
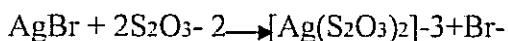
Asitle: 0,5ml ye seyreltilen 1–2 damla 0,1M $NaBr$ üzerine, 3M sülfürik asit konursa renksiz iğneleyici kokulu bir gaz çıkar. Bu gaz nemli havada sis, gaz halinde amonyakla duman yapar.



0,1 gr katı $NaBr$ üzerine derişik sülfürik asit konursa brom ve kükürt dioksit çıkar (redoks).



AgNO₃ ile: 2-3 damla 0,1 M $NaBr$, 0,5 ml'ye seyreltilip üzerine, 2-3 damla 0,1M gümüş nitrat konur. $AgBr$ 'den ibaret soluk sarı bir çökelek meydana gelir. Bu çökelek üç kısma ayrılır. Bir kısmının üzerine, birkaç damla 0,1M tiyosülfat çözeltisi konulur. Çökelek derhal çözülür. İkinci kısmın üzerine birkaç damla altın M amonyak çözeltisi konur çökelek çözünmez. Üçüncü kısmın üzerine birkaç damla 0,1M KCN konur çökelek çözünür.



K₂CrO₄ ile: 0,1 gram toz edilmiş $NaBr$, 0,1 gram potasyum kromatla iyice karıştırılıp birkaç damla su ile ısıtıldıktan sonra, üzerine 3-4 damla derişik sülfürik asit konup ısıtılrsa, sarı renkli zehirli Br_2 çıkar. Bu buharla su içine gönderilirse sarı renkli bir çözelti meydana gelir. Bu çözeltinin bir kısmının üzerine 1-2 damla $NaOH$, bir kısmının üzerine de birkaç damla feno çözeltisi konursa, birinciden sarı renk kaybolur, ikincide tribromofenolden ibaret bir çökelek meydana gelir.



Klorlu suyla: 1 -2 damla 0,1 M NaBr, 0,5 ml'ye seyreltilmekten sonra üzerine birkaç damla kloroform veya karbon tetra klorürle birkaç damla ayrı da klorlu su konup çalkalanırsa, kloroform fazı portakal rengine boyanır.



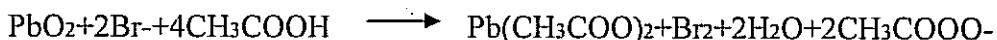
Klorlu suyun fazlasında sulu çözeltide BrCl ve HBrO_3 meydana gelir.



Bundan dolayı klorlu suyun fazlarından sakınmak gereklidir. Bunlardan BrCl hafif sarı renkli HBrO_3 ise renksizdir.

Flüoresseinle: Şekil 2-18deki tübe 1 damla 0,1M NaBr çözeltisi, birkaç ml gram PbO_2 ve 1 – 2 damlada seyreltik asetik asit konur. Cihazın ka pillarine 1 mm boyunda Flüoresseinle çözeltisi emdirilir. Cihaz hafifçe ısınılır. Çıkan Br_2 buharları sarı renkli flüoresseinle kırmızı renkli eosin verir.

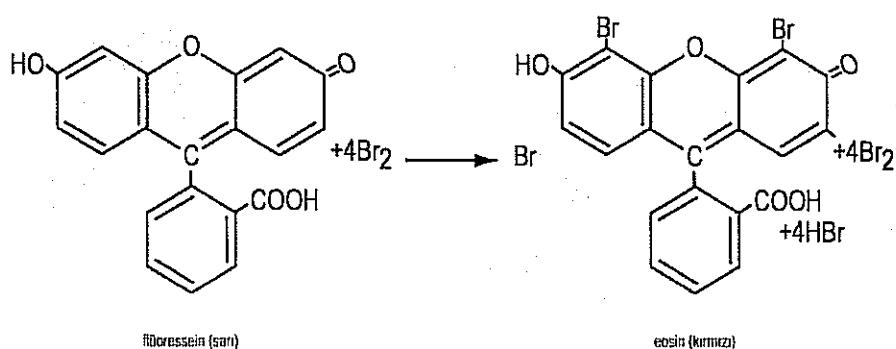
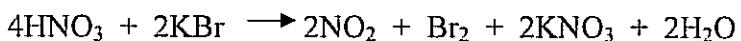
Bu deney Şekil 2-19 deki cihaz kullanılarak aynı şartlar altında süzgeç kâğıdı üzerinde de gerçekleştirilebilir.



Bu şartlar altında iyot viyole renkli iyodo- eosin vererek reaksiyonunu bozar klor da flüoresseinle renksiz bir bileşik klora – eosin verir. Ama bu şartlarda klorür klora yükseltgenmez.

Reaksiyonun hassasiyeti 2y Br, yakalanma sınırı 1/25 000 dir.

HNO_3 ile: 0,1 gram kadar KBr üzerine derişik nitrik asit konursa, brom aşağı çıkar. [44]



9.MATERYAL VE YÖNTEM

9.1. Sistemin Araştırılmasında Kullanılan Tuzlar ve Araçlar

CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin oluşturulması için, Riedel-de Haen marka CuSO₄.5H₂O ve Riedel-de Haen marka CuBr₂ tuzları kullanılmıştır.

Sistemde çözünürlüğün, viskozitenin, yoğunluğun, iletkenliğin, tuzluluğun ve dengede bulunan fazların araştırılması için elektro termostatta yerleştirilmiş özel cam kap kullanıldı.

Sistemin sıvı fazının viskozitesinin ölçümü Ostwald viskozimetresi, yoğunluğunun tayini 10 ml hacmi olan piknometre kullanılarak iletkenlik ve tuzluluk ise “Cond 315i” kondüktometri cihazı kullanılarak yapılmıştır.

9.2. Yöntemler

9.2.1.Viskozimetre Yöntemi

Bu yöntem ile çözeltinin derişiminin ve bileşiminin değişimine bağlı olarak katı faz ile dengede bulunan çözeltinin viskozitesi tayin edilir. Bu amaç için genel olarak Ostwald viskozimetresi kullanılır. Ölçümü yapmak için, viskozimetrenin aynı sıcaklığı alabilmesi için araştırılan çözelti termostata yerleştirildikten sonra 10-15 dakika bekletilir.

Bundan sonra ise numune sıvının akış süreleri tayin edilir. Hesaplama aşağıdaki Poizeyle formülüne dayanılarak yapılır.

$$\eta_x = (\eta_{H_2O} \cdot \tau_x \cdot \rho_x) : (\tau_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O})$$

burada η – viskozite katsayı (103×N×s×m⁻²),

τ – akış süresi (saniye),

ρ – yoğunluk (kg/m³).

9.2.2. Piknometre Yöntemi

Bu yöntem denge halinde bulunan çözeltinin (sıvı fazın) yoğunluğunun tayinine dayanmaktadır. Yoğunluk ölçümünü gerçekleştirmek için 5-10 ml hacmi olan piknometre

kullanılır. Pipet ile araştırılan sistemin sıvı fazından numune alınıp piknometreye aktarılır (gerekken hacimden biraz fazlası alınır) ve termostatta çözeltinin bulunduğu aynı sıcaklıkta 15-20 dakika bekletilir. Daha sonra süzgeç kâğıdının küçük bir parçası kullanılarak piknometredeki çözelti tam olarak çizgiye kadar getirilir. Piknometre bir süzgeç kağıdı arasında kurutulduktan sonra tartılıp aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılır:

$$d^{(t)}_{\text{çöz.}} = [(m_{\text{çöz.}} - m_0) : (m_{H_2O} - m_0)] \times D^{(t)}_{H_2O}$$

burada **m_{çöz}** - piknometrenin çözelti ile tartısı,

mH₂O – piknometrenin destile su ile tartısı,

m₀ – boş piknometrenin tartısı,

D^(t)H₂O- suyun (t) sıcaklığındaki yoğunluğu.

9.2.3. İletkenlik Yöntemi

Bir çözeltinin iletkenliği, çözeltinin iyon konsantrasyonuna, çözücüün cinsine ve sıcaklığı bağlıdır.

Bu yöntem ile çözeltinin sabit sıcaklıkta farklı iyon konsantrasyonlarında iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Bu ölçüm “Cond 315i” kondüktometri cihazı kullanılarak yapılmıştır.

İletkenlik ölçümünü gerçekleştirmek için 1 ml araştırılan çözeltiden alınarak saf su ile 100 ml ye tamamlanır. Daha sonra iletkenlik ölçümünün yapılabacağı kaba hazırlanmış olan çözeltiden konular ve termostat içerisinde soğutulur. Soğutma işlemi istenen değere ulaştığında kondüktometri ile iletkenlik ölçülür. Birimi mS/cm'dir.

Bulunan değer, çözelti 100 ml ye tamamlandığı için 100 ile çarpılır.

9.2.4. Tuzluluk Yöntemi

Bu yöntem ile çözelti içerisindeki tuz oranının yüzdece miktarı belirlenir. İletkenlik yönteminde olduğu gibi “Cond 315i” kondüktometri cihazı kullanılarak tuzluluk miktarı belirlenir.

İletkenlik ölçümü için yapılan işlemlerin aynısı tuzluluk içinde geçerlidir. Kondüktometri cihazından okunan tuzluluk değeri, çözelti 100 ml ye tamamlandığından 100 ile çarpılır.

9.2.5. Brom İyonu Tayini

Bromür, asetik asitli ortamda veya biraz daha düşük pH da eosin indikatörü kullanılarak gümüş nitratla tayin edilebilir. Bromür çözeltisinin seyreltik olmasına, özellikle dikkat edilir. Eosin, diklorofluorescine nazaran daha asidik bir adsorpsiyon indikatördür.

Eosin Çözeltisi: 0,1 gram eosinin 100 ml % 70 lik alkolde veya 0,1 gram sodyum tuzunun 100 ml suda çözülmesiyle elde edilebilir.

Bromür, Mohr metoduyla da tayin edilebilir.

Tayinin Yapılışı: Çözünen bromür ibtiva eden nümuneden dördüncü hanesine kadar dikkatle tartılmış yaklaşık 2 gramlık bir tartım. 500 ml lik balon jojeye alınır ve balon çizgisine kadar saf suyla doldurulur. Bu çözeltiden 50 ml lik bir kısım çekilipl, 300 ml lik bir erlene alınır. Üzerine 100 ml saf su 2-3 ml donar asetik asit ve 8-10 damla eosin çözeltisi konur. Direkt gün ışığından uzak bir yerde 0,1 N gümüş nitratla titre edilir. Reaksiyonun sonuna yakın çökelek daha toplu bir hal alır ve gümüş nitrat daması düşüğü yerde uzunca bir süre kalan, kırmızıya çalar bir renk meydana getirir. Bundan sonra damlalar tek tek ve çökelek kırmızımtarak bir renk alır almaz titrasyona son verilir. İki tayin arasında binde bir kaçlık bir fark oluncaya kadar titrasyon tekrarlanır.

$$\% \text{ Br} = N \text{ ml. meg. } 10.100/T$$

$$\text{meg} = 0,0799 \text{ gram Br}$$

$$T, \text{ alınan tartım}$$

9.2.6. Bakır(II) İyonunun EDTA ile Tayini

0,2M EDTA çözeltisinin hazırlanması için bu maddenin sodyum tuzundan $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 7,4448 gram tartılarak oda sıcaklığında bir miktar suda çözünüp daha sonra çözeltinin hacmi 1 litreye tamamlanır.

İndikatör olarak Pyrocatechol Violet indikatörü kullanılır. Bir miktar Pyrocatechol Violet indikatörü alınıp su içerisinde çözünerek kullanılır.

Cu^{+2} iyonunun tayinini yapmak için, analizi yapılacak olan karışımından belli miktarda bir numune alınarak tartılır ve bir miktar suda çözülerek 100 ml ye tamamlanır. Bu çözeltiden pipetle 10 ml alınıp koyu mavi renk oluşuncaya kadar piridin eklenir. Bundan sonra çözeltiye 1-2 damla Pyrocatechol Violet eklendikten sonra ayarlı EDTA çözeltisi ile titrasyona başlanır, renk koyu maviden yeşile dönünceye kadar titre edilir ve harcanan hacim kaydedilir. Elde edilen sonuçlara dayanılarak bakır (II) iyonunun miktarı (%kütle olarak) aşağıdaki formüle göre hesaplanır,

$$\% \text{Cu(II)} = M \cdot V \cdot \text{meg} \cdot 100 / T$$

M- EDTA çözeltisinin molarite cinsinden derişimi,

V-titrasyon sırasında harcanmış olan EDTA çözeltisinin hacmi (ml),

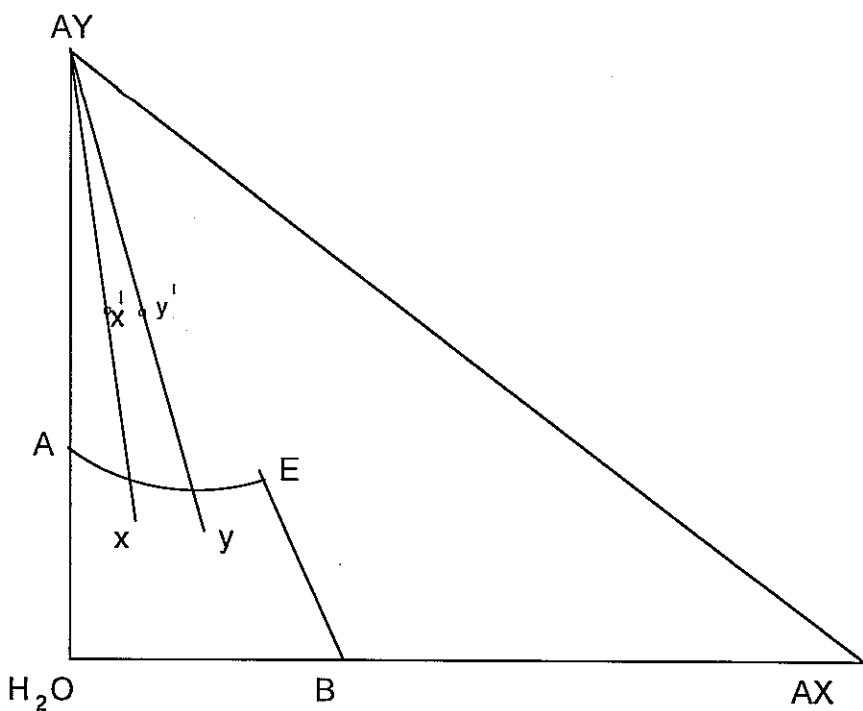
meg- bakır (II) iyonunun mili eşdeğer gramı(0,06354 gram),

T-bakır (II) iyonu ihtiva eden numunenin tartımı (gram olarak).

9.2.7. Katı Fazın Schreinemakers'in "Kalıklar" Yöntemiyle Tayin Edilmesi

Bu yöntemin esası "kaldırıcı" kuralına dayanmaktadır. Söz konusu kurala göre, iki üçlü karışımının (sistemin) karıştırılmasıyla meydana gelen üçüncü bir sistemin test noktası, kullanılan iki üçlü sistemlerin test noktalarını birleştiren doğru hat üzerinde yer almaktadır[45].

Bu yaklaşımından yola çıkarak, eğer aynı katı faz ile dengede bulunan doygun çözeltilerin bileşimleri tayin edildikten sonra, onlarla dengede bulunan katı fazdan da bir miktar alınıp süzgeç kâğıdı arasında kurutulup, tartıldıktan sonra uygun analitik yöntemler uygulanarak bileşimleri analiz edilir. Bundan sonra, elde edilen deneysel sonuçlar diyagram üzerine aktarılıp, söz konusu katı fazın kimyasal formülünü gösteren test noktası saptanabilir. Bunun için, doygun çözeltinin ve "kalığın" bileşimlerini gösteren test noktalarından geçen hat (Schreinemakers "ışını") çizilir. Katı fazla dengede bulunan iki çözelti üzerinde aynı işlemler yapılarak iki Schreinemakers "ışını" çizilir. Elde edilen bu iki hattın kesişme noktası, sıvı faz ile dengede bulunan katı fazın bileşimini veya başka bir ifade ile kimyasal formülünü gösteren test noktasını belirtmiş olur.



Şekil 8. Katı fazın bileşiminin Schreinemakers'in "kalık" yöntemiyle tayini

Şekil 8 'de x ve y test noktaları sıvı fazın bileşmelerini, x^1 ve y^1 test noktaları söz konusu sıvı faz ile dengede bulunan katı fazın Schreinemakers'in "kalık" yöntemiyle tayin edilmiş bileşimlerini, z noktası ise xx^1 ve yy^1 hatlarının (Schreinemakers "işin"ların) kesişme noktasıdır olup, katı fazın kimyasal formülüne uygun gelen test noktasını göstermektedir.

Katı fazın bileşiminin tayininde Schreinemakers'in "kalık" yöntemi uygulandığında, katı fazı oluşturan kristaller karışımından numune alınırken daha az miktarda çözeltinin sürüklənməsinə özen göstermek gereklidir.

10.BULGULAR

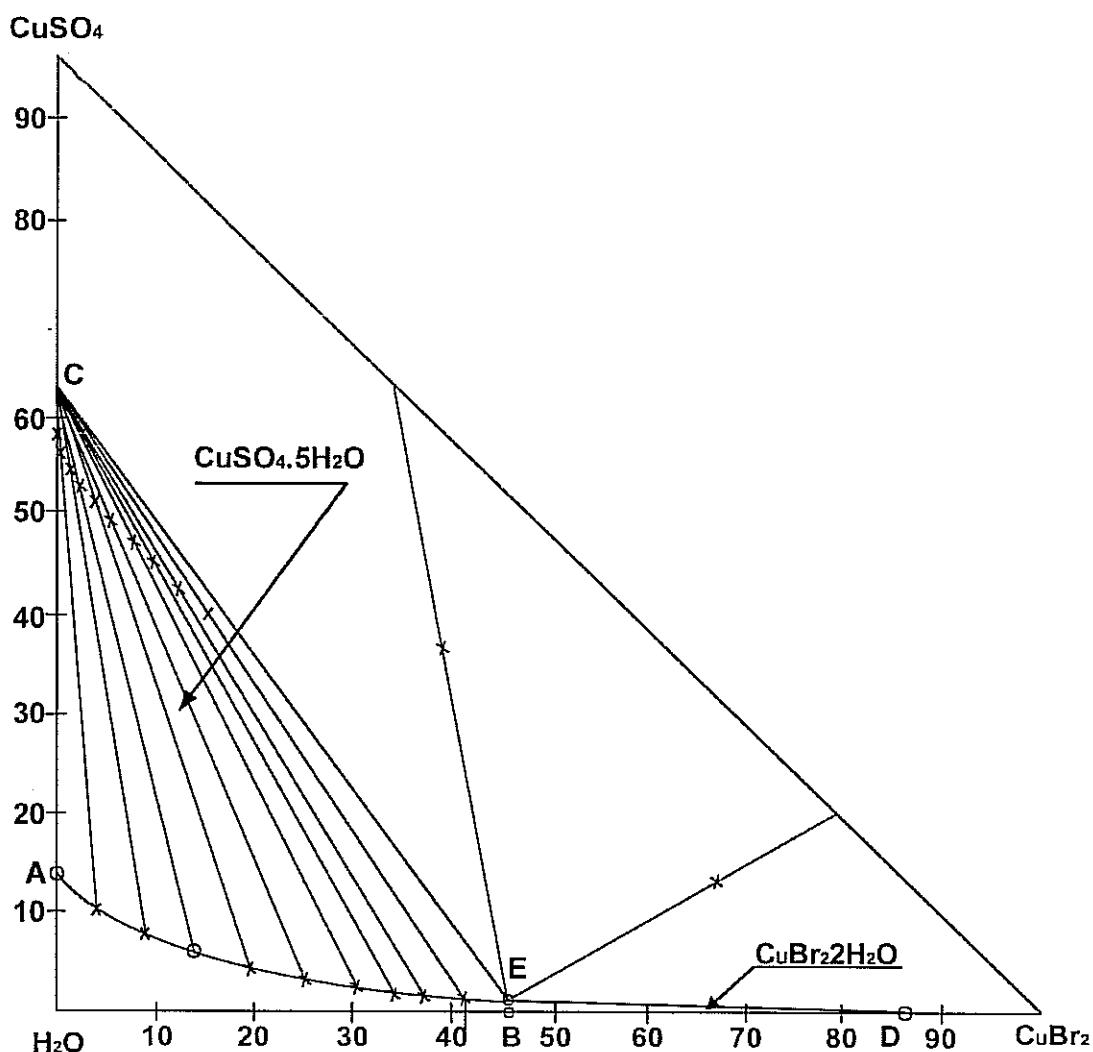
10.1. CuSO₄-CuBr₂-H₂O Üçlü Sistemin 0°C Sıcaklıkta Çözünürlüğü, Yoğunluğu, Viskozitesi, İletkenliği, Tuzluluğu Ve Faz Dengeleri

CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında sistemin CuSO₄-H₂O tarafından CuBr₂ yönünde ötonik noktaya ulaşana kadar 11 deneyel nokta ve CuBr₂-H₂O tarafından CuSO₄ yönünde ise ötonik noktaya varılana kadar 2 deneyel nokta tayin edilmiştir. Sistemin sıvı fazın ve dengede bulunan katı fazın bileşimleri ile ilgili elde edilen deneyel sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin Rozeboom yöntemiyle faz diyagramı çizilmiştir (Şekil 9).

Çizelge 1. CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü ve dengede bulunan katı fazların bileşimi.

No	SIVI FAZ (%Kütle)		“Kuru Kalık” (% kütle)		KATI FAZ	
	CuSO ₄	CuBr ₂	H ₂ O	CuSO ₄	CuBr ₂	Kimyasal Bileşim
1	12,94	0,00	87,06	58,32	0,00	CuSO ₄ 5H ₂ O
2	11,02	3,34	85,64	55,98	0,94	CuSO ₄ 5H ₂ O
3	8,83	7,67	83,50	54,63	1,34	CuSO ₄ 5H ₂ O
4	5,67	14,01	80,32	53,34	2,65	CuSO ₄ 5H ₂ O
5	4,32	19,34	76,34	51,45	3,39	CuSO ₄ 5H ₂ O
6	3,35	24,98	71,67	49,32	5,96	CuSO ₄ 5H ₂ O
7	2,67	30,35	66,98	46,38	8,37	CuSO ₄ 5H ₂ O
8	2,34	34,01	63,65	45,04	10,34	CuSO ₄ 5H ₂ O
9	2,22	37,02	60,76	43,63	12,29	CuSO ₄ 5H ₂ O
10	2,10	41,66	56,24	40,95	15,72	CuSO ₄ 5H ₂ O
11	2,00	45,39	52,61	35,42	40,03	CuSO₄ 5H₂O + CuBr₂·2H₂O
12	2,00	45,39	52,61	14,05	67,24	CuSO₄ 5H₂O + CuBr₂·2H₂O
13	0,00	47,38	52,62	0,00	78,15	CuBr ₂ ·2H ₂ O



Şekil 9. $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü ve faz dengeleri diyagramı (Rozeboom yöntemi)

$\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklığındaki sistemin bileşimi % kütleye dayanılarak yapılan matematiksel işlemler sonucu % mol olarak Çizelge 2'de gösterilmiştir.

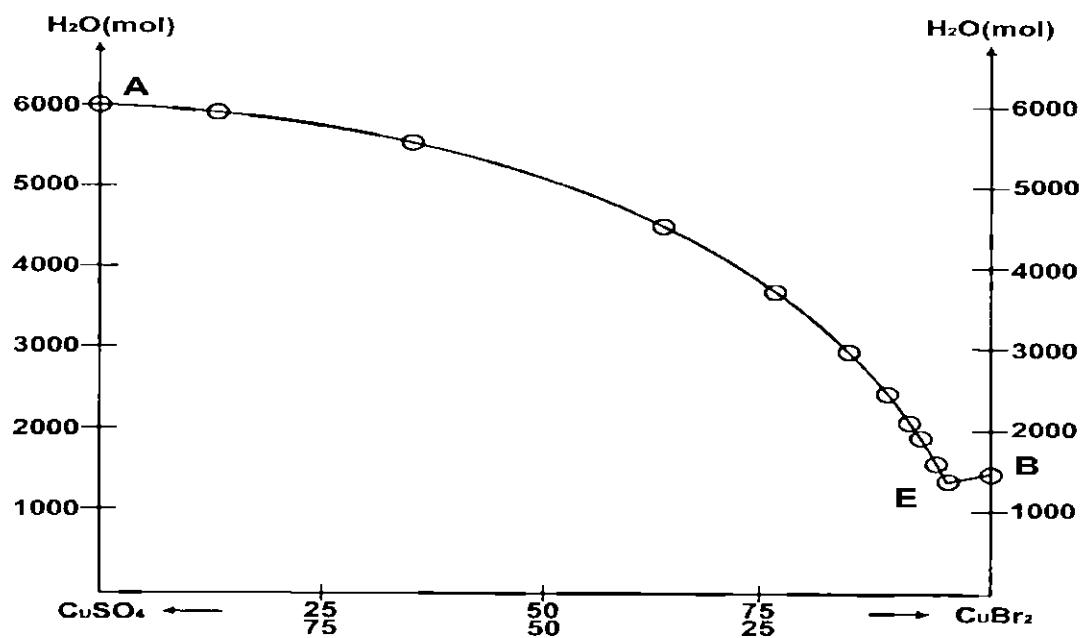
Çizelge 2. CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü

No	Sıvı Faz (%Kütle)			100 mol Tuz Karışımında		100 mol Tuza Karşı H ₂ O mol Sayısı	Kati Faz
	CuSO ₄	CuBr ₂	H ₂ O	CuSO ₄	CuBr ₂		
1	12,94	0,00	87,06	100	0,00	5975	CuSO ₄ 5H ₂ O
2	11,02	3,34	85,64	86,96	13,04	5910	CuSO ₄ 5H ₂ O
3	8,83	7,67	83,50	63,50	36,50	5596	CuSO ₄ 5H ₂ O
4	5,67	14,01	80,32	36,10	63,90	4539	CuSO ₄ 5H ₂ O
5	4,32	19,34	76,34	23,74	76,26	3729	CuSO ₄ 5H ₂ O
6	3,35	24,98	71,67	15,78	84,22	2993	CuSO ₄ 5H ₂ O
7	2,67	30,35	66,98	12,27	87,73	2436	CuSO ₄ 5H ₂ O
8	2,34	34,01	63,65	8,77	91,23	2116	CuSO ₄ 5H ₂ O
9	2,22	37,02	60,76	7,72	92,28	1876	CuSO ₄ 5H ₂ O
10	2,10	41,66	56,24	6,50	93,50	1563	CuSO ₄ 5H ₂ O
11	2,00	45,39	52,61	5,45	94,55	1353	CuSO₄ 5H₂O + CuBr₂·2H₂O
12	2,00	45,39	52,61	5,45	94,55	1353	CuSO₄ 5H₂O + CuBr₂·2H₂O
13	0,00	47,38	52,62	0,00	100	1377	CuBr ₂ ·2H ₂ O

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi söz konusu sistemin ötonik noktasının bileşimi (% mol olarak) aşağıdaki gibidir:

5,45 – CuSO₄, 94,55 – CuBr₂. Bu 100mol tuz karışımına denk gelen H₂O mol sayısı 1353'tür.

Çizelge 2'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin 0°C sıcaklığında çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramı çizilmiştir (Şekil 10).



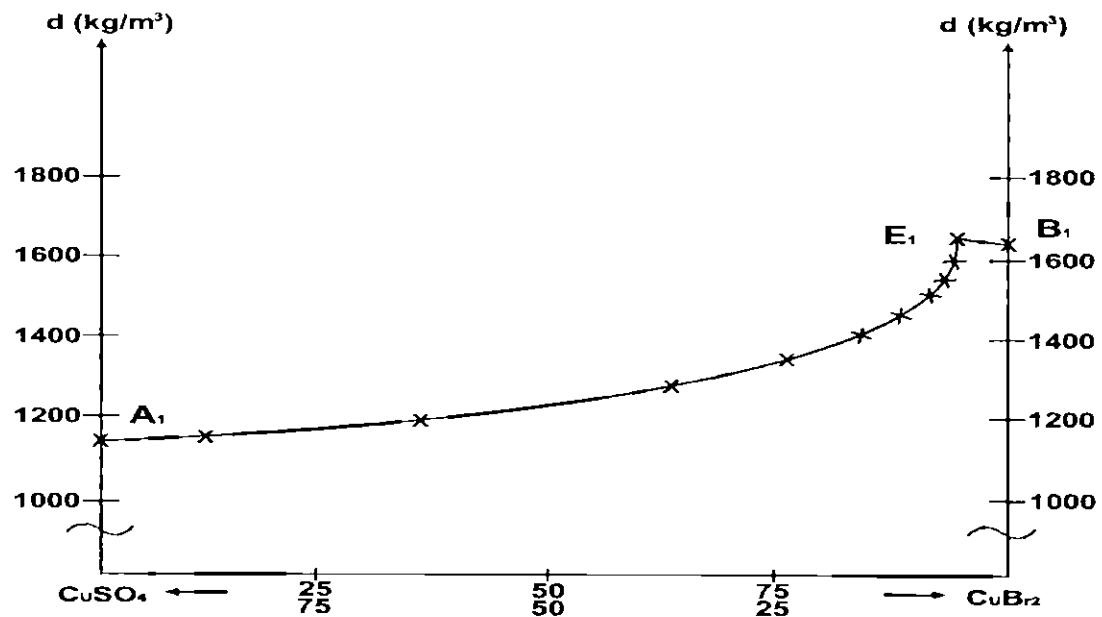
Şekil 10. $\text{CuSO}_4\text{-}\text{CuBr}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ üçlü sisteminin çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier diyagramı

$\text{CuSO}_4\text{-}\text{CuBr}_2\text{-}\text{H}_2\text{O}$ üçlü su-tuz sistemin 0°C sıcaklığtaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

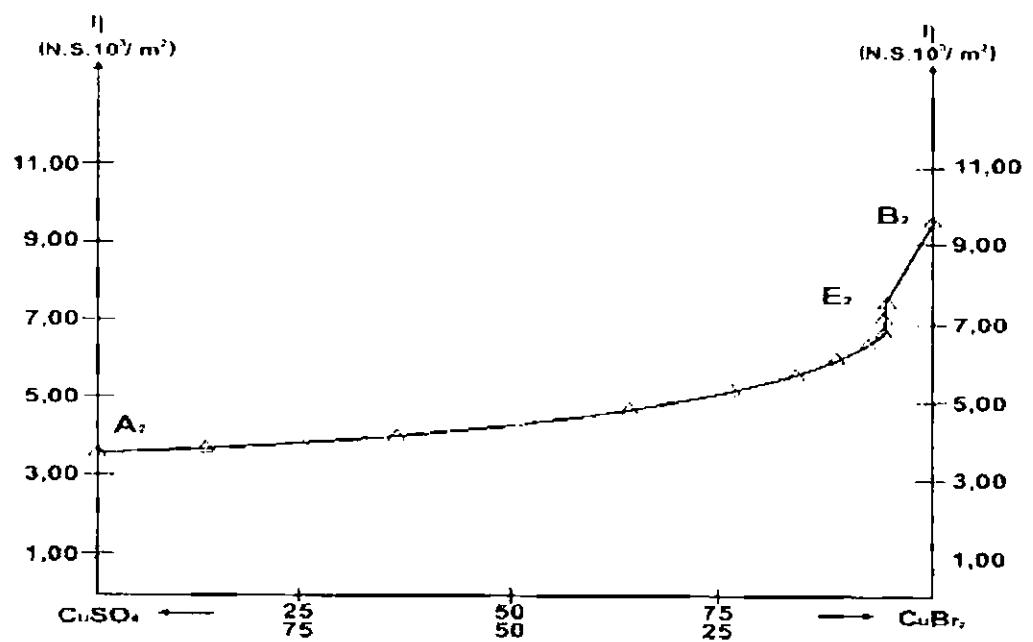
Çizelge 3. CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin 0°C sıcaklığındaki yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu

Nº	Sıvı Faz (%Kütle)			d (kg/m ³)	η (N.S.10 ³ /m ²)	İletkenlik (mS/cm)	Tuzluluk
	CuSO ₄	CuBr ₂	H ₂ O				
1	12,94	0,00	87,06	1135	3,51	201	40
2	11,02	3,34	85,64	1162	3,82	240	67
3	8,83	6,67	83,50	1205	4,09	283	91
4	5,67	14,01	80,32	1284	4,71	357	142
5	4,32	19,34	76,34	1346	5,20	415	181
6	3,35	24,98	71,67	1412	5,60	474	219
7	2,67	30,35	66,98	1473	6,15	556	258
8	2,34	34,01	63,65	1515	6,45	570	287
9	2,22	37,02	60,76	1553	6,72	605	312
10	2,10	41,66	56,24	1604	7,10	658	341
11	2,00	45,39	52,61	1661	7,45	697	370
12	2,00	45,39	52,61	1661	7,45	697	370
13	0,00	47,38	52,62	1638	9,64	754	400

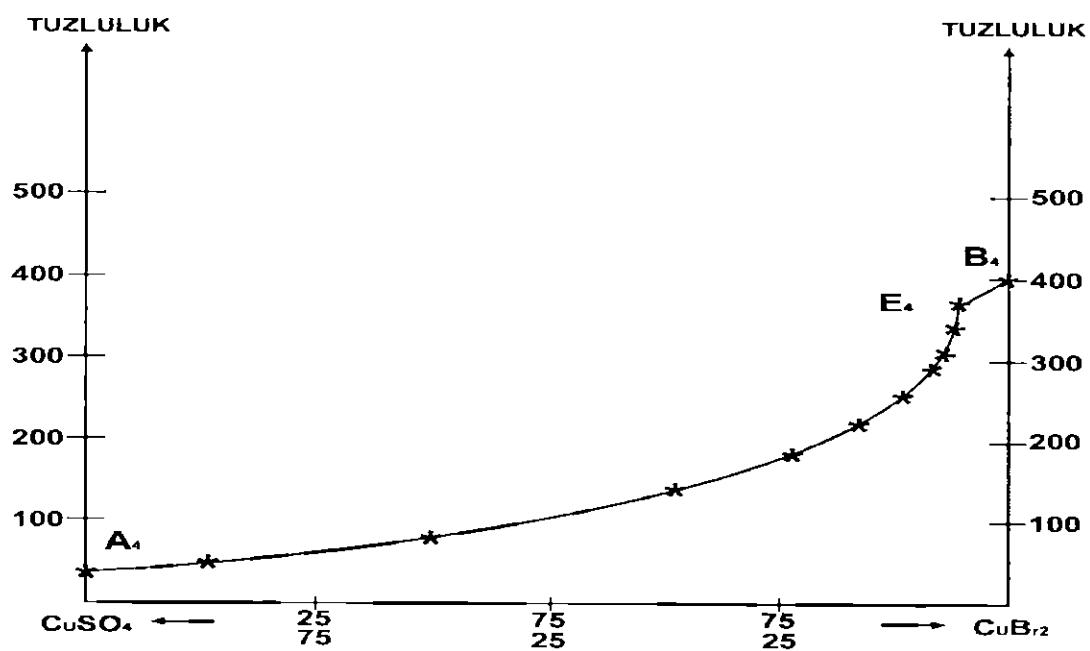
Çizelge 3'de verilmiş olan bilgilere dayanılarak CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sisteminin 0°C sıcaklığında sistemin yoğunluğunun, viskozitesinin, tuzluluğunun, ve iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramları çizilmiştir (Şekil 11-14).



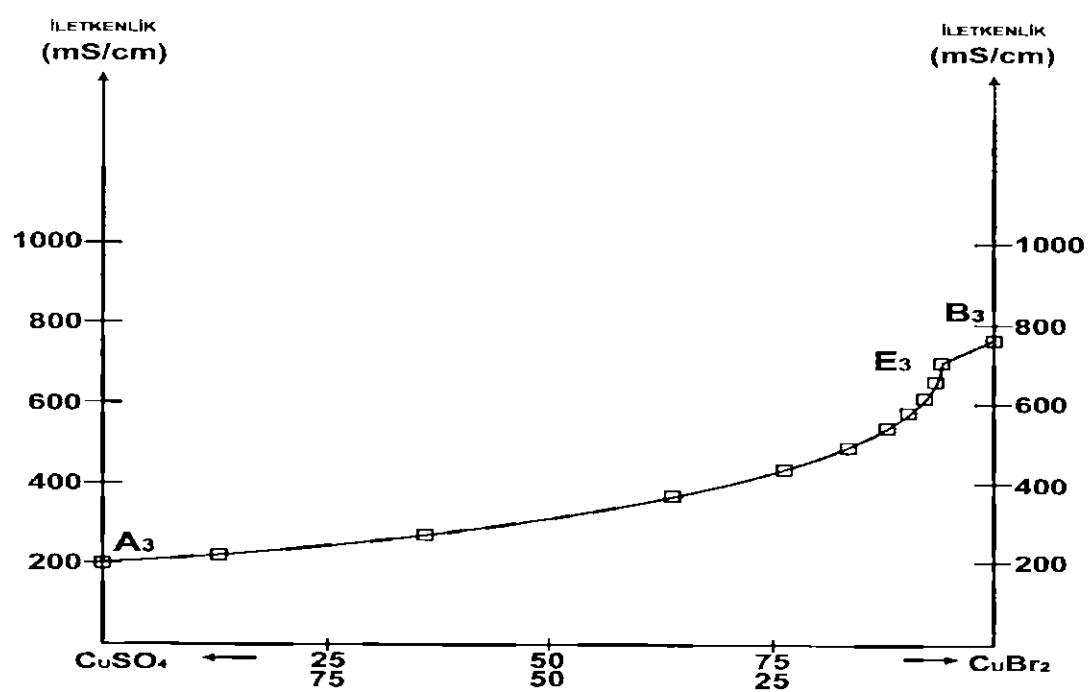
Şekil 11. $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin yoğunluğunun bileşim ile değişim diyagramı



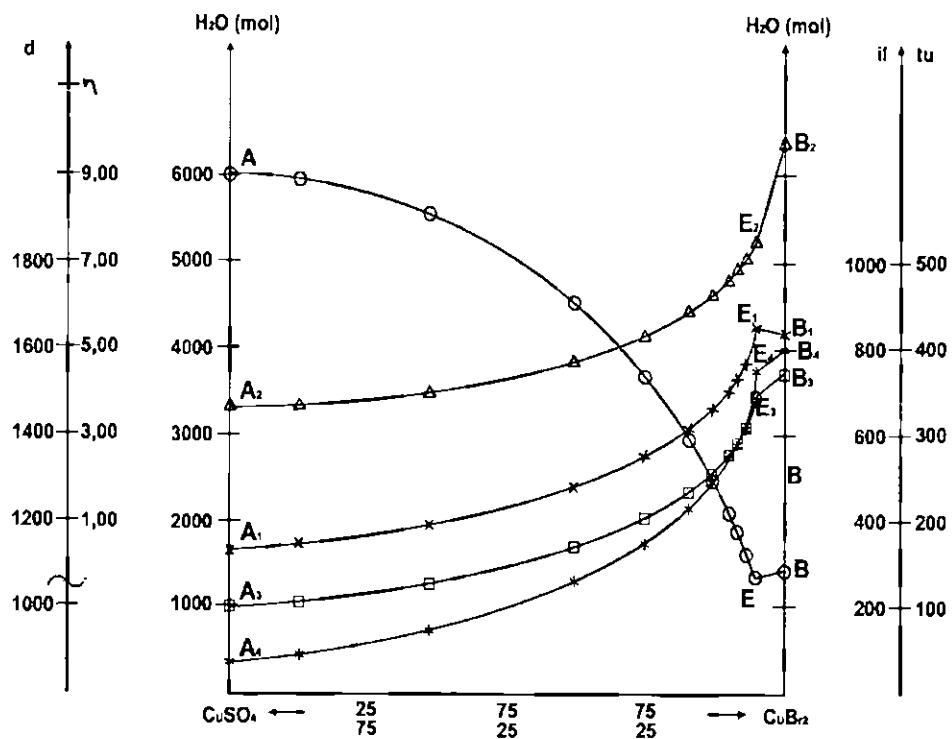
Şekil 12. $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin viskozitesinin bileşim ile değişim diyagramı



Şekil 13. CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin tuzluluğunun bileşim ile değişim diyagramı



Şekil 14. CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sisteminin iletkenliğinin bileşim ile değişim diyagramı



Şekil 15. $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü tuz-su sisteminin 0°C sıcaklığındaki çözünürlüğü, (O) yoğunluğu (X), viskozitesi (Δ), iletkenliği (\square), tuzluluğunun (*),(beşi bir arada) bileşim ile değişim diyagramı

11.SONUÇ VE YORUM

Na^+ , Cu^{+2} , Br^- , SO_4^{-2} / H_2O dörtlü karşılıklı su tuz sisteminin bünyesinde yer alan üçlü CuSO_4 - CuBr_2 - H_2O sistemde fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlük, yoğunluk, viskozite, iletkenlik, tuzluluk ve faz dengeleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge(1-3) ve Şekil (9-15)'de gösterilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre (Çizelge 1-2 ve Şekil 9-10) CuSO_4 - CuBr_2 - H_2O üçlü sisteminin basit ötonik sistemler türüne ait olduğu saptanmıştır.

Söz konusu sistemin bulundurduğu ötonik noktanın bileşimi (% kütle) 2,00 CuSO_4 , 45,39 CuBr_2 ve 52,61 H_2O olarak tespit edilmiştir. Bu ötonik noktada sistemin sıvı fazı ile $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal hidratının dengede bulunduğu saptanmıştır. Söz konusu ötonik noktanın bileşimi (% mol) 5,45 CuSO_4 , 94,55 CuBr_2 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 1 ve Şekil 9 da görüldüğü gibi, 0°C sıcaklıkta CuSO_4 - CuBr_2 - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin CuSO_4 - H_2O tarafından CuBr_2 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada, CuSO_4 tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen CuBr_2 tuzun etkisi altında %12,94'den (CuSO_4 tuzunun saf sudaki çözünürlüğü) azalarak %2,00'ye kadar (CuSO_4 tuzunun ötonik noktadaki çözünürlüğü) düşürülmüşdür tespit edilmiştir.

0°C sıcaklıkta CuSO_4 - CuBr_2 - H_2O üçlü sistemin araştırılması üçgenin CuBr_2 - H_2O tarafından CuSO_4 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada ise CuBr_2 tuzun karşılıklı çözünürlüğü çözeltiye ilave edilen CuSO_4 tuzun etkisi altında %47,38'den (CuBr_2 tuzun saf sudaki çözünürlüğü) değişerek %45,39'ya kadar (CuBr_2 tuzun ötonik noktadaki çözünürlüğü) azalığı görülmüştür.

CuSO_4 - CuBr_2 - H_2O üçlü sistemin 0°C sıcaklıkta çözünürlüğünün Yeneke-Le Chatelier yöntemiyle diyagramını kurmak için sistemin bileşiminin % kütle ile ifadesine dayanılarak matematiksel işlemler sonucu söz konusu sistemin bileşimi 100 mol tuz karışımında CuSO_4 ve CuBr_2 tuzlarının mol sayıları olarak ve %mol tuz karışımına karşın çözeltideki suyun mol sayısı şeklinde ifade edilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 10.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin sıvı fazın yoğunluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3'de ve yoğunluğun sistemde CuBr_2 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 11'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuBr_2 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1135 kg/m^3 'den (CuSO_4 tuzun doygun çözeltisinin yoğunluğu) sisteme CuBr_2 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1661 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) yükseldiği tespit edilmiştir.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuSO_4 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın yoğunluğu 1638 kg/m^3 'den (CuBr_2 tuzun doygun çözeltisinin yoğunluğu) sisteme CuSO_4 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 1661 kg/m^3 'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki yoğunluğu) arttığı saptanmıştır.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin sıvı fazın viskozitesinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3'de ve viskozitenin sistemde CuBr_2 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 12'de gösterilmiştir.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuBr_2 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın viskozitesi $3,51 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerinden (CuSO_4 tuzun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme CuBr_2 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek $7,49 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) arttığı saptanmıştır.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuSO_4 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın viskozitesinin $11,42 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerinden (CuCl_2 tuzun doygun çözeltisinin viskozitesi) sisteme CuSO_4 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek $9,64 \text{ N.S.}10^3/\text{m}^2$ değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki viskozitesi) azalduğu tespit edilmiştir.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin sıvı fazın tuzluluğunun araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3'de ve tuzluluğun sistemde CuBr_2 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 13'de gösterilmiştir

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuBr_2 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın tuzluluğu 40'dan (CuSO_4 tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme CuBr_2 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 370'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) yükseldiği görülmüştür.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuSO_4 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın tuzluluğunun 400'den (CuBr_2 tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme CuSO_4 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 370'e kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) azaldığı tespit edilmiştir.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin sıvı fazın iletkenliğinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3'de ve iletkenliğin sistemde CuBr_2 'nin bileşimi ile değişimi diyagramı Şekil 14'de gösterilmiştir

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuBr_2 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 201 mS/cm değerinden (CuSO_4 tuzun doygun çözeltisinin iletkenliği) sisteme CuBr_2 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 697 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği görülmüştür.

0°C sıcaklığında $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin araştırılması üçgenin $\text{CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ tarafından CuSO_4 köşesine doğru yönde yapıldığı sırada sıvı fazın iletkenliğinin 754 mS/cm değerinden (CuBr_2 tuzun doygun çözeltisinin tuzluluğu) sisteme CuSO_4 tuzun ilave edilmesi sonucu değişerek 697 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki tuzluluğu) azaldığı görülmüştür.

Şekil 15'de $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin 0°C sıcaklığında çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği ve tuzluluğu eğrilerinin beşinin de bir arada gösterilmesi aşağıdaki değerlendirmeleri yapmaya imkân vermektedir.

- a) $\text{CuSO}_4\text{-CuBr}_2\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemin sıvı fazının yoğunluğunun, sistemin bileşimi ile değişimi eğrisi üzerindeki karakteristik noktanın E_2 (1661 kg/m^3 değerine uygun gelen noktanın) bileşimin, söz konusu üçlü sistemin çözünürlük eğrisi üzerindeki ötonik noktanın E_1

- bileşimi ile örtüşmekte olduğu görülmektedir. (%kütle olarak: 2,00 CuSO₄, 45,39 CuBr₂ ve 52,61 H₂O ve %mol olarak: 5,45 CuSO₄, 94,55 CuBr₂ ve 1353 H₂O)
- b) CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazının viskozitesinin, sistemin bileşimi ile değişimi eğrisi üzerindeki karakteristik noktanın E₃ ($7,49 \text{ N.S } 10^3/\text{m}^2$ değerine uygun gelen noktanın) bileşimin, söz konusu üçlü sistemin çözünürlük eğrisi üzerindeki ötonik noktanın E₁ bileşimi ile örtüşmekte olduğu görülmektedir. (%kütle olarak: 2,00 CuSO₄, 45,39 CuBr₂ ve 52,61 H₂O; ve %mol olarak: 5,45 CuSO₄, 94,55 CuBr₂ ve 1353 H₂O)
- c) CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazının tuzluluğunu, sistemin bileşimi ile değişimi eğrisi üzerindeki karakteristik noktanın E₄ (370 değerine uygun gelen noktanın) bileşimin, söz konusu üçlü sistemin çözünürlük eğrisi üzerindeki ötonik noktanın E₁ bileşimi ile örtüşmekte olduğu görülmektedir. (%kütle olarak: 2,00 CuSO₄, 45,39 CuBr₂ ve 52,61 H₂O; ve %mol olarak: 5,45 CuSO₄, 94,55 CuBr₂ ve 1353 H₂O)
- d) CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin sıvı fazının iletkenliğinin, sistemin bileşimi ile değişimi eğrisi üzerindeki karakteristik noktanın E₅ (697 mS/cm değerine uygun gelen noktanın) bileşimin, söz konusu üçlü sistemin çözünürlük eğrisi üzerindeki ötonik noktanın E₁ bileşimi ile örtüşmekte olduğu görülmektedir. (%kütle olarak: 2,00 CuSO₄, 45,39 CuBr₂ ve 52,61 H₂O ve % mol olarak: 5,45 CuSO₄, 94,55 CuBr₂ ve 1353 H₂O)

Bu değerlendirmeler sonucu, CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin araştırılmasında kullanılan fizikokimyasal yöntemlerin, sıvı ve katı fazların bileşimlerinin analizinde uygulanan analitik yöntemlerin ve diğer deneysel çalışmaların doğru ve mümkün olduğu kadarıyla hatasız bir şekilde gerçekleştirildiğinin ve elde edilen sonuçların yüksek derecede sağlam ve güvenilir olduklarının bariz bir göstergesi olarak kabul edilmesi düşünülebilir.

0°C sıcaklığta CuSO₄-CuBr₂-H₂O üçlü sistemin fizikokimyasal yöntemlerle çözünürlüğü, yoğunluğu, viskozitesi, iletkenliği, tuzluluğu ve faz dengelerinin araştırılması sırasında elde edilen deneysel sonuçların ve onların esasında kurulan ve çizilen diyagramların "HALLURJİ" tuz endüstrisinde uygulanabilecek CuSO₄ ve CuBr₂ tuzların doğal tuz karışımlarından ve sanayi atıklarında bulunan tuz karışımlarından ayrılması yöntemlerinin fizikokimyasal esaslarının işlenip hazırlanmasında kullanılması beklenir.

12. KAYNAKLAR

1. Kurnakov N.S., Fizikokimyasal analize giriş, 1940, *Izd. AN SSSB. M.*, pp. 3-7.
2. Anasov V.Y.; Pogodin S.A., Fizikokimyasal analizin esasları, 1948, *Izd. AN SSSB, M.*, pp. 15-18.
3. Bergman A.G.; Vlasov N.A., 1942, *Dok. AN SSSB, M.*, pp. 26-31.
4. Van Vezer D., Fosfor ve onun bileşikleri, 1962, *Izd. Inost. Lit., M.*, pp. 282-285.
5. Karyagin Y.V., Saf kimyasal maddeler, 1947, *izd. Khim. Lit., M., L.*, pp. 290-292.
6. Remi G., 1966, Kurs Neorganicheskoy Khimiyyi, t.2, M., pp. 237-243.
7. Riss I.G.; Vitukhovskaya B.S., 1955, *Jour. Gener. Chem.*, t.25, №4, pp. 643-652.
8. Schenkin Y.S.; Gorjankin E.V., 1978, *Zr. Neorg. Khim.*, t.XXII, №8, pp. 2293-2297.
9. Zakirov B.S.; Beglov B.M., 1977, *Zr. Neorg. Khim.*, t.XXII, №12, pp. 3395-3399.
10. Yantsiyeva S.Kh.; Namazov Sh.S.; Korotkova E.G.; Kucharov Kh., 1992, *Zr. Neorg. Khim.*, t.37, №6, pp. 1371-1375.
11. Beglov B.M.; Tukhtayev S.; Yugay M.R., 1980, *Zr. Neorg. Khim.*, t.25, №8, pp. 2283-2287
12. Zulfugarlı D.I.; Aliyev V.A., 1983, System of manganese hypophosphate-manganese chloride-water at 25-degrees-c and manganese hypophosphate-sodium hypophosphate water at 40-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 30, №11, pp. 2981-2982.
13. Aliev V.A.; Velieva S.M., 1985, Study of system ammonium hypophosphate-manganese hypophosphate-water at 25-degrees, *Zh. Priklad. Khim.*, №6, pp. 1269-1271.
14. Aliev V.A.; Velieva S.M., 1985, Sodium chloride-manganese-hypophosphate-water system at 20-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 30, №3, pp. 798-800.
15. Aliyev V.A.; Dolinina R.M.; Lepechkov I.N., 1989, Potassium nitrate-manganese hypophosphate water system at 20-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 34, №5, pp. 1324-1326.
16. Aliyev V.A.; Dolinina R.M.; Gadjiev S., 1990, The solubility in $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2\text{-Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ systems, *C.R. Acad. Sci., Paris*, Ser. II 310, pp. 1191-1194.
17. Aliyev V.A.; Dolinina R.M.; Lepechkov I.N., 1991, Solubility and physical-chemical properties of saturated solutions in $\text{NaBr}\text{-Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25-degrees-c, *Zr. Neorg. Khim.*, 36, №8, pp. 2112-2114.
18. Alişoğlu Vahit; Necefoglu Hacali, 1997, Solubility in the $\text{Na-2(NO}_3)_2\text{/Na-2(H}_2\text{PO}_2)_2\text{/Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{/H}_2\text{O}$ system, *C.R. Acad. Sci., Paris*, t.324, Serie IB, pp. 139-142.
19. Alişoğlu Vahit, 1998, Solubility and phase in equilibrium in the $\text{K}_2\text{Br}_2\text{/MnBr}_2\text{/Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2\text{/H}_2\text{O}$ system, *C.R. Acad. Sci., Paris*, t.1, Serie IIC, pp. 781-785.

- 20.** Alişoğlu Vahit, 2002, Physicochemical analysis of the system Na^+ , $\text{Mn}^{+2}/\text{Cl}_-(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ -// H_2O , *C.R.Chimie* 5, pp. 547-549.
- 21.** Roozeboom B., 1887, *Roc. Trav. Chem.*, Payz-Bas, pp. 342-344.
- 22.** Shreinemakkers, 1888, *Jour. Phys. Chem.*, 2, pp. 513-515.
- 23.** Van't Hoff, 1936, Okyanusta meydana gelen tuz çökelekleri, *İzd. İnost. Lit., M.*, pp. 17-23.
- 24.** Kurnakov N.S.; Jemchujnij S.F., 1913, Akış basıncı ve plastik maddelerin sertlikleri, *İzd. AN SSCB, M.*, pp. 324-385.
- 25.** Tamman G., 1926, *Jour. Anorg. Chem.*, 157, pp. 321-326.
- 26.** Pozin M.E., 1961, Mineral tuzların teknolojisi, *İzd. L.*, pp. 3-15.
- 27.** Anasov V.Y.; Ozerova M.I.; Fialkov V.Y., 1987, *Osnovy Fizikokhimicheskogo Analiza, Izd. Nauka M.*, pp. 175-193.
- 28.** Greenwood N.N.; Earnshaw A., 1997, *Chemistry of the Elements*, 2nd. Edition, Oxford, Butterword-Heinemann.
- 29.** *Handbook of Chemistry and Physics*, 1990, 71st.,edition, CRC Pres, Ann Arbor, Michigan.
- 30.** *The Merck Index*, 1960 7th edition, Merck & Co, Rahway, New Jersey, USA.
- 31.** Nicholls D., 1973, *Complexes and First-Row Transition Elements*, Macmillan, London.
- 32.** Wells A.F., 1984, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 th edition, Oxford University, Oxford, UK.
- 33.** March J., 1992, *Advanced Organic Chemistry*, 4th, Wiley, New York, pp. 723.
- 34.** Patnaik, Pradyot, 2002, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, Two Penn Plaza, New York, pp.262-263.
- 35.** Wells A.F., 1984, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Clarendon.
- 36.** Jolly W.L., 1983, *The Synthesis an Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice Hall, London, pp. 197.
- 37.** Menke J.B., 1925, Nitration with nitrates, *Recueil des Travaux Chimiques des Payes-Bas*, pp. 44-141.
- 38.** Chambers C.; Holliday A.K., 1975, *Modern Inorganic Chemistry*, Butterworths, pp. 413-418.
- 39.** Masterson W. L.; Hurley C. N., 2004, *Chemistry: Principles and Reactions*, 5th Ed. Thomson Learning, Inc., pp. 498."
- 40.** Bertschowza B. 1926, *Roczn Chemistry*, N° 6, pp. 705.
- 41.** Stortenbecker W., 1900, *Z. Physik. Chemistry*, N° 34, pp.109.
- 42.** Trethakov Y.D.; Simakova L.K., 1961, *Zr. Neorg. Khim.*, N° 9, pp.2203

- 43.** Trethakov Y.D.; Simakova L.K., 1961, *Zr. Neorg. Khim.*, 6, N° 9, pp.2203
- 44.** Turgut Gündüz, 1997, Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı, 7, pp. 145-175.
- 45.** Vahit Alişoğlu A., 1973, Doktora Tezi, Bakü.

ÖZGEÇMİŞ

26.06.1977 tarihinde Kars'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kars'ta tamamladı. Kafkas Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Programı'ndan 2001 yılında Kimyager Ünvanı ile mezun oldu. 2005 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Öğrenimine başladı.

Çağatay ÖZBEY