

MİKRODALGA ENERJİYLE KOBALT BOR FOSFAT BİLEŞİĞİ VE BORAKS PENTAHİDRATIN ELDE EDİLMESİ

Halil GÜLER ve Figen DEMİRAL KURTULUŞ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100 Balıkesir

ÖZET

Bu çalışmada, mikrodalga enerji kaynağı kullanılarak, Kobalt-Bor-Fosfatlı bileşiklerin sentezlenmesi ve X-Işınları difraksiyon yöntemi kullanılarak kristal yapının çözümlenmesi hedeflenmiştir. Mikrodalga enerji kaynağı olarak 2.45 GHz 'lik bir fırın kullanılmıştır. Değişik stokiometrik oranlarda hazırlanan, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, karışımlar 10-15 dakikalık sürelerde, 750 W'lık 2.45 GHz 'lik mikrodalga enerjiye tabi tutulduğunda, kimyasal tepkimenin gerçekleştiği ve renk değişiminin olduğu gözlemlenmiştir. X-ışınları difraksiyon çökümlerinin sonuçları, oluşan maddenin kristal yapıya sahip olmasından ziyade amorf yapıya sahip olduğunu ispatlamaktadır.

Literatür bilgilerine göre, doğal minerallerin büyük bir kısmı mikrodalga enerjisiyle etkileşme göstermemektedir. Boraks mineralinin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) aynı şekilde mikrodalga enerjisine maruz bırakıldığında bir etkileşmenin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Bunun yanında Boraks mineralinin yedi mol karbonla homojen bir karışımının, mikrodalgayla etkileşme gösterdiğini ve boraks pentahidrat bileşiğine ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dönüştüğünü, X-Işınları difraksiyonu 'd' değerlerinin de, literatür, (JCPDS Kart No: 07-277) sonuçlarıyla uyumlu olması bu dönüşümün varlığını ispatlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga Yöntemi, Metal Bor Fosfat, Boraks Minerali.

SYNTHESIS OF COBALT BORON PHOSPHATES AND BORAX PENTA HYDRATES BY MICROWAVE ENERGY

ABSTRACT

In this work, the compounds of cobalt borophosphates were tried to synthesize by using microwave method and crystal structures of the compounds were analysed by X-ray diffraction method. For the reactions, a conventional microwave oven was used which had the 2.45 GHz frequency radiation. The reactions for the mixtures, $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, which had been prepared at different stoichiometric ratios were carried out in the microwave furnace, at 750 Watt, 2.45 GHz frequency and 15 minutes period of time. At the end of chemical reactions, the color of the compounds were changed. XRD analyses showed that structure of the obtained products were amorphous instead of crystalline phases.

According to literature survey, the naturel minerals were not absorbed the microwave energy radiation. By this way, the borax mineral, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, was not affected by microwave energy in our experiments. But when we mix the borax mineral with the seven mole carbon, the obtained mixture was absorbed microwave energy and borax pentahydrate compound, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, was obtained as a pure phase at the end of experiment.

Key Words : Microwave Method, Metal Boron Phosphates, Borax mineral.

1. Teori:

Katı-hal kimyasında, bileşiklerin sentezlenmesinde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan bazılarını yazarsak, çözelti reaksiyonları, katı-katı, katı-gaz ve hidrotermal yöntemleri, ilk akla gelenlerdir. Son dönemlerde mikrodalga elektromanyetik enerji kullanılarak, bileşiklerdeki atom ve kristal örgü hareketlerinin doğal frekanslarının, yollanan elektromanyetik mikrodalga frekansla etkileşmesi sonucu, maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu enerji artışıyla katı-katı kimyasal tepkimeler gerçekleşebilmektedir. [1]

Mikrodalga enerjisiyle ilgili biraz detaylı bilgi verecek olursak, mikrodalga enerjisi, 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip elektromanyetik bir enerjidir. Mikrodalga frekansları üç ayrı bölgeye ayrılmaktadır. Bu bölgeler sırasıyla düşük frekans (300 MHz-3 GHz), orta frekans, (3 GHz-30 GHz) ve yüksek frekanstır (30 GHz- 300 GHz). Günümüzde 2450 MHz (2.45 GHz), hemen hemen 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafından icat edilen ve

evlerde kullanılan mikrodalga fırınlarda en çok kullanılan frekanstır. 28, 30, 60 ve 83 GHz lik mikrodalga enerjiyle de bazı uygulamaların olduğu literatürde belirtilmektedir. [2-4]

Mikrodalga enerjiyle etkileşen bazı element ve bileşiklerin, mikrodalga enerjiye tabi tutulma ve ulaşılan sıcaklıklar Tablo 1. 'de verilmiştir.

Bor içerikli bileşiklerin sentezlenmesinde, örneğin, borfosfat, metal-bor-fosfatlı bileşikler ve bazı bor içerikli bileşiklerin sentezinde, mikrodalga enerji yöntemi başarılı sonuçlar vermektedir. Reaksiyon süresinin kısalığı da yöntemi önemli kılmaktadır. [5-8]

Tablo 1. Bazı Element ve Bileşiklerin Mikrodalga Enerjiye Tutulduklarında Ulaşılan Sıcaklıklar

Element/Mineral/Bileşik	Mikrodalga Enerjiye Tabi Tutulma süresi(Dakika)	Ulaşılan Sıcaklık (T, K)
C (Amorf, <1µm)	1	1556
C (Grafit, 200 mesh)	6	1053
C (Grafit, <1µm)	1.75	1346
Al	6	850
Fe	7	1041
TiB ₂	7	1116
Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	2.75	1531
MnO ₂	6	1560
CuO	6.25	1285
V ₂ O ₅	11	987
Cu ₂ S (chalcocite)	7	1019
FeS ₂ (pyrite)	6.75	1292
PbS	1.25	1297
MoS ₂	7	1379
NiO	6.25	1578
WO ₃	6	1543
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	7	951
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	9	328
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	7	365
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	7	395
NaBO ₂ .4H ₂ O	7	385

2. Deneysel Yöntem

2.1 Kimyasal Maddeler:

Reaksiyonlarda başlangıç kimyasalları olarak, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, aktif karbon, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar, analitik safliktadır ve ticari ürün olarak Riedel ve Merck firmalarından alınmıştır.

2.2 Cihazlar:

Kimyasal reaksiyonlar, mutfak tipi Arçelik MD-560 model, 2.45 GHz' lik frekansta çalışan bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri ise, CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 20 mA, 20-30 kV) radyasyonunda, Rikagu ve Huber 642 model, X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir.

2.3 Deneysel Çalışma:

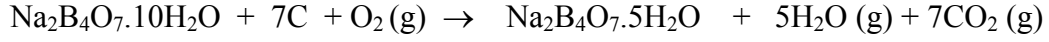
Tablo 2. 'de verilen kimyasal reaksiyon denklemlerine göre maddeler mol oranlarına göre tartıldı. Tartılan maddeler havanda ezilerek homojen bir karışım haline gelinceye kadar öğütüldü. Öğütülen karışımdan yaklaşık 1.5000 gram tam tartım alınarak krozeeye konuldu. Karışımın mikrodalga etkileşime girmesi için, 15 dakika süreyle 750 watt güçte, 2.45 GHz 'lik frekansta çalışan mikrodalga fırına konuldu. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler, havanda tekrar toz haline getirilerek, X-ışınları toz difraksiyon çekimleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Mikrodalga Yöntemiyle Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Gözlemleri

Reaksiyonlar	Gözlem
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 7\text{C} + 7\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 7 \text{CO}_2 (\text{g})$	750 watt güçte, 15 dakika süreyle mikrodalga fırına konuldu, 2. dakikada akkorlaşma gözlemlendi.
$2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Co}_2\text{BPO}_7 + 4\text{NO}_2 (\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	750 watt güçte, 15 dakika süreyle mikrodalga fırına konuldu. 1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi, pembe renkli karışımdan, homojen dağılımlı mor renkli bir malzeme oluştu.

Sonuçlar ve Tartışma

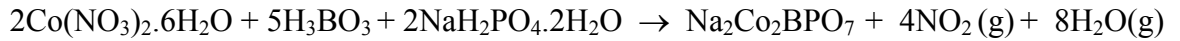
Boraks pentahidratın (Na₂B₄O₇.5H₂O) elde edilmesi:



Mirodalga reaksiyonu sonucunda, boraks pentahidrat (Na₂B₄O₇.5H₂O) oluşumu gözlemlenmiştir. Deneysel ürünün, X-ışını toz difraksiyonu “d” değerlerinin Boraks pentahidrat bileşiği için verilen (JCPDS Kart No: 7-277) “d” değerleriyle aynı olduğu görülmekte olup, X-ışını toz difraksiyon çekimi Şekil 1. 'de ve X-ışını toz difraksiyon “d” değerleri de, Å birimi olarak, Tablo 3. 'de verilmiştir.

Bu yöntemle on sulu Boraks mineralinin karbonla karışımının, mikrodalga enerjiye tabi tutulması sonucunda mineraldeki beş suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Mikrodalga etkileşimi sonucunda akkorlaşma gözlemlendiğinden, karbon havadaki oksijenle yanarak ortamdan karbondioksit gazı olarak uzaklaşmıştır. Çekilen X-ışını toz difraksiyonu “d” değerlerinden, karbonun safsızlık olarak boraks pentahidrat bileşiğinde bulunmadığı gözlemlenmiştir.

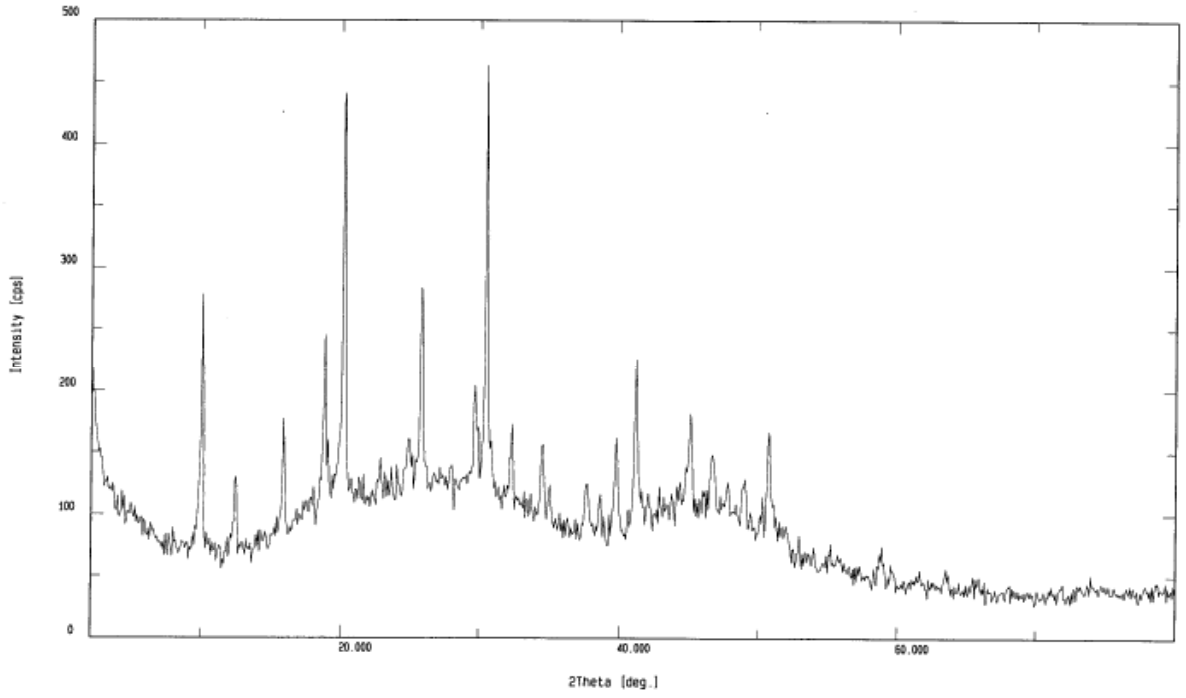
Amorf yapılı kobalt borfosfatın (Na₂Co₂BPO₇) elde edilmesi:



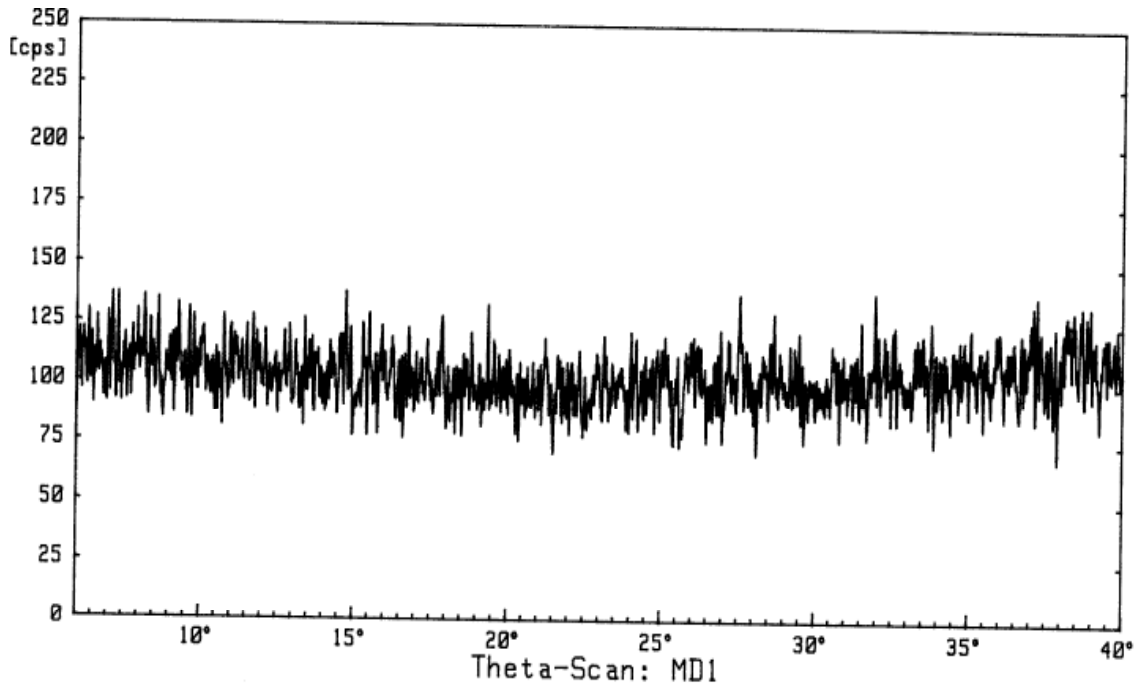
Tepkimeye giren karışımın, mikrodalga enerjiyle etkileşmesi sonucunda, azotdioksit (NO₂) gazının çıkışı gözlemlenirken, oluşan bileşiğin homojen dağılımlı bir şekilde, mor renk aldığı gözlemlenmiştir. Tepkime ürünü olarak Na₂Co₂BPO₇ bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiğin, X-ışını toz difraksiyonu çekimlerinden (Şekil 2.) kristal yapılmayıp, amorf yapı olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde de bazı metal fosfatlı bileşiklerin amorf yapıda sentezlenebileceği bilgisi verilmektedir [9].

Tablo 3. Na₂B₄O₇.5H₂O 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

I/I ₀	d _{deneyssel} (Å)	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O (JCPDS Kart No: 7-277) d _{teorik} (Å)	I/I ₀	d _{deneyssel} (Å)	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O (JCPDS Kart No: 7-277) d _{teorik} (Å)
58	8.84	8.7521	22	2.265	2.2605
20	7.09	7.0621	40	2.189	2.1869
28	5.59	2.5728	12	2.107	2.1038
44	4.72	4.7081	30	2.008	2.0029
96	4.38	4.3808	22	1.9427	1.9403
16	3.90	3.8788	16	1.8998	1.8989
18	3.576	3.5898	18	1.8561	1.8559
52	3.456	3.4391	28	1.7958	1.7941
30	3.008	3.0007	8	1.6626	1.6603
100	2.930	2.9195	10	1.5672	1.5682
22	2.768	2.7620	6	1.5043	1.5031
18	2.593	2.5924	6	1.4634	1.4618
10	2.559	2.5536	6	1.4235	1.4129
12	2.385	2.3870	6	1.2811	1.2901
10	2.328	2.3286			



Şekil 1. Na₂B₄O₇.5H₂O 'ün X-Işını Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 2. Na₂CO₃BPO₇'ün X-Işını Toz Difraksiyon Deseni

Teşekkür Yazısı

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri biriminin, 2000-08 kodlu “Bazı Bor Fosfatlı Bileşiklerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi” projesinin imkanlarıyla gerçekleştirilmiş olup verilen destek için teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Rao K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A., Chem. Mater., 11, 882-895, 1999.
2. Janney, M.A., Kimrey, H.D., Ceram. Trans., 2, 919, 1988.
3. Meek, T.T., Blake, R.D. Petrovic, J.J., Ceram. Eng. Sci. Proc., 8, 861, 1987.
4. Bykov, Y.V., Eremeev, A.G., Holoptsev, V.V., Odemer, C., Rachkovskii, A.I., Kleissl, H.J.R., Ceram. Trans., 9, 2090, 1997.
5. Hong, H.Y., Mater. Res. Bull., 11, 173, 1976.
6. Hangman, L., Kierkegaard, P. Acta Chem. Scand., 22, 1822, 1968.
7. Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G., Kniep, R., Cryst. Res. Tech. 35, 247-254, 2000.
8. Hauf, C., Yılmaz, A., Kızılyallı, M., Kniep, R., J. Solid State Chem., 140, 154-156, 1998.
9. Vaidhyanathan B. ve Rao K. J., J. Solid State Chem., 132, 349-354, 1997.