

KİMYA

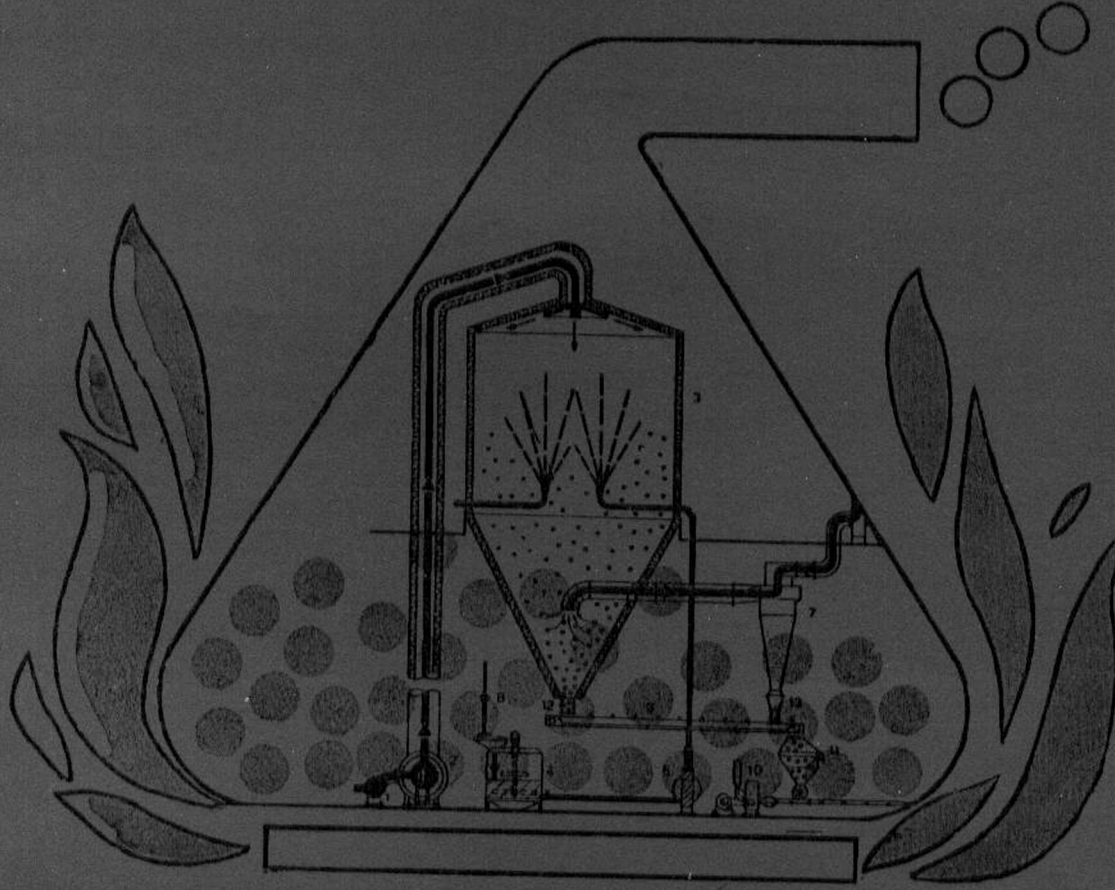
YIL : 11

CİLT : 5

SAYI : 55

EKİM 1972

MÜHENDİSLİĞİ



TÜRKİYE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ IV. TEKNİK KONGRESİ

ve

III. KİMYA SANAYİ SERGİSİ

11/12/1972 — 25/12/1972

Kalite şart olunca

MERCK Sanayi kimyevî maddeleri

Kimyevî maddelerde özel hususiyetlerin şart olduğu bütün sahalarda.

Selectipur®

Elektroteknik sanayii ve
Transistör – Diod imalâtı
için özel kimyevî maddeler

Patinal®

Yüksek vakumda buhar kaplaması
için buharlaştırma maddeleri

Fotopur®

Film ve foto tekniği için
kimyevî maddeler

Suprapur®

Araştırma ve geliştirme için
üstün saflıkta kimyevî maddeler

Optipur®

Optik ve elektro – optik sistemlerde
kullanılan tek kristallerin imâlî
için kimyevî maddeler

Iriodin®

Plastik maddeler ve laklar için sedef
pigmentleri
Dekoratif kozmatikler için sedef
pigmentleri

Müessir maddeler

Eczacılık ve kozmatik sanayii için

Sanayi kimyevî maddeleri

MERCK

E. Merck, Darmstadt
Batı Almanya

Türkiye mümessilliği:
Alfred Paluka
ve Şeriki Koll. Şti.
Ekemen Han Kat 1
Kabataş – İstanbul
Tel. 44 05 58 – 44 15 59

Prospektüslerimizi isteyiniz

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına
İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu Müdür

HİLERİ YALÇINSOY

★

KİMYA Mühendisliği Mecmuası
Yayın Kurulu

Prof. Dr. Tarık G. SOMER
Y. Prof. Fahrettin CAN
Sungutay SERAFETTİNOĞLU
Nuri ÖZDEN

★

İdare Merkezi :
Ziya Gökalp Cad. No. 22/9
Yenişehir - Ankara
Tel. : 12 79 28

★

Dizilip Basıldığı Yer :
T. Odalar Birliği Matbaası

★

Kişiler :
Kişilerlik K.

★

Abone Bedeli :

Sayı : 7.50 TL.
Yıllık (6 sayı hesable) 45,— TL.

★

İlan Tarifesi

Dış kapak tam sahife (Renkli)	1000
Dış kapak yarım sahife (Renkli)	600
İç kapak ve sahifeler tam sahife tek renk	700
İç kapak ve sahifeler yarım sahife tek renk	400

★

- ★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.
- ★ İki ayda bir çıkar.
- ★ Yazılardaki düşünce, kanaatler ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.
- ★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.
- ★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan İlanlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

KÜTLE SPEKTROMETRESİ	3 - 12
Alec GAINS, Gülseren ÖZGEN ve Tamerkan ÖZGEN	
İYONİK POLİMERİZASYON	15 - 20
Emsal POLAT	
KİMYA MÜHENDİSLİĞİNDE TEKNİK RESİM ...	23 - 24
Nilüfer KILIÇ	
KİMYASAL MADDELER FİYATLARI	27 - 28

- g. Benzil bileşiklerinden tropilyum iyonlarının oluşturulması¹² ve bu çeşit reaksiyonlarda hidrojen atomlarının ¹³ karışma halindeyken birleşmelerinin incelenmesi.
h. Plasmadaki reaksiyonların incelenmesi¹⁴

Daha az ilgi çekici, fakat o nisbette de verimli olan bir çalışma da kütle spektrometresinin kompleks organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmasıdır ^{13,15}. Kütle spektrometresinin gaz halindeki organik karışımların analizinde kullanılabilmesi, hidrokarbonların metal katalizör yüzeylerinde parçalanmaları hakkında bilgiler vermiştir¹⁶.

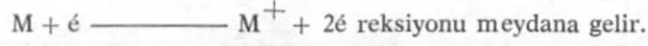
Ayrıca kütle spektrometresiyle yapılan analizlerin diğer tekniklere nazaran bazı avantajları vardır. Örneğin kütle spektrometresiyle yapılan kantitatif analizlerde yüzde oranı büyük numune komponent miktarlarının tayini mümkün olduğu gibi milyonda bir (ppm) konsantrasyonlarda bulunan komponent miktarları da tayin edilebilir. Yine alınan bir spektrumla basit bileşiklerden büyük molekülü polimerlere kadar birçok numunelerin kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilirdiği gibi bu analizler için kullanılan numune miktarları çok azdır (1 ml ile 0,00001 ml arası veya 100 mikrogram ile 0,01 mikrogram arası.)

Bu yazının amacı, farklı yapılarıdaki kütle spektrometrelerinin nasıl çalıştıklarını açıklamak ve faydalarını, her değişik tertibin sınırlılığını ve potansiyellerini belirtmektir.

2. KÜTLE SPEKTROMETRESİ

Kütle spektrometresi atomlardan, moleküllerden, radikallerden veya bunların karışımlarından iyonlar meydana getiren ve sonra da bu iyonları kütle/yük (m/e) oranlarına göre ayırıp ayrı ayrı saptıyan bir cihazdır. Birçok kimyasal analiz işlemlerinde olduğu gibi kütle spektrometresinde de ana gaye numuneyi, madde moleküllerini ihtiva eden, ölçülebilir bir hale dönüştürmektir. Kütle spektrometresinde çoğunlukla bu dönüşme işlemini sağlayan şey bir elektron kaynağıdır.

Gaz halindeki numune elektron demetiyle temasa getirildiğinde genellikle:



Meydana gelen reaksiyon ürünleri genellikle pozitif iyonlardır. Bu iyonlar da çeşitli yollarla saptanırlar.

Zamanımızda muhtelif tiplerdeki kütle spektrometreleri yapılmakta olup gaz, mayi ve katı maddelerin analizleri yapılabilmektedir.

Genellikle kütle spektrometrelerinde şu dört kısım bulunmaktadır :

a) Numunenin cihaza verildiği bölme. Çalışılacak numune cinsine göre bu bölme çeşitli şekillerde meselâ birkaç çeşit numuneyi (katı, gaz, v.b.) cihaza verebilecek şekilde yapılabilir. Cihazın diğer bölgelerinde olduğu gibi burada da yüksek vakum (düşük basınç 10 - 10 mm/Hg) altında çalışılır ve bu da mekanik ve difüzyon pompalarıyla kademeli olarak devamlı pompalamakla sağlanır. Oluşan iyonların hem atmosferik gaz molekülleriyle çarpışıp istenmeyen iyon - molekül reaksiyonlarını oluşturmaması ve hem de spektrometre tüpü içinde oldukça uzun yollar katedip (cihazın özelliğine göre 40-150 cm) iyonların toplanıp ölçüldüğü bölme varabilmesi için yüksek vakum gereklidir. Cihazın pahalı olmasının sebeplerinden birisi de budur.

b) İyonların (genellikle pozitif) oluşturulduğu bölge (iyonizasyon bölgesi)

c) İyonların ayrıldığı bölme. Bu bölmede iyonizasyon bölgesinden çıkan iyonlar, herbiri belli bir kütlede iyonlar ihtiva eden muhtelif iyon demetlerine ayrılırlar.

İyonların ayrılması bunların:

- i) Bir manyetik alandan geçirilerek
 - ii) Bir elektrostatik alandan geçirilerek
 - iii) Elektrostatik ve manyetik alanlardan arka arkaya veya aynı zamanda geçirilerek (çift odaklama)
 - iv) Muhtelif iyonların bir elektriksel alanı geçiş (veya uçuş) sürelerinin ölçülmesiyle (uçuş zamanlı kütle spektrometresi). yapılır.
- d) Ayrılan iyon demetlerinin toplanıp ölçüldüğü bölme.

İleride bu kısımların bazılarının daha detaylı bahsedilecektir.

KİMYEVÎ MADDELERDE HİZMETİNİZDEYİZ

- ASİTLER
- SINÂÎ TUZLAR
- „ BAZLAR
- „ GAZLAR
- DETERJAN HAM MADDELERİ
- MİNERAL TOZLARI
- SOLVENTLER

Teknik Ticaret

"KİMYEVÎ MADDELER"

Merkez Büro : Unkapanı, Gümüşpala Caddesi No. 2 İSTANBUL
Telefon : 22 43 35 (4 hat). Telgraf : NURTEKNİK - İSTANBUL

Gaz halindeki numune molekülleri iyonizasyon bölgesinde elektron demetiyle bombardıman edildiğinde pozitif iyonlarla birlikte birçok ürünler meydana gelir. İyonlar iyonizasyon bölgesinden küçük potansiyelli itici (repeller) ile çıkarılırlar sonra iki hızlandırıcı plâka arasında (acceleration plates) büyük potansiyel farkı dolayısıyla hızlandırılırlar. İtici (repeller) ve iyon odaklayıcı (ion focus) plaklara pozitif iyon demetine yön vermek için potansiyeller tatbik edilir. İyonlaşmamış numune molekülleri ve diğer yüksüz ürünler iyonizasyon bölgesinden vakum pompasıyla devamlı olarak uzaklaştırılır. Elektron bombardımanlı kaynağın kullanılma yerleri belirli bir basınç alanıyla (yaklaşık 10^{-5} mm Hg) sınırlıdır. Bu alana birçok organik maddeler de girer. Kaynağın önemli bir faydası da incelenecek bileşiğin hem bölünecek şekilde hem de bölünmeden elde edilebilmesi için iyonizasyon şiddetinin ayarlanabilmesidir. Böylece elektronların enerjisi ayarlanarak oluşturulan bölünme ürünlerinin şekil ve miktarları değiştirilir. Bu şekilde moleküllerin yapıları hakkında geniş malûmat veren kütle spektrumları elde edilir.

b) Yüzey İyonlaşma (Surface Ionisation) Kaynağı¹⁷: Bazen ısı yayımlı (thermal emission) kaynak ta denilen bu iyon kaynağı kütle spektrometresi ile ilk çalışmalardan beri kullanılmaktadır.

Yüzey iyonlaşması ile pozitif iyon oluşturma metodu, ısıtılan bir yüzeyde buharlaştırılan bir maddenin pozitif iyonlar halinde buharlaşması esasına dayanır.

Bu metot bütün elementler için kullanılsa da geniş bir uygulama alanı vardır. Bu kaynağın izotopik oranların saptanması çalışmaları için uygun olduğu bulunmuştur. Böyle bir kaynaktan elde edilen iyonların enerjileri arasındaki fark sadece 0,2 eV'dir. Bu iyon kaynağı ile elde edilen iyonlar, çok yüklü iyonların görünüm potansiyelleri (appearance-potentials) çok daha yüksek olduğu için, genellikle tek yüklüdür.

Pozitif iyonların oluşumu için kızgın metal yüzeyinden katı tabakasının buharlaştırılması gerekli değildir. Sıcak bir flamanın bir gaz molekülü çarpınca da pozitif bir iyonun yayımı ihtimali vardır. Bu kaynağın geliştirilmiş şeklinde de çok flaman (multi-filament) kullanılmaktadır. (Şekil 2).

Burada numune bir metal flaman üzerine sürülür ve flaman numunenin belirli bir hızda buharlaşacağı temperatüre çıkarılır. Bu flamanın hemen yanındaki ikinci bir flaman akkor haline getirilerek buharın iyonlaşması sağlanır. Bu metodun avantajı buharlaşma hızının numune moleküllerini parçalamak için gerekli temperatüre bağlı olmamasıdır. Yüzey iyonlaşma kaynağı birçok inorganik katıların analizinde kullanılır.

(c) Foto İyonizasyon (Photo Ionisation) Kaynağı^{18,19}: Bu metotta yeteri kadar kısa dalga boylu ultraviyole ışık yardımıyla iyonizasyon meydana getirilir. Bir radyasyon demetindeki foton enerjisi dalga boyuyla ters orantılıdır. 12395 Å'luk dalga boyu 1 eV'luk enerjiye eşittir.

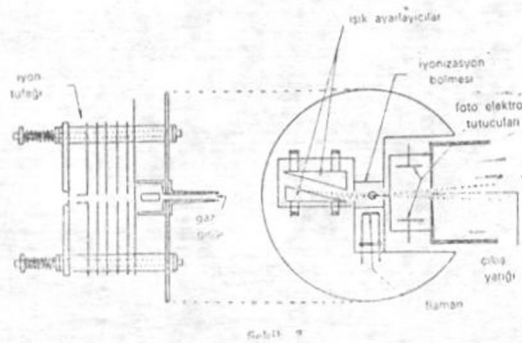
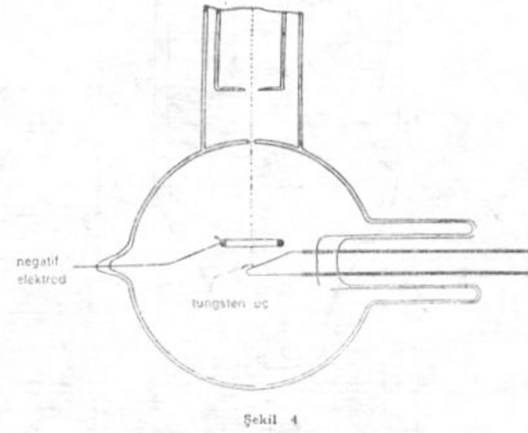


Foto iyonizasyon kaynağı. Şekilde gaz molekülleri üzerine ışık etkisiyle pozitif iyonların meydana getirilip manyetik alana yollanması için kullanılan tertip görülmektedir.



Basit bir alan yayımlı iyon kaynağı. Alçak basınçta gaz molekülleri tungsten uç üzerinde adsorblanır. Elektriksel alan etkisiyle uçtan pozitif iyonlar ayrılır ve manyetik alana yollanır.

KÜTLE SPEKTROMETRESİ

Alec Gaines *

* Hacettepe Üniversitesi
Kimya Fakültesi,
Konuk Öğretim Üyesi

Gülseren Özgen **

** Hacettepe Üniversitesi
Kimya Fakültesi,
Asistanı

Tamerkan Özgen ***

*** Hacettepe Üniversitesi
Kimya Fakültesi,
Öğretim Üyesi

SUMMARY

The modern uses of mass spectrometry are outlined. The following ion sources are then discussed, the application of each source to mass spectrometry being noted: electron bombardment, surface ionisation, photo ionisation, field emission, vacuum spark, gas discharge and chemical ionisation.

The review continues by showing how magnetic fields separate beams of ions according to their mass/charge ratio and finishes with a brief explanation of double focussing and resolving properties of mass spectrometers.

1. GİRİŞ

İzotopların tanımı için ilk kullanıldığından beri Kütle Spektrometresi dört yeni aşamaya sebep olmuştur.

Birinci olarak, kütle spektrometresiyle atom ağırlıklarının kesin olarak ölçümleri (ve bunların tek başına proton ve nötronların ağırlıklarıyla hassas karşılaştırılmalarının yapılabilmesi), nükleer bağlanma enerjileri değerlerinin bulunmasını sağlamıştır. Böylece nükleer partiküller arasındaki kuvvetlerin partiküllerin yüküne bağlı olmadığı anlaşılmış ve bazı çekirdeklerin diğerlerinden daha kararlı (stabil) olmaları çekirdeklerin kabuk modeli (shell model) fikrini ortaya çıkarmıştır. Nükleer bağ enerjilerinin hesaplanmasında teorik nükleer fiziğin büyük rolü olduğu kadar kütle spektrometresinin de bu konunun gelişmesinde çok önemli katkısı olduğu söylenebilir.

İkinci olarak, çeşitli minerallerdeki Pb, K⁴⁰ ve Ar⁴⁰, Sr⁸⁷ ve Rb⁸⁷'in izotoplarının bağlı çokluklarının (relative abundance) kütle spektrometrik ölçümleri, izotopların oluşum ve iç dönüşüm (interconversion) hızları hakkındaki bilgilerle birleştirildiğinde minerallerin yaşlarının tayini yapılabilmektedir. Böylece jeoloji kesin bir bilim olmuştur. Son zamanlarda, jeolojik oluşumların değerlendirilmesinde izotopik dağılımların sistematik araştırılması en önemli metodlardan birisi olmuştur.

Üçüncü aşamanın toplum üzerine etkisi belki bilimden daha fazladır. Kütle spektrometresinin oldukça kompleks karışımları devamlı olarak ve çok çabuk analiz edebilmesi, otomatik petrol rafinelerinde kütle spektrometrelerinin kullanılmasına yol açmış ve büyük sayıda insanın yerine birkaç kütle spektrometresi kullanılmıştır.

Dördüncü aşama ise gazların kimyası ve fizikinde elde ettiğimiz geniş bilgilerdir. Elde edilmiş bilgilere bazı örnekler:

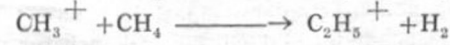
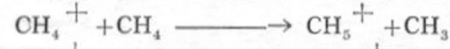
- Termokimyaya temel olan ölçümlerden, karbonun süblimasyon ısısının tayininde kütle spektrometresinin katkısı
- Metal buharlarının termodinamiğinin incelenmesinde «uçuş zamanı» (time of flight) kütle spektrometresinin kullanılması⁷
- İyonlaşma potansiyellerinin ve bağ enerjilerinin ölçülmesi⁸
- Margrave ve arkadaşlarının uçucu florürler hakkında elde ettikleri bilgiler⁹
- Kebarle tarafından gaz halindeki solvatize iyonları incelenmesi¹⁰
- Atmosferin üst tabakalarındaki iyonik bileşimlerin tayini için roketlerde radyo frekanslı kütle spektrometresinin kullanılması¹¹

(f) **Gaz Deşarjlı (Gaz Discharge) İyon Kaynağı:** Oldukça düşük basınçlarda (10^{-3} - 10^{-4} mm Hg) genellikle saf olan bir gaz içinde 1000-2000 V bir elektriksel deşarj, umumiyetle 10^{-7} - 10^{-10} amp.'lik iyon akımları vermektedir. Miliamper mertebesinde akımlar da kaydedilmiştir. Kaynağın kullanılması prensibi budur. Bu kaynağın kullanılmasının başlıca sakıncası iyon eldesinde deşarj miktarında sapmalar olmasıdır.

İzotopların saptanmasında ilk kullanılan kaynak çeşidi budur. Ayrıca He_2^+ , Ar_2^+ ve hattâ N_4^+ gibi iyonlar da tesbit edilip incelenmiştir^{14,21}. Son zamanlarda plazma fiziğinin gelişmesiyle bu kaynağa ilgi tekrar artmıştır. Kaynak, yüklü partiküllerle ilgili basit reaksiyonların hız sabitlerinin incelenmesinde de faydalıdır. Örneğin iyon-elektron birleşmesi reaksiyonlarında, $\text{A}^+ + e + \text{A} \rightarrow \text{A} + \text{A}^*$ (Burada A^* eksite edilmiş atomu göstermektedir) ve $\text{A}_2^+ + e \rightarrow \text{A} + \text{A}$ gibi reaksiyonların $\text{A}^+ + e \rightarrow \text{A}$ gibi basit reaksiyona nazaran daha büyük hız sabitleri olduğu bulunmuş, ve bu çeşit reaksiyonların hızlarının tayininde enerjinin reaksiyondan uzaklaştırılması önemi anlaşılmıştır. Daha sonraki çalışmalar, iyon-elektron, iyon-atom v.s. reaksiyonlarının teorik ve deneysel hızlarının karşılaştırılmaları üzerine yapılmış^{14,21} ve böylece teori geliştirilmiştir. Zamanımızda muhtemelen gaz deşarjlı kaynağın en önemli kullanılması yeri budur.

(g) **Kemi İyonizasyon (Chemi İonisation) Kaynağı²²:** Bu iyon kaynağı takriben dört yıl önce kullanılmaya başlanmıştır. Bu konudaki bütün çalışmalar Field ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Kaynak iki kademedен meydana gelmiştir. İlk kademedе, metan 1 mm Hg basınçta (nisbeten yüksek basınç) elektronlarla bombardıman edilir. Bu bombardımanla bir seri iyonlar meydana gelir:

$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+, \text{CH}_3^+, \text{CH}_2^+, \text{CH}^+, \text{C}^+, \text{H}_2^+, \text{H}^+ \dots + 2e$ fakat çalışılan basınçta, aşağıda gösterildiği gibi birçok sekonder reaksiyonlar da olur:



Bu kademedе meydana gelen başlıca iyonlar CH_5^+ ve C_2H_5^+ dır. Toplam iyonların % 47 oranında CH_5^+ ve % 41 oranında C_2H_5^+ meydana gelir.

İkinci kademedе, birinci kademedе meydana gelmiş bu iyonlarla analiz edilecek madde buharı bombardıman edilir. Bu şekilde buhardan, genellikle maddeyi temsil eden iyonlar meydana gelir. Field ve arkadaşları²², şimdiye kadar parafinerlerin, olefinlerin, aromatik hidrokarbonların, alkollerin, karboksilik asitlerin ve esterlerin davranışlarını bu kaynakla incelemişlerdir. Bu kaynakla çok çeşitli iyonlar elde edilmesine rağmen (başka bir deyimle spektrumların karışık olmasına rağmen) elde edilen spektrumlar elektron bombardımanı ile elde edilenden daha basittir. Bu kaynağın gelecekte karışımların analizinde ve organik bileşiklerin tanınmasında kullanılabileceği ümit edilmektedir. Aşağıdaki tabloda çeşitli kaynakların karşılaştırılmaları verilmiştir. (Tablo 1).

TABLO : I

Kaynak	Gaz Deşarjı	Elektron bombardımanı	Kıvılcım	Isı Yayımlı (Yüzey iyonlaşma)	Alan Yayımlı
Hassasiyet	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Değişik	Değişik
Devamlılık (stability)	Fena	İyi	Fena	Orta	Orta
Enerji Dağılımı	Yüksek	Düşük	Yüksek	Düşük	Yüksek
Back-ground	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük
Numune çeşitleri	Gaz ve buharlar	Buharlar	Genellikle inorganik katılar	İnorganik katılar	Katılar ve buharlar
Tatbik şekilleri	İzotopik ayrımlar	Genel	Safsızlık tayini	İzotopik oranlar	Yüksek mol. ağırlıklı organik maddeler
Metot	Düşük basınçta gaz içinden elektriksel-deşaj	70 eV'luk elektron demeti	İki numune elektrodu arasında kıvılcım	Katı tuzun flaman üzerinde ısıtılması	Bir noktada yüksek elektriksel gerilim

3. POZİTİF İYON KAYNAKLARI

Pozitif iyon kaynakları incelenen bileşiğin özelliğine ve çalışmada istenen bilgiye göre değişir. İdeal bir kaynaktan aranan özellikler şunlardır:

Önce az bir numuneden maksimum sayıda iyon elde edebilmek için iyonizasyon verimi yüksek olmalı ve iyon demetinin saptanması ve ölçülmesini kolayca sağlamak için çok miktarda numuneyle çalışıldığında iyon kaynağı büyük bir iyon akımı sağlayabilmelidir. İyon demetindeki enerji dağılımı küçük olmalıdır.

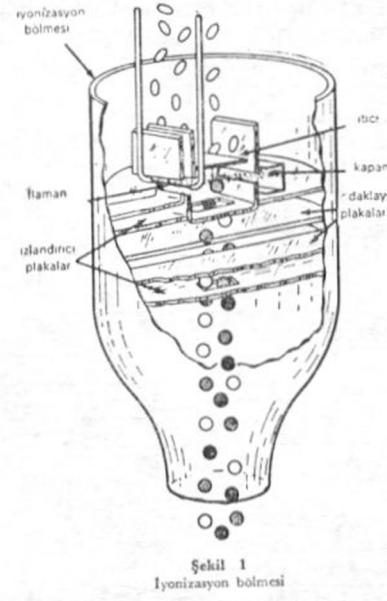
Tek odaklamalı (single focussing) spektrometrelerde tek enerjili (mono-energetic) iyon demeti kullanılabilir. Fakat çift odaklamalı (double-focussing) cihazlarda bile iyon enerjileri farkı sınırlı olmalıdır. Çünkü büyük bir enerji dağılımı, saptanan iyonların sayılarının azalmasına sebep olur.

Kaynak, ortamdaki gaz (background gas), yüzeyde adsorplanan maddeler v.s. den minimum sayıda istenmeyen iyonlar oluşturmamalıdır. Ayrıca kaynak ve numune verilen bölge belirli maddelere karşı seçimli olmamalıdır.

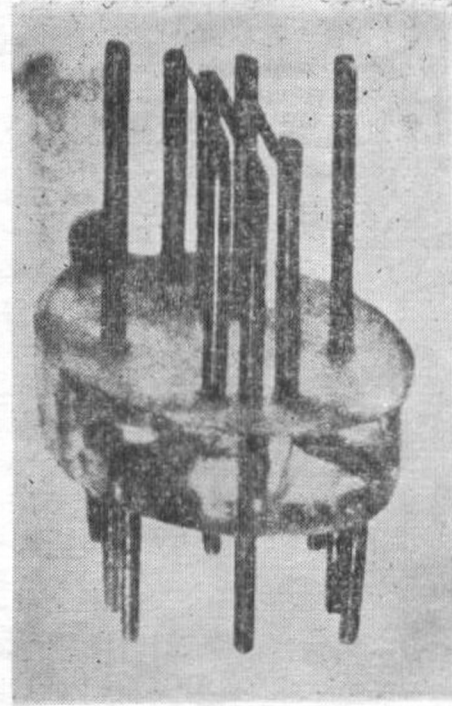
Kütle spektrometrelerinde kullanılan başlıca iyonizasyon kaynakları şöyle sınıflandırılabilir.

a) Elektron Bombardmanlı (Electron Bombardment) İyon Kaynağı: Bu iyon kaynağı analitik organik kimya çalışmalarında ¹³,¹⁵ kütle spektrometresinde kullanılan başlıca kaynaktır. Bu kaynaktan tetkik edilecek gaz veya buhar, iyonizasyon bölgesine yollanır ve bir elektron demeti ile bombardman edilir. Elektronlar genellikle akkor halindeki bir W flamanla oluşturulur, flamanla iyonizasyon bölgesi arasındaki bir elektrik alanında hızlandırılır ve bir seri yön verici yarıklar (collimating slits) arasından iyonizasyon bölgesine yollarlar. Elektronların enerjileri flamanla iyonizasyon bölgesi arasındaki plakaların potansiyel farkı değiştirilerek ayarlanabilir. İyonizasyon bölgesini geçen elektron demeti kapan (trap) denen bir elektrotta toplanır. Bu elektrodun voltajıyla da elektron demetinin şiddeti ayarlanabilir. Böylece bu çeşit kaynaktaki şiddet değişimleri % 0,1 den daha küçük olarak ayarlanabilir. Flamandaki elektron yayımının yaklaşık % 25'i iyonizasyon bölgesinden geçerek kapana varır.

Aşağıda elektron bombardmanlı teknikte çalışan bir kütle spektrometresinin basit bir iyonizasyon bölümü şeması gösterilmiştir. (Şekil 1).



Şekil 1
İyonizasyon bölümü



Şekil : 2
Çok flamanlı (multi filament) tertip

(scanning) yapılır böylece sırayla değişik kütle/yük (m/e) oranındaki iyonlar kollektörde odaklanırlar. Böyle işlemlerde genellikle H değiştirilir. Bunun, bütün kütle spektrumu boyunca hassasiyet (sensitivity) ve ayırıcılığı (resolution) değişti memesi gibi avantajları vardır. Ayrıca bir spektrum taraması esnasında küçükten büyük kütle numarasına doğru değişen oldukça geniş kütle spektrumları alınabilir. Fakat çok hızlı kütle spektrumlarının alınabilmesi için (M/e 2-500 arası 2 saniyeden kısa zamanlarda taranabilmesi için) V nin değiştirilmesi icap etmektedir. Bunun sebebi tarama hızını elektromıknatısın bobinlerindeki indüktansın sınırlamasıdır. Buna mukabil V değiştirilerek yapılan taramalarda büyük kütle numaralarının hakiki şiddetlerinden daha küçük olarak kaydedilmesi gibi mahzurları vardır.

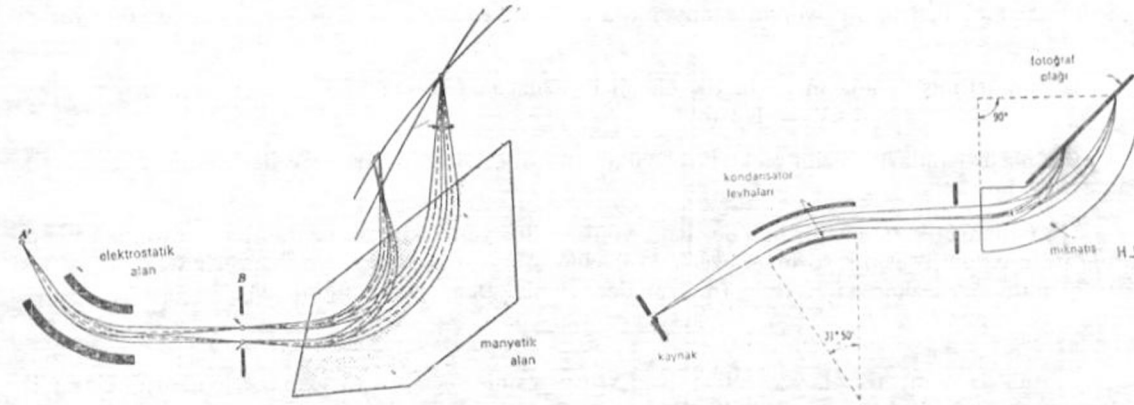
Manyetik alandan çıkan bir seri iyon demetleri dikkatle alındığında önceki şekillerden ve yukarıdaki formülden de anlaşılacağı gibi bu iyonların yörüngelerinin yarıçapları küçük kütle numarasından büyük kütle numarasına doğru gidildikçe büyüyecektir. Dolayısıyla tarama sırasında manyetik alan artırıldıkça iyonların yörünge çapları gittikçe küçülecektir. Dolayısıyla kolektör önüne ince bir yarık ihtiva eden bir levha konulursa, tarama esnasında bu yarıktan geçecek iyon demetleri gittikçe büyüyen kütle numarasına sahip iyonları ihtiva edecektir. Bu çeşit odaklamaya yön odaklaması (direction) focussing) denip aynı kütle ve hıza sahip bütün iyonlar beraber odaklanırlar.

5. ÇİFT ODAKLAMA

Çift odaklama aynı m/e oranına sahip bütün iyonların, iyonların başlangıçtaki hızları veya başlangıçtaki hareket yönleri ne olursa olsun kütle spektrometresinde bir noktada odaklanmalarını demektir.

Eğer bir elektron bombardımanı, yüzey iyonlaşması, veya bir gaz deşarjı kaynağıyla basit bir karışımdan elde edilen iyonlar analiz edilmek istenirse, veya atmosferin yukarıda tabakalarındaki iyonların incelenmesi istenirse, bu işler için uygun manyetik veya elektriksel bir analizör yeterlidir. $1/40$ 'tan $1/600$ 'e kadar bir ayırma (resolution) elde edilebilir. Fakat, çok hassas atom ağırlıkları veya kompleks (büyük) organik bileşiklerin tayini istenirse daha hassas bir ayırmaya ve dolayısıyla daha pahalı olan çift odaklamalı cihaza ihtiyaç vardır. Ayrıca alaşımların analizi için kıvılcım kaynağı, iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesi için foto iyonizasyon kaynağı veya alan yayım kaynağı kullanılması icabettiğinde, bütün bu kaynaklardan elde edilen iyonlar büyük hız farklarına sahip oldukları için çift odaklama kullanılması icabeder.

Çift odaklama birbiri arkasından elektrostatik ve manyetik alanların kullanılmasıyla yapılır. Çeşitli şekillerde ve ayırma kabiliyetinde cihazlar yapılmıştır. Bunlardan bazıları aşağıdaki şekillerde şematik olarak gösterilmiştir. Bütün bu cihazlarda iyonlar elektrostatik alana girerler ve hızlarına bağlı olarak değişik noktalarda odaklanırlar. Cihaz o şekilde yapılmıştır ki, bu iyonların odak düzlemi bir manyetik alanın başlangıcında bulunur ve aynı m/e oranına sahip iyonlar manyetik alandan da geçtikten sonra hepsi bir noktada odaklanırlar.



6. AYIRICILIK (RESOLUTION)

Bir kütle spektrometresinin ayırma gücü (resolving power), farklı kütle/yük oranındaki iyonları birbirinden ayırabilmesi olarak tanımlanır. Örneğin, M ve M_1 kütle spektrumunda birbiri

İlk neticeler foto iyonizasyonunun elektron iyonizasyonuna bazı üstünlükleri olduğunu göstermiştir. Foto-iyonizasyonla daha kolay tek enerjili iyon demeti elde edilebilmektedir. Fotonların kullanılmasının ayrıca bombardıman partiküllerinin enerjilerinin kesin olarak bilinmesi gibi bir faydası da vardır. Foto iyonizasyonunun kütle spektrometresinde kullanılmasında bir kripton deşarj lambası kullanılmıştır. Deşarj lambasında direkt ultraviyole ışık kullanılmış ve lambanın bir ucuna 1,5 mm kalınlığında bir lityum florür pencere konmuştur. Bu çeşit pencere 1300 Å dalga boyundaki bir ışığın % 75'ini geçirir. Aynı pencere 1070 Å dalga boyundaki ışığın % 45'ini geçirir. 11,6 eV tekabül eden bu dalga boyunun altında geçirgenlik hızla azalır. Bu metodun mahzurlarından birisi sekonder reaksiyonlarla diğer iyonların oluşturulmasıdır. Yukarıda bir foto-iyonizasyon kaynağı şematik olarak gösterilmiştir. (Şekil 3).

(d) Alan Yayımlı (Field Emission) İyon Kaynağı^{15,19}: Bu metodun esası bir yüzey üzerine adsorbe olmuş maddelerin yeteri kadar kuvvetli bir elektriksel alan etkisiyle pozitif iyonlar şeklinde desorbe edilmesine dayanır.

Sivri uçlu bir metal elektrod ve diğer elektrod arasına 5 kV'luk bir potansiyel tatbik edilerek uçlar arasında 10^8 V/cm'lik bir alan meydana getirilebilir. Bu alan şiddeti iyon desorbsiyonu için yeterli kuvvettedir. Pozitif iyonların alan etkisiyle desorbsiyonu ilk defa baryum ve sodyum gibi toprak alkali ve alkali metallerde görülmüş, fakat alan yayım cihazı 10^{-3} mm Hg basıncında hidrojen gazıyla doldurulduğunda protonların desorbsiyonu da izlenmiştir. Negatif elektrodun yüzeyine çarpan pozitif iyonlar yayımı sağlayan metalik ucun büyütülmüş bir görüntüsünü meydana getirir. İyon demetinin bu dağılımı cihazın başlıca kusurudur, ve ancak elektrostatik odaklama ile düzeltilir. Yukarıda (Şekil 4) yayım kaynağının şeması görülmektedir. İğne ucu şeklindeki elektrod bir flaman üzerine dikey olarak kaynatılmıştır. Alan yayımlı iyon kaynağının faydası, adsorbsiyon işlemleri hakkında bilgi verebilmesidir.

(e) Vakum Kıvılcımlı (Vacuum-spark) İyon Kaynağı^{15,20}: Kıvılcım eldesi için bazı teknikler kullanılmışsa da en uygun olarak kıvılcım kaynağını tesla bobini gibi yüksek frekanslı bir devreye endüktif olarak bağlayarak kıvılcım yoğunluğunun azaldığı ve saniyedeki kıvılcım sayısının artırıldığı teknik en uygun bulunmuştur. Bu çeşit kıvılcım iyi bir verimle hem tek yüklü hem de çok yüklü iyonlar vermektedir.

Elementler, kıvılcım dolayısıyla ısınmış elektrod yüzeyindeki sıcak noktalardan buharlaşır ve deşarj bölgesinde elektron bombardımanı ile iyonlar meydana gelir. Bu çeşit kaynakta 50 kV'luk bir voltaja ihtiyaç vardır. Potansiyel pulsalar şeklinde uygulanmalıdır, aksi halde elektrodlar erir. Kıvılcım bölgesinde bu şartlar altında bir katı tamamen parçalanır ve elde edilen spektrum katıyı meydana getiren elementlerin hepsini kapsar, Vakum kıvılcımlı kaynakla elde edilen iyonların enerjileri 1000 voltluk farklar gösterir. Dolayısıyla yalnız çift odaklı (Double focussing) kütle spektrometrelerinde kullanılabilir. Ayrıca bu büyük enerji farkından dolayı tesbit alanı geniş olan dedektörler kullanılmalıdır. 40/1 (kütle/yük) oranındaki iyonlara kadar yük aralıklarını bir pozda tesbit etmek mümkün olmuştur.

Bu metodun esas avantajı metallerin, alaşımların, yarı iletkenlerin, normal tekniklerle analizi zor olan reaktör maddelerinin ve bilhassa eser miktardaki elementlerin analizinin yapılabilmesidir.

Önemli bir nokta da bütün elementlerin spektrumlarının aynı yolla elde edilebilmesidir. Genellikle koyu çizgiler tek yüklü iyonlara ve daha hafif çizgiler daima çok yüklü iyonlara tekabül etmektedir, ve yük farkı beşinci kuvvetle ((factor of five) değişmektedir. Çok atomlu iyonlar azdır. Meselâ, demirin spektrumunda Fe_2^+ tekabül eden çizgilerin şiddetli Fe^+ nin 10^{-5} 'i kadardır. Kıvılcım kaynaklı bir spektrometrede katıların analizinde elementlerin tesbit edilebilme duyarlılığı birbirinden üçüncü kuvvetle (factor of three) ayrılmaktadır. Emisyon spektrometresi gibi başka metodlarla elde edilecek neticelerle karşılaştırıldığında bu neticelerin daha doğru olacağı görülür. (Emisyon spektrometresi işlemleri ve doğruluğu hakkında geniş malumat için Kolthoff and Elving «Treatise on Anal. Chem., Bölüm 1, cilt 6. s. 3417 bakılabilir). Dolayısıyla bir numune de mevcut elementlerin yüzdelerinin tayininde standart karışımlar hazırlamaya lüzum yoktur. Fotoğraf plâğına kaydetmede istenilen uzunlukta poz müddeti verilebildiğinden eser halindeki saf sırlıkların analizi de kolaylıkla yapılabilir.

En uzun poz müddetinde (on dakika) ana çizgi (mainline) şiddetinin 10^{-8} 'i şiddetinde tesbitler yapılabilmiştir.

10. Arshadi M. ve Kebarle P., J. Phys., (1970) cilt 74, s. 1475
Arshadi M., Yamdegri R ve Kebarle P., J. Phys. Chem., (1970) cilt 74, s. 1483
11. Bir çok Nasa yayınları Chemical Abstracts'da verilmiştir.
12. Meyerson S., Rynlander P. N., Eliel E. L. ve Mc Callum J. D., J.A.C.S. (1959) cilt 81, s. 2606
13. Mc Lafferty F. W., Mass Spectrometry of Organic İons, (New York: Acad. Press, 1963) Bölüm 10.
An, Repts, The Chem, Coc., (1963) cilt 65, s. 11.
14. Bates D. R. Atomic and Molecular Processes, (New York: Acad. Press, 1962)
Brown S. C., Basic Data of Plasma Physics, (M.I.T.P., 1966)
15. Beynon J. H., Mass Spectrometry and Its Applicatnons to Organic Chemisty, (New York: Elsevier Publishing Company, 1960)
16. Onchi M. ve Fransworth H. E., Surface Sci., (1968) cilt 11, s. 203
Müler E. V., Panitz J. A. ve Mc Lane S. B., Rev. Sci. Instr., (1968) cilt 39, s. 83
Bradley J. N., Gilbert J. R. ve Park A. J., Trans. Faraday Soc., (1969) cilt 65, s. 2772
Bond G. C. ve Winterbottom J. M., Trans Faraday Soc., (1969) cilt 65, s. 2779
17. Duckworth H. E., Mass Spectroscopy, (C.U.P., 1960)
18. Watanabe K., J. Chem. Phys., (1957) cilt 26, s. 542
Hurzel H., Inghram M. G. ve Morrison J. D., J. Chem. Phys., (1958) cilt 28, s. 76
19. Beckey H. D., Natura, (1958) cilt 45 s. 259
Beckey H. D., Z. Naturforsch., (1959) cilt 14A, s. 712
Becky H. D., Z. Naturforsch., (1960) cilt 15A, s. 822
20. Craig R. D., Erroçk G. A. ve Waldron J. D., Pergamon Press, 1959) s. 136
21. Biondi M. A., Phys., (1963) cilt 129, s. 1181 Advances in Mass Spectrometry, (New York: Dahler J. S., Franklin J. L., Munson M. S. B. ve Field F H, J. Chem. Phys., (1962) cilt 36, s. 3332
22. Munson M. S. B. ve Field F. H., J. A.C.S., (1966) cilt 88, s. 2621
Field F. H., Accounts of Chemical Research, (1968) cilt 1, s. 42

BİLÜMUM BANKA MUAMELELERİ İÇİN

TÜRKİYE  BANKASI

hizmetinizdedir



Umum Müdürlük - Ulus Meydanı (Ankara)

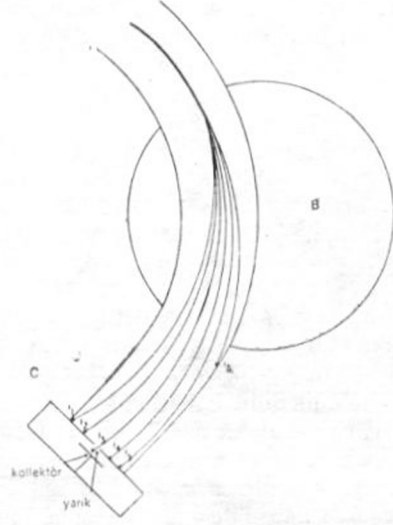
CARİ HESAPLAR • HAVALE • TİCARİ SENETLER
• KEFALET MEKTUPLARI • DÖVİZ ALIM VE SATIMI • SEYAHAT
ÇEKLERİ • İTHALAT AKREDİTİFLERİ • KİRALIK KASALAR • v. s.

DÜNYANIN HER TARAFINDA MUHABİRLERİ VARDIR

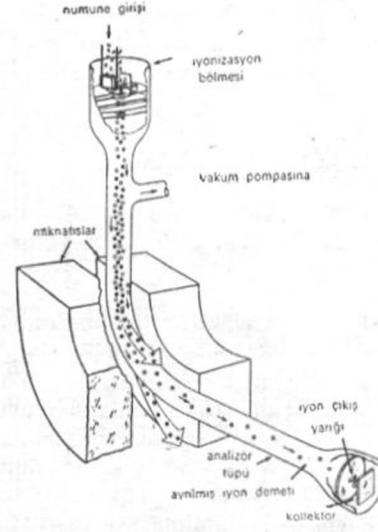
4. İYONLARIN AYRILMASI

Pozitif yüklü iyonlar veya bölünme ürünleri daha önce de bahsedildiği gibi iyonlaşma bölgesinden yüksek voltaj tatbikiyle (8000 volta kadar çıkabilir) uzaklaştırılırlar ve çeşitli yarıklar arasından geçerek bir demet haline getirilip ayrılacakları homojen alana yollarırlar.

Normal çalışma şartları altında oluşan pozitif iyonların çoğunluğu muhtelif kütlelere sahip olmakla beraber genellikle birim bir pozitif yüke sahiptirler. Dolayısıyla iyonların hızlandırılması sırasında her bir iyonun kazanacağı momentum bunun kütlesiyle orantılı olacaktır. İyon demetleri manyetik alan girdiğinde, küçük kütleli iyonlar düşük enerjilere sahip olacaklarından büyük kütleli iyonlara nazaran daha fazla sapıtılacaklardır. Böylece manyetik alana giren iyonlar yni kütle/yük m/e) orna sahip iyon demetlerine ayrılacaklardır. Aşağıdaki şekillerde bu durum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekilde İYON kaynağında oluşturulan iyonların, (B) manyetik alanı kütle farklarına göre sapıtılmaları ve aynı kütledeki I. iyonlarının (C) deki kollektör yarığında geçişleri gösterilmektedir. I. den I. ya doğru iyonların kütleleri artmaktadır.



Şekil 5: manyetik sapırmalı bir kütle spektrometresi şematik olarak gösterilmektedir.

Ayrılmanın manyetik alanla sağlandığı bir sistem düşünüldüğünde yukarıdaki şekillerde de görüldüğü gibi belirli bir iyonun manyetik alan içinde katettiği dairesel yolun eğrilik yarıçapı kütleyle değişecektir.

Hızlandırılmış iyonların kinetik enerjisi yazılacak olursa :

$$eV = \frac{1}{2} mv^2$$

Burada e iyonların birim elektriksel yükü, m kütleleri, v hızları ve V de hızlandırıcı elektriksel alan voltajıdır.

İyon manyetik alana girdiğinde, iyon yönüne dik yönde olmak üzere alan tarafından bir etkiye uğratılır ve dairesel bir yörünge üzerinde ilerler. Manyetik alanın iyon üzerindeki bu etkisi (Hev), iyonun merkezkaç kuvvetiyle (mv^2/r) dengelenir. Dengeyi yazdığımızda :

$$Hev = mv^2/r$$

Burada H manyetik alan kuveti, r iyon yörüngesinin eğrilik yarıçapıdır. Yukarıdaki bu iki denklemden birindeki v nin değeri diğerinde yerine konulduğunda :

$$m/e = r^2 H^2 / 2V$$

Denklemini elde edilir ki bu tek odaklamalı kütle spektrometrelerinin temel formülüdür. Bu tip cihazlarda r sabit tutulur ve V ya da H değiştirilerek spektrum taraması

Elektrim
POLONYA

Maden ve Kimya
Sanayiinde kullanılan
Patlamaya ve yanmaya
karşı mahfuz
ŞALT CİHAZLARI
ve
MOTORLAR

Türkiye umumî mümessili:
tipamak
LTD.ŞTİ.

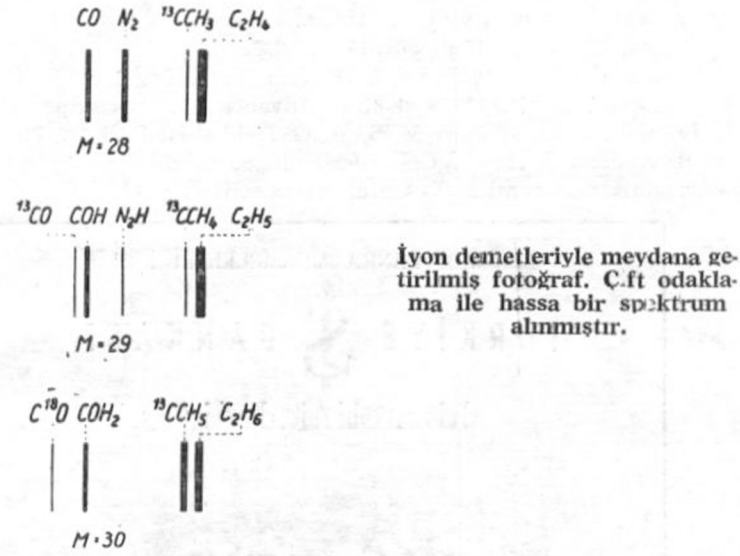
KARAKÖY, TERSANE CAD. 178/6
490850-445427 İSTANBUL

arkasından gelen iki pik (peak ise, ayırıcılık $M/(M_1-M)$ veya $M/\Delta M$ olarak verilir. Ayırıcılığın taban çizgisinden (base line), ne kadar yukarda olduğu da önemlidir. Örneğin % 50 pik yüksekliğindeki ayırıcılık 2500 olarak verildiğinde, şiddetleri aynı olan ve m/e değerleri arasında 1/2500 kadar fark bulunan iki iyonun, kaydedici taban çizgisine % 50 kadar indiğinde bu iki iyonu ayrı pikler olarak kaydedecektir demektir. Ayırıcılık genellikle % 10 veya % 50 pik yüksekliği olarak verilir.

Tek odaklamalı kütle spektrometrelerinde 10000'e kadar bir ayırıcılık elde edilebildiği halde, çift odaklamalı kütle spektrometrelerinde 90000-100000'e kadar ayırma sağlanabilmektedir. Dolayısıyla büyük ayırıcılığa sahip çift odaklamalı kütle spektrometreleri ile kütleleri arasında a.k.b. (atomik kütle biriminin) milyonda biri arasında farklar bulunan iyonlar tesbit edilebilmektedir. Örneğin, hidrojen ve döteryum atomlarının kütleleri $1,0081442 \pm 2$ a.k.b., ve $2,01474406 \pm 6$ a.k.b. olarak tesbit edilmiştir. Yine aşağıdaki şekilde kütle ağırlıkları 28, 29 ve 30 olan muhtelif iyonların kütleleri arasındaki çok ufak farklar dolayısıyla ayrı ayrı tesbit edilebildikleri görülmektedir.

Kütle spektrometreleri Amerika ve Avrupa'nın muhtelif memleketlerinde imâl edilmekte olup, fiyatları özelliklerine göre 25.000 ile 100-150.000 dolar arasında değişmektedir.

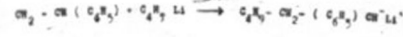
Halen Hacettepe Üniversitesinde MS2 modeli bir kütle spektrometresi bulunmakta, ve atom ağırlıkları 300-400 kadar olan gaz ve sıvılar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.



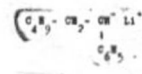
KAYNAKLAR

1. Aston F. W., Phil. Mag., (1919) cilt 38, c 707
2. Aston F. W., Proc. Soc., (1927) cilt A115, s. 487
3. Aston F. W., Rep. Brit. Ass., (1930) s. 333
4. Bainbridge K. T., Phys. Rev., (1933) cilt 44, s. 123.
5. Mattauch J., Phys. Rev., (1940) cilt 57, s. 1155
6. Gren A.E.S., Revs. Mod. Phys., (1958) cilt 30, s. 569
7. Nier A. O., J.A.C.S., (1938) cilt 60, s. 1571
8. Nier A. O., Phys. Rev., (1939) cilt 55, s. 150-153
9. Wilson, Russell ve Farquhar, Handuch der Physik, (1956) cilt 10 bölüm 14
10. Mesela Rankama K., Progress in Isotope Geology (New York: Interscience Publishers, 1963)
11. Meela Gaydon A. G., Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, (London: Champan and Hall, 1968) 3 baskı.
12. Inghram M. G. ve Drowart J., Highu Temperature Technology, (New York: Mc Graw Hill Book Co., 1960), s. 219
13. Grieyson ve Alcock, Phys, Chem of Proc. Met., (New York: Interscience Publishers, 1961) cilt 1, s. 341
14. Reed R. J., Mass Spectrometry, New (York: Acad. Press, 1965), s. 183
15. Mc Dowell C.A., Mass Spectrometry, (New York: Mc Graw Hill Book Co., 1963) s. 506
16. Ehlert T. C. ve Margrave J. L., J. Chem Phys., (1964) cilt 41, 1 1066
17. Zmbov K F., Hastie J. W., Hauge R. ve Margrave J. L., J. İnorganic Chem., (1968) cilt 7, s. 608

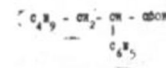
Cubban ve Margerison (3) n-bütillityum ile stirenin polimerizasyonunda başlama reaksiyonunun



şeklinde deney ile doğrulamışlardır. Araştırmacılar şartları polimerizasyon ortamında yalnız başlama reaksiyonu cereyan edecek şekilde ayarlamışlar oluşan kırmızı renkli çözeltiyi katı karbon dioksit üzerine dökerek rengin gittiğini görmüşler ve



asidini izole etmeyi başarak başlama kademesinde oluşan maddenin



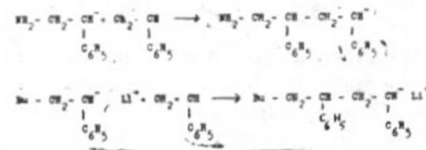
olması gerektiğini doğrulamışlardır.

Anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak metalleri veya alkali metallerinin aromatik hidrokarbon bileşiklerini kullandığı zaman başlama reaksiyonu elektron transferi ile olmaktadır. Bütadienin sodyum metali ile polimerizasyonunda başlama reaksiyonu şu şekilde cereyan etmektedir.

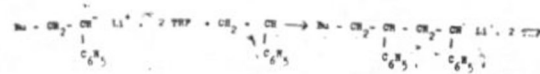


Polimerik taneciklerin büyümesi, kullanılan çözücüye bağlı olarak solvatize olmuş veya olmamış serbest iyonlar yahut iyon çiftleri üzerinden olur.

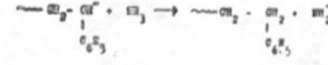
Örneğin stirenin sıvı amonyaktaki polimerizasyonunda büyüme serbest iyonlar, benzende ise iyon çiftleri üzerinden oluşur.



Eğer reaksiyon ortamına benzen ile beraber bir miktar tetrahidrofuran (THF) katılacak olursa büyüme reaksiyonu solvatize olmuş iyon çiftleri üzerinden ilerler.

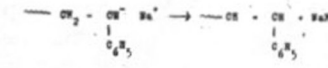


Serbest radikal polimerizasyonunda görülen transfer reaksiyonuna, anyonik polimerizasyonda ancak bazı hallerde rastlanır. Örneğin Stirenin potasyum amid ile su amonyaktaki anyonik polimerizasyonunda

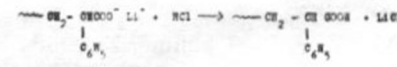
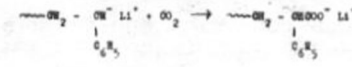


reaksiyonuna göre amonyaktan büyümekte olan polimerik zincire bir proton transferi olmaktadır.

Anyonik polimerizasyonda büyümekte olan zincirin anyonik ucu bazı hallerde kendiliğinden aktifliğini kaybeder ve polimerizasyon son-

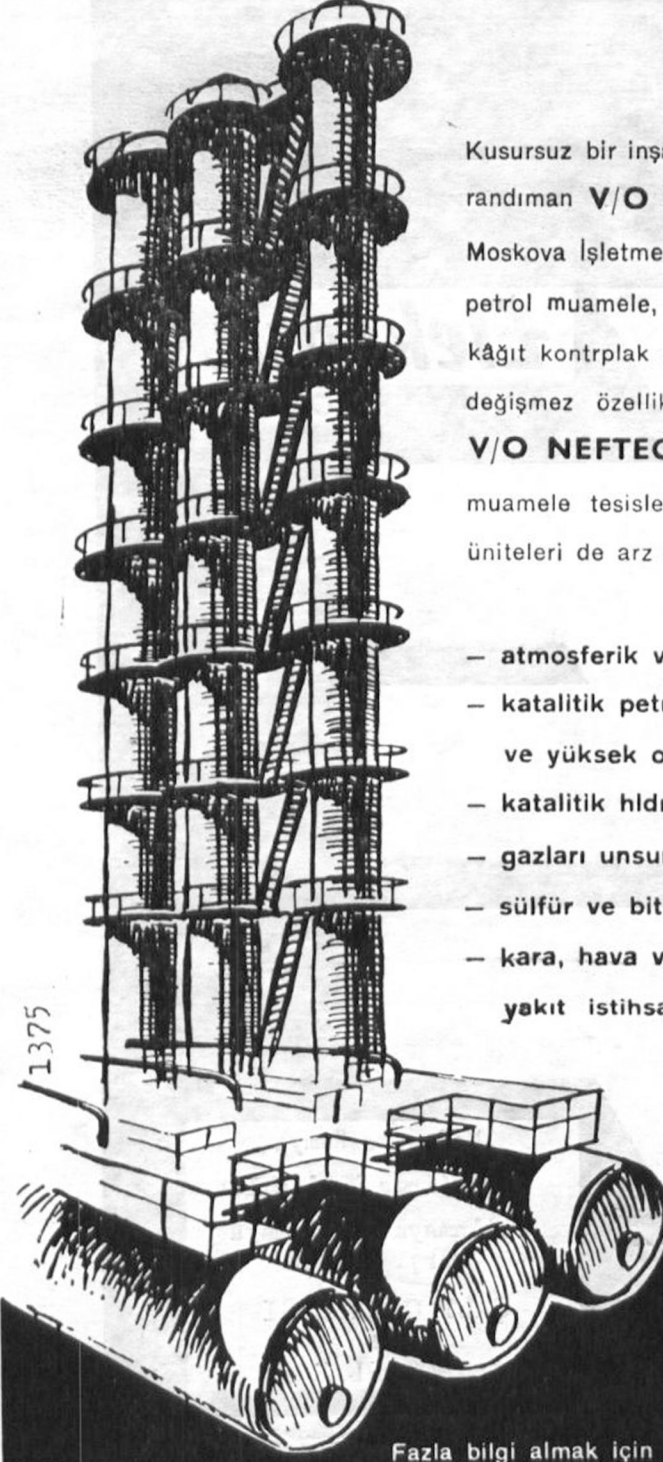


lanır. Fakat anyonik polimerizasyonda bu tip sonlanma pek önemli değildir. Esas sonlama reaksiyonu dışardan ilâve edilen bir madde ile gerçekleştirilir. Bu maksatla kullanılan maddeler, anyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılarla şiddetle reaksiyon verebilen maddeler olmalıdır. Örneğin normal bütillityum, su, alkol, karbondioksit ve oksijen ile şiddetle reaksiyona girdiğinden bu gibi maddelerin polimerizasyon ortamına ilâvesi reaksiyonu durdurur.



O halde esas sonlanma yukarıda gösterilen reaksiyonlarla olur. Buradan şu gerçeği görüyoruz ki, su, alkol, CO_2 , O_2 gibi maddelerden birini bulunduran bir ortamda anyonik polimerizasyon mümkün olamaz. O halde polimerizasyonda kullanılan monomer ve çözücü gibi maddelerin çok iyi saflaştırılması ve mükemmel bir kurutmaya tâbi tutulması gerekir, aksi takdirde başlatıcılar tahrip olur ve polimerizasyon başlayamaz. Bu nedenle anyonik polimerizasyonunda uygulanan vakum tekniğinden daha mükemmel bir tekniği, kuruluğa ve saflaştırmaya önem vermek gerekir.

Anyonik polimerizasyon yalnız vinil monomerlerinde ve dienlerde değil, etilen oksit, propilen oksit, kaprolaktam gibi heterosiklik monomerlerde de görülür. Heterosiklik monomerlerde anyonik başlatıcı ile önce halka açılması olur, bunu büyüme ve proton transferi reaksiyonları izler, sonlanma reaksiyonu olmaz.



Kusursuz bir inşa tarzı, sade işleyiş yüksek
randıman **V/O NEFTECHIMPROMEXPORT**

Moskova İşletmesi tarafından piyasaya arz edilen
petrol muamele, petro-kimya, kimya ve ayrıca
kâğıt kontrplak sanayilerine mahsus tesislerin
değişmez özelliklerindendir.

V/O NEFTECHIMPROMEXPORT petrol
muamele tesislerine mahsus yüksek-verimli
üniteleri de arz eder :

- atmosferik ve atmosferik vakumlu arıtma üniteleri
- katalitik petrol mamulleri rafine üniteleri
ve yüksek oktanlı benzin istihsal üniteleri
- katalitik hidrokarbon muamele üniteleri
- gazları unsurlarına ayırma üniteleri
- sülfür ve bitüm istihsal üniteleri
- kara, hava ve deniz vasıta motorlarına mahsus
yakıt istihsaline mahsus üniteler

Fazla bilgi almak için müracaat :

V/O NEFTECHIMPROMEXPORT

Moscow Zh-324, USSR

Türkiyede müracaat adresi :

SSCB Sanayi Müşavirliği

Atatürk Bulvarı, 195

Ankara Tel. : 12 99 61



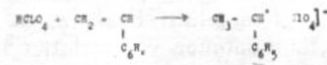
substitüentinin elektron alma özelliği arttıkça monomerin anyonik polimerizasyona yatkınlığı da artar.

Şu halde akrilonitril > vinil klorür > metil metil metakrilat > stiren izopren > bütadien. Sırasına göre anyonik polimerizasyona yatkınlık azalacaktır.

Katyonik polimerizasyon :

Katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar ya trifluor asetik asit, fosforik asit, sülfürik asit, perklorik asit gibi kuvvetli asitler veya $AlCl_3$, BF_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$, gibi Friedel Crafts tipinde katalizörlerdir. Son dördünün polimerizasyonu başlamada etkili olabilmesi için beraberlerinde su, hidroklorik asit, etilen di klorür, t-bütill klorür gibi yardımcı katalizörlerin bulunması gerekir.

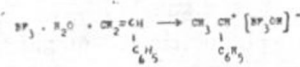
Polimerizasyonun başlaması, pozitif yüklü atom veya grubun monomere katılması ile olur. Örneğin stirenin $HClO_4$ ile polimerizasyonunda başlama reaksiyonu



şeklinde olup büyüme reaksiyonu karbonyum iyonu üzerinden ilerler. Friedel - Crafts tipinde katalizörler kullanıldığı zaman proton aktarılması, ortamda hidrojen iyonu kaynağı olmadıkça, cereyan edemez, veya polimerizasyon başlayamaz. Yardımcı katalizörlerden proton kaynağı olarak en çok su kullanılır. Su, katalizör ile kendinden daha kuvvetli asit oluşturur. BF_3 eser

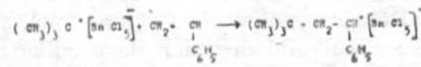
-6 -1

miktarda su (10 mol) yanında BF_3 , H_2O yaparak karbon tetra klorür içinde stireni polimerleştirir. Reaksiyonun başlaması $BF_3 \cdot H_2O$ kompleksinden stirene bir proton transferi ile olur.

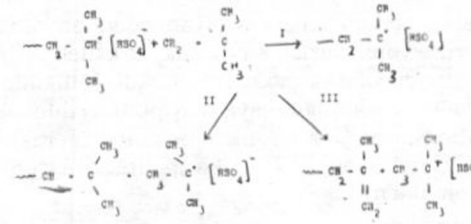


Meydana gelen aktif merkezin monomer katması yani büyüme reaksiyonu karbonyum iyonu üzerinden ilerler.

Karbonyum iyonunun meydana gelişi proton transferinden başka yollarla da olur. Örneğin kalay tetra klorür ile t-bütill klorür kombinasyonu da stireni polimerleştirir. Burada başlama reaksiyonu şeklinde cereyan eder.

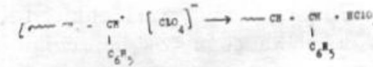


Yukarıda görüldüğü gibi bir kere karbonyum iyonu oluştuktan sonra bu iyon üzerinden monomerin katılması devam eder ve polimerik zincir büyür. Anyonik polimerizasyondaki gibi burada da ortamda serbest iyonlar değil daha çok iyon çiftleri vardır. Polimerizasyon esnasında transfer reaksiyonu da olur. Katyonik polimerizasyonda en fazla rastlanılan transfer reaksiyonu, monomere proton transferi şeklindedir. Örneğin izo bütilenin H_2SO_4 ile başlatılan polimerizasyonunda şu reaksiyonlar cereyan etmektedir.

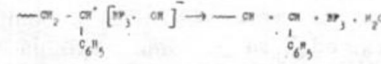


I ile normal büyüme reaksiyonu II ve III ile de monomere proton transferi olmaktadır. Transfer reaksiyonu ile büyümekte olan polimerik zincir sonlanmakta bunun yerine yeni bir zincir başlamaktadır.

Katyonik polimerizasyonda monomoleküler sonlanma reaksiyonu da olmaktadır. Örneğin Stirenin $HClO_4$ ile başlatılan polimerizasyonunda



şeklinde ve $BF_3 \cdot H_2O$ ile başlatılan polimerizasyonunda yukarıdakine benzer şekilde



monomoleküler reaksiyon ile yani karbonyum iyonunun karşıt negatif iyonu protonu tekrar geri vermesi ile sonlanma olur. Katyonik polimerizasyonda transfer reaksiyonu ile olan sonlanmaya nazaran monomoleküler sonlanma çok daha önemli derecede olmaktadır. Bu nedenle esas sonlanma reaksiyonunun monomoleküler olduğu kabul edilir. Deneyler sonlanma reaksiyonu hızının aktif merkezlerin toplam konsantrasyonu ile doğrudan doğruya orantılı olduğunu göstermektedir. Halbuki serbest radikal polimerizasyonunda sonlanma reaksiyonu hızı aktif merkezlerin toplam konsantrasyonunun karesi ile orantılı olup reaksiyon bimolekülerdir.

Katyonik polimerizasyonda yukarıda görülen yollardan farklı bir sonlanmaya da rast-