

TUNELİT MİNERALİ İLE YAPILAN KATI CİSİM REAKSİYONLARI

Hüseyin GÜLENSOY ve T. TEBERDAR

İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi

ÖZET. — Bu çalışmalarda, tunelit mineralinin ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Na_2CO_3 ile verdiği solid faz reaksiyonları tetkik edilmiştir.

Stokiyometrik oranda karıştırılan orijinal ve dehidratize tunelit minerali ile Na_2CO_3 karışımının bir seri sıcaklıktaki solid faz reaksiyonlarının verimi araştırılmış ve verimin, yaklaşık olarak, % 25-27 olduğu bulunmuştur.

Adı geçen solid faz reaksiyonlarına ait çalışmalar, diferansiyel termik analiz ve X-ray analizleri ile de takip edilmiştir.

Solid faz reaksiyonlarında, tunelit mineralinin 500°C den sonra veatchite dönüştüğü bir kere daha tespit edilmiştir.

Solid faz reaksiyonları neticesinde ele geçen ürün, sadece $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ değildir. Ara ve nihai ürün olarak diğer bazı sodyum borat bileşiklerinin de teşekkül ettiği tespit edilmiştir.

GİRİŞ VE TARİHÇE

Oldukça uzun bir müddet, cisimlerin ancak sıvı halde birbirleri ile reaksiyona girebildikleri kanaati hâkim idi. Bununla beraber, zaman zaman bu kanaati zorlayan bazı tecrübeler yapılmıştır. Meselâ, 1900 yılında, uzun bir müddet bakır ve çinko tozları karışımının bir arada ezilmesi ve aynı zamanda ısıtılması neticesinde, herhangi bir erime olmadan, pirinç husule gelebildiği gösterilmiştir. Bundan başka, kalsiyum oksit ve silikat asidi anhidritinin, herhangi sıvı bir ortama ihtiyaç göstermeden, kalsiyum silikat haline geçebildikleri tespit edilmiştir.

1912 yılından itibaren, bilhassa A. Hedvall, G. Tammann ve W. Jander tarafından, katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlar incelenmeye başlanmıştır. Böylece, hemen hemen bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme kabiliyetinde oldukları anlaşılmıştır.

Bilindiği gibi, bir kristal şebekesinde bulunan atom iyonları veya moleküller, uzayda belirli yerler tutmuş olup, erime noktasından uzak sıcaklıklarda yalnız ısı titreşimleri yapmaktadırlar. Sıcaklığın yükselmesi ile bu titreşimler de gittikçe artar ve neticede, şebekeyi teşkil eden atom iyonları yerlerini terk ederek difüzyon olayını meydana getirirler. Böylece, belirli bir sıcaklıkta bulunan atom iyonları, hareketli bir hale gelince, bunların yüzeyleri ile temas halinde bulunan diğer komşu maddelerin atom iyonları arasında bir reaksiyon başlar. İki komponent arasındaki bu şekildeki reaksiyonun devamı için, hiç olmazsa, komponentlerden birinin hareketli olması ve difüzyon olabilmesi şarttır. Neticede iki katı faz arasında zamanla bir konsantrasyon dengesi meydana gelir.

İç yer değişimi ve bununla birlikte reaksiyon hızı sıcaklıkla eksponensiyel olarak büyüyen bütün reaksiyonlar eksotermik olarak vuku bulduklarından, ayrı ayrı maddelerin toz karışımları ısıtıldığı zaman, muayyen ve nispeten küçük olan bir sıcaklık aralığında reaksiyon başlayacaktır. Bu arada açığa çıkan ısı da, maddenin sıcaklığının yükselmesine sebep olur. Bu durumun bir

neticesi olarak, reaksiyon hızı oldukça büyüktür ve buna bağlı olarak da bir temperatur yükselmesi kaydedilir. Böylece, katı faz olayı, otokatalitik olarak hızlanmış olur.

Türkiye'de bol miktarda tezahür eden kolemanit mineralinden sulp fazda boraks elde etme imkânları araştırılırken, gerek orijinal ve gerekse dehidratize kolemanitin, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ karışımı ile birlikte ısıtılması neticesinde, % 60 a yakın bir verimle, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ye dönüştüğü daha evvelce tespit edilmiş bulunmaktadır.

Aynı şekilde, uleksit ve inyoit mineralleri ile de katı faz reaksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu son iki çalışmada da, uleksit ve inyoit minerallerinin, gerek orijinal ve gerekse dehidratize halde iken, Na_2CO_3 ile sulp fazda reaksiyona girebildikleri gösterilmiştir.

Yukarıda bahsedildiği şekilde, % 60 nispetinde bir verim kolemanit minerali için belki tatmin-kâr gibi görülebilirse de, tunelit için aynı şey söylenemez. Zira tunelit minerali, bugün için Türkiye'de henüz ticarî bir şekilde boraks istihsaline imkân vermeyecek kadar az miktarda tezahür etmektedir.

CİHAZ VE METOTLAR

1. Sulp faz reaksiyonları için

$2(\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{SrCO}_3 + 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ stokiometrik eşitliğine göre hesaplanarak hazırlanmış toz halindeki tunelit minerali ve soda karışımından, her seferinde tam 5.0000 gr alınarak, bu karışım, uygun hacimdeki bir platin krözede, sırası ile, 100-150-250-350-450-550-650-ve 750°C lerde ısıtılmıştır. Isıtma müddeti her seferinde tam üç saattir. Bu şekilde ısıtılan karışımlar, bilâhara 90°C lik 100 ml su ile ekstrakte edilerek süzölmüştür. Süzölmüde volumetrik olarak tayin edilen B_2O_3 miktarından, daha sonra, uygun bir faktör ile çarpılarak, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarına geçilmiştir.

Bilindiği gibi, orijinal tunelit minerali suda çözünmemektedir. Eğer yukarıda bahsedilen tem- peratürlerde ısıtılan numune karışımlarında, tunelit minerali ile Na_2CO_3 arasında bir katı cisim reaksiyonu vuku bulmamış olsaydı, ekstraksiyon neticesinde ele geçen çözeltide $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$ anyonuna tesadüf edilmeyecekti. Halbuki, çalışmalar bunun tam aksini ortaya koymuştur.

2. Diferansiyel termik analiz

DTA çalışmalarında kullanılan cihaz, silindir şeklinde yatay bir fırın, Pt/Pt-Rh termokupl- larından ibaret bir pirometre ve mikroamper hassasiyetinde bir galvanometreden (veya onun yerini tutan bir rekorder) ibarettir.

DTA ile yapılan mikroklorimetrik analizlerde, termoelementin bir ucu orijinal tunelit nu- munesi içine, diğer ucu da (orijinal tunelit+ Na_2CO_3) karışımına konmuştur.

Dikkat edilen husus, termoelementin her iki ucunun da içerisine kondukları maddelerin, tu- nelit muhteviyatı bakımından eşdeğer olmalarıdır. Ancak bu durumda her iki kısımdaki mineral suyunun ortamdan uzaklaştırılması anında meydana gelecek termik neticeler birbirini yok edebilecek ve katı fazlar arasındaki reaksiyonların gerçek termik yönü ortaya konabilecektir.

DTA çalışmalarında 300°C/h lik bir temperatur yükselme hızı seçilmiştir. Grafikler oto- matik olarak bir rekorder ile elde edilmiştir. Cihazda A T hassasiyeti 0.1 mV olarak ayarlanmıştır.

İkinci bir çalışmada da, dehidrolanmış tunelit minerali ile Na_2CO_3 arasındaki katı faz reak- siyonları—gene aynı şartlar altında—tetkik edilmiştir.

3. X-ray analizleri

Gerek orijinal ve gerekse dehidrolanmış tunelit mineralinin Na_2CO_3 ile olan stokiometrik karışımlarının, muayyen sıcaklıklarda ısıtılıp bilâhara 24 saat soğumaya bırakıldıktan sonra elde edilen kitleleri toz edilerek X-ray ile tetkik edilmiştir.

Bu iş için powder diffraction metodu kullanılmıştır. Diyagramlar otomatik olarak bir rekorder ile elde edilmiştir.

NETİCELER VE MÜNKAŞASI

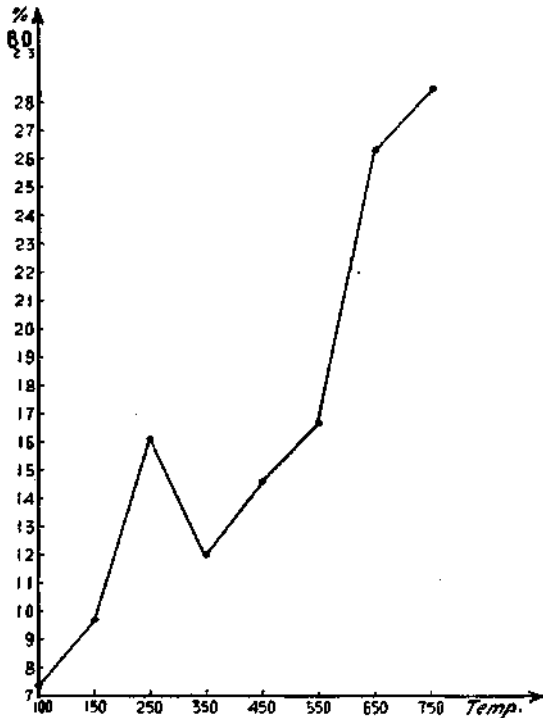
$2 (\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{SrCO}_3 + 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ denkleminde göre stokiometrik oranda karıştırılmış orijinal tunelit minerali ile sodanın 5'er gramlık porsiyonları, bir platin krözede 100-150-200-250- 750°C lerde ısıtılmış ve bilâhara her bir numune 90°C deki 100 ml su ile ekstrakte edilmiştir. Sulu ekstraksiyonlarda, volumetrik metot ile $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$ tayini yapılmıştır. Çalışmalar neticesinde elde edilen değerler, bir grafik halinde Şekil 1 de görülmektedir.

Grafik, temp. - % B_2O_3 arasında çizilmiştir. Ordinatteki % B_2O_3 miktarı, 1.66 ile çarpılarak çözeltideki % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarına geçilebilir.

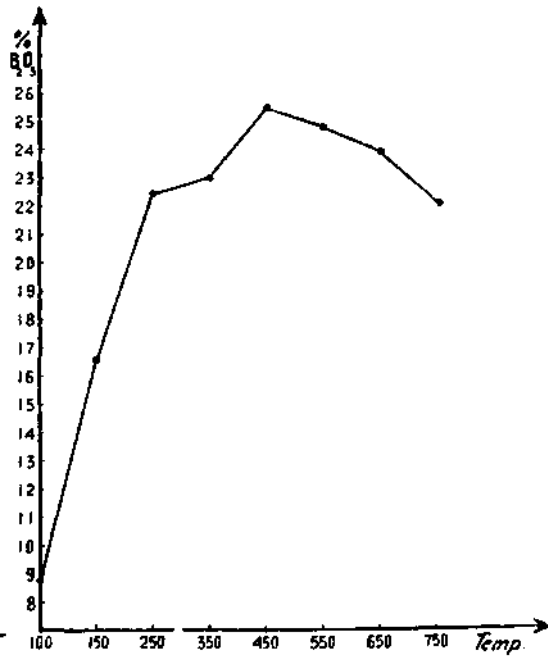
Grafiğin tetkikinden, reaksiyonun maksimum sınırının 700-750°C de olduğu görülür ki, bu sıcaklık de, tunelit mineralindeki son 1 mol suyun atılmasının bitmekte olduğu sıcaklıktır.

Böylece, tunelit mineralinde ortaya çıkan strüktür değişikliği, bu kristalin yapısının daha aktif bir durum almasına sebep olmaktadır.

Grafiğin tetkikinden, tunelit kristalinin ilk 3 mol suyunun bünyeden atıldığı sıcaklıklarda de, kristal bünyesinin nispi bir aktivite arz ettiği görülmektedir.



Şek. 1



Şek. 2

Bundan sonra, aynı şekilde bir diğer çalışma, dehidrolanmış (susuz) tunelit minerali ile Na_2CO_3 arasında, aynı şartlarda yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde elde edilen grafik Şekil 2 dedir.

Gerek orijinal tunelit ve gerekse susuz tunelit numunelerinin Na_2CO_3 ile birlikte ısıtılmaları, kitle herhangi bir karışıma tabi tutulmadan yapılmıştır. Her iki çalışmada da verim, yaklaşık olarak % 25-27 dir.

Şekil 2 nin tetkikinden anlaşılan şudur: Susuz tunelit ile Na_2CO_3 arasındaki reaksiyon, orijinal tunelite nazaran daha düşük sıcaklıklarda, daha ileri bir derecede vuku bulmaktadır. Bunun da sebebi, susuz tunelitin, Na_2CO_3 ile reaksiyona girmeden evvel dehidratasyon ile zaten kâfi derecede aktive edilmiş olmasıdır.

Ayrıca, tunelit minerali ile Na_2CO_3 arasında reaksiyonun vuku bulunduğu sıcaklıklarda, reaksiyona giren karışımların mekanik bir tarzda karıştırılmalarının verimi daha da artıracakları kanaatindeyiz. Çünkü, bu şekilde, reaksiyona giren maddeler arasındaki temas yüzeyi artacaktır.

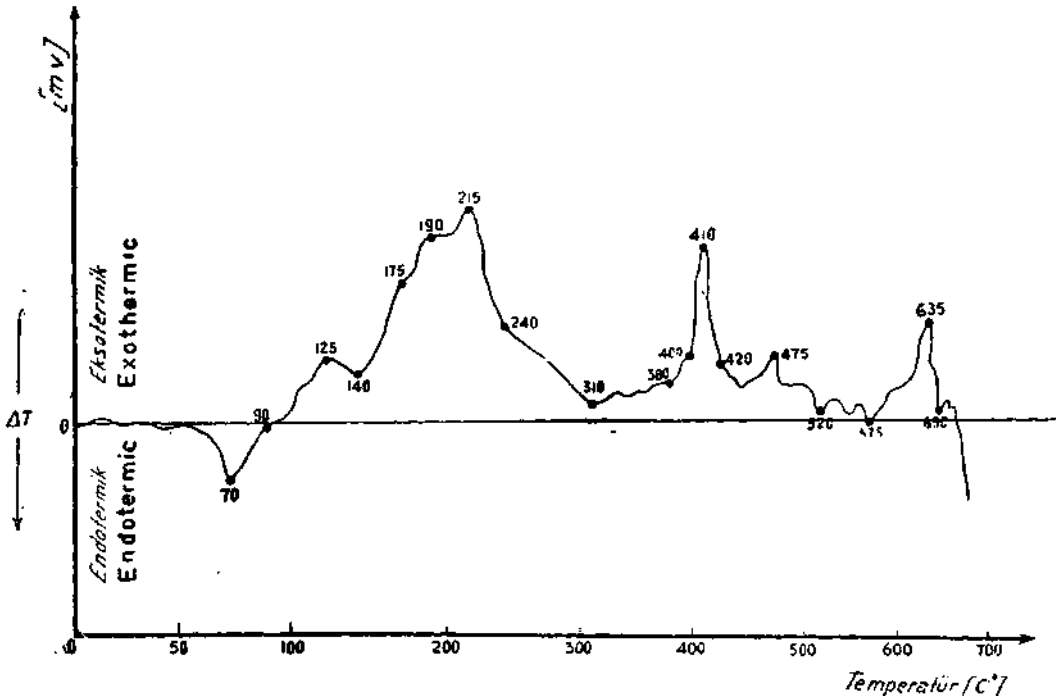
Bundan başka, reaksiyonun vuku bulunduğu ortamın atmosferindeki CO_2 konsantrasyonunu değiştirerek farklı verimler elde etmek imkânı da olabilir. Netekim,

$2(\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{SrCO}_3 + 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ reaksiyonunun reversibl olabileceği düşünülürse, reaksiyonun, kısmen de olsa, sola dönüşümünü önlemek için, teşekkül etmiş olan CO_2 nin ortamdan uzaklaştırılmasının icap ettiği anlaşılmaktadır.

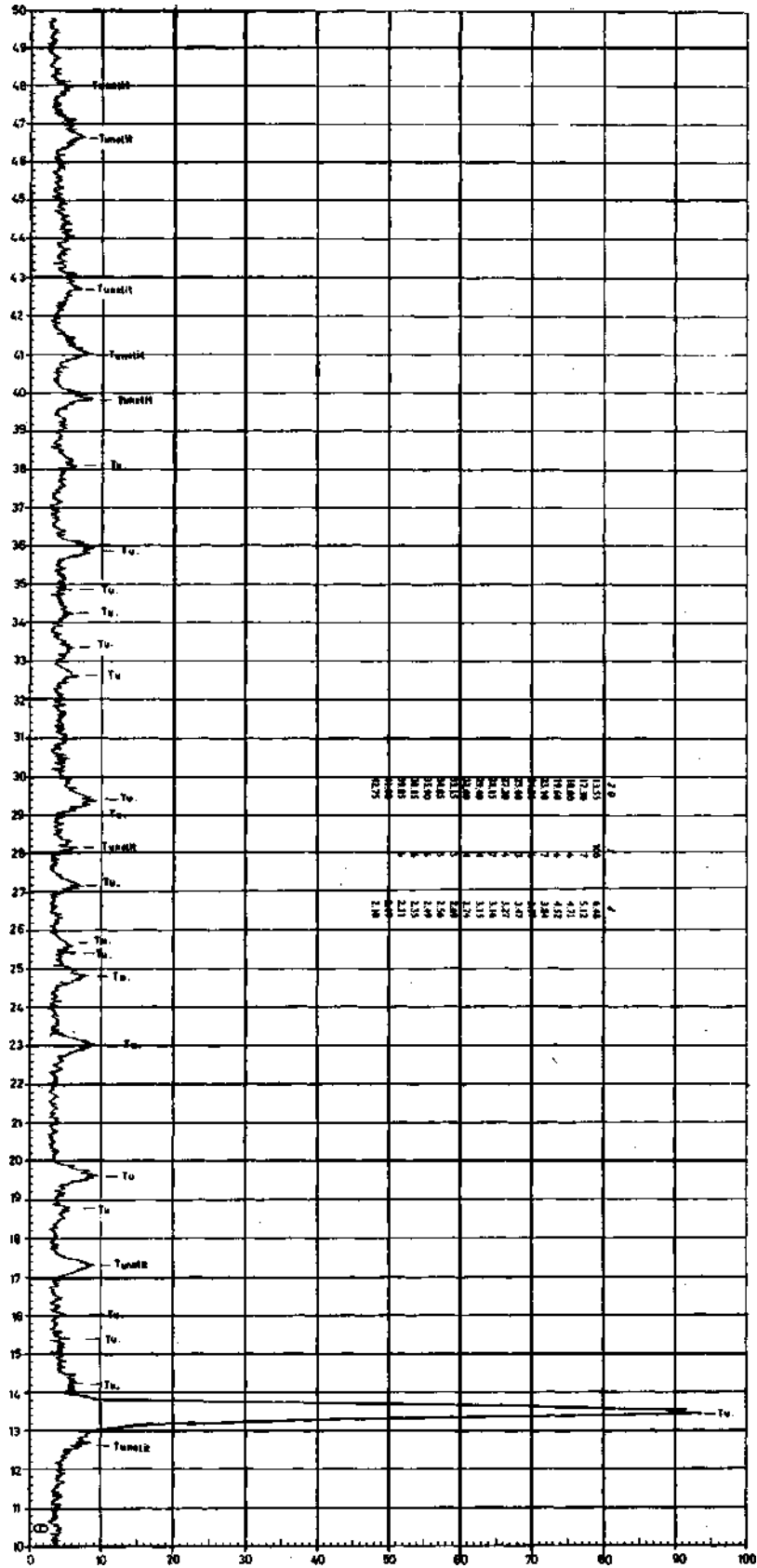
Gene aynı mülâhaza ile, karışımdaki soda oranını artırarak, boraks veriminin yükseltilebileceği kabul edilebilir.

Sulp faz reaksiyon çalışmalarına paralel olarak DTA çalışmaları da yapılmıştır. Neticede, (orijinal tunelit + Na_2CO_3)—(orijinal tunelit) ile yapılan diferansiyel termik analiz grafiği Şekil 3 te görülmektedir.

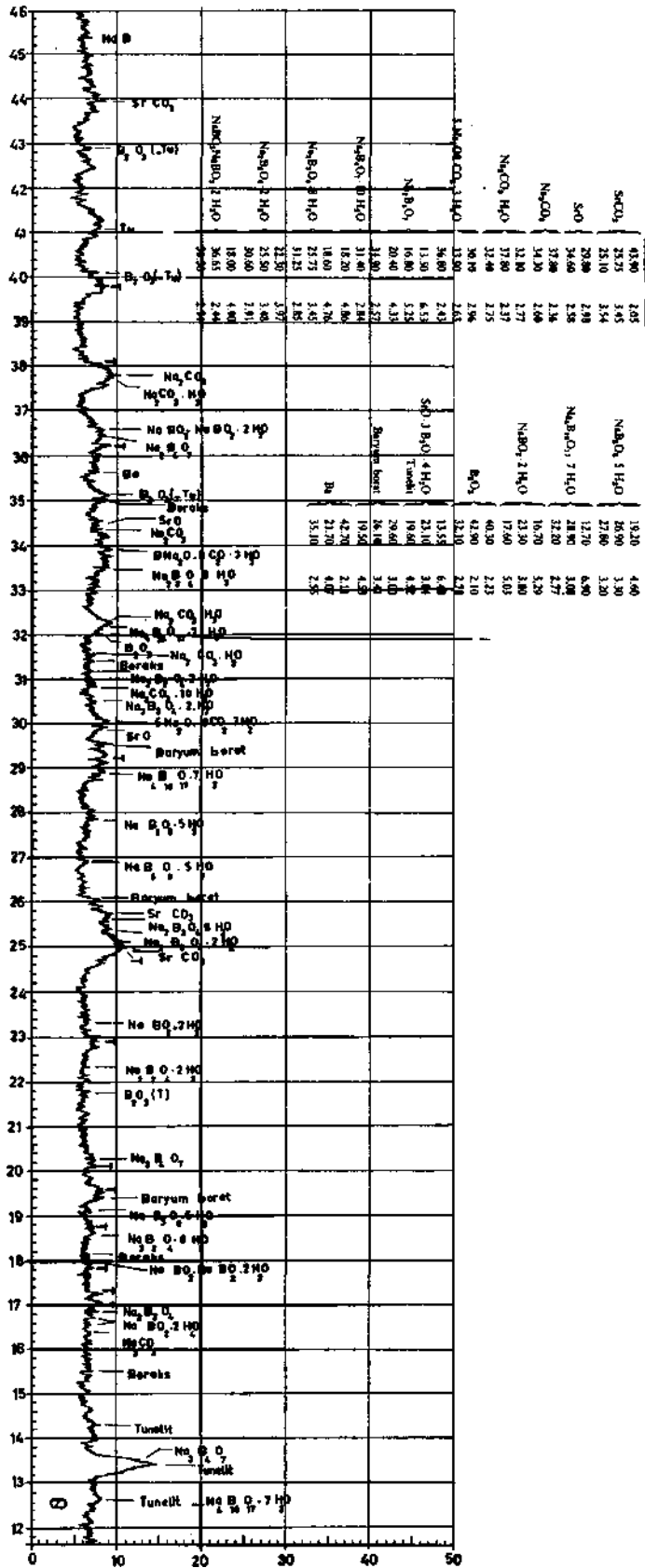
Grafikte, 50 - 90°C deki pik, kristaldeki ilk mol suyun bünyeden atıldığını göstermektedir. 90°C den 650°C ye kadar olan alan içinde, bazı eksotermik pikler ortaya çıkmaktadır ki, bu pikler mineral suyunu kaybeden tunelit ile Na_2CO_3 arasında meydana gelen reaksiyonun seyrini ortaya koymaktadır.



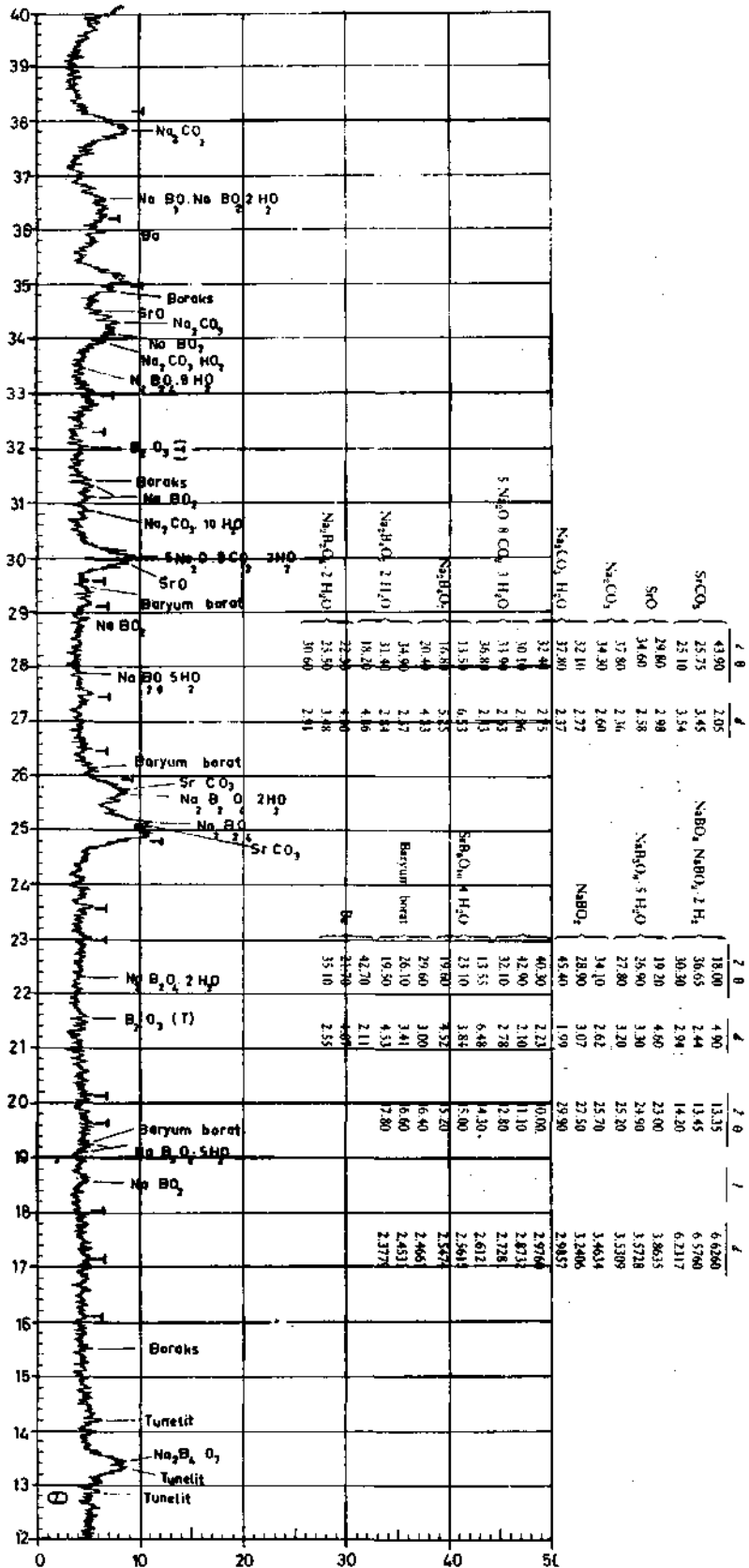
Şek. 3



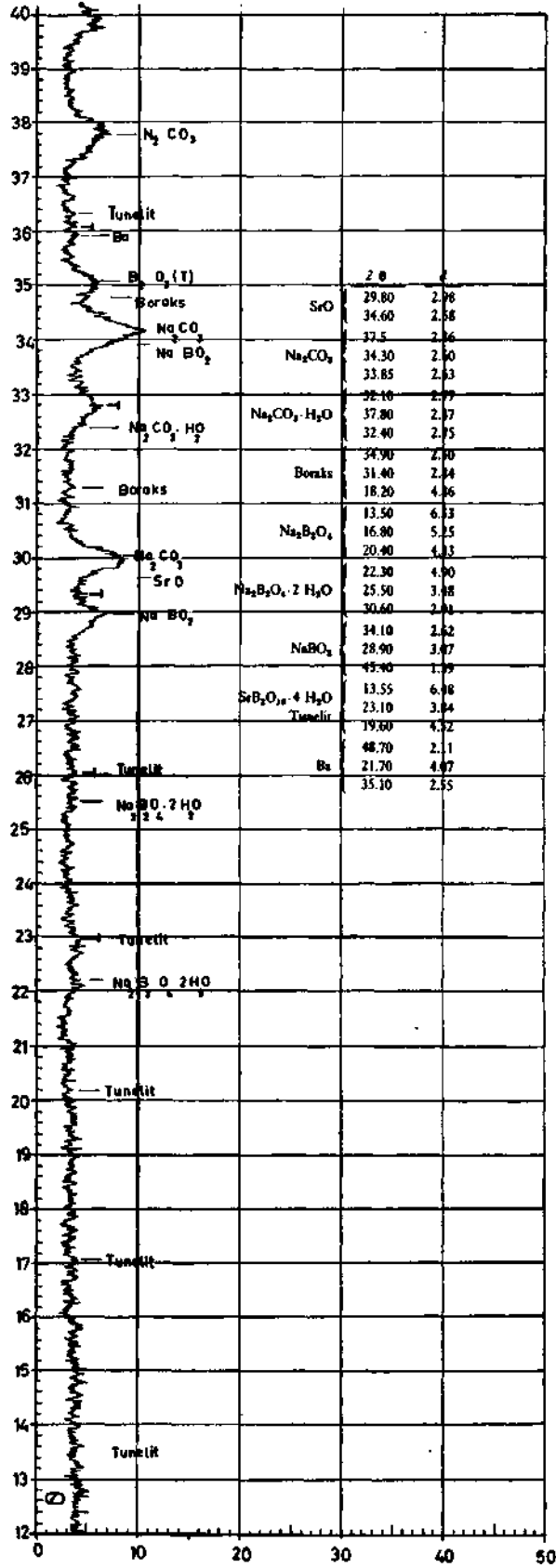
Şek. 4 - Orijinal tunelit mineralinin adi sıcaklıkta toz difraksiyon X-ray diyagramı.



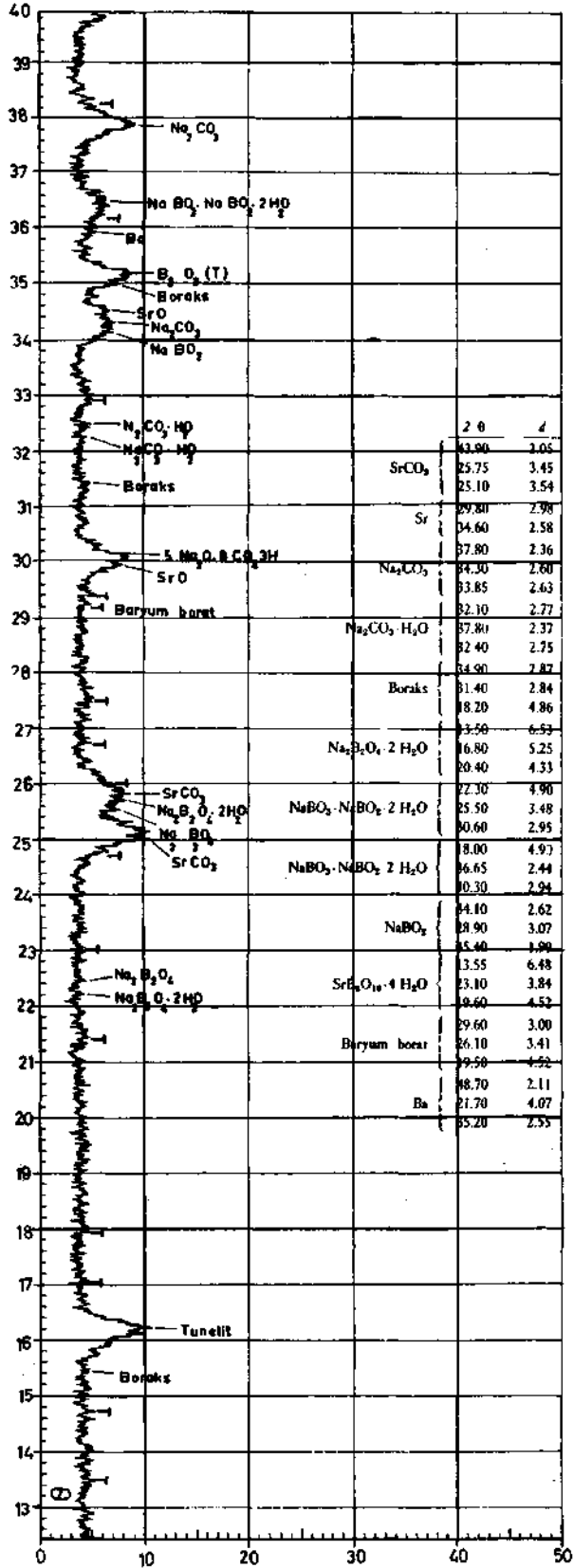
Şek. 6 - Tunelit+Na₂CO₃ karışımının katı cisim reaksiyonunda 150°C de teşekkül eden ara ürünlerinin X-ray diyagramı.



Şek. 7 - Tunelit + Na₂CO₃ 200°C de teşekkül eden ara ürünlerin X-ray diyagramı.



Şek. 10 - Tunçit + Na₂CO₃ karışımının 500°C de teşekkül eden ara ürünlerinin X-ray diyagramı.



Şek. 11 - Tunelit + Na_2CO_3 karışımının katı cisim reaksiyonunda 600°C de teşkül eden ara ürünlerinin X-ray diyagramı.

Bundan sonra, orijinal tunelit + Na_2CO_3 karışımının muhtelif sıcaklıklarda verdiği katı cisim reaksiyonlarının neticeleri X-ray ile tetkik edilmiştir.

Sulp faz reaksiyonuna ait çalışmalardan elde edilen grafiklerin incelenmesine geçilmeden evvel, Şekil 4 teki orijinal tunelit numunesini karakterize eden grafiği gözden geçirmek faydalıdır.

Tunelit + Na_2CO_3 karışımının 100°C ye ısıtılıp soğutulmuş numunesinin X-ray diyagramı Şekil 5 tedir. Bu grafikte, sulp faz reaksiyonu neticesinde husule gelen yeni ara ürün boratların pikleri görülmektedir.

150°C deki katı faz reaksiyonunun X-ray diyagramı da Şekil 6 da görülmektedir.

Sulp faz reaksiyonlarında, o sıcaklıkta teşekkül eden ara ürün maddelerinin isimleri, grafiklerde, hem ait oldukları piklerin üstlerinde ve hem de grafiğin üst köşesinde yazılı bulunmaktadır.

200°C deki sulp faz reaksiyonunun X-ray diyagramı Şekil 7 dedir.

Dikkat edilirse, Şekil 6 ile Şekil 7 arasında pek o kadar bariz fark yoktur. Ancak, Şekil 7 de, SrCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 , $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pikleri daha göze çarpıcı bir durumdadır.

275°C deki sulp faz çalışmalarının X-ray diyagramı Şekil 8 de görülmektedir.

Şekil 8, Şekil 7 ye nazaran oldukça farklıdır. Çünkü, aslında, tunelit minerali bu sıcaklıktan itibaren bir yapı değişikliğine uğramaktadır. Şekil 8 de, daha evvelce görülen bazı karakteristik piklerin yer değiştirdikleri göze çarpmaktadır.

375°C deki sulp faz çalışmalarının X-ray diyagramında, Şekil 9, daha evvelki diyagramlarda görülen birçok ara ürünlerin ortadan kalktığı dikkati çekmektedir. Meselâ bunlardan, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşikler, yerlerini anhidrit NaBO_2 ye bırakarak silinmişlerdir ve bu arada, tunelit şebekesi de bozunmaya başlayıp veatchit şebekesine dönüşmeye başlamıştır.

500°C deki sulp faz çalışmalarının neticesinde elde edilen diyagram Şekil 10 dadır. Bu diyagramda, tunelitin karakteristik piklerinin ortadan kalktığı ve veatchitin karakteristik piklerinin göze çarpmaya başladığı görülmektedir.

Bu sıcaklıkta meydana gelen katı cisim reaksiyonu ara ürünleri ise şunlardır: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$, B_2O_3 , SrCO ve SrO .

600°C de yapılan katı cisim reaksiyonu çalışmalarında elde edilen diyagram Şekil 11 dedir. Bu diyagramda SrCO_3 ün karakteristik pikinin de tamamen silindiği görülmektedir. Bu sıcaklıktaki reaksiyonda ortaya çıkan ara ürünler: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B_2O_3 , SrO dur.

Netice olarak, X-ray tetkiklerinden şu anlaşılmaktadır ki, tunelit mineralinin Na_2CO_3 ile verdiği sulp faz reaksiyonu neticesinde, stokiometrik denklemden görüldüğü şekilde, yalnız boraks değil, diğer bazı sodyum borat bileşikler de teşekkül etmektedir.

BİBLİYOGRAFYA

- ALPAR, S.R. & GÜLENSOY, H. (1961) : *Rev. Fac. Sci. İstanbul*, vol. 27. 153-65.
- BOWDER, YOFFE (1958) : Fast reactions in solids, London.
- GUICHARD, M. (1925) : *Bull. Soc. Chim.* 37. 212, 62.
- (1925) : *Bull. Soc. Chim.* 37. 251, 62.
- HAUFFE, K. (1955) : Reaktionen in U. anfesten Stoffen. *Springer*. Berlin.
- HEDVALL. Reactions with activated solids. Göteborg.
- TUĞTEPE, M. & SANIGÖK, Ü. (1962) : *Rev. Fac. Sci. İstanbul*, vol. 28. 98-113.
- &———(1962) : *Rev. Fac. Sci. İstanbul* vol. 28. 114-136.