

**ÇEŞİTLİ BOR MİNERALLERİNİN KALEVİ ÇÖZELTİLERDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNİN İNCELENMESİ ve AYNI MİNERALLERDEN
SODYUM KARBONAT ve SODYUM BİKARBONATLA ÇEŞİTLİ
TEMPERATÜRLERDE KATI FAZDA BORAKS OLUŞMASININ
İNCELENMESİ**

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
" Fen Doktoru "
ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır

Tevfik GEDİKBEY

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 11. 7. 1978
Sözlü Sınav Tarihi : 6. 3. 1979

Doktorayı Yöneten : Prof. Dr. Halidun CİVELEKOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ertuğrul AYÇA
Prof. Dr. Raşit TOLUN

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

Yine, çalışmalarım esnasında kıymetli görüşlerinden istifade ettiğim Prof. Dr. Raşit Tolun ve Doç. Dr. Hüseyin Gülensoy'a müteşekkirim.

Ayrıca, çalışmalarım ile ilgili gerekli izinleri veren KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Dekanlığı'na, İTÜ Kimya Fakültesi Dekanlığı'na ve Laboratuvarlarından istifade ettiğim İTÜ Kimya Fakültesi, Sınıf Kimya Kürsüsü başkanı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halidun Civelekoğlu başta olmak üzere tüm kürsü elemanlarına teşekkür ederim.

Tevfik Gedikbey

Ö Z E T

Bu çalışmada, dört ayrı bor minerali, Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), Uleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$), Pandermit ($4CaO.5B_2O_3.7H_2O$) ve Tunellit ($SrO.3B_2O_3.4H_2O$) ile bunlardan elde edilen kalsine ürünlerin kalevi çözeltilerdeki çözünürlükleri incelenmiştir. Denemeler; 0.5, 2.0 ve 5.0 normal çözeltilerde adi sıcaklıkta ($20^{\circ} - 30^{\circ} C$) ve sıcakta ($80^{\circ} - 90^{\circ} C$) yürütülmüştür. Bunlardan başka, adı geçen minerallerin, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) ile katı fazda verdiği reaksiyonlar bir seri sıcaklık boyunca incelenmiştir.

Minerallerin kalsinasyonları esnasında uğradıkları dehidratasyon sebebi ile aktifleştikleri ve çözünürlüklerinde bariz farklılıklar ortaya çıktığı tesbit edilmiştir. Adı geçen minerallerin dehidratasyonları, ayrıca, D.T.A. çalışmaları ile de takip edilmiştir. Kalsinasyon sonuna doğru kendini gösteren sinterleşmenin çözünürlük üzerindeki tesiri olumsuzdur.

Sodyum hidroksitteki çözünürlükler, çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklığı ile doğru orantılıdır. Tunellit mineralinin sıcak $NaOH$ çözeltisinde % 100 oranında çözündüğü görülmüştür.

Amonyaktaki çözünürlükler ise çözelti konsantrasyonu ile ters (Tunellit hariç), sıcaklık ile doğru orantılıdır.

Dört minerale ait orjinal ve kalsine numunelerin sıcak Na_2CO_3 ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) çözeltilerindeki çözünürlükleri % 100 gibidir. Her dört mineralin de Na_2CO_3 ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) çözeltilerinde soğukta çözünebilmeleri için, Kolemanit'in $300^{\circ} - 350^{\circ} C$, Uleksit'in $150^{\circ} C$, Pandermit'in $450^{\circ} C$ ve Tunellit'in ise $250^{\circ} - 300^{\circ} C$ ye kadar kalsine edilmeleri gerekmektedir.

Katı fazda boraks oluşmasında en yüksek verim (% 97.46) Uleksit minerali ile ve düşük sıcaklıkta ($100^{\circ} C$ de) meydana gelmiştir.

SUMMARY

In this work four different boron minerals have been investigated especially in respect of the solubilities of their calcination products in alkaline solutions. These four minerals were : Colemanite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); Ulexite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$); Pandermite ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and Tunellite ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). The solubility experiments have been conducted with solutions of : 0.5, 2.0 and 5.0 normalities and as well as at room ($20^\circ - 30^\circ \text{C}$) and as at higher ($80^\circ - 90^\circ \text{C}$) temperatures. Beside these, the solide phase reactions of the same minerals, respectively with Na_2CO_3 , NaHCO_3 and a ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) mixture, have also been investigated by a series of temperatures. Due to the dehydration, the calcination of the minerals has an activation effect on their solubilities. The dehydration of the minerals have also been investigated by differential thermal analysis. By the end of the calcination procedure, a superficial melting takes place, which has a negative effect on the solubilities of the minerals.

The solubility ratios of the minerals in sodium hydroxyde solutions do increase with the increase of concentrations and temperatures. It has been observed that Tunellite mineral dissolves completely in hot NaOH solution and with exception of Tunellite, the solubility ratios in ammonia solutions are indirectly proportional to the concentration and directly proportional to the temperature. The four minerals and their calcination products are almost completely soluble in hot Na_2CO_3 solution and as well as in hot ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) solution. In order to dissolve the four minerals in Na_2CO_3 and ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) solutions at room temperature, it is necessary to calcine them. The temperature ranges of calcination for each mineral are as follows : by Colemanite $300^\circ - 350^\circ \text{C}$; by Ulexite 150°C ; by Pandermite 450°C and by Tunellite $250^\circ - 300^\circ \text{C}$.

By the preparation of borax in solide phase a highest yield of 97.46% and a lowest reaction temperature of 100°C has been realised with the Ulexite mineral.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa
1. TEORİK BÖLÜM	1
1.1. GİRİŞ	1
2. DENEL BÖLÜM	7
2.1. Minerallerin Temini ve Analizleri	7
2.1.1. Minerallerin Temini	7
2.1.2. Minerallerin Öğütülmesi ve Elek Analizleri	7
2.1.3. Minerallerin Kimyasal Analizleri	8
2.2. Dehidratlama Çalışmaları	10
2.2.1. Kalsine Nümunelerin Hazırlanması	10
2.2.2. Diferansiyel Termik Analiz	12
2.3. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI	15
2.3.1. Kolemanit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	16
2.3.1.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler	16
2.3.1.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler	18
2.3.1.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltisindeki Çözünürlükler	20
2.3.2. Uleksit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	25
2.3.2.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler	25
2.3.2.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler	27
2.3.2.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltisindeki Çözünürlükler	29
2.3.3. Pandermit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	34
2.3.3.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler	34
2.3.3.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler	36
2.3.3.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltisindeki Çözünürlükler	38
2.3.4. Tunellit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları	43
2.3.4.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler	43

3.4.2.	Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler	45
3.4.3.	Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltisindeki Çözünürlükler	47
4.	KOLEMANİT, ULEKSİT, PANDERMİT ve TUNELLİT MİNERALLE - RİNDEN KATI FAZDA BORAKS HAZIRLANMASI	52
4.1.	Sudaki Çözünürlükler	53
	SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	60
	LİTERATÜR	63

1. TEORİK BÖLÜM

1.1. GİRİŞ

Bor elementi yer kabuğunda, daha ziyade sodyum, kalsiyum ve magnezyum borathidratlar halinde olmak üzere yaklaşık olarak % 0.001 oranında bulunur. Yer kabuğunda büyük rezervler halinde bulunan önemli bor mineralleri ise; boraks (tinal : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pandermit ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) tir.

Pandermit, tarihin çok eski devirlerindenberi bilinen ve kullanılan bor minerali olması bakımından bilhassa önemlidir. Bugün için rezervleri hemen hemen tükenmiş olup, diğer kalsiyum borathidratlara nazaran daha düşük oranlarda rastlanır.

Yukarıda sayılan bu önemli mineraller dünyanın ancak birkaç ülkesinde, büyük rezervler halinde toplanmış bulunmaktadır. Bu ülkeler; Amerika, Türkiye, Rusya ve İtalya'dır. Bor minerallerine daha küçük rezervler halinde sahip olan ülkeler ise; Arjantin, Bolivya, Kanada, Çin, İngiltere, Almanya, Hindistan, Kore, New Meksiko, New Zellanda, Peru ve Suriye'dir.

Kuzey ve Güney Amerika'da önemli miktarlarda boraks, kernit, uleksit ve kolemanit rezervleri bulunmaktadır. Bugün Amerika, dünya toplam bor rezervlerinin % 25- 30'nu elinde bulundurmaktadır.

İtalya'da borik asit, 19. yüzyıldanberi Toskana'dan çıkan sıcak yeraltı buharlarından üretilmektedir.

Rusya'da ise çeşitli magnezyum borathidra' mineralleri bulunmaktadır ve en önemli temsilcisi aşherit ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tir.

Bandırma'nın güneyine düşen, Sultançayırı - Aziziye mevkiin - deki pandermit yatakları 1949 yılına kadar, Türkiye'nin bilinen yegane borat yatağı idi. 1951 yılından sonra yapılan çalışmalar ile, Türki -

ye'nin önemli sodyum ve kalsiyum borathidrat rezervlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu minerallerin dağılımları aşağıda açıklanmıştır^{(1),(2)}:

Türkiye'nin bor yatakları genellikle Batı Anadolu'da yani Eskişehir, Kütahya, Balıkesir ve Bursa bölgelerinde toplanmıştır.

Eskişehir-Kırka Bölgesi : Bölgedeki başlıca mineral Tinkal'dir. Rezerv takriben 500 milyon ton civarındadır. Bu bölgede daha düşük oranda olmak üzere kolemanit de bulunmaktadır.

Kütahya-Emet Bölgesi : Başlıca mineral kolemanit olup, rezervin 50 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Balıkesir-Bigadiç Bölgesi : Esas rezervler Kolemanit ve Uleksit'tir. Bu bölgede bilhassa uleksit minerali, diğer bölgelere nazaran daha boldur.

Bursa-M.Kemâl Paşa Bölgesi : Bölgede sadece Kolemanit minerali bulunmaktadır.

Adı geçen bütün bu bölgelerdeki toplam kolemanit rezervinin 200 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Bilinen bu bor rezervleri -nin yanı sıra, başka bölgelerde bulunan muhtemel bor rezervlerinden de bahsedilmektedir. Bugün için Türkiye, dünya bor rezervleri -nin tahminen % 60'nı elinde bulundurmaktadır.

Türkiye'de bu üç önemli bor mineralinin (Tinkal, Kolemanit, Uleksit) yanı sıra ; Meyerhofferit, İnyoit, Hidroborasit, Tersit, Howlit ve Tunellit gibi diğer çeşitli bor minerallerine de daha az oranlarda tesadüf edilmektedir. Adı geçen bu mineraller, müstakil rezervler halinde olmayıp, daha ziyade bilhassa Kolemanit ve Uleksit ocaklarında karışık ve geçiş mineralleri halinde ortaya çıkmaktadır.

Bor mineralleri, bilinen bütün bor tuzları için ilk çıkış maddeler-

ri hüviyetini taşımaktadırlar. Kimya Sanayi'inin bu ihtiyacı, bor minerallerine olan talebi gün geçtikçe artırmaktadır. Bazı bor türevlerinin yakın bir gelecekte stratejik önemi haiz uygulamaları olacağı belirtilmektedir. Bu yüzdendir ki, bor minerallerinin, petrol kadar olmasa bile, yakın gelecekte dünya ülkelerince ısrarla aranacak en önemli maddeler arasında yer alacağı muhakkaktır.

Çeşitli ülkeler bor minerallerinin bu önemini gayet iyi kavradıklarından, bu minerallerin değerlendirilmesi hususunda önemli çalışmalar yapmışlardır ve yapmaktadırlar da. Amerika ve İtalya'da bu minerallerden ve hatta bu mineralleri düşük oranda ihtiva eden bazı kaynaklardan bile boraks ve borik asit üretimi hususlarında dikkate değer çalışmalar yapılmış bulunmaktadır (3),(4),(5),(6).

Türkiye'deki bor minerallerinin de değerlendirilmeleri ve özelliklerinin açıklığa kavuşturulması hususunda önemli çalışmalar yapılmıştır.

Türkiye'deki bor mineralleri üzerinde yapılan ilk çalışmalar, daha ziyade bunların bazı özelliklerini ortaya koymaya yönelik olmuş ve bilhassa pandemit üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar da, esas olarak, bu mineralin dehidratasyonu ve sudaki çözünürlüğü üzerinde durulmuştur (7),(8),(9),(10).

Bunlardan daha sonra da, Türkiye'de yeni mineraller olarak ortaya çıkarılan Kolemanit, Howlit, Uleksit, İnyoit ve Tunellit minerali üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış ve bu minerallerin dehidratasyonları, mineralojik ve kimyasal özellikleri, bazı çözünürlükleri ile katı faz reaksiyonları üzerinde durulmuştur (2),(11),(12),(13).

Ülkenin sınıf gelişmesine paralel olarak, sahip olunan bu cevherlerden ekonomik yönden yararlanmayı gaye edinen ve bilinenlerin dışında yeni imkanlar kazandırmayı amaçlıyan tipik çalışmalar da

yapılmıştır. Bunlar arasında, hidroklorik asit kullanılışı ile borik asit üretimi (14), Tinkal cevheri konsantrelerinden H_3BO_3 ve Na_2SO_4 üretimi (15), Kalsine Kolemanit cevherinden CO_2 kullanılarak H_3BO_3 üretimi (16) sayılabilir.

Türkiye'nin sahip olduğu fakat gerektiği şekilde kıymetlenemediği bir cevher olan Uleksit'ten boraks üretiminin optimum şartlarını ortaya koyan diğer bir çalışmanın (17),(18) aynı zamanda patenti de alınmış durumdadır. Bu çalışmalarda, geçen asrın sonundan beri terkedilen ve o zamanlar verimlilik oranı maksimum % 75 olan uleksit cevherinden boraks üretimi, cevherin bir ön kalsinasyona tabi tutulması ile %92-95 sınırına çıkarılmıştır.

Bu minerallerin sudaki ve asitlerdeki çözünürlükleri konusunda da önemli birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonunda, suda çözünmeyen kalsiyum borathidratların, mineral asitlerinde kolaylıkla çözüldükleri ortaya konmuştur.

Son zamanlarda, boratların çözünürlükleri ve sıcaklığın bu çözünürlükler üzerindeki tesirini inceleyen çalışmalar (19),(20), daha sonra geliştirilecek olan bir seri çalışmaların adeta öneüsü olmuştur. Pekçok bor mineralinin çeşitli asitlerdeki çözünürlüklerinin etraflı bir şekilde incelenmesi konusunda isim yapanların başında bilhassa A.B. ZDANOWSKI ve V.M. IMAMUDDİNOVA gelmektedir.

Nitekim bu araştırmacılar, boratların önce klorür asidindeki çözünmesinin mekanizmasını ve kinetiğini etüd etmişler (21),(22), daha sonra ise sülfat asidindeki relatif çözünme hızları ile bu şekildeki çözünme üzerindeki konsantrasyon ve safsızlıkların tesirlerini incelemişlerdir (23),(27).

V.M. IMAMUDDİNOVA ayrıca, genel olarak anorganik asitlerdeki çözünmenin kinetiği (25) ile, nitrik asit (26), fosforik asit (27), asetik asit (28) ve hatta perklorik asitteki (29) çözünmelerin süratlerini de incelemiştir.

Kalsiyum boratların fosfat asidi çözeltilerindeki dekompozisyonlarının mekanizması, ayrıca ZDANOWSKI ve BIKTAGIROVA tarafından da etraflıca tetkik edilmiştir (30).

Bunlardan başka, Kolemanit ve Uleksit minerallerinin CO_2 ihtiva eden sulardaki çözünürlükleri de incelenmiş bulunmaktadır (31). Bu çalışmalarda, adı geçen iki mineralin de, bu şekildeki bir çözünme sonunda tam ekivalent bir şekilde $CaCO_3$ 'a dönüşebildikleri gösterilmiş ve elde edilen sonuçlardan hareketle, bilhassa kolemanit mineralinin jeolojik teşekkülü hakkında görüşler ortaya sürülmüştür.

Diğer enteresan bir çalışma da, Kolemanit, Uleksit ve Pandermit minerallerinin disodyum EDTA çözeltisindeki çözünürlüklerinin tesbiti hususundadır. Araştırmacılar, adı geçen minerallerin disodyum EDTA çözeltisinde kompleks teşkili ile tamamen çözündüklerini göstermişlerdir (32).

Görüldüğü gibi, Türkiye'nin önemli bor minerallerinden olan Kolemanit, Pandermit ve Uleksit üzerinde çok sayıda ve değişik konuda araştırmalar yapılmış bulunmaktadır. Bu araştırmalar daha ziyade; minerallerin dehidratasyonları, sudaki ve asitlerdeki çözünürlükleri, EDTA çözeltilerindeki çözünürlükleri, boraks ve borik asit elde edilmesi üzerinedir. Bunların ötesinde bilhassa Rusya'da, bor minerallerinin hemen hemen bütün asitlerdeki ve keza sudaki çözünürlükleri üzerinde de pekçok araştırmalar yapılmıştır.

Buna karşılık, bor minerallerinin kalevi çözeltilerdeki çözünürlükleri üzerinde yürütülen bir çalışmaya literatürde rastlamak mümkün olmamıştır.

Sunulan bu çalışma, sudaki çözünürlükleri çok sınırlı olan Kolemanit, Pandermit, Uleksit ve Tunellit minerallerinin çeşitli kalevi çözeltilerdeki çözünürlüklerini araştırmak için gerçekleştiril-

miştir. Kolemanit ve Uleksit Türkiye'nin en önemli bor mineralleri, Pandermit Türkiye'de keşfedilen ilk bor minerali ve Tunellit ise bazı kalsiyum borathidratlar yanında az miktarda rastlanan ve SrO gibi değişik bir komponent ihtiva eden yeni bir bor minerali olması bakımından, incelemelere konu olarak seçilmiştir. Böylece, bugüne kadar üzerinde durulmamış bir konu olan bor minerallerinin değişik kalevi çözeltilerdeki çözümlülüklerinin tesbiti incelemenin amacı olarak seçilmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerde, kalevi çözeltiler olarak, çeşitli konsantrasyonlardaki Amonyak, Sodyum hidroksit, Sodyum karbonat ve (Sodyum karbonat + Sodyum bikarbonat) çözeltileri kullanılmıştır. Çözünme deneyleri, gerek orjinal ve gerekse bir seri temperaturde kalsine edilmiş olan mineraller ile, adi temperaturde ve sıcakta yapılmıştır.

Çözünürlük çalışmalarına ilâveten, sözü edilen dört mineralin Na_2CO_3 ve NaHCO_3 ile olan katı faz reaksiyonları da incelenerek, bu tip reaksiyonlar sonucu boraks oluşmasının verimleri tesbit edilmeye çalışılmıştır.

2. DENEL BÖLÜM

2.1. MİNERALLERİN TEMİNİ ve ANALİZLERİ

2.1.1. Minerallerin Temini.

Kolemanit ve Uleksit mineralleri Balıkesir-Bigadiç Bölgesi'nde bulunan özel sektöre ait Sırrı Yırcalı Ocakları'ndan görevli mühendislerin refakatında itina ile temiz kristaller arasından seçilerek temin edilmiştir. Pandermit ise, Susurluk ilçesi yakınlarındaki Sultançayırı mevkiinde bulunan ocaklardan toplanmıştır. Söz konusu ocaklar rezervlerinin tükenmiş olması sebebiyle halihazırda terk edilmiş durumdadırlar. Tunellit minerali Eskişehir-Kırka Bölgesi'ndeki Öceno - luk mevkiinden, işletmelerde görevli maden mühendisleri yardımıyla, Kolemanit ocaklarından özel bir gayret ve itina ile seçilmiş bulunmaktadır.

2.1.2. Minerallerin Öğütülmesi ve Elek Analizleri.

Yukarıda açıklanan ocaklardan temin edilen kristallerin, üzerinde bulunabilen az miktardaki kil ve toprak cinsinden safsızlıklar dikkatle temizlenmiştir. Temizlenen mineraller önce çeneli kırıcılar da ufalanmış ve sonra da bilyalı değirmenlerde öğütülmüştür. Öğütülen mineraller bilahare 100 meş (0.149 mm)'lik elekten geçirilmiştir. Çalışmalarda, - 100 meş tane iriliğinde numuneler kullanılmıştır.

Çalışmalara esas teşkil eden 100 meş elek altı mineral numunelerinin, tane büyüklüklerine göre fraksiyonları ise, yapılan elek analizleri sonunda Tablo-1'deki gibi bulunmuştur.

d (tane iriliği) (mm)	Kolemanit	Uleksit	Pandermit	Tunellit
0.149 - 0.125	% 65.66	% 52.00	% 77.36	% 4.12
0.125 - 0.105	3.57	10.34	0.64	1.36
0.105 - 0.088	9.52	16.34	5.70	6.70
0.088 - 0.063	11.19	9.09	2.64	17.48
0.063 - 0.044	5.57	8.05	4.12	27.76
(-) 0.044	4.49	4.18	9.54	42.58

Tablo - 1 : 100 meğ'in altına geçecek şekilde öğütülmüş olan mineral nümünelerinin elek analizleri.

2.1.3. Minerallerin Kimyasal Analizleri.

Önceki bölümde hazırlanışları izah edilmiş bulunan toz nümünelerinin "Asit ekstraksiyon metodu" ile çözümlenmesinden sonra ve bir polihidroksi kompleksleyici (mannitol) mevcudiyetinde, karbonat ihtiva etmeyen ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek, ihtiva ettikleri B_2O_3 yüzdeleri bulunmuştur. Kalsiyum ve stronsiyum oksit miktarları ise, ayarlı disodyum EDTA çözeltisi ile yapılan volumetrik tayinlerle tesbit edilmiştir. Nümünelerdeki kristal su yüzdeleri de, $600^{\circ}C$ ye kadar ısıtılan kristallerin ağırlık azalmaları olarak tayin edilmiştir.

Yapılan bir seri analiz sonunda, elde edilen neticelerin ortalaması, minerallerdeki komponentlerin teorik yüzde değerlerine çok yakındır. Bu da üzerinde çalışmaların yürütüleceği mineral örneklerinin tatminkar bir temizlikte hazırlanmış olduğunu gösterdiği gibi, aynı zamanda, adı geçen minerallerden toplanan nümünelerin kimyasal yönden tescili anlamına da gelmektedir.

Aşağıda, dört mineralin de, gerek teorik ve gerekse analizlerle bulunan komponentsel bileşimleri bir tablo halinde verilmiştir.

	Analizle Bulunan Değerler	Formülden Hesaplanan Teorik Değerler
KOLEMANİT ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)		
CaO :	% 27.22	% 27.28
B_2O_3 :	50.86	50.81
H_2O :	21.92 ^(x)	21.91
ULEKSİT ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)		
CaO :	% 14.10	% 13.84
Na_2O :	7.68	7.65
B_2O_3 :	42.60	42.95
H_2O :	35.60	35.56
PANDERMİT ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)		
CaO :	% 32.20	% 32.11
B_2O_3 :	49.70	49.84
H_2O :	18.10	18.05
TUNELLİT ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)		
SrO :	% 27.10	% 26.94
B_2O_3 :	54.10	54.32
H_2O :	18.79	18.74

(x) : % $\text{H}_2\text{O} = 100 - (\% \text{CaO} + \% \text{B}_2\text{O}_3)$ olarak hesapla bulunmuştur. Çünkü, kolemanit mineralinin kristal suyunu, bilinen klasik usullerle tayin etmek hemen hemen imkansız gibidir. Isıtılan nünunelerin çok fazla sıçrama yapmaları, pratik olarak, daima en az % 1 kadar bir kütle kaybına yol açmaktadır.

2.2. DEHİDRATLAMA ÇALIŞMALARI

2.2.1. Kalsine Nümunelerin Hazırlanması.

Dehidratlama çalışmaları için başlıca iki metod vardır.

- a) Dinamik metod, b) Statik metod.

Dinamik metod da, temperatur muntazam olarak yükseltilirken nümunelerin uğradıkları ağırlık azalması, belirli zaman aralıklarında otomatik bir şekilde tayin edilir.

Statik metod da ise, nümune belirli sıcaklıklarda, her defasında sabit tartıma gelene kadar ısıtılır ve bilahare soğutularak tartılır.

Bu çalışmalarda statik metod kullanılmıştır. Bunun için de, sabit tartıma getirilmiş olan krözeler içerisinde, hassas olarak tam 5.0000 g nümune tartılıp, bir mufla fırın içerisinde, fırın dehidratlama sıcaklığına ulaştıktan sonra, tam 5 saat bekletilmiş ve fırından alınan krözeler desikatörde 45 dakika bekletildikten sonra tartılmıştır.

Bu süre zarfında nümunelerin uğramış oldukları ağırlık azalmaları hassas bir şekilde tesbit edilmiş ve bu ağırlık azalmalarının, nümunelerin bünyelerindeki kristal suyunun kaybindan ileri geldiği de bildirildiğinden, nümunelerin hangi sıcaklıklarda kaç mol suyu bünyelerinden atmış oldukları hesaplanabilmektedir.

Çalışmalarda kullanılan bu dört mineralin dehidratlanmaları aslında daha önceden yapılmıştır. Ayrıca yapılan bu dehidratasyon çalışmalarındaki amaç, minerallere ait dehidratasyon eğrilerini yeniden vermekten ziyade, çalışmalara esas teşkil eden ve çeşitli sıcaklıklarda dehidratlanmış bulunan kalsine nümuneleri elde etmek ve tanımlamaktır.

Bu şekilde elde edilen kalsine mineral nümunelerindeki B_2O_3 muhteviyatları da, tarif edilen şekilde volumetrik olarak ayrıca tayin edilmiştir. Sahife - 11'deki Tablo - 2'de, dört mineral nümunelerinin de kalsinasyon sıcaklıklarında uğradıkları ağırlık azalmaları ve ele geçen kalsine ürünlerdeki $\% B_2O_3$ muhteviyatları toplu bir halde verilmiştir.

Mineral :	KOLEMANİT		ULEKSİT		PANDERMİT		TUNELLİT	
	Ağırlık Azalması (%)	Kalsine Nümunede (% B ₂ O ₃)	Ağırlık Azalması (%)	Kalsine Nümunede (% B ₂ O ₃)	Ağırlık Azalması (%)	Kalsine Nümunede (% B ₂ O ₃)	Ağırlık Azalması (%)	Kalsine Nümunede (% B ₂ O ₃)
Kalsinasyon Temperatürü (°C)								
100	0.15	50.89	8.48	46.93	0.08	49.88	0.31	54.49
150	0.35	50.99	17.04	51.77	0.21	49.94	2.94	55.97
200	0.76	51.20	28.29	59.89	1.09	50.39	9.34	59.92
250	1.72	51.70	30.21	61.54	4.19	52.02	12.28	61.92
300	3.21	52.49	31.45	62.65	5.10	52.52	13.42	62.74
350	6.87	54.56	32.85	63.96	6.63	53.38	14.28	63.37
400	17.56	61.63	33.91	64.99	9.11	54.84	15.93	64.61
450	21.44	64.68	34.72	65.79	15.28	58.83	17.48	65.83
500	21.90	65.05	35.24	66.32	17.77	60.61	18.21	66.41
550	21.92	65.07	35.60	66.69	18.10	60.85	18.51	66.66
600	21.92	65.07	35.60	66.69	18.10	60.85	18.71	66.82
650	-	-	-	-	-	-	18.79	66.88
700	-	-	-	-	-	-	18.80	66.89

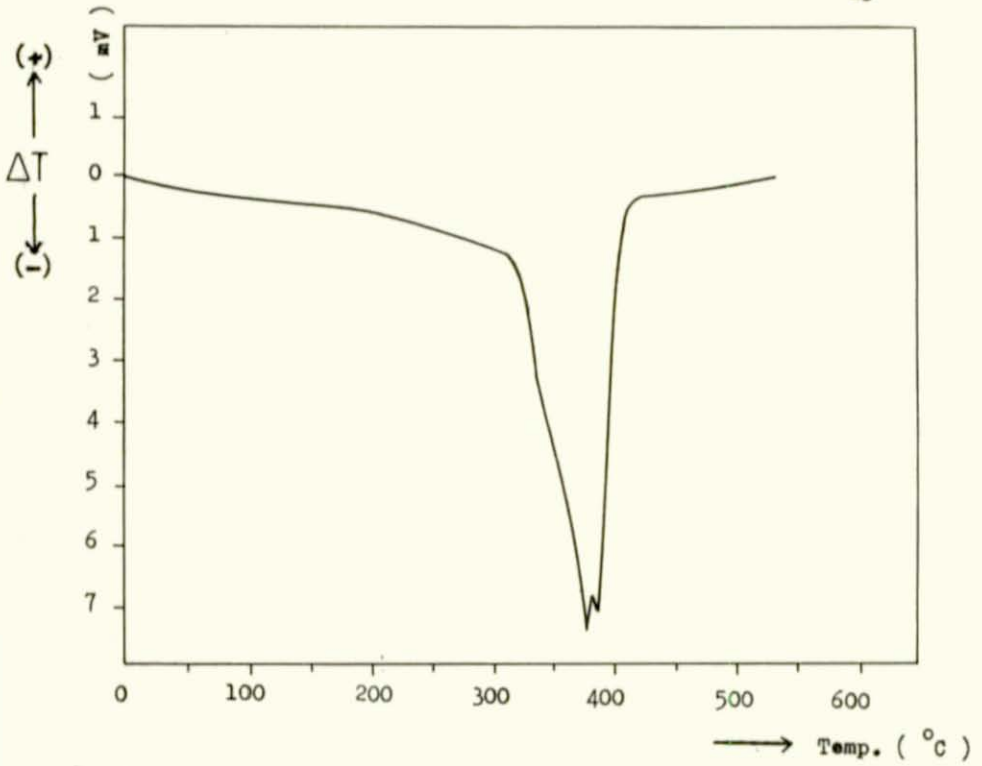
Tablo - 2

2.2.2. Diferansiyel Termik Analiz (D.T.A.).

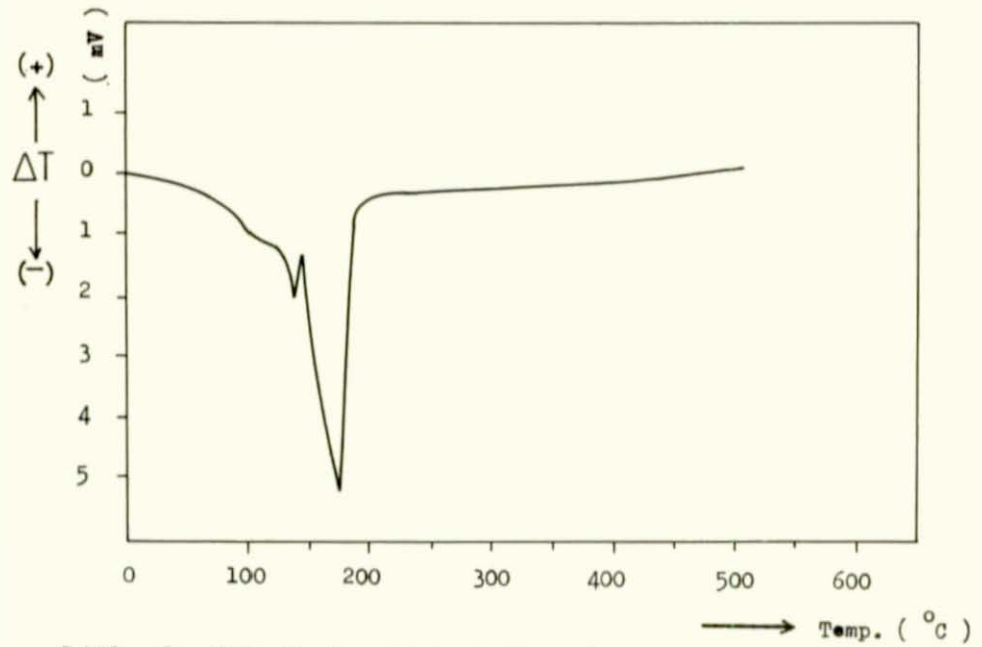
Çalışmalara konu teşkil eden dört bor mineralinin, dehidratlanmalarının tamamlandığı 550 °C'ye kadar D.T.A. eğrileri çekilmiştir. D.T.A. çalışmaları, İ.Ü. Kimya Fakültesi Sınıf Kürsüsü'nde bulunan, otomatik rekorderli D.T.A. cihazında gerçekleştirilmiştir.

Yürütülen diferansiyel termik analizlerde referans maddesi olarak kızdırılmış TiO_2 kullanılmıştır. Çalışmalar normal hava atmosferinde yapılmıştır. Seçilen ısı yükselmesi 10 °C/dakika, kağıt hızı ise 2.5 mm/dakika'dır.

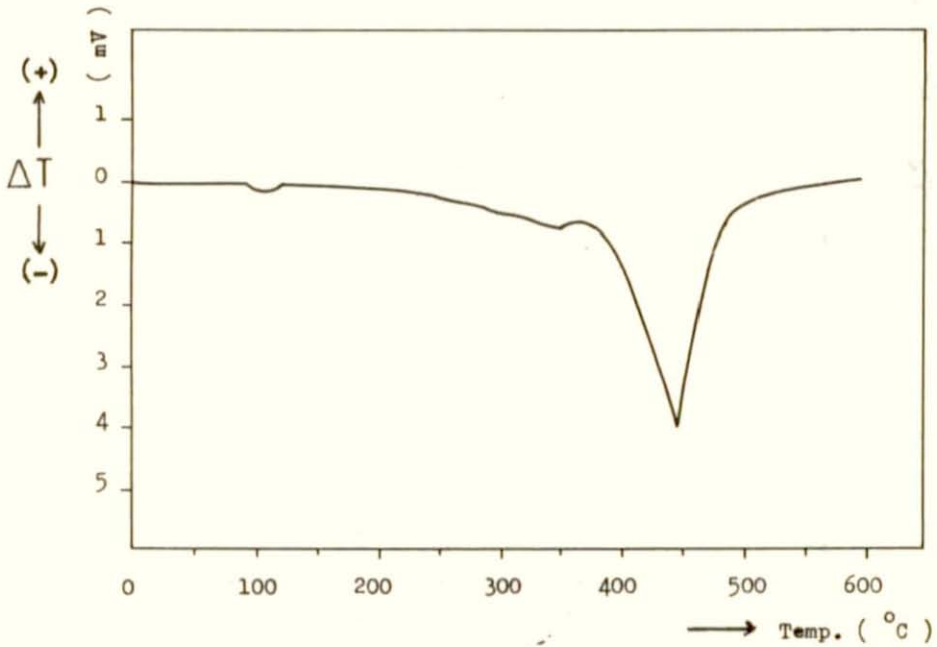
Her dört minerale ait elde edilen D.T.A. eğrileri müteakip sayfalarda verilmiştir. Bu eğriler, daha sonraki katı faz çalışmalarına mukayese teşkil edeceği gibi, her bir mineral için de karakteristik bir değer taşımaktadır. Diğer bir deyişle, her bir eğri, ait olduğu minerali tanımlamaktadır.



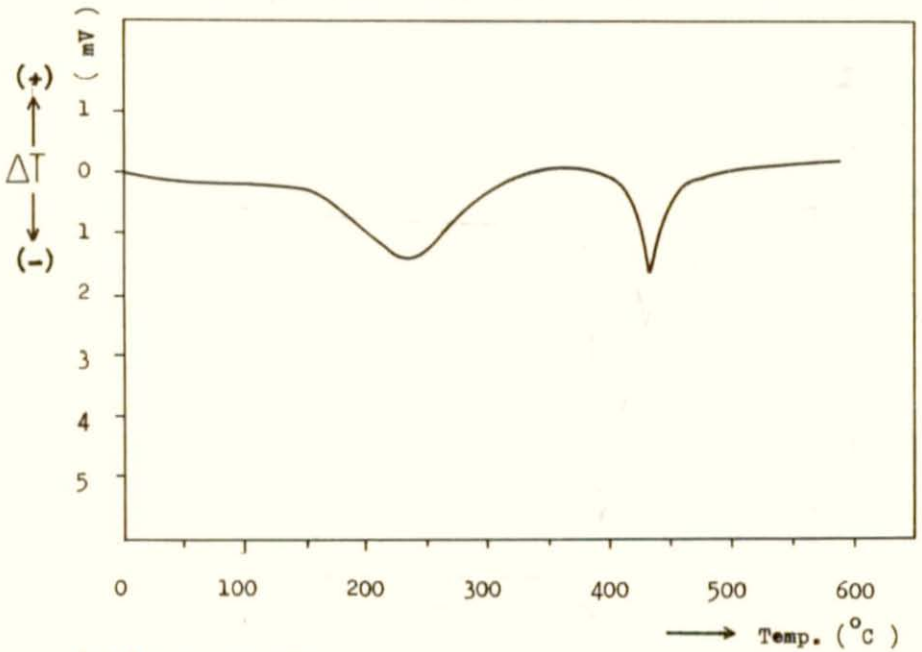
Şekil - 1 : Kolemanit mineralinin D.T.A. eğrisi



Şekil - 2 : Uleksit mineralinin D.T.A. eğrisi



Şekil - 3 : Pandermite mineralinin D.T.A. eğrisi



Şekil - 4 : Tunellit mineralinin D.T.A. eğrisi

2.3. ÇÖZÜNÜRLÜK ÇALIŞMALARI

Bu bölümde, orjinal ve bir seri temperatürde kalsine edilmiş bulunan nümunelerin, 0.5 N, 2 N ve 5 N NaOH, NH_3 , Na_2CO_3 ve (0.5 N Na_2CO_3 + 0.5 N NaHCO_3) çözeltilerinde adi temperatürdeki ($20^\circ - 30^\circ \text{C}$) ve sıcaaktaki ($80^\circ - 90^\circ \text{C}$) çözünürlük incelemeleri yapılmıştır.

Hassas olarak tartılan 0.5000 g toz nümune, 50 ml çözücü içerisinde, sabit hızla çalışan manyetik bir karıştırıcıda 45 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra, sabit tartıma getirilmiş bir cam kröze süzülerek, çözünen kısım çözünmeyen kısımdan ayrılmıştır. Cam kröze etüvde $105^\circ - 110^\circ \text{C}$ de bir saat bekletilip, desikatörde 30 dakika müddetle soğutulduktan sonra tartılmıştır. Böylece, ağırlıklar arasındaki farktan, çözünen mineral miktarı gravimetrik olarak tesbit edilmiştir. Ayrıca, süzüntüden de volumetrik olarak B_2O_3 tayini yapılarak; gravimetrik ve volumetrik neticeler mukayese edilmek suretiyle, sonuçların kontrolü yapılmıştır.

Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltilerinde yapılan çözünürlük çalışmaları esnasında, CaCO_3 ve SrCO_3 bileşiklerini teşekkül ettirilmesi için, bu çözeltilerdeki çözünürlük oranları gravimetrik olarak değil, sadece volumetrik olarak takip edilmiştir. 0.5 N Na_2CO_3 çözeltilerinde, gerek soğukta ve gerekse sıcakta yapılan çözünürlük incelemeleri sonunda % 100'lük bir çözünürlüğe ulaşıldığı için, bu çözeltilerin konsantrasyonu daha fazla artırılmamıştır.

Sıcakta yürütülen çözünürlük çalışmaları, geri soğutucu altında, yine sabit hızda çalışan bir manyetik karıştırıcı üzerinde, 60 dakikalık bir karıştırma süresi içinde yapılmıştır.

2.3.1. Kolemanit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

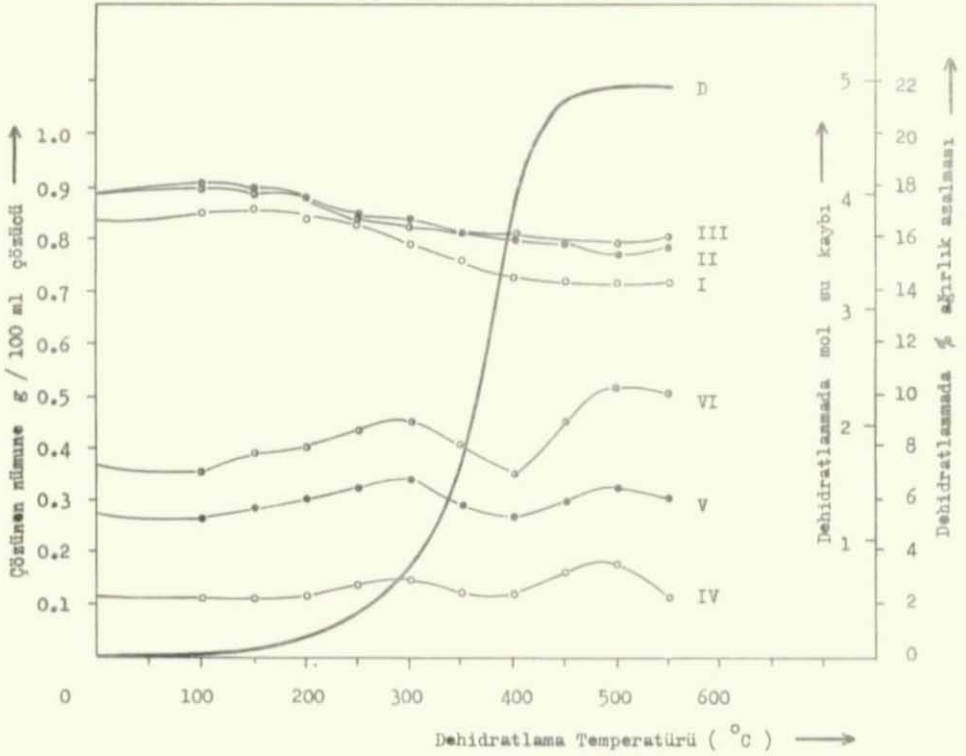
2.3.1.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler.

0.5 N, 2 N ve 5 N NaOH çözeltilerinde soğukta ve sıcakta kolemanit için yapılmış olan çözünürlük incelemeleri, yukarıda açıklanan çalışma prensibi dahilinde yürütülmüş ve elde edilen değerler Tablo - 3'de topluca verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NaOH Çöz.		2 N NaOH Çöz.		5 N NaOH Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)						
Orjinal	0.113	0.837	0.271	0.890	0.363	0.889
100	0.110	0.850	0.260	0.910	0.355	0.897
150	0.110	0.862	0.284	0.900	0.392	0.888
200	0.115	0.840	0.303	0.882	0.401	0.880
250	0.135	0.834	0.321	0.844	0.435	0.830
300	0.145	0.790	0.338	0.843	0.452	0.825
350	0.119	0.759	0.288	0.811	0.406	0.812
400	0.115	0.726	0.265	0.798	0.350	0.810
450	0.161	0.717	0.295	0.796	0.452	0.796
500	0.175	0.715	0.322	0.770	0.515	0.793
550	0.110	0.716	0.304	0.789	0.504	0.806

Tablo - 3

Tablo - 3'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri ile Kole - manitin dehidratasyon eğrisi aşağında grafik halinde verilmiğtir.



ęekil - 5 : Orjinal ve kalsine Kolemanit nümunelerinin çeşitli konsan - trasyonlardaki NaOH çözeltisinde, soğukta ve sıcaaktaki çözünürlük eğrileri.

- D : Kolemanit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NaOH çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NaOH çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NaOH çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NaOH çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NaOH çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NaOH çözeltisindeki çözünme (soğukta).

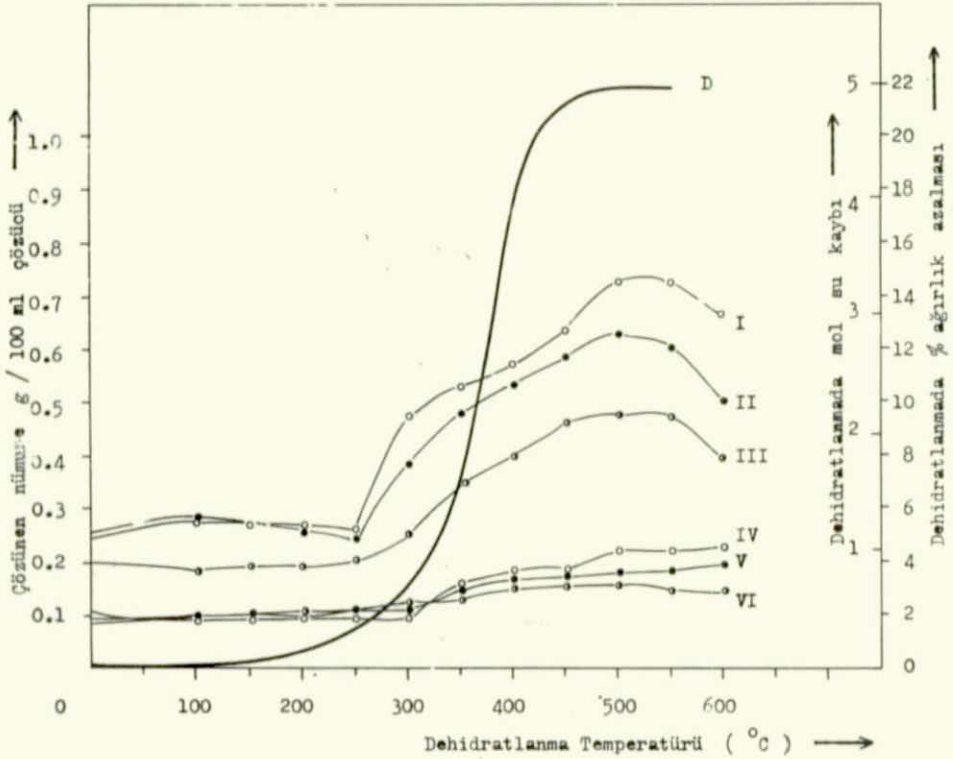
2.3.1.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Bu hususta çalışma esasları 2.3. bölümünde açıklandığı gibidir ve 0.5, 2 ve 5 N NH_3 çözeltileri ile soğukta ($20^\circ - 30^\circ \text{C}$) ve sıcakta yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo - 4'de toplu bir halde verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NH_3 Çöz.		2 N NH_3 Çöz.		5 N NH_3 Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü ($^\circ \text{C}$)						
Orjinal	0.104	0.247	0.094	0.255	0.087	0.200
100	0.091	0.278	0.101	0.287	0.102	0.183
150	0.093	0.274	0.100	0.277	0.101	0.199
200	0.093	0.272	0.098	0.254	0.102	0.196
250	0.094	0.263	0.110	0.246	0.102	0.205
300	0.095	0.478	0.111	0.385	0.106	0.255
350	0.162	0.533	0.162	0.482	0.128	0.352
400	0.184	0.575	0.169	0.535	0.150	0.399
450	0.184	0.637	0.176	0.587	0.151	0.466
500	0.220	0.731	0.180	0.631	0.160	0.476
550	0.223	0.726	0.186	0.604	0.146	0.478
600	0.224	0.668	0.199	0.500	0.146	0.396

Tablo - 4

Tablo - 4'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri ile Kolemanit'in dehidratasyon eğrisi aşağıda grafik halinde sunulmuştur.



Şekil - 4 : Orjinal ve kalsine Kolemanit numunelerinin çeşitli konsantrasyonlardaki NH_3 çözeltilerinde, soğukta ve sıcakta çözünürlük eğrileri.

- D : Kolemanit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).

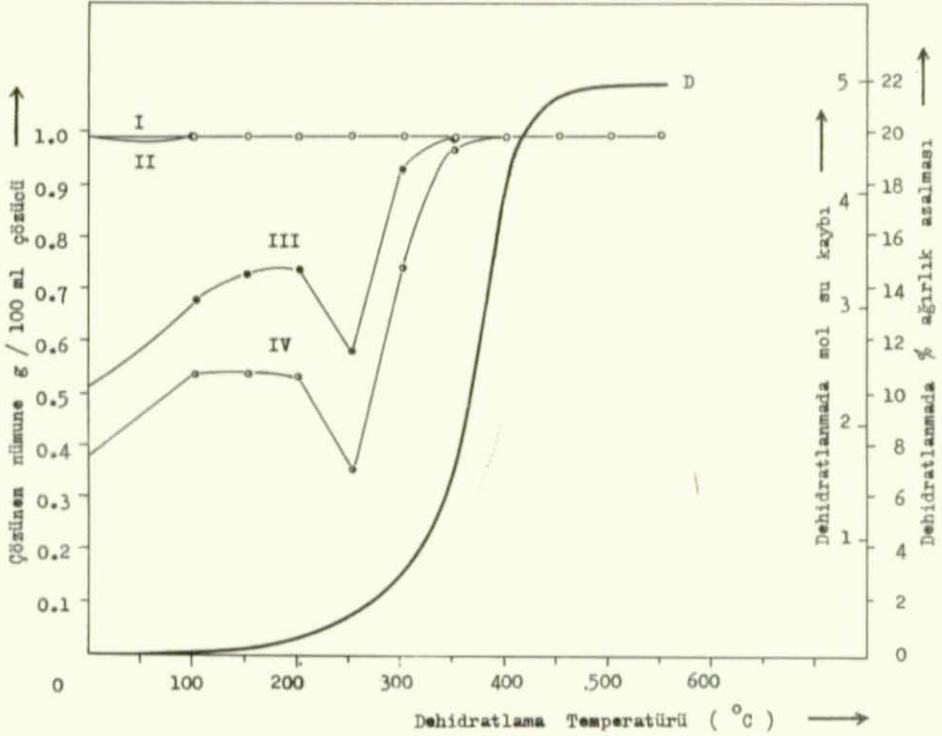
2.3.1.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltilerindeki
Çözünürlükler.

Eesaları daha evvelce belirtilen şekilde yapılan çözünürlük çalışmaları Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltileri ile fakat sadece 0.5 N'lik çözücü konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. 2.3. Bölümünde de izah edildiği gibi, çalışmaların sonuçları volumetrik analizlerle takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo - 5'de toplu olarak verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N Na_2CO_3 Çöz.		(0.5N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{N NaHCO}_3$) Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad. / çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)				
Orjinal	0.388	0.999	0.523	0.999
100	0.544	0.996	0.686	0.999
150	0.543	1.000	0.735	0.999
200	0.538	1.000	0.743	1.000
250	0.361	1.000	0.585	1.000
300	0.747	1.000	0.939	1.000
350	0.976	1.000	0.997	1.000
400	1.000	1.000	0.998	1.000
450	1.000	1.000	1.000	1.000
500	1.000	1.000	1.000	1.000
550	1.000	1.000	1.000	1.000
600	1.000	1.000	1.000	1.000

Tablo - 5

Tablo - 5'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri ile Kole - manitin dehidratasyon eğrisi aşağıda grafik halinde verilmiştir.



şekil - 7 : Orjinal ve kalsine Kolemanit nümunelerinin 0.5 N Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) özeltisinde, soğukta ve sıcakta çözünürlük eğrileri.

D : Kolemanit mineralinin dehidratasyon eğrisi.

I : 0.5 N Na_2CO_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).

II : (0.5 N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5$ N NaHCO_3) özeltisindeki çözünme (sıcakta).

III : (0.5 N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5$ N NaHCO_3) özeltisindeki çözünme (soğukta).

IV : 0.5 N Na_2CO_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).

Şekil - 5'te, sodyum hidroksit çözeltileri ile soğukta yürütülen çözünürlük çalışmalarında, çözücü konsantrasyonunun artışına paralel olarak, çözünürlüğün de hissedilir derecede arttığı görülmektedir. Sıcakta yapılan çalışmalarda ise 0.5 N ile 2 N çözeltilerdeki çözünürlükler arasında da azda olsa bir fark mevcuttur. Çözeltinin konsantrasyonunun daha da artması (5 N) çözünürlüğe fazlaca tesir etmemiştir.

Temperatürün de çözünürlük üzerinde hissedilir bir etkisi olmaktadır. Mesela soğukta 0.5 N NaOH çözeltisinde % 15-17'lik bir çözünme gerçekleşirken, sıcakta, aynı konsantrasyondaki NaOH çözeltisindeki çözünürlükler % 85'e ulaşmaktadır.

Dehidratasyon olayının da çözünürlük üzerinde etkisi görülmektedir. Soğukta yapılan çalışmalarda; orjinal minerale kıyasla, 100 °C de dehidratlanmış üründen itibaren, çözünürlükte yavaş yavaş bir artış başlanmakta ve bu artış 300 °C de bir maksimum değere ulaştıktan sonra, tekrar azalarak 350° - 400 °C de bir minimum değere ulaşmaktadır. 400 °C den itibaren ürünlerin çözünürlüğü tekrar artmakta ve 500 °C de, diğer ürünlerin hepsinden daha fazla çözünen bir ürün meydana gelmektedir.

Dehidratlanmış ürünlerin, orjinal minerale kıyasla, çözünürlüklerindeki bu farklılığı; mineralin dehidratlanması esnasında almış olduğu enerji ile izah etmek mümkündür. Kolemanitin dehidratasyonuna ait D.T.A. eğrisinden (bak. Şekil-1), 100 °C den itibaren çok yavaş bir şekilde başlayan endotermik olayın, 300 °C ye doğru şiddetini artırdığı, 400 °C den itibaren ise çok daha şiddetlendiği ve nihayet 500 °C sona erdiği takip edilebilmektedir. Kolemanitin dehidratasyon eğrisinden de görüldüğü gibi, mineralin bünyesinde bulunan 5 mol suyun tamamının, kristalden ayrılması 500 °C de tamamlanmaktadır. 300° - 350 °C

lerde mineralin bir mol kristal suyunun bünyeden atılmasıyla mineral, orjinal haline kıyasla bir aktiflik kazanmakta, yani, kalsine ürünlerin, orjinal minerale kıyasla entalpileri artmaktadır. 400°C de ise, mineralin bünyesindeki dört mol kristal suyu atılarak, bir mol kristal suyu ihtiva eden bir ara ürün meydana gelmektedir. Bu ara ürün nispeten kararlı bir ürün olduğundan, diğer ürünlere kıyasla daha az çözünmektedir. Dolayısıyla son bir mol kristal suyunun dehidratlanması çok zor gerçekleşmektedir.

Amonyaktaki çözünürlük sonuçları NaOH 'deki çözünürlüklere nazaran oldukça farklıdır. NH_3 çözeltilerinde, bilhassa 250°C de dehidratlanmış üründen itibaren, çözücü konsantrasyonunun artışı ile çözünürlükte bir miktar azalma meydana gelmektedir.

NH_3 çözeltilerinde, sıoakta yapılan çözünürlük çalışmaları sonunda elde edilen değerler, soğukta yapılan çözünürlük çalışmaları sonunda elde edilen değerlerden oldukça fazladır.

500°C de dehidratlanmış ürünün çözünürlüğü, diğer ürünlere oranla maksimum bir değere ulaşmaktadır. Bu durum da yukarıda izah ettiğimiz gibi, kristal suyunun bünyeden tamamen atılmasıyla, ürünün orjinal ve diğer ürünlere kıyasla daha aktif hale gelmesiyle izah edilebilir. Diğer bir deyişle, kalsinasyonun çözünürlük üzerindeki tesiri her durumda bariz bir şekilde kendini göstermektedir.

Şekil- 7'de, Kolemanitin $0.5\text{ N Na}_2\text{CO}_3$ ile ($0.5\text{ N Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{ N NaHCO}_3$) çözeltilerindeki çözünürlük eğrileri görülmektedir.

Karbonat çözeltilerindeki çözünürlükler, NaOH ve NH_3 'dakilere nazaran büyük farklılıklar göstermektedir. Şöyleki ; gerek orjinal mineral ve gerekse kalsine ürünler sıoak karbonat çözeltilerinde tamamen ($\% 100$) çözünmektedirler. Bu ideal çözünme, soğukta, ancak

350 °C de kalsine edilmiş üründen itibaren başlamaktadır. Bu durum, kalsine ürünün entalpisinin (ısı muhteviyatının) artmış olduğunu elle tutular şekilde ortaya koyan net bir sonuç olmaktadır. Ayrıca, soğuktaki çözünmelerde, ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) lı çözücü karışımının, tek başına Na_2CO_3 çözeltisinden daha etkili olduğu görülmektedir. Çözeltinin sıcak olması halinde ortada böyle bir tesir farkı kalmamaktadır.

2.3.2. Uleksit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

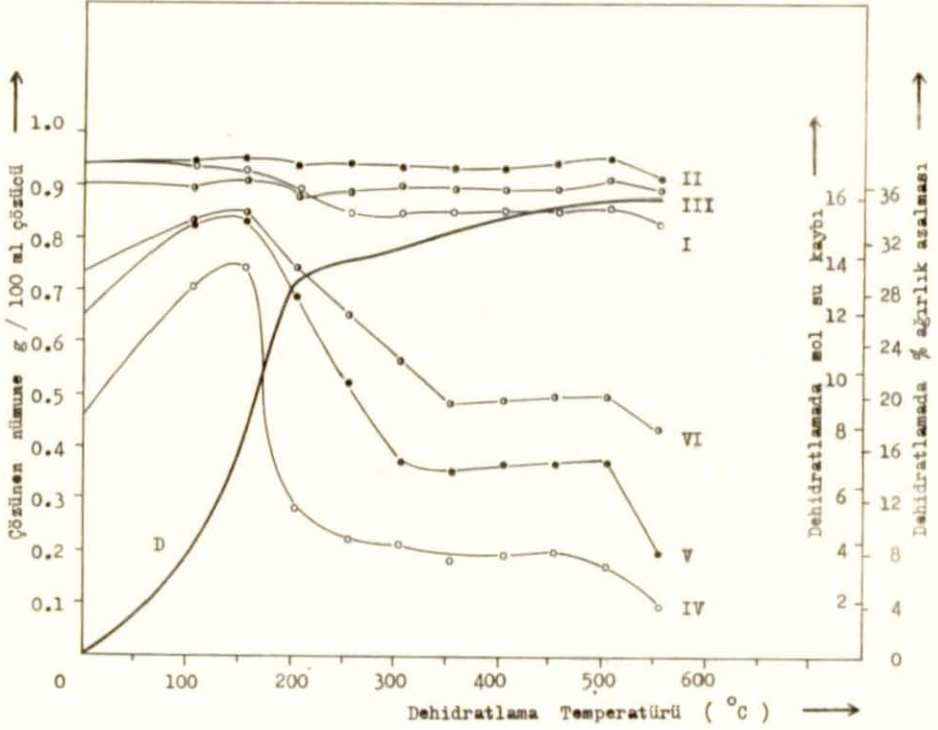
2.3.2.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Bölüm 2.3. de çalışma prensipleri izah edilen şekilde, Uleksitin 0.5 N, 2 N ve 5 N NaOH çözeltisinde, sıcakta ve soğukta yapılmış olan çözünürlük çalışmaları sonucunda elde edilen değerler Tablo- 6'da topluca verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NaOH Çöz.		2 N NaOH Çöz.		5 N NaOH Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)						
Orjinal	0.470	0.940	0.659	0.937	0.740	0.908
100	0.706	0.941	0.824	0.944	0.831	0.900
150	0.744	0.931	0.832	0.962	0.851	0.915
200	0.279	0.893	0.692	0.942	0.745	0.882
250	0.219	0.847	0.524	0.948	0.658	0.896
300	0.219	0.851	0.369	0.939	0.567	0.908
350	0.182	0.855	0.349	0.942	0.486	0.892
400	0.190	0.855	0.376	0.938	0.491	0.897
450	0.203	0.856	0.374	0.950	0.504	0.892
500	0.172	0.866	0.374	0.960	0.499	0.917
550	0.095	0.831	0.199	0.923	0.439	0.895

Tablo- 6

Tablo - 6'daki değerlerle elde edilen snrlk eğrileri ile Uleksit mineralinin dehidratasyon eğrisi aşağıda grafik halinde verilmiştir.



şekil - 8 : Orjinal ve kalsine Uleksit mmuneslerinin çeşitli konsantras - yonlardaki NaOH szeltisinde, soğukta ve sıcaktaki snrlk eğrileri.

- D : Uleksit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
I : 0.5 N NaOH szeltisindeki snme (sıcakta).
II : 2 N NaOH szeltisindeki snme (sıcakta).
III : 5 N NaOH szeltisindeki snme (sıcakta).
IV : 0.5 N NaOH szeltisindeki snme (soğukta).
V : 2 N NaOH szeltisindeki snme (soğukta).
VI : 5 N NaOH szeltisindeki snme (soğukta).

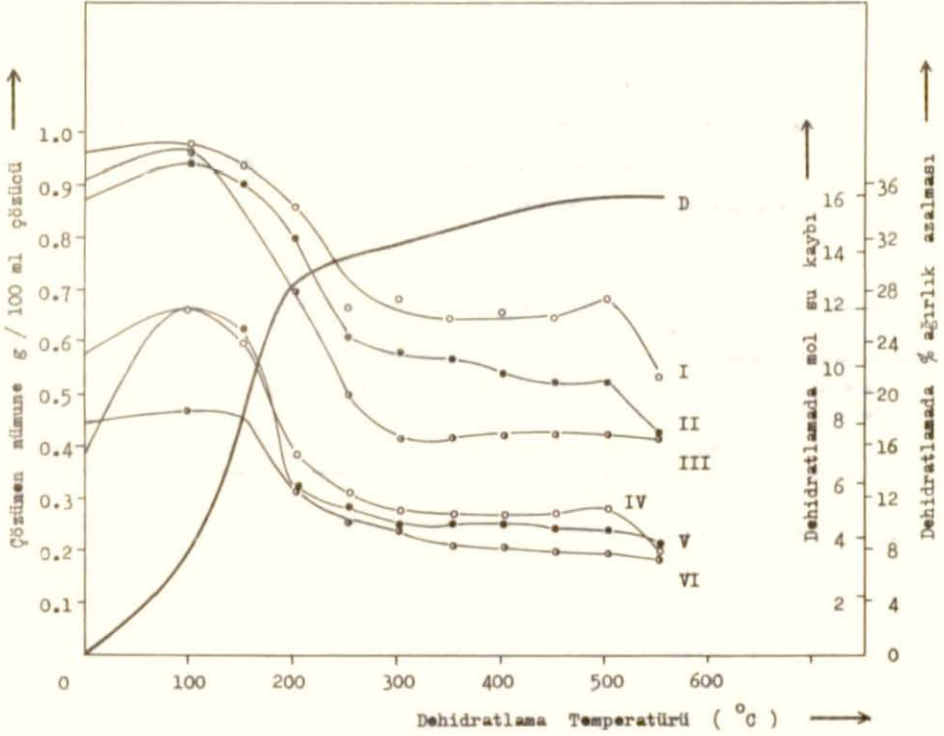
2.3.2.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Çalışma esaları 2.3. Bölümünde izah edilen şekilde 0,5, 2 ve 5 N NH_3 çözeltileri ile soğukta ($20^\circ - 30^\circ \text{C}$) ve sıcakta ($80^\circ - 90^\circ \text{C}$) yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo - 7 ' de toplu bir halde verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NH_3 Çöz.		2 N NH_3 Çöz.		5 N NH_3 Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü ($^\circ \text{C}$)						
Orjinal	0.382	0.960	0.578	0.881	0.442	0.916
100	0.658	0.975	0.658	0.942	0.461	0.966
150	0.595	0.939	0.622	0.902	0.451	0.901
200	0.380	0.857	0.313	0.797	0.306	0.705
250	0.307	0.664	0.285	0.608	0.247	0.497
300	0.276	0.682	0.244	0.578	0.235	0.412
350	0.264	0.640	0.250	0.567	0.200	0.419
400	0.265	0.654	0.250	0.539	0.204	0.420
450	0.266	0.644	0.240	0.521	0.193	0.420
500	0.278	0.686	0.234	0.523	0.191	0.423
550	0.194	0.530	0.205	0.422	0.180	0.410

Tablo - 7

Tablo -7'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri, Uleksitin dehid-ratasyon eğrisi ile birlikte ağağıda grafik halinde verilmiğtir.



Şekil - 9 : Orjinal ve kalsine Uleksit nümunelerinin egitli konsantras-yonlardaki NH₃ çözeltisinde, soğukta ve sıcaktaki özü-nürlük eğrileri.

- D : Uleksit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NH₃ özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NH₃ özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NH₃ özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NH₃ özeltisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NH₃ özeltisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NH₃ özeltisindeki çözünme (soğukta).

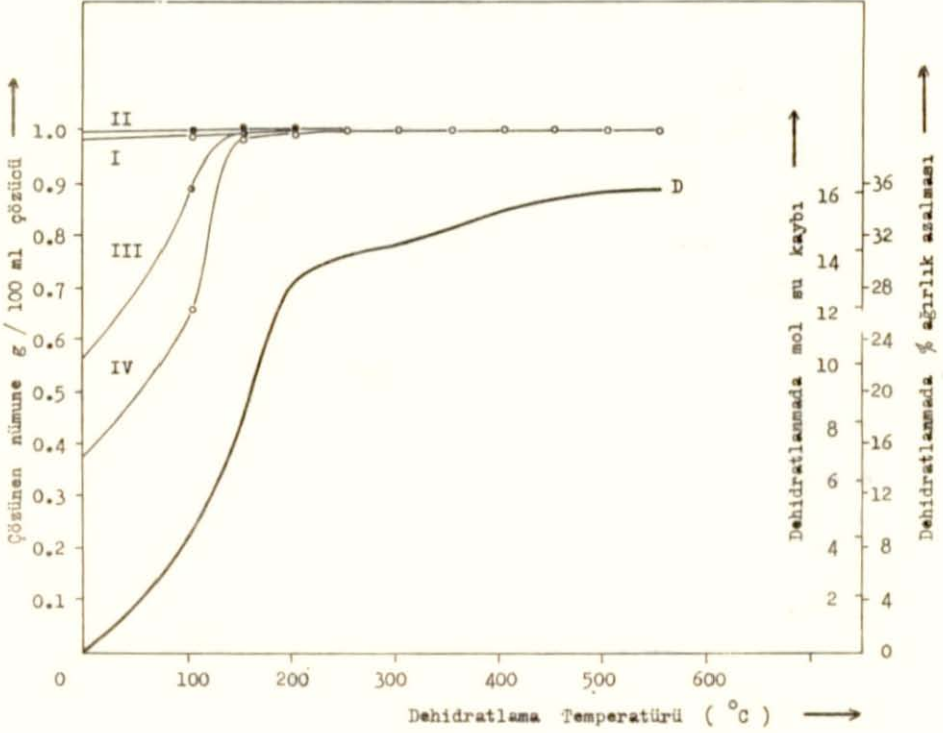
2.3.2.3. Na_2CO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ çözeltilerindeki
çözünürlükler.

Çalışma esasları daha evvelce belirtilen şekilde yapılan çözünürlük çalışmaları, Na_2CO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ çözeltileri ile fakat sadece 0.5 N'lik çözücü konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. 2.3. Bölümünde de isah edildiği gibi, çalışmaların sonuçları volumetrik analizlerle takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo- 5' de toplu olarak verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N Na_2CO_3 Çöz.		$(0.5\text{N Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{N NaHCO}_3)$ Çöz.	
	Çözünen mad./ çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad. / çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)				
Orjinal	0.377	0.988	0.573	0.997
100	0.658	0.986	0.892	0.998
150	0.985	0.991	0.997	0.999
200	0.987	0.996	0.999	1.000
250	0.998	0.999	0.999	1.000
300	0.999	1.000	1.000	1.000
350	1.000	1.000	1.000	1.000
400	1.000	1.000	1.000	1.000
450	1.000	1.000	1.000	1.000
500	1.000	1.000	1.000	1.000
550	1.000	1.000	1.000	1.000

Tablo - 8

Tablo - 8'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri, Uleksitin dehidratasyon eğrisi ile birlikte aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil - 10 : Orjinal ve kalsine Uleksit numunelerinin 0.5 N Na₂CO₃ ve (Na₂CO₃ + NaHCO₃) çözeltilerinde, soğukta ve sıcakta çözünürlük eğrileri.

- D : Uleksit mineralinin dehidratlanma eğrisi.
 I : 0.5 N Na₂CO₃ çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : (0.5 N Na₂CO₃ + 0.5 N NaHCO₃) çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : (0.5 N Na₂CO₃ + 0.5 N NaHCO₃) çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 IV : 0.5 N Na₂CO₃ çözeltisindeki çözünme (soğukta).

Kalsine Uleksit mineralinin NaOH çözeltilerindeki soğukta çözümlülüğünün genellikle konsantrasyonla doğru orantılı olduğu görülmektedir (bak. Şekil - 8) . Fakat çözücü sıcaklığının $80^{\circ} - 90^{\circ} \text{C}$ ye çıkarılması bu orantıyı bozmaktadır. Sıcakta yapılan çözümlülük çalışmalarında, 2 N NaOH çözeltilerindeki çözümlülüğün 5 N NaOH çözeltisindekinden biraz daha fazla olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca, çözücü sıcaklığının çözünme üzerinde olumlu bir şekilde tesir ettiği bir gerçektir. Meselâ, orjinal mineral 0.5 N NaOH çözeltisinde soğukta % 47 oranında çözünürken, sıcakta % 94 oranında çözünmektedir. Bununla beraber, 150°C de kalsine edilmiş nümuneye için bu fark minimum'a düşmektedir. 150°C , Uleksit mineralinin dehidratasyonun şiddet kazandığı bir sıcaklıktır ve mevcut kristal suyunun yarısının kaybına tekabül etmektedir. Bu kritik sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonlar, ürünün soğuktaki çözünürlüğü üzerinde olumsuz tesirler ortaya çıkarmaktadır.

Ayrıca, Şekil - 2'nin bu arada mütalası, Uleksit mineralinin termik dekompozisyonunun en şiddetli bir şekilde gerçekten 150°C civarlarında olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır. Mineralin sütrük türünün şiddetle değişmeye uğradığı bu sıcaklıkta, kalsine kütle nin yüksek bir aktivite kazandığı, diğer bir deyimle entalpisinin (yani ısı muhteviyatının) arttığı, dolayısıyla bilhassa soğuk çözeltilerde çok istemli bir şekilde reaksiyona girdiği net olarak görülmektedir.

Uleksit mineralinin bünyesinde bulunan kristal sularının, ilk 13 molünün bünyeden uzaklaştırılması 200°C de tamamlanmaktadır. D.T.A. eğrisindeki şiddetli endotermik pikten de görüleceği gibi, bu olay esnasında mineral oldukça fazla enerji almaktadır. Böylece NaOH

çözeltilerinde, orjinal mineralden ve diğer ürünlerden daha fazla çözünebilen bir ürün elde edilmektedir. 200 °C den sonra, orjinal minerale kıyasla daha kararlı ürünler meydana gelmektedir. Zira 200 °C den itibaren mineralin bünyesinde bulunan kristal sularının atılması için alınan enerjiler gittikçe azalmaktadır. Böylece NaOH çözeltilerinde daha az çözünen ürünler meydana gelmektedir. 550 °C deki ürünün çözünürlüğünün aniden azalması ise; 550 °C de başlayan egzotermik olay (sinterleşme) ile izah edilebilir.

Şekil - 9'da, Uleksitin 0.5 N, 2 N ve 5 N NH₃ çözeltilerinde, sıcakta ve soğuktaki çözünürlük eğrileri görülmektedir.

Soğuk NH₃ çözeltilerindeki çözünürlüğün kalsinasyon sıcaklığı ile olan ilgisi NaOH çözeltilerindeki çözünürlüğe çok benzerdir. Ancak, burada çözeltilerinin konsantrasyonlarının tesirleri ters orantılı olup, aralarında pek büyük bir fark göstermemektedirler.

Sıcak NH₃ çözeltilerinde de en yüksek çözünürlük gene 0.5 N konsantrasyonda ortaya çıkmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığı ile sıcak çözeltilerdeki çözünürlük bariz bir şekilde ters orantılıdır.

Sıcak ve soğuk çözeltilerde birbirine paralel olarak ortaya çıkan, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak çözünürlük azalması, gene Uleksit mineralinin şiddetle dehidratasyona (dekompozisyona) uğradığı sıcaklıkta (150 °C) başlamaktadır. 200 °C de, takriben 13 mol kristal suyunun bünyeden atılışından itibaren ise, ister soğukta, ister sıcakta olsun, kalsine ürünlerin çözünürlükleri hemen hemen sabit bir seyir takip etmektedir. Bu da, 150°- 200 °C lerde, mineral bünyesinde ciddi değişimler olduğunu bir kere daha ortaya koymaktadır.

Şekil - 10'da, Uleksitin 0.5 N Na₂CO₃ ve (0.5 N Na₂CO₃ +

0.5 N NaHCO_3) çözeltilerindeki, soğukta ve sıcakta çözünürlük eğrileri görülmektedir.

Sıcakta yapılan çalışmalarda, orjinal mineralden itibaren bütün kalsine ürünlerin, pratik olarak % 100 bir çözünmeye uğradıkları net olarak ortaya çıkmış bulunmaktadır. Bu durum aynen Kolemanit mineralinde de kendini göstermiştir.

Soğuk çözeltilerde ise, orjinal mineral için başlangıçta % 37.70 ve % 57.30 olan çözünürlük, kalsinasyon sıcaklığının ilerlemesi ile nihayet gene % 100 sınırına erişmektedir. Çözünürlüğün bu şekilde maksimum değere eriştiği sıcaklık, dikkat edilirse, gene 150°C ye, yani mineralin şiddetle dekompoze olduğu sıcaklığa tekabül etmektedir.

2.3.3. Pandermit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları .

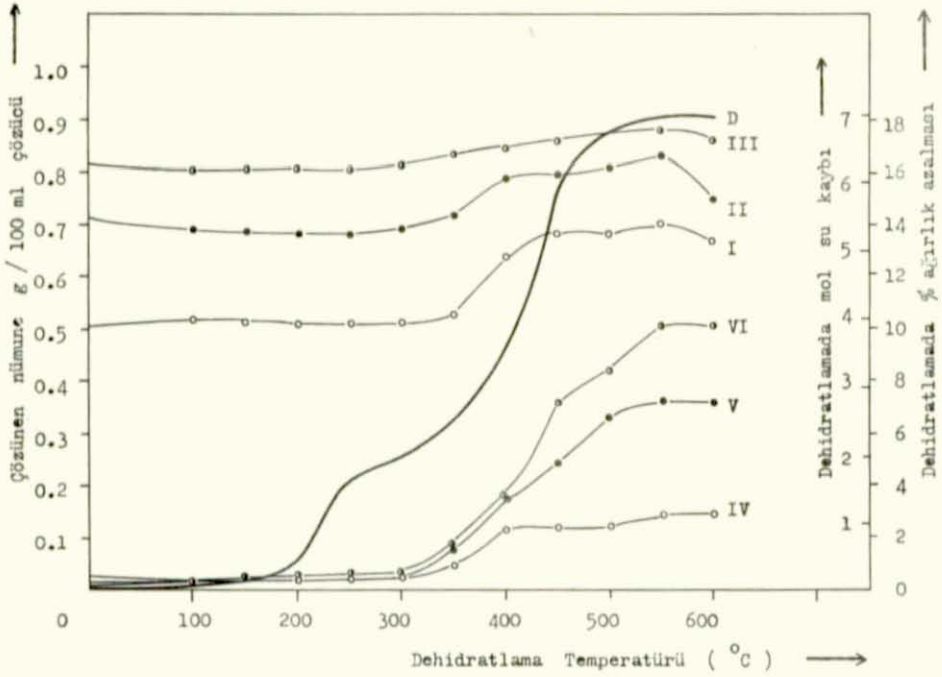
2.3.3.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Bölüm 2.3. de çalışma prensipleri izah edilen şekilde, Pandermit numunelerine 0.5, 2 ve 5 N NaOH çözeltilerinde, soğukta ve sıcakta çözme işlemi uygulanmıştır ve elde edilen çözünürlük neticeleri Tablo - 9'da topluca verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NaOH Çöz.		2 N NaOH Çöz.		5 N NaOH Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)						
Orjinal	0.018	0.508	0.013	0.711	0.026	0.817
100	0.012	0.519	0.010	0.695	0.016	0.810
150	0.010	0.515	0.011	0.690	0.020	0.812
200	0.012	0.512	0.013	0.686	0.027	0.813
250	0.012	0.513	0.014	0.684	0.028	0.811
300	0.017	0.515	0.018	0.695	0.029	0.823
350	0.051	0.532	0.084	0.723	0.086	0.843
400	0.119	0.643	0.178	0.795	0.180	0.851
450	0.122	0.684	0.248	0.800	0.366	0.873
500	0.128	0.686	0.333	0.816	0.426	0.881
550	0.151	0.706	0.369	0.836	0.510	0.886
600	0.150	0.675	0.364	0.755	0.510	0.816

Tablo - 9

Tablo - 9'daki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri, Pandermitin dehidratasyon eğrisi ile birlikte aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil - 11 : Orjinal ve kalsine Pandermit nünunelerinin, çeşitli konsantrasyonlardaki NaOH çözültiselerinde soğukta ve sıcakta çözünürlük eğrileri.

- D : Pandermit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NaOH çözültisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NaOH çözültisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NaOH çözültisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NaOH çözültisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NaOH çözültisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NaOH çözültisindeki çözünme (soğukta).

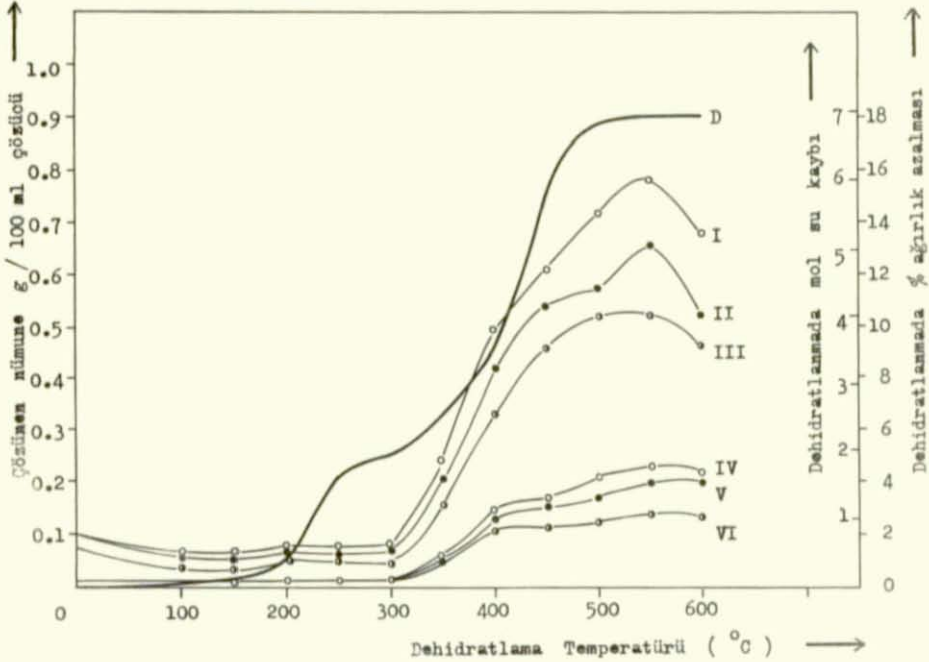
2.3.3.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Orjinal ve kalsine Pandermit mineral nümuneleri, çalışma prensipleri Bölüm 2.3. de açıklandığı gibi 0.5, 2 ve 5 N NH_3 çözeltilerinde soğukta ve sıcakta çözülmüştür. Elde edilen çözünürlük değerleri Tablo - 10'da toplu bir halde verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NH_3 Çöz.		2 N NH_3 Çöz.		5 N NH_3 Çöz.	
	Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)						
Orjinal	0.016	0.097	0.010	0.103	0.013	0.069
100	0.011	0.067	0.011	0.069	0.011	0.041
150	0.011	0.071	0.010	0.055	0.011	0.034
200	0.010	0.083	0.012	0.064	0.011	0.057
250	0.010	0.082	0.013	0.061	0.012	0.054
300	0.018	0.083	0.015	0.071	0.016	0.045
350	0.056	0.245	0.053	0.204	0.050	0.162
400	0.140	0.495	0.131	0.423	0.108	0.333
450	0.170	0.612	0.156	0.540	0.115	0.463
500	0.213	0.720	0.171	0.575	0.126	0.520
550	0.232	0.725	0.201	0.659	0.140	0.524
600	0.222	0.682	0.201	0.521	0.136	0.467

Tablo - 10

Tablo - 10'daki değerlerle elde edilen çözümlülük eğrileri, Pandermitin dehidratasyon eğrisi ile birlikte aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil - 12 : Orjinal ve kalsine Pandermit nümunelerinin, çeşitli konsan - trasyonlardaki NH_3 çözeltilerinde soğukta ve sıcakta çözümlülük eğrileri.

- D : Pandermit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NH_3 çözeltisindeki çözünme (soğukta).

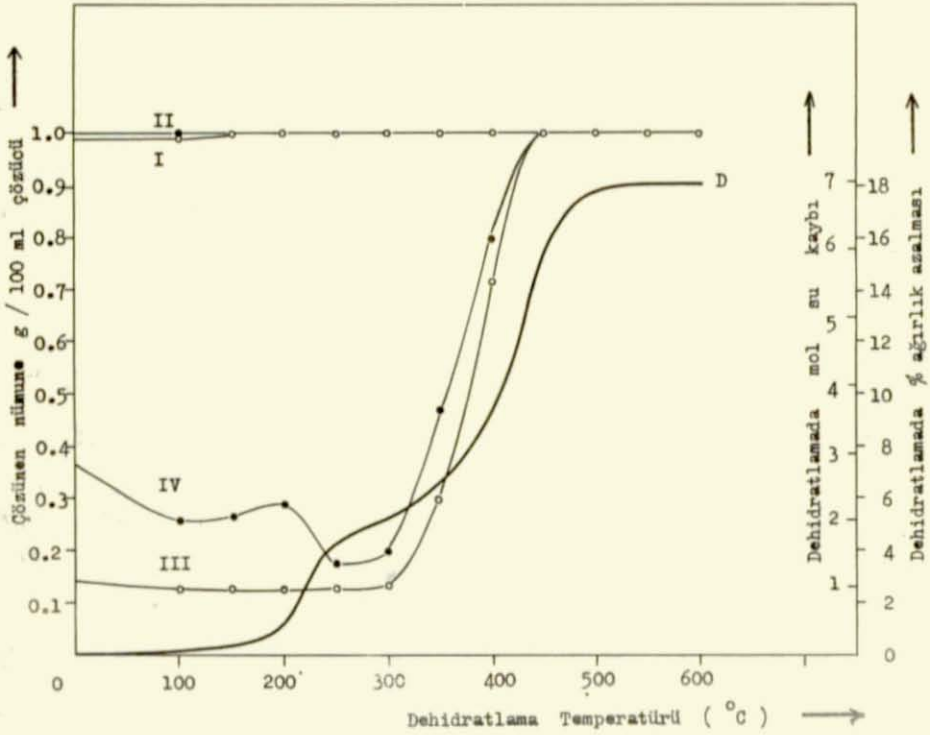
2.3.3.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) Çözeltilerindeki
Çözünürlükler.

Çalışma esasları daha evvelce belirtilen şekilde yapılan çözünürlük çalışmaları Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltileri ile fakat sadece 0.5 N'lik çözücü konsantrasyonları için tekrarlanmış - tır. 2.3. Bölümünde de izah edildiği gibi, çalışmaların sonuçları volumetrik analizlerle takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo-11' de toplu olarak verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N Na_2CO_3 Çöz.		(0.5N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{N NaHCO}_3$) Çöz.	
	Çözünen mad. / çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad. / çözücü (g / 100 ml)	
Tempürü (°C)	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Orjinal	0.143	0.984	0.362	0.997
100	0.121	0.985	0.254	0.998
150	0.122	0.999	0.262	1.000
200	0.123	1.000	0.208	1.000
250	0.124	1.000	0.169	1.000
300	0.131	1.000	0.198	1.000
350	0.299	1.000	0.471	1.000
400	0.715	1.000	0.797	1.000
450	0.999	1.000	0.997	1.000
500	1.000	1.000	0.998	1.000
550	1.000	1.000	1.000	1.000
600	1.000	1.000	1.000	1.000

Tablo - 11

Tablo - 11'deki değerlerle elde edilen smrlk eğrileri ile Pandermitin dehidratasyon eğrisi ağağıda grafik halinde verilmiğtir.



ęekil - 13 : Orjinal ve kalsine Pandermit nümunelerinin 0.5 N Na_2CO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ zltisinde, soğukta ve sıcak - taki smrlk eğrileri.

- D : Pandermit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N Na_2CO_3 zltisindeki snme (sıcakta).
 II : $(0.5 \text{ N } \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5 \text{ N } \text{NaHCO}_3)$ zltisindeki snme (sıcakta).
 III : 0.5 N Na_2CO_3 zltisindeki snme (soğukta).
 IV : $(0.5 \text{ N } \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5 \text{ N } \text{NaHCO}_3)$ zltisindeki snme (soğukta).

Şekil - 11'in tetkikinden, gerek sıcak ve gerekse soğuk NaOH çözeltilerinde yürütülen çözünlülük çalışmalarında, Pandermit minerali nünunelerinin çözünlülüklerinin çözelti konsantrasyonları ile, doğru orantılı oldukları görülmektedir. Bir farkla ki, soğuktaki çözünlülüklerde, 300 °C ye kadar kalsine olmuş nünunelerde, çözünlülük hiçbir zaman % 5'in üstüne çıkmadığı gibi, konsantrasyonun da bir tesiri olmamaktadır. Ayrıca genel olarak görülen gerçek, sıcağıdaki çözünlülüklerin, soğuktaki çözünlülüklerden kesin olarak daha yüksek olduğudur. Meselâ, 400 °C de kalsine edilmiş Pandermit nünunesi 5 N NaOH çözeltisinde soğukta takriben % 12 oranında çözünlürken bu değer aynı konsantrasyondaki çözeltide, sıcakta % 64'e ulaşmaktadır.

Ayrıca, mineralin dehidratlanmasının en bariz olduğu sıcaklık aralıklarında (350° - 450 °C) kalsine edilmiş nünunelerin çözünlülüklerinde de bariz değişiklikler olmaktadır. Bu husus, Pandermit mineralinin Amonyak, Na_2CO_3 ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) çözeltilerindeki çözünlülüklerinde de kendini net olarak göstermektedir. Demek ki, dehidratasyonun şiddet kazandığı sıcaklık aralığında, nünunelerde ciddi bir yapı değişikliği ortaya çıkmakta ve entalpileri artan nünuneler bu andan itibaren istemli şekilde reaksiyona girerler, yüksek değerlerde çözümler göstermektedirler.

Nitekim Şekil - 3'de de, Pandermitin endotermik yapıdaki dehidratasyonunun 450 °C de tam olarak gerçekleştiği D.T.A. eğrisinden de anlaşılmaktadır. Teşekkülü endotermik olan ürünlerin ısı muhteviyatları yüksek olduğundan verecekleri reaksiyonlar da egzotermik (yani istemli) olacaktır.

Pandermit mineralinin 300 °C ye kadar olan kalsinasyonunda

bünyedeki 7 mol kristal suyundan ancak ilk 2 si ve zorlukla atılabilmektedir. Böyle zor yürüyen bir bünye değişikliği, çözeltinin de soğuk olduğu hallerde, tatminkar bir çözünme sonucu vermemektedir. Ancak, çözeltinin önceden ısıtılmış olması, çözünme için gerekli enerjinin temin edilmiş olması demek olacağından, orjinal ve 300 °C ye kadar kalsine edilmiş numuneler sıcak çözeltilerde, konsantrasyonlara bağlı olarak % 50-80 oranında çözünebilmektedir.

NH_3 çözeltilerindeki çözünürlükler ise, NaOH' deki çözümlülüklerin aksine, konsantrasyonla ters orantılıdır. Bu durum Kolemianit mineralinde de böyle idi. Önemli olan, konsantrasyonun tersi ne olursa olsun, dehidratasyonun başladığı sıcaklıktan itibaren (300 °C) gerek soğuk ve gerekse sıcak çözeltilerdeki çözünürlükler, kıyas edilmeyecek derecede artış kaydetmektedir.

Buraya kadar bahsedilen bütün minerallerde, gerek NH_3 ve gerekse NaOH çözeltilerindeki çözünürlüklerde, kendini net olarak gösteren bir gerçek de, 600 °C de sinterleşmenin başladığı sıcaklıklarda ele geçen ürünlerde, çözünürlük hemen azalmaya başlamaktadır. Bu duruma Tunellit mineralinde de tesadüf edilecektir.

Şekil - 13'ün tetkikinden ise, gerek orjinal Pandermit ve gerekse bütün kalsinasyon ürünlerinin 0.5 N' lik sıcak (Na_2CO_3) ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) çözeltilerinde % 100 oranında çözüldüğü görülmektedir. Bu gerçek Kolemianit ve Uleksit mineralleri için de böyle idi ve Tunellit için de gene böyledir. Sebebi ise, muhtemelen ki, minerallerdeki Ca ve Sr atom iyonlarının $CaCO_3$ ve $SrCO_3$ haline dönüşmesiyle, çözünmenin tam bir şekilde gerçekleşmesi şeklinde izah edilebilir.

Soğuk Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltilerindeki çözü-
nürlükler ise, ancak Pandermit dehidratasyonunun tamamlandığı tem-
peratürlere kadar elde edilen kalsine ürünlerde % 100 seviyesine
ulaşabilmektedir. Bu da, gene, kalsine nümunelerin entalpilerinin,
kalsinasyon temperaturü ile orantılı bir şekilde artışı ile ilgili -
dir.

2.3.4. Tunellit Mineraline Ait Çözünürlük Çalışmaları.

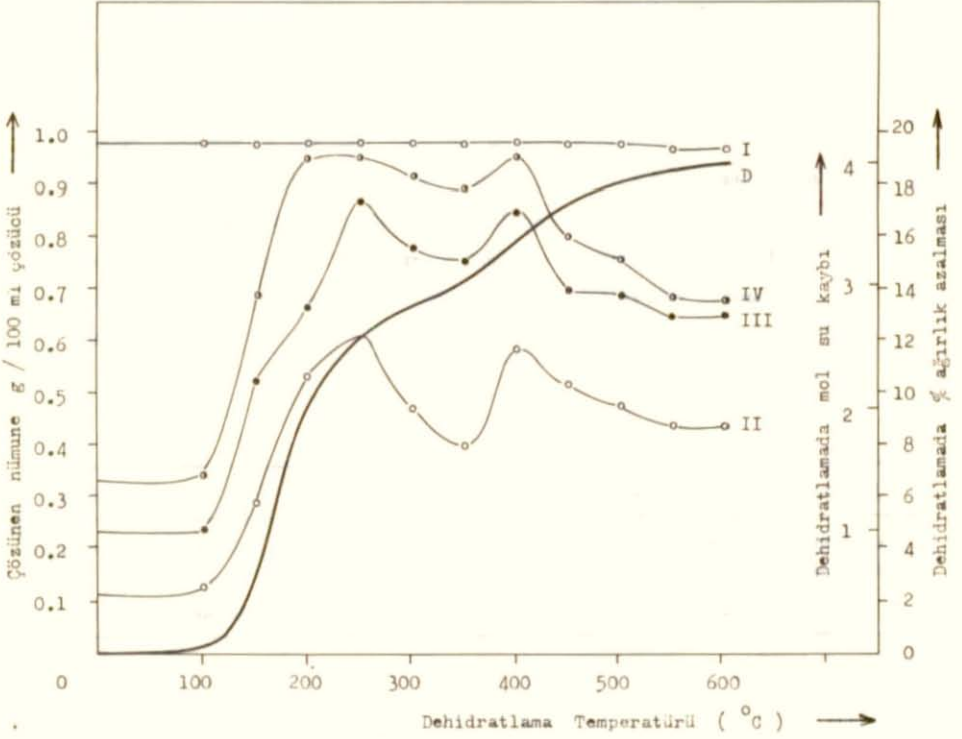
2.3.4.1. Sodyum Hidroksit Çözeltisindeki Çözünürlükler.

2.3. Bölümünde çalışma prensibi izah edilen şekilde, Tunellit numunelerine 0,5, 2 ve 5 N NaOH çözeltilerinde, soğukta ve sıcakta çözme işlemleri uygulandı. Sıcakta yapılan çalışmalarda, 0,5 N NaOH çözeltisinde orjinal mineralden itibaren bütün numuneler, pratik olarak tamamen çözüldüğü için, çözelti konsantrasyonu daha fazla artırılmamıştır. Böylece elde edilen değerler Tablo - 12'de topluca verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N NaOH Çöz.		2 N NaOH Çöz.		5 N NaOH Çöz.	
	Çözünen mad./çözelti (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözelti (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözelti (g / 100 ml)	
Kalsinasyon Temperatürü (°C)	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Orjinal	0.115	0.982	0.237	-	0.336	-
100	0.131	0.980	0.238	-	0.344	-
150	0.290	0.982	0.526	-	0.694	-
200	0.535	0.981	0.667	-	0.951	-
250	0.613	0.984	0.871	-	0.957	-
300	0.470	0.981	0.781	-	0.918	-
350	0.399	0.981	0.756	-	0.895	-
400	0.586	0.983	0.847	-	0.956	-
450	0.515	0.980	0.699	-	0.801	-
500	0.476	0.980	0.691	-	0.762	-
550	0.438	0.970	0.653	-	0.689	-
600	0.436	0.970	0.652	-	0.681	-

Tablo - 12

Tablo - 12'deki değerlerle elde edilen çözünlülük eğrileri, Tunellit mi-
neralinin dehidratasyon eğrisi ile birlikte ağağıda verilmiştir.



Çekil - 14 : Orjinal ve kalsine Tunellit nümunelerinin, çeşitli konsan-
trasyonlardaki NaOH çözeltisinde sıcakta ve soğuktaki
çözünlülük eğrileri.

- D : Tunellit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
I : 0.5 N NaOH çözeltisindeki çözünlme (sıcakta).
II : 0.5 N NaOH çözeltisindeki çözünlme (soğukta).
III : 2 N NaOH çözeltisindeki çözünlme (soğukta).
IV : 5 N NaOH çözeltisindeki çözünlme (soğukta).

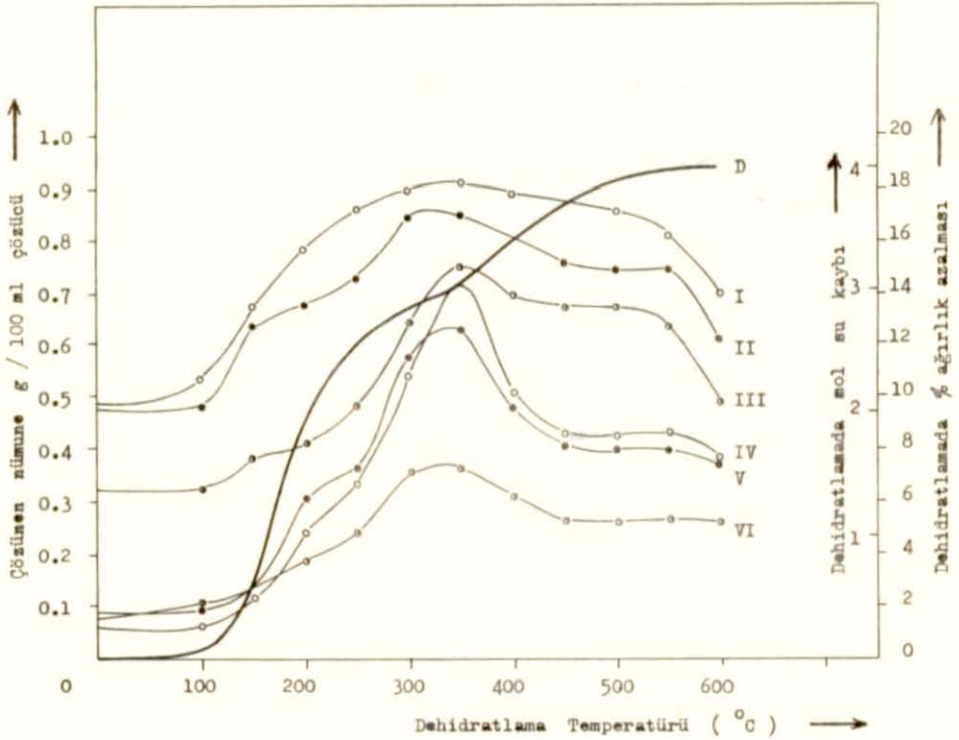
2.3.4.2. Amonyak Çözeltisindeki Çözünürlükler.

Orjinal ve kalsine Tunellit mineral nümuneleri, çalışma prensipleri Bölüm 2.3. de açıklandığı şekilde 0,5, 2 ve 5 N NH_3 çözeltilerinde soğukta ve sıcakta çözülmüştür. Elde edilen çözünürlük değerleri Tablo - 13'de toplu bir halde verilmiştir.

Çözünürlük :	0.5 N NH_3 Çöz.		2 N NH_3 Çöz.		5 N NH_3 Çöz.	
	Çözünen mad./çözünürlük (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözünürlük (g / 100 ml)		Çözünen mad./çözünürlük (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Orjinal	0.064	0.493	0.090	0.482	0.085	0.329
100	0.066	0.538	0.097	0.486	0.108	0.330
150	0.117	0.679	0.146	0.640	0.134	0.391
200	0.245	0.785	0.307	0.679	0.193	0.420
250	0.336	0.863	0.364	0.729	0.240	0.488
300	0.543	0.897	0.580	0.847	0.357	0.645
350	0.717	0.911	0.630	0.848	0.364	0.750
400	0.510	0.891	0.484	0.807	0.309	0.695
450	0.431	0.875	0.408	0.757	0.265	0.675
500	0.426	0.857	0.401	0.745	0.260	0.671
550	0.433	0.810	0.399	0.744	0.261	0.638
600	0.380	0.697	0.370	0.606	0.259	0.493

Tablo - 13

Tablo - 13'deki değerlerle elde edilen çözünürlük eğrileri ile Tunellit mineralinin dehidratasyon eğrisi ağağında grafik halinde verilmiğtir.



Şekil - 15 : Orjinal ve kalsine Tunellit nümunelerinin, ęeşitli konsan - trasyonlardaki NH_3 çözeltisinde, sıcakta ve soğuktaki çözünürlük eğrileri.

- D : Tunellit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N NH_3 özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 II : 2 N NH_3 özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 III : 5 N NH_3 özeltisindeki çözünme (sıcakta).
 IV : 0.5 N NH_3 özeltisindeki çözünme (soğukta).
 V : 2 N NH_3 özeltisindeki çözünme (soğukta).
 VI : 5 N NH_3 özeltisindeki çözünme (soğukta).

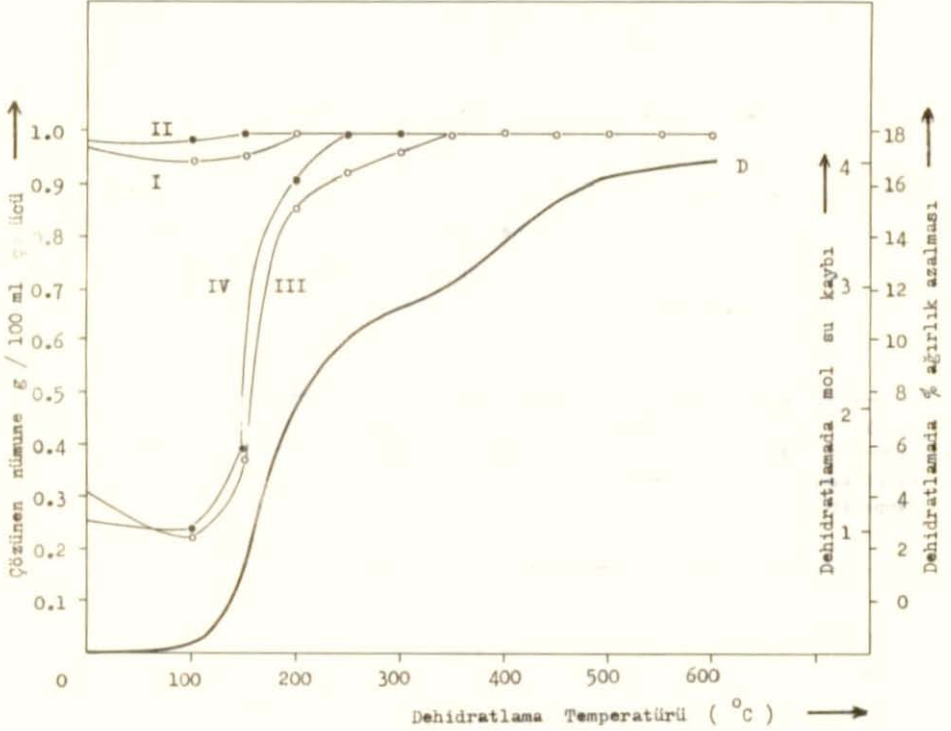
2.3.4.3. Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltilerindeki
çözünürlükler.

Çalışma esasları daha evvelce belirtilen şekilde yapılan çözünürlük çalışmaları bu bölümde Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltileri ile fakat sadece 0.5 N' lik çözücü konsantrasyonları için tek - rarlanmıştır. 2.3. Bölümünde de isah edildiği gibi çalışmaların so - nuçları volumetrik analizlerle takip edilmiştir. Elde edilen toplu sonuçlar aşağıda Tablo - 14'de verilmiştir.

Çözücü :	0.5 N Na_2CO_3 Çöz.		(0.5N $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{N NaHCO}_3$) Çöz.	
	Çözünen mad./ çözücü (g / 100 ml)		Çözünen mad. / çözücü (g / 100 ml)	
	Soğuk	Sıcak	Soğuk	Sıcak
Kalsinasyon Temperatürü (°C)				
Orjinal	0.308	0.967	0.255	0.988
100	0.224	0.944	0.238	0.990
150	0.376	0.958	0.388	1.000
200	0.857	0.999	0.912	1.000
250	0.925	1.000	0.998	1.000
300	0.967	1.000	0.999	1.000
350	1.000	1.000	1.000	1.000
400	1.000	1.000	1.000	1.000
450	1.000	1.000	1.000	1.000
500	1.000	1.000	1.000	1.000
550	1.000	1.000	1.000	1.000
600	1.000	1.000	1.000	1.000

Tablo - 14

Tablo - 14'deki değerlerle elde edilen çözünlülük eğrileri ile Tunel - lit mineralinin dehidratasyon eğrisi aşağında grafik halinde verilmiştir.



şekil - 16 : Orjinal ve kalsine Tunellit nümunelerinin, 0.5 N Na₂CO₃ ve (Na₂CO₃ + NaHCO₃) çözeltisinde soğukta ve sıcaktaki çö - sünülülük eğrileri.

- D : Tunellit mineralinin dehidratasyon eğrisi.
 I : 0.5 N Na₂CO₃ çözeltisindeki çözünlme (sıcakta).
 II : (0.5 N Na₂CO₃ + 0.5 N NaHCO₃) çözeltisindeki çözünlme (sıcakta).
 III : 0.5 N Na₂CO₃ çözeltisindeki çözünlme (soğukta).
 IV : (0.5 N Na₂CO₃ + 0.5 N NaHCO₃) çözeltisindeki çözünlme (soğukta).

Şekil - 14 'de orjinal ve kalsine Tunellit minerallerine ait 0.5, 2 ve 5 N NaOH çözeltilerinde, sıcakta ve soğukta yapılan çözünürlük deneyleri sonucunda, elde edilen çözünürlük eğrileri görülmektedir.

Soğukta yapılan çözünürlük deneyleri, çözünürlüğün çözücü konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Sıcakta yapılan deneyler ise, orjinal minerallerden itibaren, numuneler pratik olarak tamamen çözüldüğü için, çözücü konsantrasyonundan fazla söz etmeye imkan yoktur.

Çözünürlük üzerinde sıcaklığın etkisi görülmektedir. Meselâ soğukta, 0.5 N NaOH çözeltisinde en fazla % 60 civarında bir çözünme görülürken, aynı konsantrasyondaki sıcak çözeltide, çözünme pratik olarak tamamen gerçekleşmektedir.

Kolemanit, Uleksit ve Pandermit minerallerinde de görülmüş olduğu gibi, Tunellitte de, mineralin uğradığı dehidratasyonun çözünürlük üzerinde bariz bir tesiri vardır.

Şekil - 4 'deki Tunellit mineraline ait D.T.A. eğrisinin tetkikinden, bünyeden su atılışı 100°C civarında başlayıp ilk 3 mol suyun atılışı 350°C de son bulmaktadır ve 400°C de başlayan son mol kristal suyunun bünyeden çıkması 500°C de tamamlanmaktadır.

Şekil - 14'de de, soğuk çözeltideki çözünürlüklerin bariz artmalar gösterdiği sıcaklık aralığının 100°C - 500°C olduğu, yani kalsine numunelerin entalpileri ile doğru orantılı bir seyir takip ettiği görülmektedir. 350°C de her üç konsantrasyondaki çözeltide kendisini gösteren geçici çözünürlük azalmasının nedenini, Şekil- 4 den de takip edilebileceği gibi, ilk 3 mol su ile son 4. mol su -

yun atılışları arasındaki endotermik duraklamaya bağlamak mümkündür. Çünkü bu sıcaklıkta, kalsine nümunenin ısı muhteviyatı, 400°C deki nümuneye nazaran herhalde azalmış durumda olacaktır.

Amonyak çözeltilerindeki çözünürlük deneylerinde, dehidrasyonun çözünürlük üzerindeki tesirini net olarak görmek mümkündür (bak. Şekil - 15). 100°C - 105°C arasındaki kalsine nünuneler de, entalpi artışlarına paralel olarak çözünürlük artışları göstermektedirler. Ancak, NaOH' deki çözünürlüklerin aksine, Şekil - 4' deki 350°C ye tekabül eden noktada, yani 3 mol kristal suyunun atılışından sonra, kalsine nümunenin çözünürlüğünde bir maksimum kendini göstermektedir. Bunu, amonyakın bir anhidro baz oluşuna ve keza teşekkül eden amonyum borat bileşiğinin çözünürlüğüne bağlamak mümkündür.

Amonyak çözeltilerindeki çözünürlüğün, genel olarak, çözelti sıcaklığı ile doğru ve fakat konsantrasyon ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu durum, Kolemanit, Uleksit ve Pandemit nünunelerinde de aynen ortaya çıkışı dolayısıyla, enteresandır.

Na_2CO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ çözeltilerindeki çözünürlükler de diğer mineral nünuneleri ile benzerlik göstermektedir. Herşeyden önce, gerek Na_2CO_3 ve gerekse $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ çözeltileri sıcak (80°C - 90°C) ise, Tunellit nünunelerinin % 95 in üstünde çözünürlük göstermeleri için bir kalsinasyon şart değildir. Soğuk taki (20°C - 30°C) çözünürlüğün % 100'e ulaşabilmesi için ise, mineralin en az 300°C de bir kalsinasyona uğramış olması, yani takriben 3 mol kristal suyunu kaybetmiş bulunması gerekmektedir.

Dikkati çeken bir hususta şudur; $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ çözeltisi ile yapılan çözünürlük çalışmaları ile elde edilen sonuçlar, daima

karbonatlar karışımı çözeltisi lehine olmaktadır. Bu hal, dört mi -
neral için de böyledir. Yani, herhangi bir kalsine ürünün soğuktaki
çözünürlüğü ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) çözeltisinde, (Na_2CO_3) çözeltisi-
ne nazaran daima fazla olmaktadır. Bu fark bilhassa, orjinal nümu -
neler takdirinde yüzde 15- 20 civarında olmaktadır. Kalsinasyonun
(dehidratasyonun) ilerlemesi ile ise, fark tedricen azalmakta ve
neticede her iki çözeltideki çözünürlük % 100 seviyesine ulaşmak -
tadır.

2.4. KOLEMANİT, ULEKSİT, PANDERMİT ve TUNELLİT MİNERALLERİNİN KATI FAZDA BORAKS HAZIRLANMASI

Bu bölümde, endüstride yaş metod ile üretilen boraksın, katı faz reaksiyonları ile de üretilip üretilmeyeceğini tesbit etmek için, Kolemanit, Uleksit, Pandermit ve Tunellit minerallerinin Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ karışımları ile ne derecede katı faz reaksiyonu verdiği araştırılmıştır.

Çalışmalarda; Kolemanit, Uleksit, Pandermit ve Tunellit mineralleri ile Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmiştir. Çalışmalar; platin kröze içerisindeki karışımın belirli sıcaklıklarda ısıtılması ve elde edilen ürünün suda çözülerek, çözeltideki B_2O_3 'ün volumetrik olarak tayin edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Katı faz reaksiyonlarında, reaksiyona iştirak edecek olan maddelerin geniş yüzeylere sahip olmaları gerekmektedir. Bu maksatla, sözü edilen mineraller ile Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ önce 100 meş elek altı olacak şekilde dikkatle öğütülmüş ve bilahare bir agat havanda fevkalâde itina ile karıştırılmıştır. Karışımlardaki karbonatların miktarı, stokiometrik oranlardan biraz daha yüksek tutulmuştur.

2.4.1. Sudaki Çözünürlükler.

Her bir mineralden tam 1.0000 g alınarak, ihtiva ettikleri B_2O_3 'in tamamını boraks haline çevirebilecek miktarlardan biraz daha fazla miktarlarda Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) ile ayrı ayrı karıştırılıp, bir platin krözeeye yerleştirilmiştir. Krözeeler fırında, $100^\circ - 200^\circ - 300^\circ - 400^\circ - 500^\circ - 600^\circ - 700^\circ - 800^\circ C$ 'lerde olmak üzere üçer saat müddetle ısıtmaya tabi tutulmuştur. Isıtma sonucu elde edilen ürün, $30^\circ - 40^\circ C$ de 100 ml destile su ile 30 dakika müddetle bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle ekstrakte edilmiştir. Karışımın süzülmesiyle elde edilen süzüntülerdeki B_2O_3 miktarları volumetrik metodla tayin edilerek, alınan nümune tartımındaki B_2O_3 miktarının yüzde ne kadarının çözeltiye borat anyonu şeklinde geçtiği tesbit edilmiştir.

Çalışmalar sonunda elde edilen değerler sırasıyla Tablo -15, 16, 17 ve 18'de verilmiş bulunmaktadır.

Kolemanitin, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) ile olan katı faz reaksiyonları sonucu boraksa dönüşmesi.

Reaksiyon Temp. Süresi		Boraks Teşekkül Yüzdesi		
($^\circ C$)	(h)	Na_2CO_3 ile	$NaHCO_3$ ile	($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) ile
100	3	41.19	39.06	30.74
200	3	34.71	46.38	28.61
300	3	40.20	60.95	32.04
400	3	74.76	68.27	64.84
500	3	75.71	69.04	68.27
600	3	54.40	60.26	62.94
700	3	50.73	53.02	52.64
800	3	50.70	51.95	52.78

Tablo - 15

Uleksitin, Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile olan katı faz reaksiyonları sonucu boraksa dönüşmesi.

Reaksiyon Temp. Süresi ($^{\circ}\text{C}$) (h)		Boraks Teşekkül Yüzdesi		
		Na_2CO_3 ile	NaHCO_3 ile	$(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile
100	3	93.85	87.54	97.46
200	3	89.34	86.45	97.01
300	3	84.92	84.83	95.21
400	3	84.83	79.32	94.76
500	3	85.73	79.42	94.58
600	3	40.52	38.35	47.47
700	3	61.37	52.34	61.82
800	3	49.91	45.35	54.60

Tablo - 16

Pandermitin, Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile olan katı faz reaksiyonları sonucu boraksa dönüşmesi.

Reaksiyon Temp. Süresi ($^{\circ}\text{C}$) (h)		Boraks Teşekkül Yüzdesi		
		Na_2CO_3 ile	NaHCO_3 ile	$(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile
100	3	16.72	12.05	12.68
200	3	17.50	18.66	12.75
300	3	20.61	22.16	16.56
400	3	65.09	61.67	33.67
500	3	70.77	65.91	59.88
600	3	53.35	54.05	54.20
700	3	48.22	50.94	50.71
800	3	51.33	57.01	52.49

Tablo - 17

Tunellitin, Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile olan katı faz reaksiyonları sonucu boraksa dönüşmesi.

Reaksiyon Temp. Süresi ($^{\circ}\text{C}$) (h)		Boraks Teşekkül Yüzdesi		
		Na_2CO_3 ile	NaHCO_3 ile	$(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile
100	3	21.76	15.70	19.12
200	3	69.57	87.41	50.02
300	3	93.83	99.18	95.83
400	3	93.97	99.25	98.83
500	3	93.48	97.40	95.08
600	3	69.79	87.41	76.71
700	3	51.73	58.38	47.16
800	3	50.66	58.30	47.81

Tablo - 18

Tablo - 15, 16, 17 ve 18' deki değerlerden faydalanarak çizi - len grafikler Şekil - 17, 18, 19 ve 20'de verilmiştir. Şekillerde sırasıyla, Kolemanit, Uleksit, Pandermit ve Tunellit minerallerinin, sözü edilen şekilde sokuldukları katı faz reaksiyonlarının yüzde verimlerine ait eğriler yer almıştır.

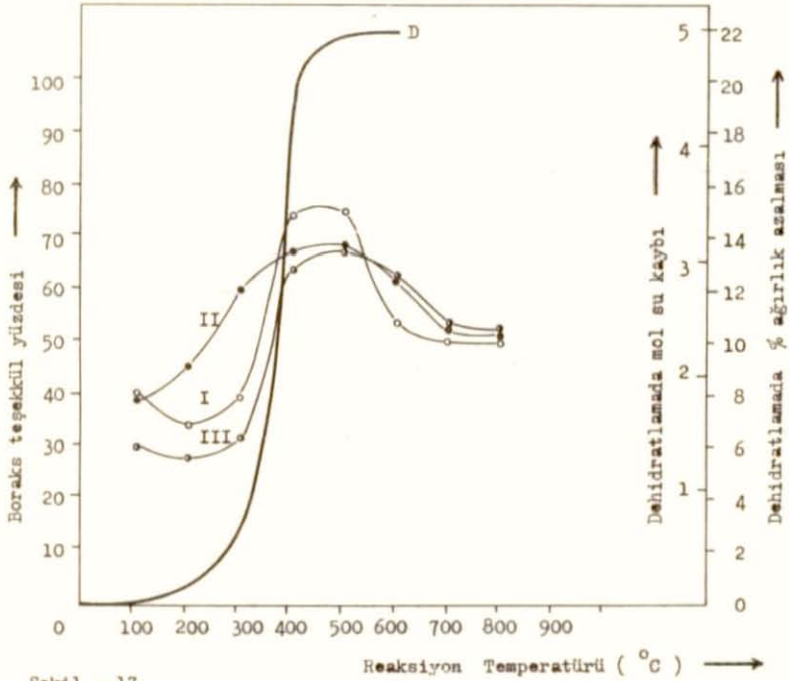
Eğrilerde;

D : Her bir mineralin dehidratasyon eğrisini,

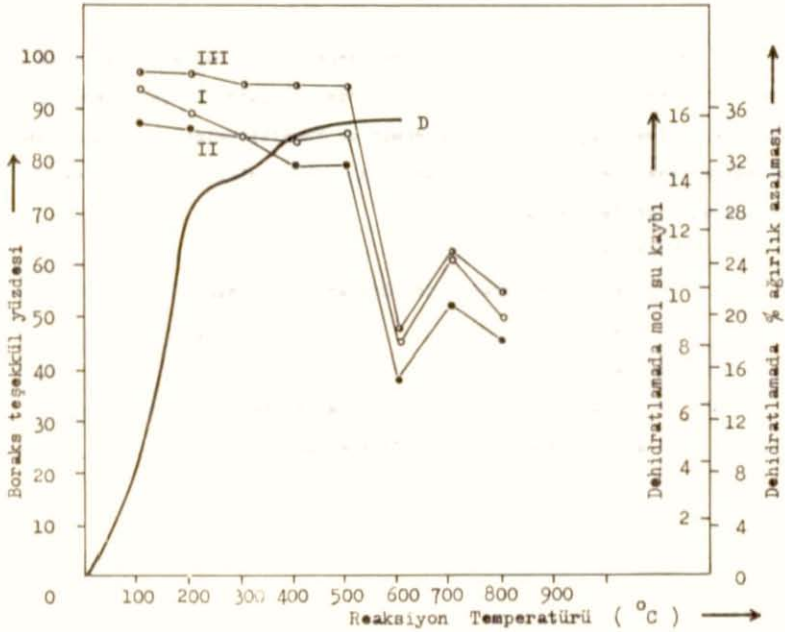
I : Na_2CO_3 ile,

II : NaHCO_3 ile,

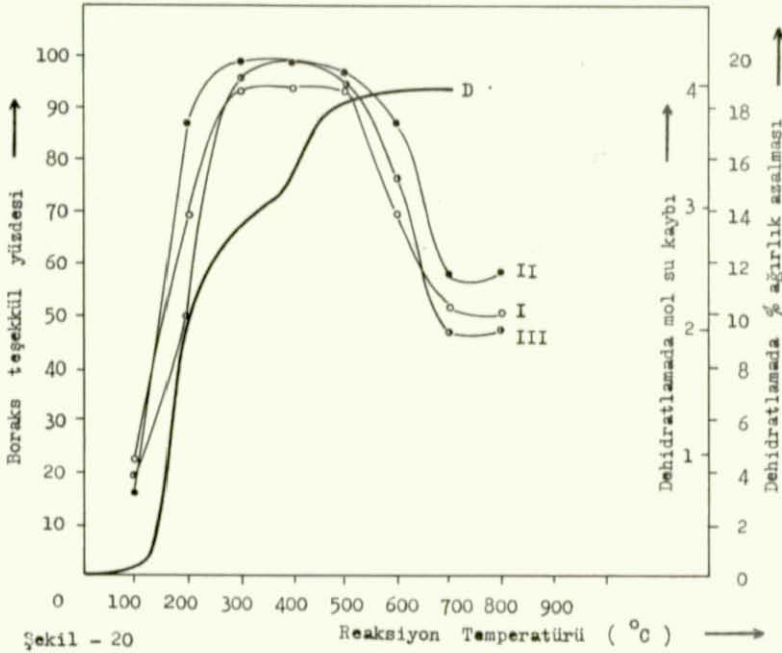
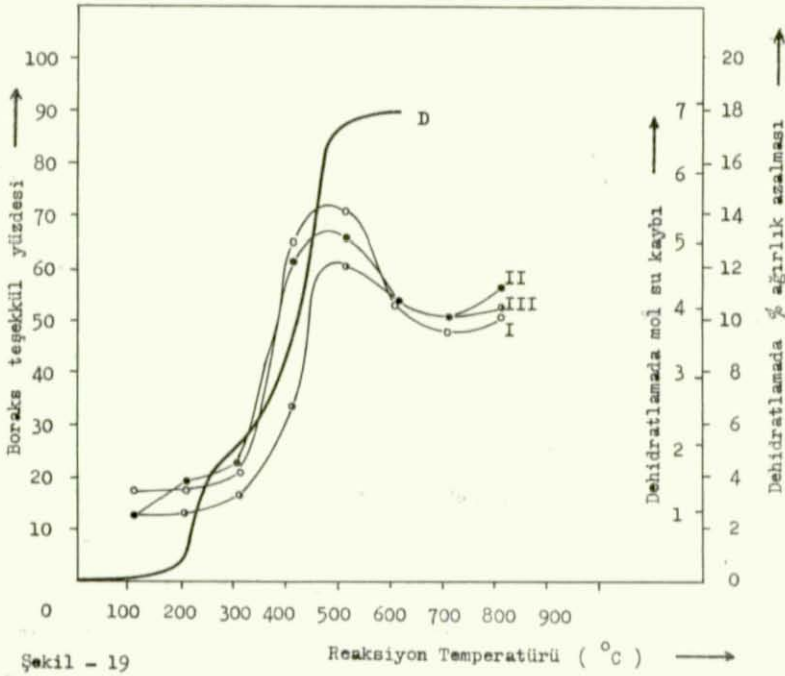
III : $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3)$ ile gerçekleştirilen reaksiyonlara ait verim eğrilerini ifade etmektedir.



Şekil - 17



Şekil - 18



Şekil - 17, 18, 19 ve 20'nin tetkikinden, her dört mineral ile de katı fazda boraks oluşmasının mümkün olduğu görülmektedir. Ancak, tatminkâr bir reaksiyon, gene her dört mineral için de, dehidratasyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bu durum, dehidratasyon esnasında, Kolemanit, Uleksit, Pandermit ve Tunnellit minerallerinin aktivite kazandıklarını göstermektedir. Minerallerin kristal şebekelerinin yıkılmış olduğu sıcaklıklarda, birkaç mol kristal suyu kaybederek entalpileri yükselmiş olan kalsine ürünler, daha aktif şekilde kimyasal reaksiyonlara girmektedirler. Minerallerin tamamen kalsine olmuş bulunduğu sıcaklıklarda (600° - 800 °C) gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise, mineral bünyesindeki B_2O_3 'in boraksa dönüştürülmesine ait verim, genellikle her dört mineral için de düşmektedir. Bu da normaldir, çünkü bu sıcaklıklarda mineralin sinterleşmeye uğradığı kesinlikle bilinen bir gerçektir.

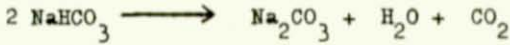
Uleksite ait verim grafiğinde, diğer üç mineraldeki gibi bir gelişen maksimum yoktur. Uleksit takdirinde maksimum zaten baştan beri mevcuttur. Bunun sebebi olarak da, Uleksit mineralinin, diğer minerallerden farklı olarak, en az oranda CaO ihtiva etmesi (% 13.84) ve bunun yanında, % 7.65 kadar Na_2O de havi olması gösterilebilir.

Grafiklerin tetkikinden, katı faz reaksiyonlarının Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ veya ikisinin karışımı ile gerçekleştirilmesi arasında mühim bir farkın ortaya çıkmadığı görülmektedir.

Halbuki, çözeltilerde yürüyen reaksiyonlarda ise, bilhassa soğukta, verimin ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) karışımı ile biraz daha yükseldiği görülmüştür. Mamafih, çözelti sıcaklığının yükselmesi ile,

Na_2CO_3 ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) karışımı arasındaki verim farkı kalmamış ve % 100 oranında bir çözünme gerçekleştirilebilmiş idi.

Katı faz reaksiyonlarında ise, temperaturün bir hayli yüksek oluşu ve $125 - 150^\circ\text{C}$ de



reaksiyonunun ortaya çıkması dolayısıyla, bütün reaksiyonlara, sadece "Mineral - Na_2CO_3 ", reaksiyonu nazarı ile bakılabilir. Bundan dolaydır ki, farklı bir verim görülmemesi, bu durumda herhalde normal sayılmalıdır.

3. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Sudaki çözünürlükleri gayet sınırlı olan Kolemanit, Uleksit, Pandermit ve Tunellit minerallerinin ve keza dehidratlanma ürünlerinin, çeşitli kalevi çözeltilerdeki çözünürlükleri, elde edilen sonuçlar muvacehesinde, bundan evvelki bölümlerde yeri ve sırası geldikçe etraflıca tartışılmış idi. Burada ise, daha ziyade, çözünürlüklerin minerallere göre olan değişik durumları ile genel olan hususlar tartışılacaktır.

- Herşeyden önce, her dört mineralin de, gerek Sodyum Hidroksit ve gerekse Amonyak çözeltilerindeki çözünürlükleri, minerallerin dehidratasyonları ile büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu etki çoğu ifa çözünürlük lehine olmaktadır. Dehidratlanma esnasında entalpileri yükselen mineral numunelerinin kalevi çözeltilerdeki çözünürlükleri daha istemli olmaktadır. Minerallerden ilk mol kristal sularının şiddetli olarak atılışlarını temsil eden dehidratasyon eğrisinin dikine yükselişine tekabül eden sıcaklıklarda ele geçen kalsine ürünler ile çalışıldığında maksimum çözünürlük değerlerine erişilmektedir. Kalsine ürünlerin sinterleşmeye başladığı sıcaklıklarda ise, elde edilen maksimum çözünürlük değerlerinde düşmeler kendisini göstermektedir.

- Sodyum Hidroksit'teki çözünürlüklerde, her dört mineralin çözünürlüklerinin çözeltinin gerek konsantrasyonu ve gerekse sıcaklığı ile doğru orantılı olduğu ortaya konmuştur. Dört mineral - den sıcakta en çok çözüneni Tunellit (% 100), en az çözüneni ise Pandermittir. Bu çözünürlük sıralaması, soğuk çözeltiler takdirinde de gene böyledir.

- Amonyaktaki çözünürlükler, Tunellit hariç, diğer üç mineral için çözelti konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu ortaya kon -

muştur. Bununla beraber, her dört mineralin çözünürlüğünün, çözeltilerin temperaturü ile doğru orantılı bulunduğu da bir gerçektir. Amonyaktaki çözünürlüklerin konsantrasyonla bu şekilde ters orantılı oluşunu, teşekkül eden " Amonyum Borat " bileşiklerinin çözünürlükleri ile izah etmek mümkündür. Dört mineralden, gerek soğuk ve gerekse sıcak NH_3 çözeltilerinde en çok çözünüeni Uleksittir.

- Adı geçen dört mineralin hepsinin de, gerek orjinal ve gerekse kalsine halde, sıcak (Na_2CO_3) ve ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) çözeltilerindeki çözünürlükleri % 100 gibidir. Bunun için de, çözeltilerin 0.5 N konsantrasyonda olmaları kâfidir. Ancak, soğuk karbonatlar çözeltilisinde durum biraz değişikdir. Nümunelerin soğuk çözeltilerde % 100'lük bir çözülmeye uğrayabilmeleri için, Kolemanitin $300^{\circ} - 350^{\circ} C$ ye, Uleksitin $150^{\circ} C$ ye, Pandermitin $450^{\circ} C$ ye ve Tunellitine ise $250^{\circ} - 300^{\circ} C$ ye kadar kalsine edilmeleri gerekmektedir. Dikkati çeken bir husus da, çözeltiler soğuk olduğu takdirde bile, gerek orjinal ve gerekse kalsine mineral nümunelerinin ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) karışımı çözeltideki çözünürlüğü, tek başına Na_2CO_3 çözeltisindekinden daima biraz daha yüksek olmasıdır.

Elde edilebilecek maksimum çözünürlükler, adı geçen dört mineral için şöyle olmaktadır.

Sodyum Hidroksit Çözeltisinde :

Kolemanit :	% 91	$100^{\circ} C$ de kalsine ürün (2 N çözeltide, sıcakta)
Uleksit :	% 96.20	$150^{\circ} C$ de kalsine ürün (2 N çözeltide, sıcakta)
Pandermit :	% 88.60	$550^{\circ} C$ de kalsine ürün (2 N çözeltide, sıcakta)
Tunellit :	% 100	bütün nümuneler için (0.5 N çözeltide, sıcakta)

Amonyak Çözeltisinde ;

Kolemanit	: % 73.10	500 °C de kalsine ürün (0.5 N çözeltide,sıcakta)
Uleksit	: % 97.50	100 °C de kalsine ürün (0.5 N çözeltide,sıcakta)
Pandermit	: % 78.50	550 °C de kalsine ürün (0.5 N çözeltide,sıcakta)
Tunellit	: % 91.10	350 °C de kalsine ürün (0.5 N çözeltide,sıcakta)

- Katı faz reaksiyonlarında elde edilen maksimum verimler ise;

Kolemanit için	500 °C de	% 75.71
Uleksit için	100 °C de	% 97.46
Pandermit için	500 °C de	% 70.77
Tunellit için	400 °C de	% 99.25

Çalışmalar,katı faz reaksiyonlarının sadece Na_2CO_3 ile yürüdüğü -
lebileceğini ortaya koymuştur. Sanayideki klasik boraks üretimi ise,
bilindiği gibi çözelti fazında ve ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$) karışımı ile ya -
pılmaktadır.

Katı faz reaksiyonlarında da, reaksiyon veriminin yüksek olma -
sı için, mineralin bir kalsinasyona tabi tutulması gene şart olmaktadır.

Her dört mineralin de 500 °C den sonraki katı faz reaksiyon -
larında ise, sinterleşme nedeniyle çok bariz şekilde verim düşüşleri
ortaya çıkmaktadır.

LİTERATÜR

- Türkiye borat yatakları, " M.T.A. Enst. Yayınları, No : 125, Ankara, (1965).
- S.R. ALPAR und H. GÜLENSOY, " Über einige Bor Mineralien ", Rev. Fac. Sci. Univ. İstanbul, 26, 3 - 4, 153 - 65, (1961).
- G.F. NENCETTİ (Univ. Pisa. Italy), " Produzione di borace da colemanite ", Chim. Ind. (Milon) 42, 364 - 9, (1960).
- Carlo GORBATO, " Procedimento per la estrazione dell'acido borico dalla colemanite od altri minerali borici di calcico ", Italy, 619 003, (12 Maggio 1959).
- Frank H. MAY and Vladimir V. LEVASHEFF, " Recovery of borate values from calcium borate ores ", U.S. 3 018 163, (January 23 1962).
- A.A. KELLY and B.D. JONES, " A process for preparation of alkali pentaborates direct from boron ores ", Brit. 158 992, (Nov. 15. 1919).
- S.R. ALPAR, " Dehydrierung von pandermit ", Rev. Fac. Sci. İstanbul, 8, 1- 29, (1948).
- F.H. CONSTABLE and M. TUĞTEPE, " The velocity of solution of natural pandermite ", Rev. Fac. Sci. Univ. İstanbul, 14- A, 121-7, (1949).
- F.H. CONSTABLE and M. TUĞTEPE, " The velocity of solution of natural pandermite and its solubility in boric acid ", Rev. Fac. Sci. Univ. İstanbul, 15, 82- 90, (1950).
- F.H. CONSTABLE and M. TUĞTEPE, " The water - solubility of the precipitated borates of calcium, strontium and barium ", Rev. Fac. Sci. Univ. İstanbul, 17- A, 191 - 5, (1952).
- S.R. ALPAR and U. SANIĞÖK, " Boron Minerals Ulexite and Inyoite, Their solid - phase reactions with sodium carbonate and sodium bicarbonate ", İstanbul Univ. F.F. mecmuasi ser. C. 29 (1-2), 72-8, (1964).
- H. GÜLENSOY and T. TEBERDAR, " Studies on Tunellite (Strontium borate) mineral ", Bulletin of the mineral research and exploration Institute of Turkey, No : 79, 30 - 49, (1972).

- 13 - H. GÜLENSOY and T. TEBERDAR " Solid phase reaction with tunellit mineral ", Bulletin of the mineral research and exploration Institute of Turkey, No : 79, 50 - 62, (1972).
- 14 - R. TOLUN, M. GÖKSU, G. OKAY, " Bor minerallerinden hidroklorik asit kullanılarak borik asit üretimi ", TBTAk proje No : 323, Ankara (1974).
- 15 - R. TOLUN, B. EMİR, " Tinkal konsantrelerinden sülfürik asit ile borik asit ve sodyum sülfat üretimi ", Proje No : 207 - 7041, TBTAk, MBEAE, (1974).
- 16 - T. ÇAKALOZ, H. BAYKARA, L. METİN, N. BAÇ, " Kalsine kölemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi ", TBTAk proje No : MAG - 234, Ankara (1975).
- 17 - A. DEMİRCİOĞLU and H. GÜLENSOY, " An investigation on Turkish ulexite minerals ", Chim. ACTA. TURC. Vol. 5, No : 1, 67-68, Istanbul, (1977).
- 18 - A. DEMİRCİOĞLU and H. GÜLENSOY, " The yield studies in the production of borax from the Turkish ulexite ores ", Chim. ACTA. TURC. Vol. 5, No : 1, 83 - 91, Istanbul (1977).
- 19- A.B. ZDANOWSKI and E.I. LYAKHAVSKAYA, " The rate of solution of Inder Lake borates ", Minikerrstvo, Khim. 36, 96 - 118, (1959).
- 20 - A.B. ZDANOWSKI and V.M. IMAMUTDİNOVA, " Effect of temperature on the rate of dissolution of borates ", Zh. Fiz. Khim. 40 (1), 12-15, (1966)
- 21 - A.B. ZDANOWSKI and V.M. IMAMUTDİNOVA, " Mechanism of solution of native borates in HCl solutions ", Zh. Fiz. Khim. 37 (5), 1095-9, (1963).
- 22 - A.B. ZDANOWSKI and V.M. IMAMUTDİNOVA, " Kinetic of solution of native borates in HCl solution ", Zh. Prikl. Khim. 36 (8), 1675- 80, (1963)
- 23 - A.B. ZDANOWSKI and V.M. IMAMUTDİNOVA, " Relative solutions velocities of natural borates in H_2SO_4 solutions at $98^{\circ}C$ ", Sb. Stateti, 12 - 17, (1965).
- 24 - A.B. ZDANOWSKI and V.M. IMAMUTDİNOVA, " Effect of concentration of H_2SO_4 and impurities of electrolytes on the dissolving velocity of borates ", Sb. Statei, 17 - 21, (1965).

- 25 - V.M. IMAMUTDĪNOVA, " Kinetic of dissolving of borates in inorganic acid solutions ", Zh. Prikl. Khim. 40 (11), 2593 - 6, (1967).
- 26 - V.M. IMAMUTDĪNOVA and A. Kh. BĪKHUROVA, " Kinetics of dissolving borates in HNO_3 solutions ", Zh. Prikl. Khim. 40 (7), 1616- 18, (1967).
- 27 - V.M. IMAMUTDĪNOVA, " Rates of dissolving natural borates in phosphoric acid solutions ", Zh. Prikl. Khim. 40 (11), 2596 - 8, (1967).
- 28 - V.M. IMAMUTDĪNOVA and N. ABDRAŠĪTĪVA, " Rate of borate dissolution in acetic acid solutions ", Zh. Prikl. Khim. 43 (2), 452 - 5, (1970).
- 29 - V.M. IMAMUTDĪNOVA and A.N. VLADYKĪNA, " Rate of decomposition of natural borates in perchloric acid solutions ", Zh. Prikl. Khim. 42 (5), 1172 - 5, (1969).
- 30 - A.B. ZDANOWSKI and L.G. BĪKTAGĪROVA, " Mechanism of the decomposition of calcium borates in phosphoric acid solutions ", Zh. Prikl. Khim. 40 (12), 2659 - 63, (1967).
- 31 - M. KOCAKERĪM and H. GÜLENSOY, " The Solubility of Ulexite and Colemanite in CO_2 containing waters ", Bulletin of the mineral research and exploration Institute of Turkey, No : 89 and 90, (in print).
- 32 - H. GÜLENSOY and H. SAVCI, " Solubilities of some calcium minerals and prepared calcium compounds in EDTA solutions ", Bulletin of the mineral research and exploration Institute of Turkey, No : 86, 77- 94, (1976).

Ö Z G E Ç M İ Ş

Tevfik Gedikbey, 1949 yılında Kütahya - Gediz'de doğdu. 1971 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya - Fizik Bölümü'nden mezun oldu.

1971 - 1973 yılları arasında Trabzon Lisesi'nde kimya öğretmenliği yapmış ve 8 Mart 1974 de KTÜ Temel Bilimler Fakültesi, Kimya Bölümü'ne asistan olarak girmiştir.

Halen aynı fakültenin Anorganik Kimya Kürsüsü'nde asistan olarak görevine devam eden Tevfik Gedikbey, evli ve iki çocuk babasıdır.