

BAZI KALSİYUM MİNERAL YE PREPARATLARININ EDTA (ETİLEN DİAMİN TETRA ASET ASİDİ) ÇÖZELTİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ

Hüseyin GÜLENSOY ve Hikmet SAVCI

İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi

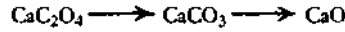
ÖZET. — Bu çalışmalarda, üleksit, kolemanit, pandemit, jips, kalsit, aragonit ve mermer gibi kalsiyum mineraleri ile fosfat ve oksalat gibi kalsiyum preparatlarının disodyum EDTA tuzunun 0.1 ve 0.2 N sulu çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir.

Çözünürlük çalışmaları, sabit bir karıştırma ile oda sıcaklığında yapılmıştır.

Yürütülen çalışmalarda, adı geçen kalsiyum bileşiklerinin orijinal şekilleri ile, 50-900°C arasındaki muhtelif kalsinasyon ürünleri kullanılmıştır. Çalışmalar neticesinde, borat ve karbonat minerallerinin tamamen, jips minerali ile oksalat ve fosfat tuzlarının ise şartlara bağlı olarak kısmen çözünürlük gösterdikleri tespit edilmiş bulunmaktadır. Çözünürlüğün kompleks teşkili esasına göre meydana geldiği de ortaya konmuştur.

Bunlardan başka, Ca-karbonat mineralleri ile presipite CaCO_3 in, kalsinasyon esnasında 650°C den itibaren termik bozunmaya uğradığı, çözünürlük çalışmaları ile de bir kere daha ispatlanmıştır.

Sulp CaC_2O_4 tuzu üzerinde yürütülen kalsinasyon ve çözünürlük çalışmaları bu tuzun,

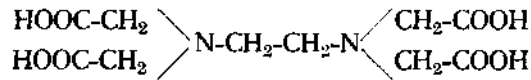


şeklindeki bozunmasının detayım ortaya koymuştur.

Neticede, çalışmalara konu olan ve suda çözünmeyen kalsiyum mineral ve preparatlarına ait şebeke enerjilerinin EDTA tarafından yenildiği, EDTA'nın chelate teşkil etme kuvvetinin suyun dipol kuvvetinin çok üstünde bulunduğu gerçeği ortaya konmuştur.

GİRİŞ VE TARİHÇE

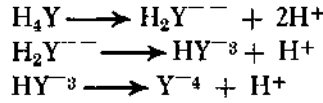
R-N $(\text{CH}_2\text{-COOH})_2$ genel formülü ile gösterilip amino polikarboksilli asitler ismi ile bilinen kompleks yapıcı bileşiklerden en çok tanınan ve tatbikatı olan, bilindiği gibi etilen diamin tetra asetik asittir.



formülü ile gösterilen bu bileşiğin kısa adı EDTA tir. Sudaki çözünürlüğü sınırlı olan EDTA nin, pratikte en çok kullanılan şekli, disodyum tuzudur ki, bu bileşiğin bilinen birçok isimleri arasında en çok tanınanları Titriplex III ve Complexone III tür. EDTA, literatürde bazen H_4Y olarak da gösterilmektedir.

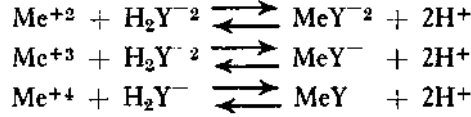
Bütün organik chelate yapıcı bileşikler gibi EDTA de, anorganik chelate yapıcılarla mukayese edilemeyecek derecede sağlam kompleksler meydana getirmektedir.

EDTA nin metal kanyonları ile verdiği chelate'lar, kompleks yapıcı uçların fazlalığı, komplekslerin N ve O gibi atomlar vasıtası ile yapılması, meydana gelen halkaların beş üyeli olması dolayısıyla fevkalâde sağlamdırlar. EDTA nin meydana getirdiği komplekslerin sulu çözeltilerinin termik stabilite de çok yüksektir.

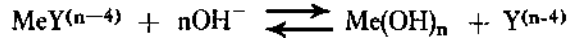


şeklinde iyonlaşarak çözeltiye proton veren ve bu suretle çözeltinin pH *mı* düşüren EDTA nin, bil-hassa toprak alkali metaller ile meydana getirdiği chelate'lar hem çok tipik, hem de fevkalâde sağlamdırlar.

Disodyum EDTA nin (Titriplex III) sulu çözeltilerde muhtelif değerlikteki metal katyonları ile verdiği reaksiyonlar aşağıdaki gibi yürümektedir:



Bu şekildeki komplekslerin oluşumu için ortamın pH ının biraz yüksek olması lâzım gelmektedir. Ancak, çok yüksek pH larda da,



reaksiyonuna göre, denge sağa kayacağından kompleks teşkilindeki verim de azalacaktır.

Ca⁺⁺ ve Mg⁺⁺ atom iyonlarının sulu çözeltilerde EDTA ile teşkil ettiği chelate'lar o kadar sağlamdır ki, adı geçen katyonları bilinen analitik reaksiyonlarla çöktürmek mümkün olamamaktadır. Ca⁺⁺ veya Mg⁺⁺ katyonu kapsayan bir çözeltide kâfi miktarda EDTA de mevcut ise, bu iki iyonu, CaCO₃, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂, CaC₂O₄, Mg(OH)₂, Mg₃(PO₄)₂ vb. şekillerde çöktürmek imkânsızdır.

Bu çalışmalarda esas gaye de, amino polikarboksilli asitlere ait olan bu tipik özelliğin tersinin de geçerli olup olmadığının ortaya konması, yani diğer bir ifadeyle, amino polikarboksilli asitlerin (bu çalışmalarda EDTA), çözünürlük çarpımları çok küçük olduğu için suda çözünmeyen CaCO₃, CaSO₄, CaC₂O₄, Ca₃(PO₄)₂ ve Ca-borat gibi sulp tuzları, kompleks teşkili ile ne derecede çözebildikleri gerçeğinin tespitidir.

Çözme denemelerinde, çözünen maddelerin tane büyüklükleri, zaman, karıştırma sürati ve sıcaklık, alternatif fonksiyonlar olarak seçilmiş bulunmaktadır.

Çözünürlük çalışmalarına materyel olarak alınan mineraller, Ca-hidroborat bileşiminde olan pandemit ve kolemanit, Na-Ca-hidroborat bileşimindeki üleksit, CaCO₃ formülüyle belirtilen kalsit, aragonit, mermer ve nihayet jipstir. Preparat olarak da Ca-oksalat, Ca-fosfat ve Ca-karbonat tuzları seçilmiştir.

Bu adı geçen mineral ve preparatların, sudaki ve diğer çeşitle bazı çözeltilerdeki çözünürlükleri ile ilgili birçok önemli çalışmalar yapılmışsa da, EDTA veya Titriplex III kullanarak yürütülen araştırmalar sayılıdır. Bu arada, E.D. Glover'in EDTA kullanarak kalsit mineralini, refakatindeki kil, toprak vb. den ekstrakte etmeyi hedef tutan araştırması ile W.E.Hill ve D.R. Evans'ın 20 ye yakın mineralin sodyum, potasyum ve amonyum EDTA çözeltilerindeki mukayeseli çözünürlükleri zikredilebilir.

METOT VE CİHAZLAR

A. Numunelerin temini ve hazırlanması

Çalışmalara konu olan mineral ve preparat numuneleri, bileşimleri ve temin edilişleri aşağıda gösterilmiştir:

1. *Üleksit* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$). — Batı Anadolu'da Bigadiç ilçesi yakınlarındaki Ali Şayakçı Tic. Ltd. Şirketi ocaklarından toplanan tamamen saf kristaller (% 7.66 Na_2O , % 13.80 CaO , % 42.80 B_2O_3 ve % 35.74 H_2O bileşiminde).

2. *Pandermit* ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). — Batı Anadolu'da Susurluk ilçesi yakınlarında, Sul-tançayırı mevkiinde, Türk Boraks Madencilik A.Ş. ocaklarından toplanan tamamen saf kristaller (% 30.48 CaO , % 52.34 B_2O_3 ve % 17.18 H_2O bileşiminde).

3. *Kolemanit* ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). — Batı Anadolu'da M.Kemalpaşa ilçesi yakınlarında Kestelek mevkiinde, Bortaş Madencilik Şirketinin ocaklarından toplanan tamamen saf kristaller (% 27.27 CaO , % 50.80 B_2O_3 , % 21.91 H_2O bileşiminde).

4. *Jips* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). — Bigadiç bölgesindeki, Yakal Borasit Ltd. Şirketine ait ocaklardan toplanmış, saf ve temiz kristaller (% 32.50 CaO , % 46.5 SO_3 ve % 20.29 H_2O bileşiminde).

5. *Aragonit, kalsit, mermer* (CaCO_3). — Ankara'da, M.T.A. Enstitüsü Jeoloji Bölümü koleksiyonundan temin edilmiş orijinal numuneler.

6. *Kalsiyum fosfat* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})$). — Kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve kalsiyum oksalat (CaC_2O_4) preparatları Merck firmasından orijinal ambalajlar halinde getirilmiştir. Önce değirmende ve sonra da akik havanda toz edilen numunelerden 250 meş elek altına geçenler alınmıştır.

B. Kalsinasyon

Orijinal haldeki mineral ve preparatların, çözünürlüklerinin mukayesesi için, adı geçen numuneler, 50°, 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400° 900°C lerde kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon çalışmaları için statik metot tatbik edilmiştir. Bunun için numuneler belirli sıcaklıklarda sabit tartıma gelinceye kadar ısıtıldıktan sonra soğutulup tartılmıştır.

Normal olarak Hereaus marka bir mufla fırın kullanılmıştır. Her seferinde tam 5.0000 gr alınan numunelerin, yukarıda belirtilen sıcaklıklardaki ısıtma müddetleri beş saat olarak seçilmiştir.

C. Çözme çalışmaları

Orijinal ve kalsine edilmiş haldeki mineral ve preparat numunelerinden her seferinde tam 0.500 gr olarak alınan tartım 400 ml lik bir behere konmuş ve üzerine 50 ml 0.1 ve 0.2 N Titriplex III (etilen diammin tetra aset asidi disodyum tuzu) çözeltisi ilâve edilmiştir.

Bir manyetik karıştırıcı ile 20 dakika müddetle karıştırılan beher kapsamının önce pH ı tespit edilmiş, sonra da, çözünmeden kalan bir kalıntı mevcut ise, sabit tartımdaki 2G₄ krözesinden süzülerek 105°C de üç saat kurutulmuş ve tartılmıştır. Bu şekildeki çözme çalışmaları adı sıcaklıkta yapılmıştır. Süzme işleminden ele geçen çözeltideki Titriplex III miktarı, n/10 CaCl_2 çözeltisi ile geri titre edilerek, çözme işinde sarf edilen reaktif miktarları tespit edilmiştir. Bu şekilde, gravimetrik olarak elde edilen çözünme neticeleri volümetrik olarak da doğrulanmış ve saptanmıştır.

Adı geçen numunelerin, karşılaştırılması gayesiyle aynı şartlarda, distile sudaki çözünürlükleri de gravimetrik ve volümetrik olarak tespit edilmiş bulunmaktadır.

SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

I. Kalsinasyon

Yukarıda anlatılan tarzda yürütülen kalsinasyon çalışmaları neticesinde, üzerinde çalışılan mineral ve preparatların takip edilen bir seri ısıda uğradıkları vezin kayıpları, toplu bir şekilde Tablo 1 de verilmiş bulunmaktadır.

Tablo - 1

$t^{\circ}\text{C}$	Üleksit	Pandermit	Kolemanit	Jips	Kalsit	Aragonit	Mermer	Pre. CaCO ₃	CaC ₂ O ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)
50	0.98	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.24	0.04	0.38
100	8.28	0.22	0.13	15.34	0.04	0.02	0.02	0.37	0.10	0.88
150	18.75	0.51	0.22	19.73	0.05	0.04	0.03	0.40	4.93	1.28
200	24.29	0.60	0.22	20.86	0.06	0.05	0.03	0.44	8.84	1.52
250	28.56	1.82	0.36	20.86	0.07	0.06	0.04	0.49	11.98	1.80
300	30.87	5.07	1.47	20.86	0.08	0.07	0.04	0.63	12.00	1.80
350	32.12	5.95	3.09	20.86	0.09	0.07	0.04	0.72	12.40	1.80
400	33.67	9.51	11.20	20.87	0.10	0.07	0.05	0.97	12.92	1.80
450	34.81	15.05	20.08	20.97	0.14	0.08	0.06	1.50	28.96	1.80
500	35.15	17.21	21.88	20.87	0.16	0.09	0.07	1.56	30.88	1.80
550	35.26	17.45	21.88	20.88	0.22	0.10	0.08	1.76	30.94	1.80
600	35.36	17.45	21.88	20.88	0.36	0.47	0.50	2.52	31.20	1.80
650	35.40	17.46	21.88	20.88	2.05	2.10	1.45	5.28	31.82	1.80
700	—	17.46	21.88	20.90	6.75	6.00	7.49	14.71	32.20	1.80
750	—	—	—	20.90	33.01	30.97	31.97	42.02	60.20	1.80
800	—	—	—	20.90	43.87	43.74	43.74	43.44	—	1.80
850	—	—	—	20.90	43.93	43.78	43.78	43.51	—	1.80
900	—	—	—	20.90	43.96	43.78	43.80	43.71	—	1.80

Tablonun tetkiki ile:

- Pandermit, kolemanit ve üleksit minerallerinin hemen hemen aynı ısıda (500° C) sabit ağırlığa eriştikleri, yani kalsinasyonlarının tamamlandığı,
- Jips mineralinin 200° C den itibaren sabit bir bileşime (anhidrid) dönüştüğü,
- Kalsit, aragonit, mermer mineralleri ile presipite CaCO₃ ın 650° C den itibaren dekompozisyona uğradıkları,
- CaC₂O₄ preparatının ise, organik bir tuz olduğundan 700° C den itibaren karbonizasyon ve yanma reaksiyonlarından sonra tamamen CaO e dönüştüğü,
- Ca₅(PO₄)₃(OH) bileşimindeki Ca-fosfat mineralinin 900° C ye kadar olan sıcaklıklardaki kalsinasyonlarında sadece H₂O kaybına uğrayarak 3Ca₃(PO₄)₂.CaO bileşiminde bir ürüne dönüştüğü anlaşılmaktadır.

Adı geçen mineral ve preparatların kalsinasyonlarından maksat, bunların termik dekompozisyonlarını ayrıntılı bir şekilde tetkik etmek değildir. Çünkü bu şekilde araştırmalar pek çok yapılmıştır. Gaye, çözünürlük çalışmaları için destrüktüre edilmiş mineral ve preparat materyeli teminidir.

Tablo 1 den alınan değerlerle çizilen grafikler, müstakilen verilmekten daha çok, çözünürlük eğrileri ile birlikte takdim edilecektir.

Pandermit, kolemanit, üleksit ve jips mineralleri ile Ca₅(PO₄)₃(OH) preparatının kalsinasyonlarında H₂O, kalsit, aragonit, mermer ve presipite CaCO₃ ın dekompozisyonlarında ise CO₂ açığa çıkacağına göre, Tablo 1 deki vezin kayıplarından, basit bir hesap ile adı geçen mineral ve preparatların herhangi bir kalsinasyon sıcaklığında ne gibi bir bileşimde olabileceği gayet basit bir hesapla bulunabilir.

II. Çözünürlük

A. Orijinal haldeki ve bir seri ısıda kalsine edilmiş bulunan, üleksit, kolemanit ve pandermit minerallerinin mukayeseli olarak, distile su, 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükleri sırasıyla Tablo 2, 3 ve 4 te görülmektedir.

Tablo - 2

Distile suyun pH 1 : 5.50

0.1 N çözeltinin pH 1 : 4.58

0.2 N çözeltinin PH 1 : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	9.20	34.00	6.02	100.00	5.30	100.00
50	9.20	33.00	6.02	100.00	5.40	100.00
100	9.20	31.10	6.20	100.00	5.40	100.00
150	9.20	29.20	6.20	100.00	5.40	100.00
200	9.20	29.20	6.20	100.00	5.40	100.00
250	9.20	29.20	6.20	100.00	5.50	100.00
300	9.20	29.20	6.20	100.00	5.50	100.00
350	9.20	29.20	6.20	100.00	5.60	100.00
400	9.20	29.00	6.20	100.00	5.60	100.00
450	9.20	29.00	6.20	100.00	5.60	100.00
500	8.92	28.80	6.20	100.00	5.60	100.00
550	8.80	28.50	6.20	100.00	5.60	100.00
600	8.80	28.00	6.20	100.00	5.60	100.00
650	8.80	28.00	6.20	100.00	5.60	100.00

Tablo - 3

Distile suyun pH 1 : 5.50

0.1 N çözeltinin pH 1 : 4.58

0.2 N çözeltinin pH 1 : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	9.08	5.50	4.92	100.00	4.50	100.00
50	9.14	6.78	4.92	100.00	4.60	100.00
100	9.14	6.80	4.92	100.00	4.60	100.00
150	9.14	6.88	4.98	100.00	4.60	100.00
200	9.14	7.14	4.98	100.00	4.60	100.00
250	9.08	7.38	4.98	100.00	4.60	100.00
300	9.08	8.80	4.98	100.00	4.60	100.00
350	9.08	15.68	4.98	100.00	4.60	100.00
400	9.08	26.54	5.20	100.00	4.60	100.00
450	9.14	38.00	5.30	100.00	4.82	100.00
500	9.14	39.00	5.40	100.00	4.82	100.00
550	9.14	39.00	5.40	100.00	4.84	100.00
600	9.14	39.00	5.40	100.00	4.84	100.00
650	9.14	39.00	5.40	100.00	4.84	100.00
700	9.14	39.00	5.40	100.00	4.84	100.00

Tablo - 4

Distile suyun pH ı : 5.50
 0.1 N çözeltinin pH ı : 4.58
 0.2 N çözeltinin pH ı : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	9.60	4.00	4.80	100.00	4.60	100.00
50	9.60	4.20	4.80	100.00	4.60	100.00
100	9.60	4.20	4.80	100.00	4.60	100.00
150	9.60	4.30	4.80	100.00	4.60	100.00
200	9.60	4.40	4.80	100.00	4.60	100.00
250	9.60	4.52	4.80	100.00	4.60	100.00
300	9.60	8.70	4.80	100.00	4.60	100.00
350	9.66	8.80	4.80	100.00	4.60	100.00
400	9.60	18.40	4.80	100.00	4.60	100.00
450	9.60	24.30	4.80	100.00	4.60	100.00
500	9.80	26.00	5.10	100.00	4.68	100.00
550	9.80	27.20	5.10	100.00	4.68	100.00
600	9.80	39.00	5.10	100.00	4.68	100.00
650	9.80	39.80	5.10	100.00	4.68	100.00
700	9.80	39.80	5.10	100.00	4.68	100.00

Her üç mineral de gerek orijinal halde ve gerekse kalsinasyon ürünleri şeklinde, 0.1 ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerinde tamamiyle çözünmektedir.

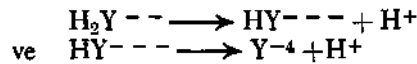
Bu, Ca-borat ve Na-Ca-borat kristal strüktüründe bulunan ve muayyen bir şebeke enerjisine sahip olan adı geçen minerallerin, kompleks teşkil etme özelliği fevkalâde yüksek olan bir kompleksiyon refakatinde, çözeltide daha fazla bir müddet kristal yapıda kalamayacağını göstermektedir. Diğer bir deyimle, her üç mineralin de şebeke enerjileri, EDTA kompleksiyonunun kompleks teşkil etme kuvveti karşısında sifıra inmiştir.

Her üç mineralin sudaki çözünürlükleri sınırlıdır (\approx % 30-39). Dolayısıyla, Titripleks III teki % 100 çözünürlüğü, tamamiyle EDTA kompleksinin kompleks teşkil edici gücünden ileri geldiğini söylemek mümkündür.

Tablolardaki, sulu ve 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerinin pH larının tetkiki de enteresan neticeler ortaya koymaktadır.

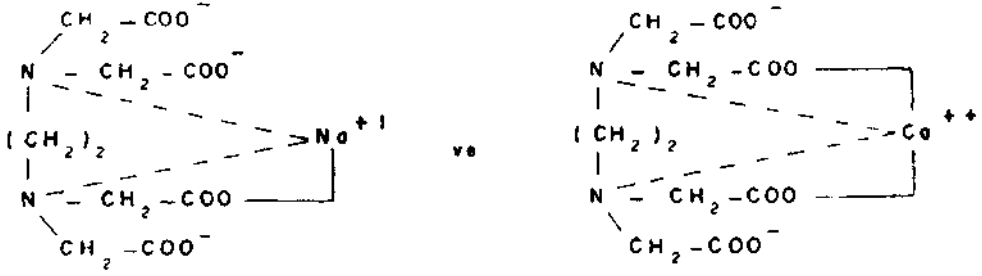
a. Kullanılan distile suyun pH ı 5.50 iken, sulu çözeltilerin pH larının dokuz civarında olması, çözünme neticesinde çözeltilere bazik karakterde Ca^{++} ve Na^{++} atom iyonlarının geçtiğini göstermektedir.

b. 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerinin pH ları takriben 4.50 iken, çözünme denemelerinin neticesinde ele geçen çözeltilerin daha yüksek bir pH da olması ise, şu şekilde izah edilmektedir:



şeklinde yürüyen disodyum EDTA disosiasyonu neticesinde açığa çıkan protonlar,

bileşimindeki üleksit, kolemanın ve pandermit numunelerinin



bileşimlerdeki chelate'ları verirken, serbest bıraktıkları oksijen atom iyonları tarafından H₂O şeklinde tutulmakta ve neticede gayet tabii olarak, ortamın pH ı da yükselmektedir. Ancak, gerek kolemanit ve gerekse pandermite chelate teşkil edecek olan metal katyonlarının sayısının üleksite nazaran daha az bulunması, çözünürlük çalışmalarında ele geçen pH değerlerinin, üleksit ile yürütülen çalışmalara nazaran daha düşük olmasına sebep olmaktadır.

B. Orijinal haldeki ve bir seri ısıda kalsine edilmiş jips mineralinin, mukayeseli olarak, distile su ile 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükleri aşağıda bir tablo halinde verilmiştir (Tablo 5).

Tablo - 5

Distile suyun pH ı : 5.50

0.1 N çözeltilinin pH ı : 4.58

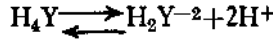
0.2 N çözeltilinin pH ı : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltilisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltilisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	6.00	55.22	3.40	100.00	3.20	100.00
50	6.00	55.00	3.40	100.00	3.20	100.00
100	6.00	54.00	3.40	100.00	3.20	100.00
150	6.00	52.00	4.00	100.00	3.40	100.00
200	6.00	49.00	4.00	92.14	3.40	100.00
250	6.00	47.00	4.00	92.00	3.40	100.00
300	6.00	46.00	4.00	91.60	3.40	96.00
350	6.10	46.00	4.20	90.00	3.40	92.10
400	6.10	44.80	4.20	90.00	3.40	92.10
450	6.10	44.80	4.20	88.00	3.40	91.00
500	6.10	44.80	4.20	88.00	3.40	90.00
550	6.10	44.80	4.20	86.00	3.40	89.00
600	6.10	44.80	4.20	86.00	3.40	89.00
650	6.10	44.80	4.20	84.00	3.40	88.60
700	6.10	44.80	4.20	80.00	3.40	88.00
750	6.10	44.00	4.20	80.00	3.40	87.60
800	6.10	44.00	4.20	78.00	3.40	87.40
850	6.10	44.00	4.20	76.00	3.40	87.00
900	6.10	43.60	4.20	72.00	3.40	87.00

CaSO₄·2H₂O bileşimindeki mineralin sudaki çözünürlüğünün, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesi ile azalma gösterdiği dikkati çekmektedir. Jipsin borat minerallerine nazaran suda daha yüksek bir çözünürlük göstermesi, bu mineralin bir Struktur özelliği olmaktadır. Bunun neticesi olarak da, jips minerali kristalinin, borat minerallerine nazaran daha az bir şebeke enerjisine sahip olduğu söylenebilir ki, jipsin mineral sertliğinin adı geçen bor minerallerine mukayese ile daha düşük olması da bu şekilde bir izaha yardımcı olmaktadır.

Orijinal halde 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerinde tamamıyla çözünen mineral numunesinin, daha sonra, kalsinasyon sıcaklığının yükselmesine paralel olarak çözünürlük azalması gösterdiği dikkati çekmektedir. Ancak, anhidritin olduğu 200°C den itibaren, çözünürlüğün, çözününün konsantrasyonu ile bir miktar orantılı olduğu da gözden kaçmamaktadır.

CaSO₄·2H₂O,veya CaSO₄ bileşimindeki numunelerin 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerinde kısmen veya tamamen çözünmeleri neticesinde ele geçen çözeltilerin pH larının dikkat çekici bir şekilde düşük olmasının sebebi, kristal bünyesindeki Ca⁺⁺ atom iyonunun chelate şekline geçmesinden sonra SO₄ anyonunun çözeltiye intikal edip çözeltiyi asidik yapmasıdır. Nitekim, bunun neticesi olarak da ortamda fazlası ile bulunan H⁺ iyonları neticesinde,



reaksiyonunda denge sol tarafa doğru kaymakta ve çok defa, sudaki çözünürlüğü çok az olan EDTA kristalleri çökmektedir.

C. Orijinal haldeki ve bir seri ısıda kalsine edilmiş bulunan aragonit mineralinin, mukayeseli olarak, distile su ile, 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükleri Tablo 6 da verilmiştir.

Tablo - 6

Distile suyun pH ı	: 5.50
0.1 N çözeltilinin pH ı	: 4.58
0.2 N çözeltilinin pH ı	: 4.50

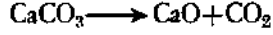
Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltilisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltilisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	8.20	0.96	5.50	100.00	4.90	100.00
50	8.22	1.14	5.50	100.00	4.90	100.00
100	8.22	1.14	5.52	100.00	4.90	100.00
150	8.22	1.14	5.52	100.00	4.90	100.00
200	8.22	1.14	5.52	100.00	4.98	100.00
250	8.22	1.22	5.66	100.00	4.98	100.00
300	8.22	1.22	5.72	100.00	5.00	100.00
350	8.22	1.24	5.76	100.00	5.00	100.00
400	8.22	1.24	5.82	100.00	5.00	100.00
450	8.22	1.24	5.88	100.00	5.00	100.00
500	8.22	1.26	5.96	100.00	5.20	100.00
550	8.22	1.26	5.96	100.00	5.20	100.00
600	8.22	1.26	6.40	100.00	5.40	100.00
650	11.00	1.48	8.00	100.00	5.80	100.00
700	12.30	1.50	11.00	100.00	6.40	100.00
750	12.30	1.50	11.20	100.00	6.60	100.00
800	12.42	1.58	11.30	100.00	6.60	100.00
850	12.46	1.62	11.30	100.00	6.60	100.00
900	12.60	1.64	11.40	100.00	6.70	100.00

Kalsit, mermer ve presipite CaCO₃ numuneleri ile yapılan çalışmalarda ele geçen neticeler, aragonit ile yapılan çalışmalarda elde edilenlerin tamamıyla aynı olduğundan burada sadece aragonitten bahsedilmiştir.

a. Gerek orijinal haldeki ve gerekse kalsine edilmiş aragonit numuneleri, Titriplex III çözeltilerinde tamamıyla çözünmektedir.

b. Aynı numunelerin distile sudaki çözünürlükleri ise çok düşük bir seviyede kalmaktadır.

c. 650°C den itibaren, kalsine edilmiş numunelerin distile su ile muamelelerinden ele geçen çözeltilerin pH larının daha öncekilere nazaran oldukça yüksek olması aragonitin bu sıcaklıktan başlayarak,



şeklinde dekompozisyona uğradığını göstermektedir. Çünkü, oluşan CaO, su ile



reaksiyonuna girerek ortama OH iyonları vermeye başlamıştır. Nitekim bu gerçek, Tablo 1 deki aragonit vezin kaybı değerlerinin 650°C den itibaren bariz bir artma göstermesiyle de doğrulanmıştır.

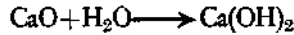
d. 700°C de kalsine edilmiş bulunan 0.5 gr lık aragonit numunesi 50 ml 0.1 N Titriplex III çözeltilinde tamamen çözünmemiştir. Tam bir çözünme temini için, 17 ml 0.1 N çözelti daha sarf edilmiştir. Bu da, CaCO₃ bileşimindeki aragonit numunesinin bu sıcaklıkta $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ reaksiyonu gereğince de kompozisyona uğramaya başladığını göstermektedir. Çünkü, 50 ml 0.1 N Titriplex III çözeltilinin çözebileceği CaO miktarı $50 \times 5.6 = 280$ mg dir. 500 mg hk aragonit numunesindeki CaO miktarı da, $500 \times 0.56 = 280$ mg olmaktadır.

50 ml 0.1 N Titriplex III çözeltilinin 700°C den itibaren, alınan 500 mg lık numuneleri çözmeye kâfi gelmemesi, alman kalsine nümunelerdeki CaO miktarının artık 280 mg dan fazla olduğu anlamına gelmektedir. Bu durumda da, CaCO₃ in 650°C den itibaren dekompozisyona başladığını söylemek mümkün olabilmektedir.

700°C den başlayarak, 750°, 800°, 850° ve 900°C lerde kalsine edilmiş bulunan numunelerden alınan 500 mg lık tanımları tamamen çözebilmek için, normal olarak alınan 50 ml 0.1 N Titriplex III çözeltiline ayrıca ilâve edilmesi gereken çözelti miktarları sırasıyla, 17, 19, 22, 25 ve 27 ml dir.

Bu durumda da, yapılan basit hesaplar neticesinde, CaCO₃ in 700°C de % 43.28, 750°C de % 48.40, 800°C de % 56.0, 850°C de % 63.60 ve 900°C de ise % 68.80 oranında termik dekompozisyona uğradığı gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6 daki ikinci pH sütununun tetkikinde, pH değerlerinin 650°C den itibaren anı bir yükselme gösterdiği de dikkati çekmektedir ki, bu da CaCO₃ in bu sıcaklıktan itibaren artık bozunmaya başlamış olduğuna dair diğer bir işaret sayılmaktadır. Çünkü bu durumda, oluşmaya başlamış bulunan CaO,



reaksiyonuna girerek ortamın pH ını bariz bir şekilde yükseltmiştir.

D. Orijinal haldeki ve bir seri ısıda kalsine edilmiş bulunan CaC₂O₄ preparat numunesinin mukayeseli olarak distile su ile 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükleri Tablo 7 de verilmiştir.

Tablo 7 deki çözünürlük ve pH değerlerinin tetkiki, preparat halindeki Ca-oksalatın, 450°C den itibaren kesin bir şekilde,



reaksiyonu gereğince bozulmaya başladığını göstermektedir. Çünkü, hem distile sudaki ve hem de 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükler, 450°C den itibaren artarken, çözeltilerin pH ları da dikkat çekici bir yükselme göstermektedir.

E. Orijinal haldeki ve bir seri ısıda kalsine edilmiş bulunan Ca₃(PO₄)₂(OH) preparat numunesinin, mukayeseli olarak, distile su ile 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükleri Tablo 8 de verilmiştir.

Tablo - 7

Distile suyun pH₁ : 5.500.1 N çözeltinin pH₁ : 4.580.2 N çözeltinin pH₁ : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	8.34	1.90	4.00	4.18	3.50	6.00
50	8.38	3.00	4.10	4.18	3.50	6.00
100	8.48	3.00	4.10	4.18	3.60	6.00
150	8.48	4.00	4.10	6.00	3.60	8.00
200	8.48	4.00	4.10	6.00	3.60	9.00
250	8.48	4.80	4.10	7.00	3.60	9.00
300	8.80	5.00	4.10	7.20	3.60	9.80
350	8.80	6.00	4.10	7.40	3.50	10.00
400	8.80	6.00	4.50	8.00	3.80	14.00
450	8.80	6.00	5.00	30.00	4.20	38.00
500	9.00	8.16	5.00	100.00	4.20	100.00
550	9.00	8.16	5.00	100.00	4.20	100.00
600	9.00	7.16	5.00	100.00	4.20	100.00
650	9.00	8.16	5.00	100.00	4.20	100.00
700	9.00	8.16	5.00	100.00	4.20	100.00

Tablo - 8

Distile suyun pH₁ : 5.500.1 N çözeltinin pH₁ : 4.580.2 N çözeltinin pH₁ : 4.50

Temp. °C	Distile sudaki çözünürlük		0.1 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük		0.2 N Titriplex III çözeltisindeki çözünürlük	
	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük	pH	% Çözünürlük
Orijinal	6.00	0.00	3.88	100.00	3.60	100.00
50	6.10	0.00	3.88	100.00	3.60	100.00
100	6.10	0.00	3.90	100.00	3.60	100.00
150	6.20	0.00	3.90	96.00	3.60	100.00
200	6.20	0.00	3.90	91.80	3.60	96.30
250	6.20	0.00	3.90	90.90	3.60	94.00
300	6.20	0.00	3.90	89.90	3.60	94.00
350	6.20	0.00	3.90	89.50	3.60	94.00
400	6.30	0.00	3.90	89.50	3.60	93.00
450	6.40	0.00	3.90	89.50	3.60	92.00
500	6.40	0.00	3.92	89.10	3.60	91.00
550	6.50	0.00	3.92	83.80	3.60	88.50
600	6.50	0.00	3.92	80.00	3.60	86.00
650	6.50	0.00	3.92	71.40	3.66	82.00
700	6.60	0.00	3.92	70.00	3.66	78.00
750	6.60	0.00	3.92	66.00	3.66	72.70
800	6.60	0.00	3.92	62.60	3.66	69.50
850	6.60	0.00	3.92	57.10	3.66	66.00
900	6.60	0.00	3.92	56.80	3.66	64.10

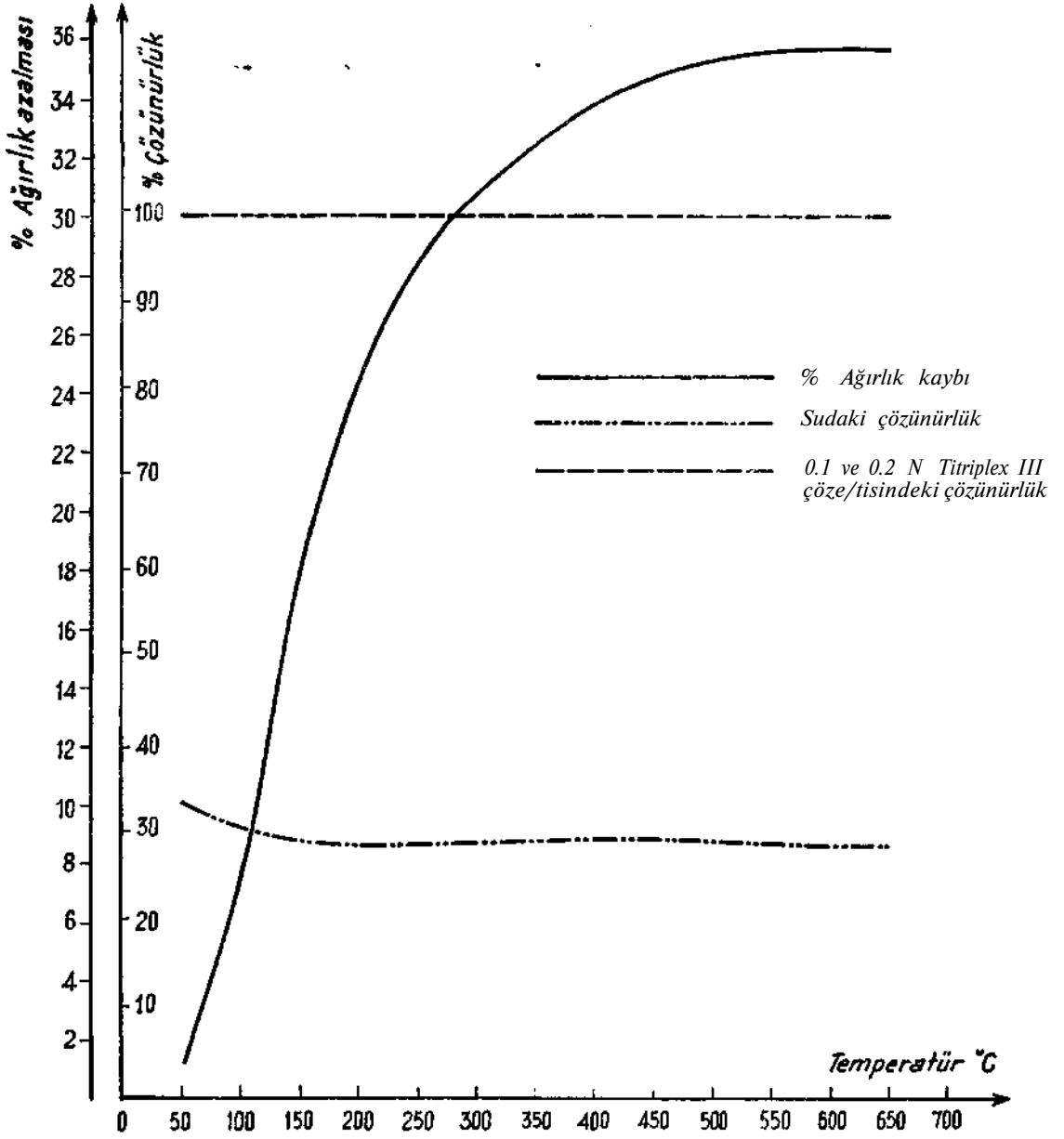
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ preparatı, distile suda hiç çözünmemektedir. Ancak 550°C den itibaren kalsine edilmiş bulunan numuneler, çok az bir çözünmeye uğramaktadırlar ki, bunu da numunenin H_2O verecek tarzda bir Struktur değişikliğine bağlamak icap etmektedir. 0.1 N ve 0.2 N Titriplex III çözeltilerindeki çözünürlükler ise, sudaki çözünürlüğün aksine ve kalsinasyon sıcaklığı ile ters orantılı olarak bariz bir düşme göstermektedir.

III. Üzerinde çalışılan mineral ve preparat numunelerinin termik dekompozisyonları ile çözünürlüklerini bir arada veren mukayeseli grafikler aşağıdadır. Grafiklerin tetkiki ile çözünürlüklerin, numunelerin Struktur değişiklikleri ile ne derece alâkalı bulunduğunu ortaya koymak mümkündür.

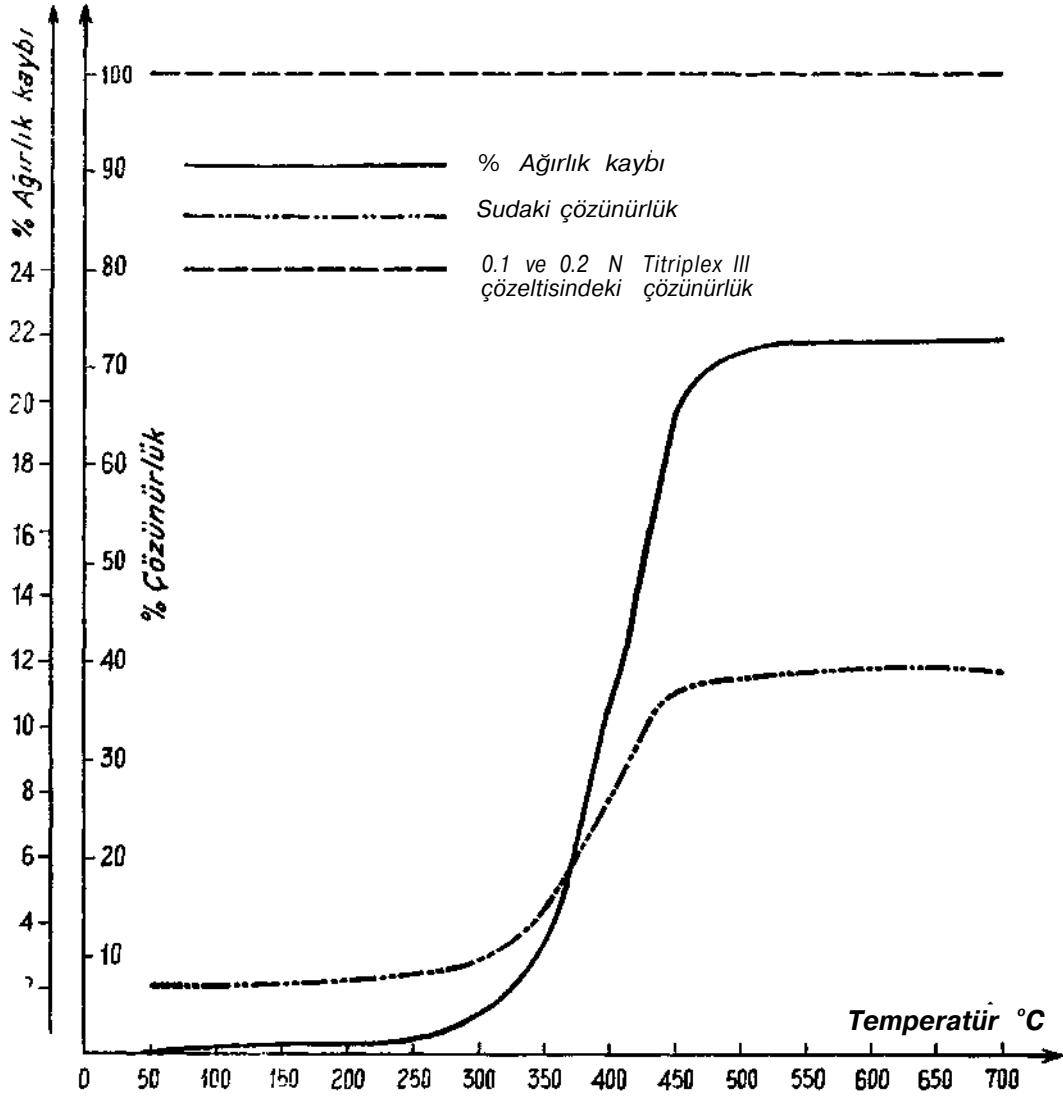
Yayına verildiği tarih, 19 Kasım, 1974

BİBLİYOGRAFYA

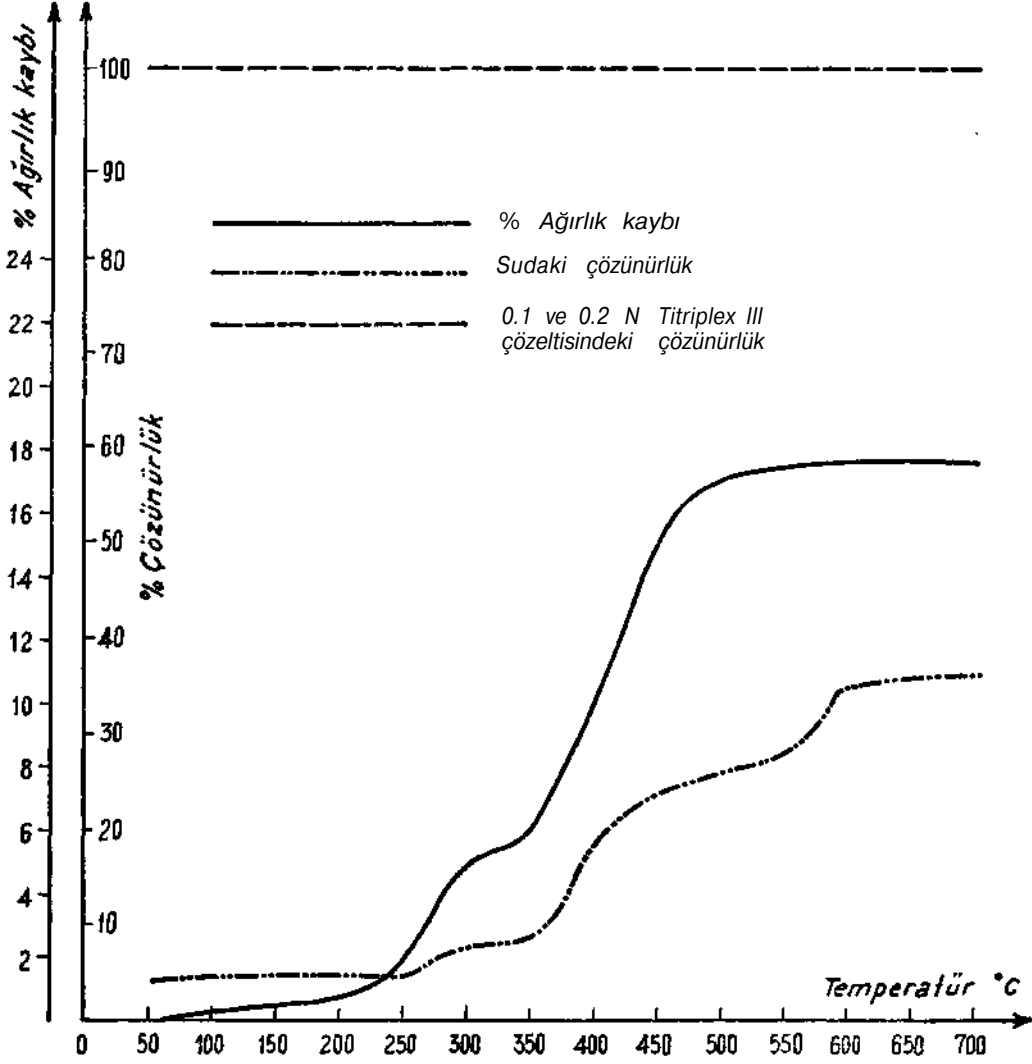
- AKIN, G.W. & LAGERWERFF, J.V. (1965): *Acta*. 29, (4), 343-52.
- ALPAR, S.R. & GÜLENSOY, H. (1961): *Rev. Fac. Sci. İst.* 26, 3-4, 153-65.
- CONSTABLE, F.H. & TUĞTEPE, M. (1949): *Rev. Fac. Sci. İst.* 14-A, 121-7.
- &———(1950): *Rev. Fac. Sci. İst.* 15, 82-90.
- FRINK, C.R. & PEECH, M. (1962): *Proc.* 26, (4), 346-7.
- GLOVER, E.D. (1961): *Petrol.* 31, 622-6.
- GÜLENSOY, H. (1968): Kompleksometrinin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar. *Kimya Cemiyeti Yayını*, 4, İstanbul.
- HILL, E.W. & EVANS, R.D. (1965): *Kansas Bull.* no. 175, (3), 1-22.
- Kimya Mühendisleri Mecm.* (1973): cilt 6, sayı 66.
- Madencilik Mecm.* (1970): cilt 9, sayı 2-3.
- MALININ, S.D. (1963): *Geokhimiya*, 1. 1631-46.
- SPIRYAĞINA, I.A. (1953): *Inst. Galurjii.* 27, 77-83.
- WELCHER, F.J. (1957): The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid.
- WEYL, K.P. (1958): *J. Geol.* 66. 163-76.
- ZDANOVSKI, B.A. & IMAMILDINOVA, M.V. (1960): *Z/z. Fiz. Khim.* 40, (1), 12-15.



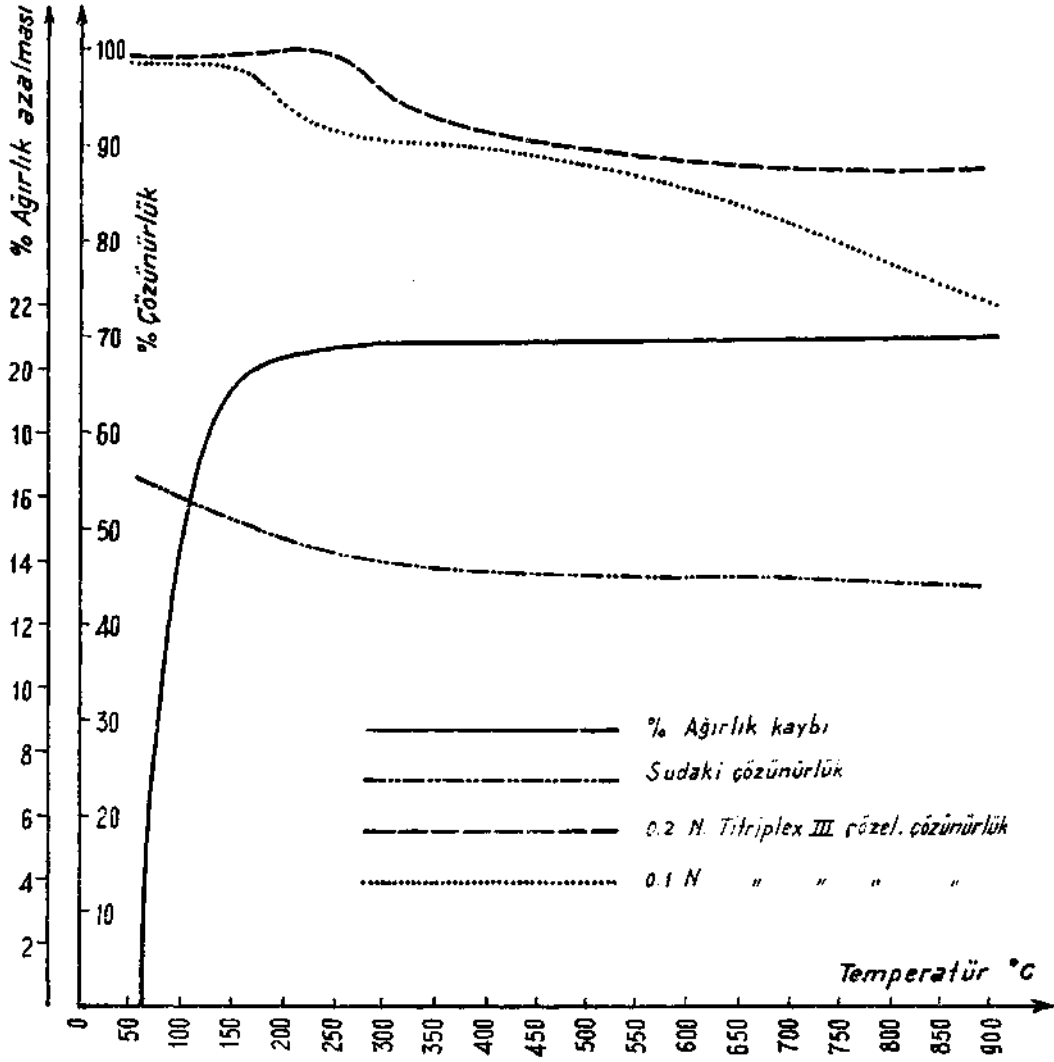
Şek. 1 - Uleksit.



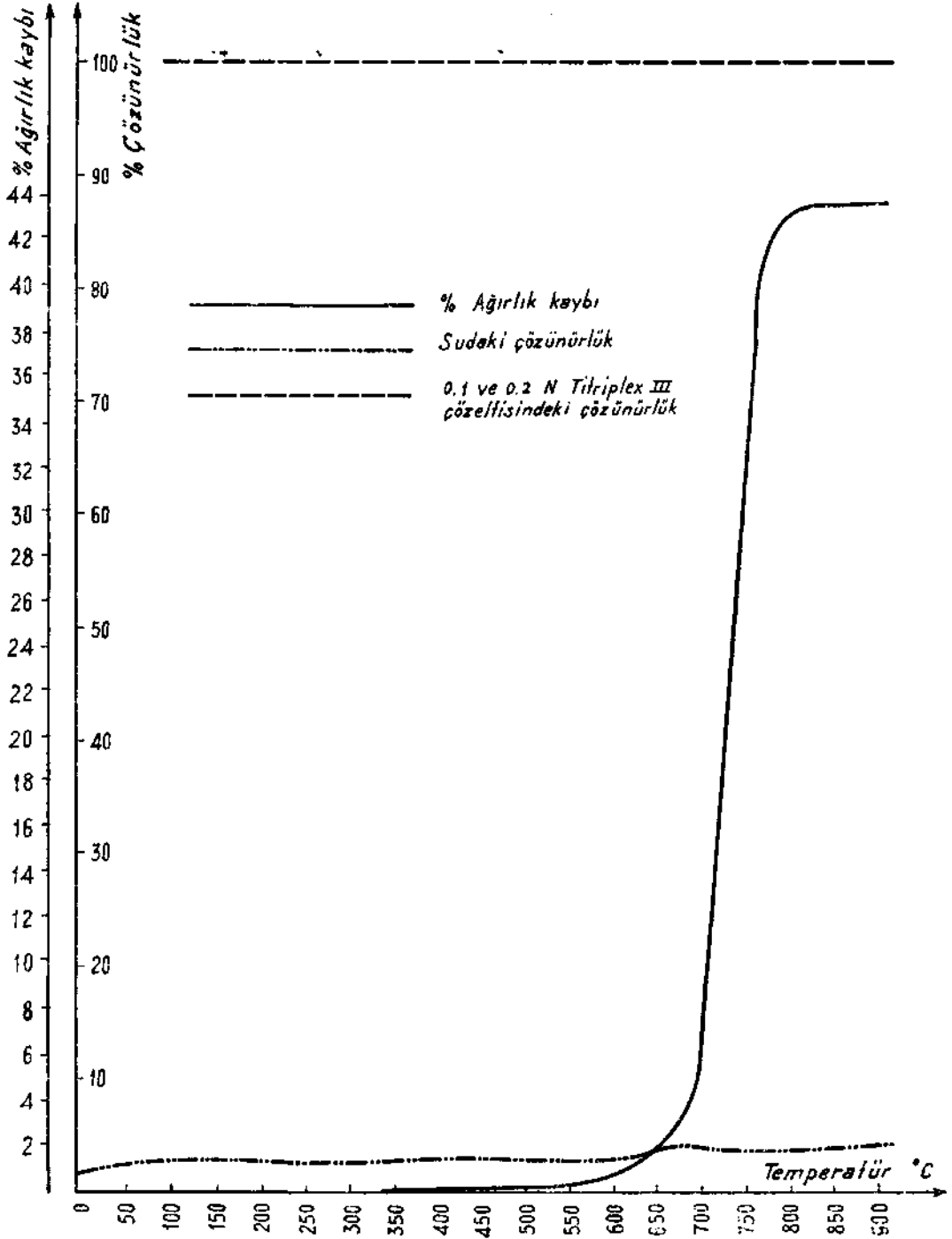
Şek. 2 - Kolemanit.



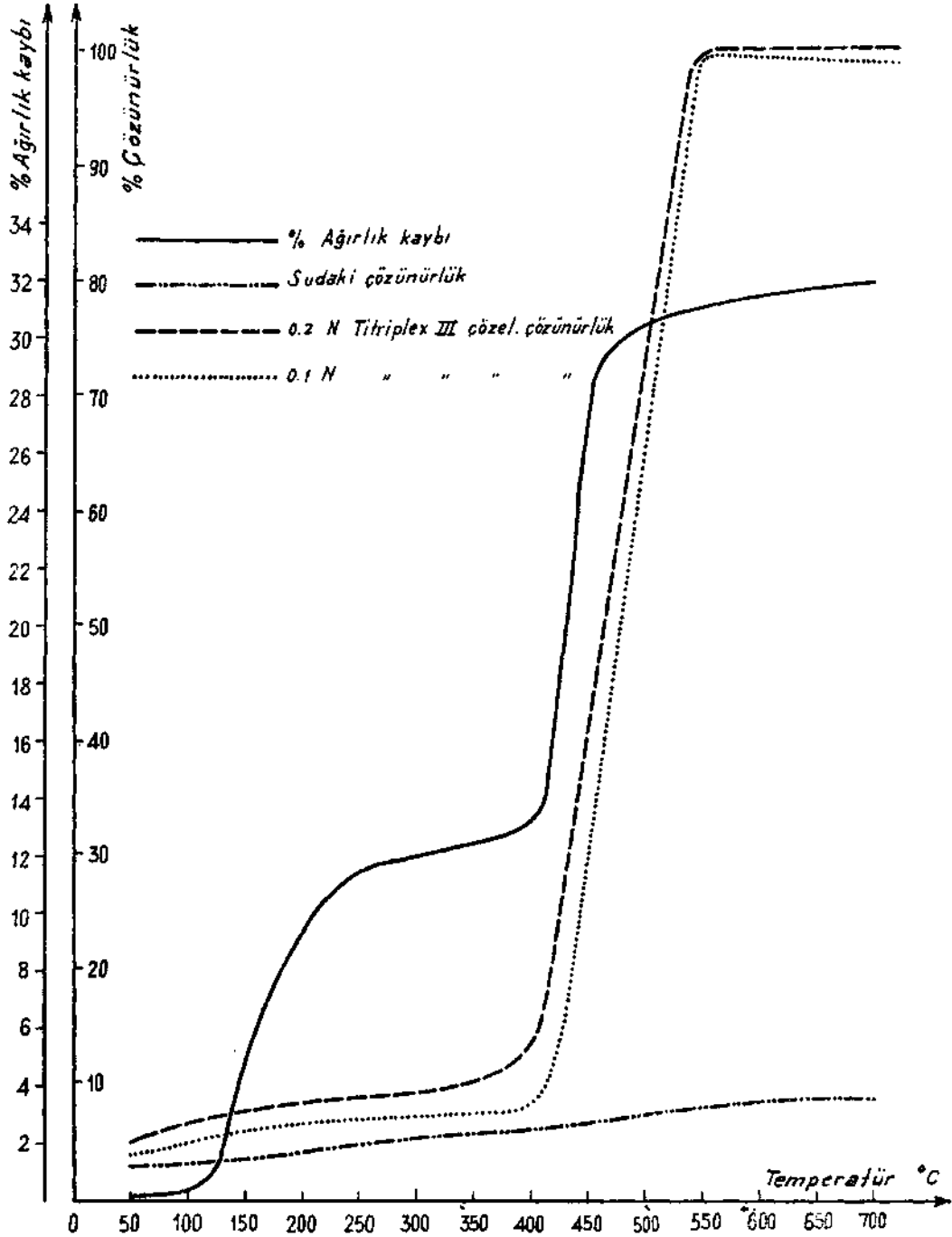
Şek. 3 - Pandermite.



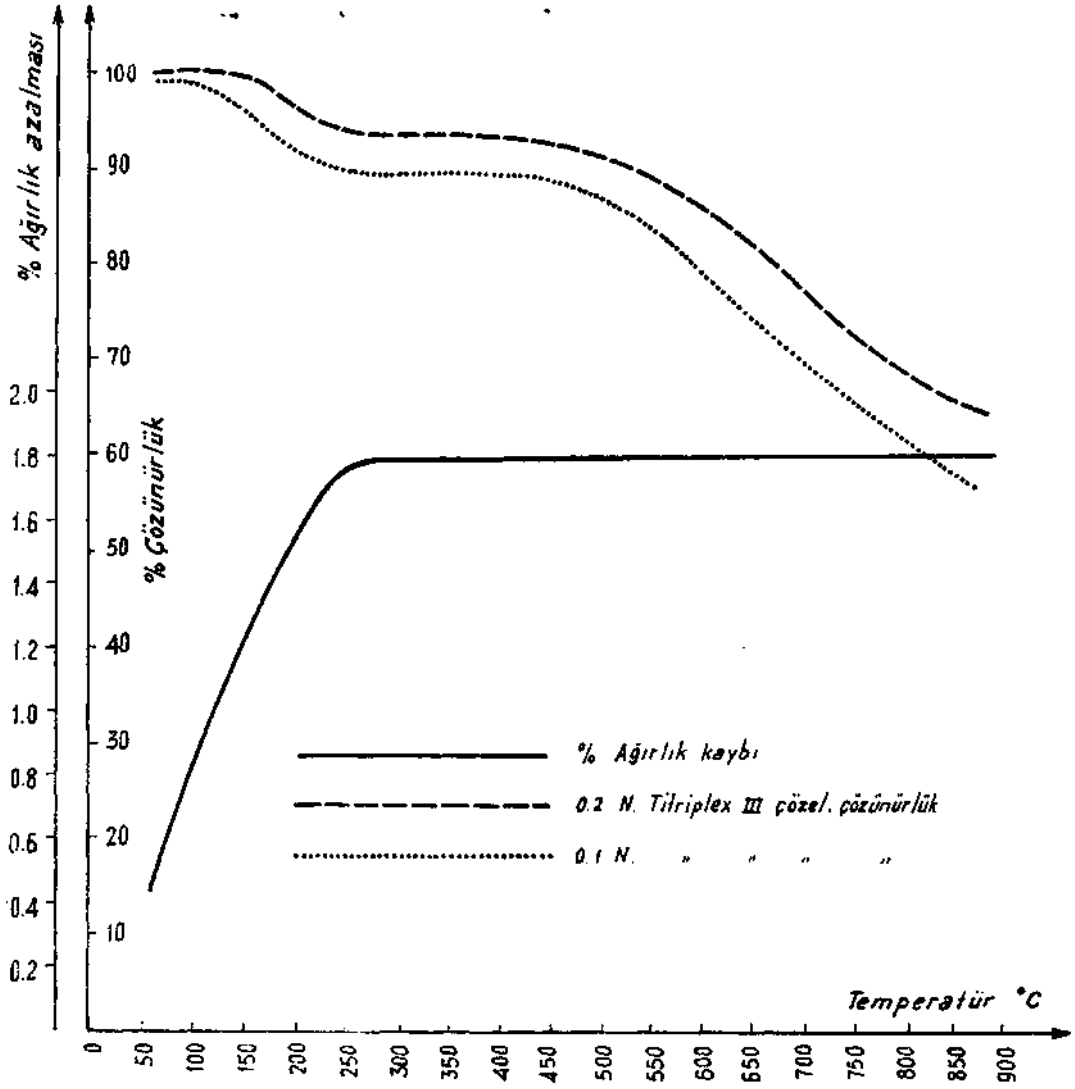
Şek. 4 - Jips.



Şek. 5 - Aragonit.



Şek. 6 - Kalsiyum oksalat.



Şek. 7 - Kalsiyum fosfat.