

Redoxpotential

(r_H- Değeri)

Bir platin teli, redükthan veya oksidan bir çözeltiye daldırdığımız zaman muayyen bir potansiyelle yüklenmiş olur. Redoxpotential (E) ise, bu platin elektrodun, aynı pH - çözeltisine daldırılmış hidrojen elektroduna (1 atm. basınç altında hidrojenle sarılmış platin elektrod) nazaran aldığı değerdir. Bunu 29 a bölmek suretiyle rH — değeri hesaplanır.

$$rH = \frac{\text{Redokspotansiyel (milivolt)}}{29}$$

29 sayısı temperaturla değişebilir. 0°C de 27, 10°C de 28, 20°C de 29, 30°C de 30, 40°C de 31.

İlimi etüdlerde Redokspotansiyel yerine normal hidrojen elektrodu tercih edilmektedir. Bu, H-ionu normal, yani pH-değeri 0 olan bir elektroddur. Bu redokspotansiyel ekseriya (E) ile gösterilir. 18°C de her bir pH-değişikliği 57.7 milivolta tekabül ettiğinden

$$E = EH + pH.57.7 \quad \text{yahut}$$

$$EH = E - pH.57.7 \quad \text{olur.}$$

E : Aynı pH çözeltisine daldırılmış platin elektrodun hidrojen elektroduna nazaran potansiyeli,

EH Platin elektrodun normal hidrojen elektroduna nazaran potansiyeli (pH = 0)

Yazan: Heermann AGSTER

Çeviren: Cevat ERBAYDAR

Çözeltilerin asidite ve alkalitelerini rakkamla ifade edebilmeleri için pH-değerleri kullanılmaktadır. Aynı şekilde oksidan ve redükthan çözeltileri de, oksidasyon ve redüksiyon potansiyelleri (kısaca Redox - potential) ile karakterize etmek mümkündür.

Umumiyetle oksidasyon tabirinden elektron verme, redüksiyondan ise elektron alma mânası anlaşılmaktadır. Buna göre oksidasyon maddeleri kolay elektron veren maddelerdir.



rH — skalası 0 (hidrojen elektrodu) ile 42 (oksijen elektrodu) rakkamları arasında

değişmektedir. rH — değeri ne kadar düşükse redüksiyon kabiliyeti okadar fazladır. Oksidasyon maddelerinin rH — değerleri yüksektir. Yukarıdaki resim bir rH — skalasını göstermektedir.

pH — skalasının aksine rH — skalasında kesin bir nötr nokta tesbiti mümkün olamamaktadır. Çünkü oksidasyon ve redüksiyon tabirleri çok relatif bir mâna ifade etmektedirler.

Mesela : rH = 35 olan bir çözelti normal olarak oksidan bir etki gösterir. Fakat rH sı 40 olan bir çözeltiye nazaran redüktandır. Yahut rH sı 10 olan bir çözelti umumiyetle redüktan etkilidir, rH = 3 olan bir çözeltiye nazaran ise oksidandır.

sizleştiğini ve hangisinin hiç müteessir olmadığını tesbitle yetinilmektedir.

Misâl rH entervali 13.5 - 15.5 olan metil mavisi, çözelti etkisi ile renksizleşirse, bu çözeltinin rH sı 13.5 altında demektir. Buna göre rH entervali daha düşük olan başka bir indikatör (mesela İndigotrisulfonat, rH = 9.5 — 12) seçmek lazımdır. Bu defa renksizleşme meydana gelmediği kabul edilirse, çözelti rH sınıfı 12 ilâ 13.5 arasında bulunması lazımdır. Hudut daha da daraltılmak istenirse, metil mavisi ile indigotrisulfonat arasında üçüncü bir indikatör alınabilir. Mesela, İndigotetrasulfonat, r = gotetrasulfonat, rH = 11.5 - 13.5.

Redox indikatörleri

İndikatör	Değişme Entervali rH	Değişme renkleri		100 cem. indikatör çözeltisinin hazırlanması
		Oksidan	Redüktan	
Neutralrot	2.0—4.5	Kırmızı	Renksiz	0.05 gr % 60 alkolde
Safranin T	4.0—7.5	Kırmızı	Renksiz	0.05 gr suda
İndigosulfonat	8.6—10.6	Mavi	Sarımtır	0.05 gr suda
İndigotrisulfonat	9.5—12.0	Mavi	Sarımtır	0.05 gr suda
İndigotetrasulfonat	11.5—13.5	Mavi	Sarımtır	0.05 gr suda
Methylenblau	13.5—15.5	Mavi	Renksiz	0.05 gr suda
Thionin	15.0—17.0	Viole	Renksiz	0.05 gr % 65 alkolde
Toluylenblau	16.0—18.1	Viole	Renksiz	0.05 gr % 60 alkolde
Thymol-indophenol	17.0—20.0	Mavi	Renksiz	0.02 gr % 60 alkolde
m-Kresol - indophenol 2,6 - Dichlorphenol - indophenol	19.0—21.5	Mavi	Renksiz	0.02 gr % 60 alkolde
Diphenylamin - Sulfonsaeure	20.0—22.5	Mavi	Renksiz	0.02 gr suda
	27.0—29.0	Viole	Renksiz	0.05 gr suda

Çok geniş mânada, rH = 25 in altındaki çözeltileri redüktan, üstündekileri de oksidan olarak kabul edebiliriz.

rH — Değerinin ölçülmesi

pH ölçülmesinde olduğu gibi, burada da kolorimetrik ve elektrometrik (potansiyometrik) olmak üzere iki usul vardır.

Kolorimetrik usul

rH — değerinin kolorimetrik olarak ölçülmesinde bazı boyalar (Redox - indikatörler) kullanılır. Bunlar muayyen bir redoxpotansiyelde yani muayyen bir rH vasatında başka renge dönüşür, yahut renklerini kaybederler. Rengin çabuk müteessir olması ve renk dönüşünün çok dar bir enterval içerisinde ceryan etmesi, pH ölçülmesinde kullanılan standard renklerle mukayese imkânlarını bertaraf etmektedir. Burada daha ziyade hangi indikatörün tamamen, hangisinin kısmen renk-

Her indikatörde, değişme entervali içerisinde renkli ve renksiz kısımlar bir arada bulunurlar, yani kısımlar arasında denge durumu meydana gelir. Bu denge durumu, rH — değerinin azalmasıyla renksizleşmeye, çoğalmasıyla renkliye doğru kayar.

Kolorimetrik rH — ölçülmesinde dikkat edilmesi gereken diğer hususlar

a) Redox indikatör çözeltileri az veya çok oksijene ve ışığa karşı hassastırlar. Bu bakımdan her defasında mümkün mertebe yeni hazırlanmış çözelti kullanmak doğru olur. Çözelti havasız suda hazırlanır, koyu renkli şişelere konur ve çözelti üzerindeki hava azot gazı ile atılırsa uzun müddet muhafazası imkân dahiline girer.

b) rH — ölçülmesi açık havada yapılabilsen de doğru netice elde etmek için azot gazı atmosferinde çalışılmalıdır.

c) rH — değeri indikatörlerde değişebileceğinden, indikatör çözeltisi mümkün merte-

be az kullanılmalıdır. Takriben 1 damla indikatör çözeltisi 2-3 ccm. için kâfidir.

Potansiyometrik usul

rH — değerinin potansiyometrik usulle tayıni için,

a) Çözeltinin mecmu potansiyelinin ve

b) pH—değerinin ölçülmesi

lâzımdır. Mecmu potansiyelin ölçülmesinde, pH skalası yanında bir de milivolt skalası bulunan her pH—metre kullanılabilir. Ölçü elektrodu olarak platin elektrod, mukayese elektrodu olarak da ekseriya kalomel elektrod tercih edilir. Hidrojen elektrodlar, kuvvetli oksidan yahut redüktan etkili çözeltiler için kullanışlı olmadığından, pH ölçülmesinde en elverişli elektrod cam elektroddur. Bu suretle ölçülen pH—değerinden, Redox potansiyeli hesabı için lüzumlu olan hidrojen elektrodu potansiyeli aşağıdaki tablodan alınır.

Misâl :

Mecmu potansiyel (kalomel elektroda nazaran) -314 mV
 Çözeltinin pH—değeri = 9.2
 Tablodaki değeri -781 mV
 Redox potansiyeli = -314 - (-781) = +467 mV

$$r = \frac{467}{29} = 16.1$$

Meselâ :

20°C de Hidrosulfit çözeltisinin rH—değerleri (Schaffer'e göre)

Konsantrasyon	Çözeltinin rH sı	
	ph = 6	pH = 11
Litrede 1.0 gr	0.8	0.8
Litrede 0.1 gr	7.5	4.0
Litrede 0.02 gr	22	7.5
Litrede 0.01 gr	27	7.5

Temperatur de oldukça mühim bir rol oynamaktadır. Meselâ hidrosulfit en yüksek redüksiyon etkisini 25°C de yapmaktadır. Bundan sonraki temperatur artışı ile redüksiyon etkisi arttırılmaz. Kaynama noktasında hidrosulfit parçalanacağından rH—değeri yükselir.

Buna mukabil Rongalit C, en yüksek redüksiyon etkisini kaynama derecesinde yapar (Schaffer).

Rongalit çözeltisinin rH—değerleri

Konsantrasyon	rH—Değerleri					
	pH	20°	40°	60°	80°	100°
Litrede 100 gr	11.5	12	8	4	2.5	1.1
Litrede 10 gr	8.0	17	17	15	10	1.2
Litrede 1 gr	6.5	22	18	16	15	13

20° de n — Potasyumdörür — Kalomel elektroda nazaran Platin — Hidrojen elektrod Potansiyeli

pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.0	-250	2.8	-412	5.6	-574	8.4	-735	11.2	-897
0.2	263	3.0	424	5.8	585	8.6	747	11.4	908
0.4	274	3.2	435	6.0	597	8.8	758	11.6	920
0.6	286	3.4	447	6.2	608	9.0	770	11.8	931
0.8	298	3.6	458	6.4	620	9.2	781	12.0	943
1.0	308	3.8	470	6.6	631	9.4	793	12.2	955
1.2	320	4.0	481	6.8	643	9.6	804	12.4	966
1.4	331	4.2	493	7.0	655	9.8	816	12.6	978
1.6	343	4.4	504	7.2	666	10.0	828	12.8	990
1.8	354	4.6	516	7.4	677	10.2	839	13.0	1002
2.0	366	4.8	527	7.6	689	10.4	851	13.2	1013
2.2	377	5.0	539	7.8	701	10.6	862	13.4	1025
2.4	389	5.2	551	8.0	712	10.8	873	13.6	1036
2.6	401	5.4	562	8.2	724	11.0	886	13.8	1047

Oksidasyon ve redüksiyon maddelerinin rH — değerleri ekseriya pH ile alâkalıdır. Redox vaziyetini hakiki olarak değerlendirebilmek için bu bakımdan çözeltilerin pH değerleri de hizalarına yazılır.

Rektifikasyon ve Rektifikasyon Cihazlarında Raf Sayısının McCabe-Thiele Metodu ile Bulunması

Doç. Dr. İhsan ÇATALTAŞ

Destilasyon : Destilasyon kısaca, bir çözeltinin buharlaştırılması ve teşekkül eden buharların bir soğutucudan geçirilerek yoğunlaştırılması anlamına gelir. Bu şekildeki bir tarif destilasyon ameliyesini tam mânâsı ile ifade etmekten çok uzaktır. Bunun bir neticesi olarak destilasyon teriminin yanlış kullanılmasına ve destilasyon ameliyesinin, kimya mühendisliğinde raslanan diğer birçok ameliyelerle karıştırılmasına sebep olur. Meselâ, içme sularından damıtık suyun veya mineral maddeleri fazla olan suların buharlaştırmak sureti ile içme ve endüstri sularının elde edilmesi olayına yanlış olarak destilasyon denilmektedir. Bu takdirde, sularda çözünmüş bulunan inorganik ve organik maddeler, buharlaştırma sonucunda buharlaştırma kabında geri kalmakta, çözücü olan su ise buhar fazını tek başına meydana getirmektedir. Bu bir destilasyon olayı olmayıp bir evaporasyon olayıdır. Diğer bir misâl de, sabun elde edilmesi esnasında ele geçen çözeltilerden gliserinin ayrılması ameliyesidir. Bu çözeltiler gliserin, su ve tuzdan müteşekkildirler, çözeltilerin buharlaştırılması sonucunda gliserin elde edilir. Bu ameliyeye de destilasyon denemez. Çünkü, çözeltinin buharlaştırılması sonucunda teşekkül eden buhar fazı yalnız su buharı ihtiva etmekte olup, gliserine raslanmaz. Buharlaştırma olayının bu kısmı evaporasyondur ve evaporatör denilen cihazlarda yapılır. Çözeltinin gliserin yüzdesi % 80 e eriştikten sonra, buhar fazında gliserin görülmeğe başlar ve bundan sonra ameliye gliserin destilasyonu ismini alır.

Karşılıklı çözünürlükleri sonsuz olan iki veya daha fazla komponentten müteşekkil bir çözelti buharlaştırılacak olursa, her iki komponentin uçucu olması sebebiyle buhar fazında her iki komponente de raslanır. Fakat bu iki komponentin sıvı ve buhar fazlarındaki yüzde bileşimleri birbirlerinden farklıdır, buna da sebep bu iki komponentin kaynama sıcaklıklarının birbirlerinden farklı olmasıdır. Kaynama sıcaklıkları aynı veya birbirlerine çok yakın olan komponentlerin destilasyon yolu ile birbirlerinden ayrılması çok zordur.

Destilasyon ameliyesi ile, bir karışımda bulunan komponentlerin birbirlerinden ayrılabilmesi için diğer bir şart da, buhar fazı bileşiminin sıvı faz bileşiminden farklı olması ve bu fazların birbirleri ile daimi temasta ve dengede bulunmasıdır.

Kimya mühendisliğinin en önemli mevzularından biri olan işletme birimleri (Unit Operations), fiziko-kimyanın endüstrideki tatbikatından ibarettir. Bu sebeple destilasyon ameliyesinin iyi bir şekilde anlaşılması ve tatbik edilebilmesi her şeyden önce, buhar-sıvı dengesi ve bu dengeye tesir eden faktörler, relatif uçuculuk, ideal olan ve olmayan

çözümler, Raoult Kanunu ve Henry Kanunu gibi fiziko kimya bahislerinin iyi bir şekilde bilinmesi ve daima göz önünde bulundurulmaları ile mümkün olur. Bu bahislerin her kimya mühendisi tarafından bilindiği göz önüne alınarak, bu yazıda rektifikasyon ve rektifikasyon cihazlarında raf sayısının McCabe-Thiele metodu ile tayin edilmesi mevzuları incelenecektir.

Destilasyon Metodları : Kimya endüstrisinde destilasyon ameliyesi değişik isimler altında ve değişik şekillerde yapılır. Bunlar arasında en çok tatbik sahası bulan metodları şu şekilde bir sınıflandırmaya tâbi tutabiliriz.

- 1 — Equilibrium veya flash destilasyonu
- 2 — Diferansiyel veya basit destilasyon
- 3 — Rektifikasyon
- 4 — Su buharı destilasyonu
- 5 — Vakum destilasyonu
- 6 — Ekstraktif ve azeotropik destilasyon.

Rektifikasyon: Endüstride en çok tatbik sahası bulan ve son senelerde gittikçe artan bir önem kazanan bir metod şekil 1 de sematik olarak gösterilen cihazda yapılır. Bu cihaz şu kısımlardan meydana gelmiştir.

I — Isıtıcı : Bu kısımda sıvı faz ısı tesiri ile buharlaştırılarak buhar fazı meydana getirilir.

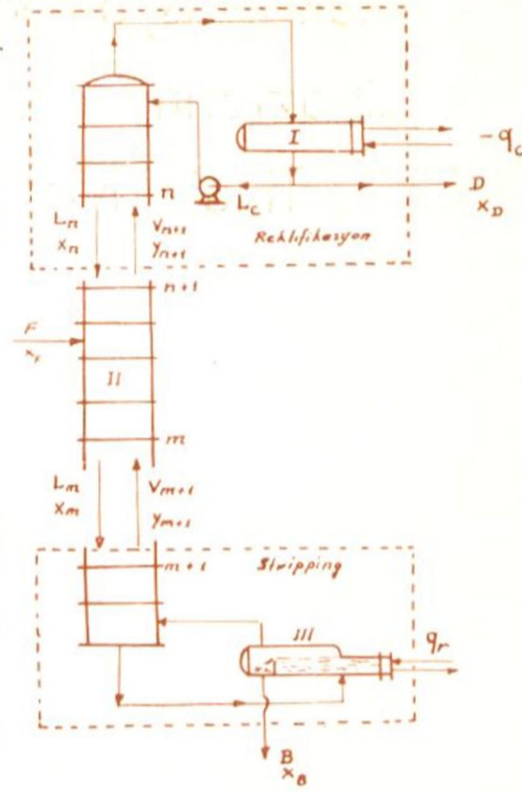
II — Rektifikasyon kolonu : Bu kısımda, buhar fazı aşağıdan yukarıya doğru yükselirken, yukarıdan aşağıya doğru akan sıvı fazla temasa gelir.

III — Kondensör : Bu kısımda, rektifikasyon kolonunu terkeden buhar fazının hepsi yoğunlaştırılır ve teşekkül eden sıvı fazın bir kısmı reflux'ı (L_c) teşkil etmek üzere cihaza gönderilir, diğer kısım ise kaynama sıcaklığı düşük olan komponenti fazlası ile ihtiva eden mahsulü teşkil eder (D).

Buhar fazı cihaz içerisinde aşağıdan yukarıya doğru yükseldiği esnada, kaynama sıcaklığı düşük olan komponent bakımından zenginleşir. Sıvı faz ise yukarıdan aşağıya doğru indiği esnada, kaynama sıcaklığı yüksek olan komponent bakımından zenginleşir. Cihaz içerisinde buhar ve sıvı fazları daimi olarak birbirleri ile temas halindedir, düşük kaynayan komponent sıvı fazdan buhar fazına, yüksek kaynayan komponent ise buhar fazından sıvı fazına geçerler. Rektifikasyon kolonunun üst kısmı alt kısmına nisbetle daha soğuktur, bu sebeple sıvı faz aşağıya doğru inerken tedricen ısınır, buhar fazı ise aşağıdan yukarıya doğru yükselirken tedricen soğur. Cihaz içerisinde fazların bu ters akımı sebebiyle hem ısı ve hem de komponent mübadelesi meydana gelir, neticede iyi bir ayırma yapmak mümkün olur.

Destilasyon ve rektifikasyon cihazlarının projelerinin çiziminde tayin edilmesi en önemli faktörler şunlardır. İstenilen ayırma yapabilecek rafların sayısı, cihazın çapı, ısıtıcıya verilen ve soğutucudan alınan ısı miktarları, raflar arasındaki mesafe ve rafların hususiyetleri. Bütün bu hususlar Kimya Mühendisliğinin ana prensipleri olan kütle ve enerji dengeleri eşitlikleri yardımı ile tayin edilirler. Şimdi istenilen bir ayırma yapacak raf sayısını I. numaralı şekil yardımı ile tayin etmeye çalışalım.

F = Rektifikasyona uğrayacak sıvının akım hızı, mol/saat



Şekil: 1

D = Cihazın üst kısmından alınan mahsulün akım hızı, mol/saat
B = Cihazın alt kısmından alınan mahsulün akım hızı, mol/saat
X = Cihaza gelen ve ayırmaya tâbi tutulacak olan sıvının konsantrasyonu.

X = Cihazın alt kısmından alınan ve az uçucu olan komponenti fazlası ile ihtiva eden mahsulün konsantrasyonu.

X = Cihazın üst kısmından alınan ve çok uçucu komponenti fazlası ile ihtiva eden mahsulün konsantrasyonu.

V = Yükselen buharın akım hızı mol/saat
L = Aşağı akan sıvının akım hızı mol/saat.
Y = Yükselen buharın konsantrasyonu.
X = Aşağı akan sıvının konsantrasyonu.
 L_c = Geri akan sıvının (Reflux) akım hızı, mol/saat.

n, n + 1, m, m + 1 = Rafların numaraları.
Bu durumda birbirlerinden müstakil iki kütleler dengesi eşitliği yazılabilir.

$$\text{Toplam kütleler dengesi } F = D + B \quad (1)$$

$$\text{A maddesinin kütleler dengesi} \quad Fx = Dx + Bx \quad (2)$$

Birinci eşitlikteki B nin değerini ikinci eşitlikteki yerine koyalım.

$$\frac{D}{F} \frac{X}{D} = \frac{X}{F} \frac{X}{B} \quad (3) \text{ bulunur. Aynı işlemi bu sefer D maddesi için yapalım.}$$

$$\frac{B}{F} = \frac{X - X}{D - B} \quad (4) \text{ bulunur.}$$

Çalışma doğruları : Cihazda, biri destillenecek maddenin giriş noktasının üst tarafında, diğeri de alt tarafında olmak üzere hareket tarzları bakımından birbirlerinden ayrı iki kısım mevcuttur. Birinciye rektifikasyon kısmı, ikinciye de stripping kısmı denir. Bu kısımlara ait çalışma doğrularını elde edebilmemiz için evvelâ şekil 1'deki rektifikasyon kısmını göz önüne alalım ve önce toplam kütleler dengesini sonra da uçucu olan A maddesinin kütleler dengesini yazalım.

$$\text{Toplam kütleler dengesi } V_{n+1} = L_n + D \quad (5)$$

$$\text{A maddesinin kütleler dengesi} \\ V_{n+1} Y_{n+1} = L_n X_n + D x \quad (6)$$

6 numaralı denklem aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$Y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x + \frac{D}{V_{n+1}} x \quad (7)$$

ve bu denkleme rektifikasyon kısmının çalışma doğrusu denklemi denir. Doğrunun eğimi mutad olduğu ve hile sıvı kısmın buhar kısmına oranı şeklinde ifade edilmiştir. (5) numaralı denklem yardımı ile (7) numaralı denklem daha da basitleştirilebilir.

$$Y_{n+1} = \frac{L_n}{L_n + D} x + \frac{D}{L_n + D} x \quad (8)$$

Şimdi cihazın ikinci kısmı olan stripping kısmını göz önüne alalım ve yukarıda yapmış olduğumuz işlemleri aynen tekrarlayalım.

$$\text{Toplam kütleler dengesi : } L = V_m + B \quad (9)$$

$$\text{A maddesinin kütleler dengesi :} \\ L X = V_m Y + B X \quad (10)$$

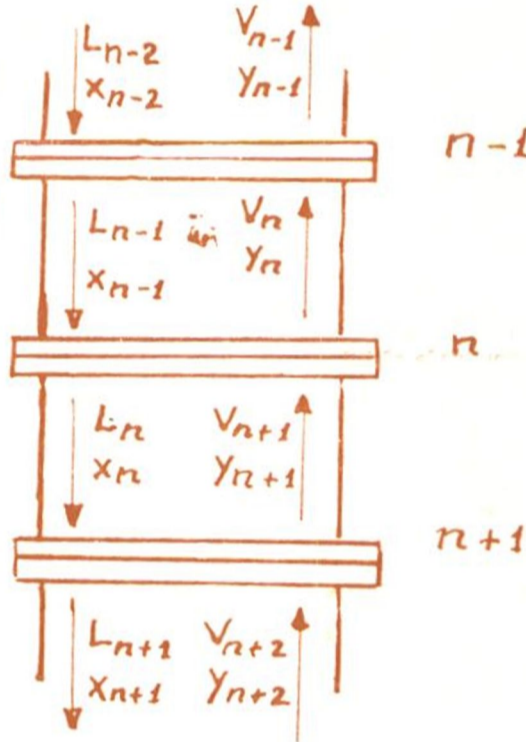
$$Y = \frac{L_m}{V_{m+1}} x - \frac{B}{V_{m+1}} x \quad (11)$$

Bu denklemde stripping kısmının çalışma doğrusu denir ve aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir.

$$Y = \frac{L_m}{L - B} x - \frac{B}{L - B} x \quad (12)$$

(8) ve (12) numaralı çalışma doğruları, denge eğrisi ile birlikte bir xy diagramında gösterilecek olursa, McCabe ve Thiele tarafından bulunan

adım-adım inşaa metodu tatbik edilerek ideal rafların sayısı bulunabilir.



Şekil: 2

Şimdi (2) numaralı şekli göz önüne alalım ve buradaki rafların ideal olduğunu kabul edelim. Bunlar destilasyon cihazının her iki kısmında mevcut raflardan birkaçı olabilir. (n) numaralı raf için A maddesinin kütleler dengesi şöyledir.

$$V_{n+1} Y_{n+1} + L_{n-1} = V_n Y_n + L_n X_n \quad (13)$$

(n) numaralı raf için bir de ısı dengesi yazabiliriz ve bunun için de bir başlangıç temperaturü seçmemiz icabeder. Bu hususta (n) numaralı rafın temperaturünü esas kabul eder ve temperaturün de aşağıdan yukarıya doğru azaldığını göz önüne alırsak,

$$t_{n-1} < t_n < t_{n+1} \text{ sonucu elde edilir.}$$

(V_{n+1}) Buharı hem hissedilir ve hem de n+1 gizli ısıya sahiptir. L_n sıvısında her iki cins ısıda mevcut değildir. V_n buharı gizli ısıya sahiptir, L_{n-1} sıvısı negatif hissedilir ısıya sahiptir. Bunlardan başka karışma ısı ile radyasyon sureti ile cihazdan ısı kaybı da mevcuttur.

V_n buharının sahip olduğu gizli ısı a
n+1
V_{n+1} buharının sahip olduğu gizli ısı a
n+1 (t_n nin üstünde) b
L_n sıvısının sahip olduğu hissedilir ısı c
n (t_n nin altında) c
V_n buharının gizli ısı d
Karışma ısı e
Radyasyon kaybı f
Dahil olan ısı miktarlarını pozitif, kaybolanları da negatif olarak işaretlersek şu eşitliği elde etmiş oluruz.

$$a + b - c + d + e - f = 0 \quad (14)$$

Bu eşitlikteki mevcut a ve d miktarlarından gayri ısı miktarları pek fazla bir ehemmiyeti haiz değildir ve ihmal edilebilirler.

$$a = d \quad (15)$$

Bu demektir ki, yalnız gizli ısılar göz önüne alınmaya değerler. V_n ve V_{n+1} buharlarının gizli buharlaşma ısılarını λ_n ve λ_{n+1} ile gösterecek olursak.

$$V_n \lambda_n = V_{n+1} \lambda_{n+1} \quad (16)$$

eşitliği elde edilir.

Kaynama noktaları birbirlerine yakın kimyaca benzer maddeler hemen hemen aynı buharlaşma ısısına sahiptirler.

$\lambda_n = \lambda_{n+1}$ ve dolayısıyla $V_n = V_{n+1}$ (17) bulunur. Aynı hal cihazda aşağı doğru akan sıvı kısmı içinde vârittir.

$L_{n-1} = L_n$ (18). Bunlardan (17) numaralı eşitliğe «sabit molal buharlaşma», (18) numaralı eşitliğe de «sabit molal aşağı akma» denir. Bu iki husus McCabe ve Thiele metodunun esasını teşkil ederler.

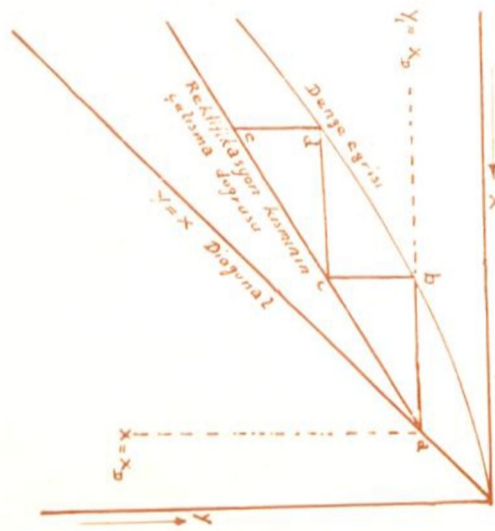
Gerçek akma (Reflux) Oranı : Bu oranın birbirlerinden farklı iki tipi mevcuttur, birincisi geri akan sıvı miktarının cihazın baş tarafından alınan mahsule oranıdır, diğeri de geri akan sıvı miktarını kondansöre gelen buhar miktarına oranıdır. Bu oranlar şu şekilde gösterilirler.

$$RD = \frac{L}{D} = \frac{V-D}{D} \quad Rv = \frac{L}{V} = \frac{L}{L+D} \quad (19)$$

Bunlardan RD mühimdir ve umumiyetle bu değer kullanılır. (7) numaralı eşitliğin sağ tarafında bulunan terimlerin hem paylarını ve hem de paydalarını D ile bölecek ve «sabit molal aşağı akma» yı göz önüne getirecek olursak (7) numaralı denklem şu şekli alır.

$$Y_{n+1} = \frac{RD}{RD+1} X_n + \frac{XD}{RD+1} \quad (20)$$

Bu eşitlik rektifikasyon kısmının çalışma doğrusudur. Bu doğru y eksenini $x=D/RD+1$ noktasında ve $x=y$ diagonalını $x=xD$ noktasında keser (şekil : 3).

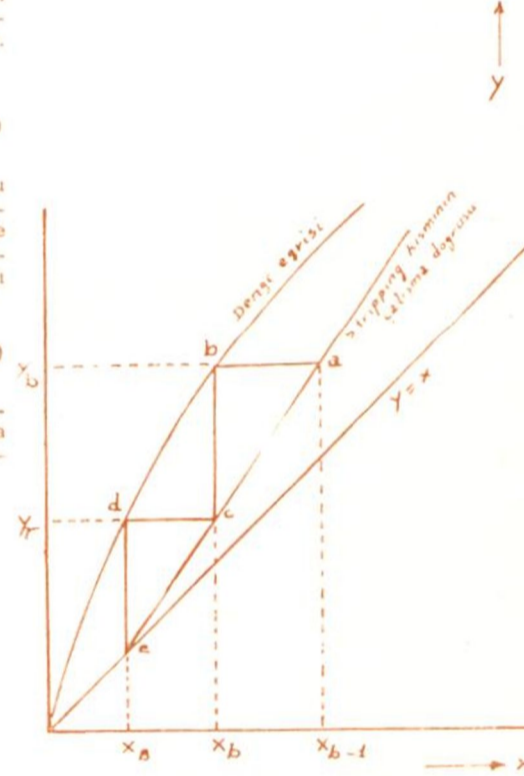
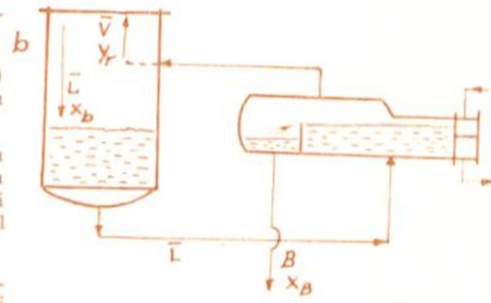


Şekil : 3

Şirazi cihazın stripping kısmı ve ısıtıcısını göz önüne alalım. Buradaki durumda aynen rektifikasyon kısmındaki gibidir. «Sabit molal aşağı akma» prensibini göz önüne alırsak (12) numaralı eşitliği şu şekilde yazabiliriz.

$$Y = \frac{L}{L-B} x - \frac{B}{L-B} x_B \quad (21)$$

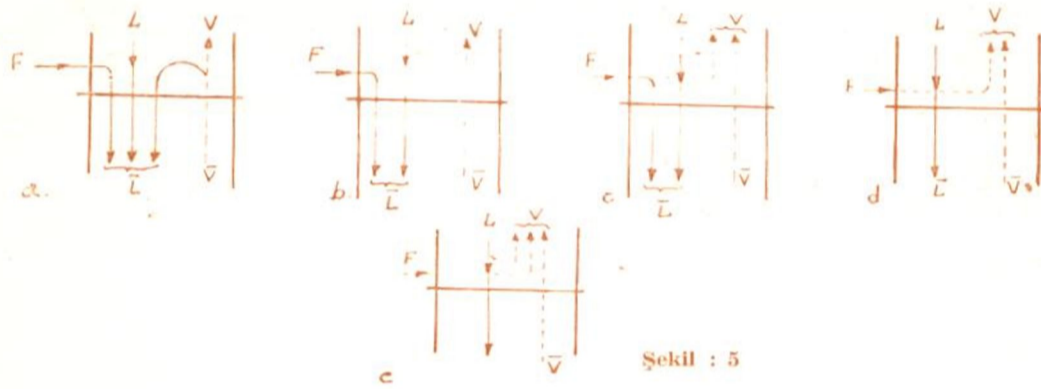
Bu eşitlik stripping kısmının çalışma doğrusudur ve $y=x$ diagonalini $x=x_B$ noktasında keser (şekil : 4).



Şekil : 4

Destilasyona tâbi tutulacak karışımın cihaza dahil olduğu noktadaki rafın durumu, cihazın her iki kısmında mevcut raflara benzemez. Karışımın durumuna göre, ya stripping kısmındaki sıvı akımı, ya rektifikasyon kısmındaki buharın miktarı artabilir veya her ikisi de vâki olur. Karışım soğuk (a), kaynama temperaturünde sıvı (b), kısmen sıvı kısmen buhar (c), doymuş buhar (d) veya aşırı doymuş buhar (e), halinde bulunabilir.

Bu durumlar şekil 5 de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil : 5

Birbirlerinden farklı bu beş durum bir tek faktörle ifade edilebilir ki bu cihaza giren her mol karışımın rektifikasyon kısmında meydana getirdiği buharın mol sayısı şeklindedir ve f ile gösterilir. Bu beş durum için f nin aldığı değerler şunlardır.

- Soğuk sıvı (kaynama sıcaklığının altında) $f < 0$
- Doymuş sıvı (kaynama noktasındaki sıvı) $f = 0$
- Kısmen sıvı, kısmen buhar $0 < f < 1$
- Doymuş buhar (şebnem noktasındaki buhar) $f = 1$
- Aşırı doymuş buhar $f > 1$

Destilasyona tâbi tutulacak karışım eğer kısmen sıvı ve kısmen buhar halinde bulunuyorsa, bunun (f) kadar buhar, $(1-f)$ kadar da sıvı halindedir. Bu durumda rektifikasyon kısmındaki buhar miktarında fF kadar bir artma olur ve toplam buhar miktarı

$$V = \bar{V} + fF \text{ değerini alır } \bar{V} - V = fF \quad (22)$$

Aynı şekilde stripping kısmında aşağı akan sıvı miktarında da $F(1-f)$ kadar bir artma vuku bulur ve toplam aşağı akan sıvı

$$\bar{L} = L + (1-f)F \text{ değerini alır } \bar{L} - L = (1-f)F \quad (23)$$

Kütleler dengesi eşitliğini ve (22), (23) numaralı eşitlikleri kullanarak her iki çalışma doğrularının x, y diagramındaki kesişme noktasını bulabiliriz.

Şimdi rektifikasyon ve stripping kısımları için elde etmiş olduğumuz (6) ve (10) numaralı denklemleri şu şekilde yazalım.

$$\bar{V}y = \bar{L}x + DxD, \quad (24)$$

$$\bar{V}y = \bar{L}x - Bx \quad (25)$$

ve (25) numaralı denklemden (24) numaralı denkleme taraf tarafa çıkaralım.

$$y(\bar{V} - \bar{V}) = (\bar{L} - \bar{L})x + DxD + BxB \quad (26)$$

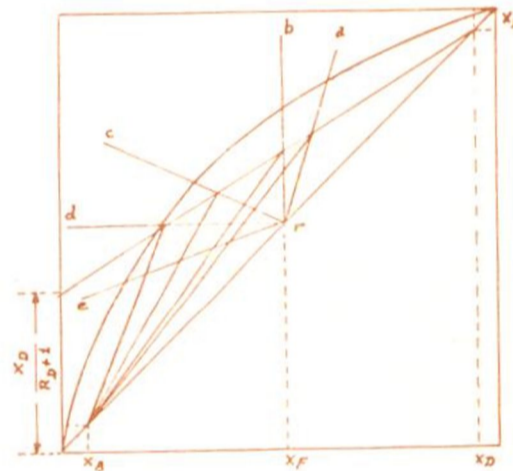
(26) numaralı denklemin son iki terimi (Fxf) 'e eşittir ve aynı zamanda $(\bar{V} - \bar{V})$, $(\bar{L} - \bar{L})$ terimleri de sıra ile (fF) ve $(1-f)F$ terimlerine eşittir. Bu değerleri (26) numaralı denklemden yerine koyalım

$$Ffy = - (1-f)Fx + Fx_f \quad (2) \text{ denkleminin nihayet}$$

$$y = - \frac{1-f}{f} x + \frac{x_f}{f} \quad (28) \text{ denkleminin nihayet}$$

mi elde edilir ki buna «destillenecek karışım doğrusu» denir. Bu doğrunun durumu x ve f miktarlarına tabi olup eğimi $-\frac{1-f}{f}$ terimi ile belirlenir ve $x=y$ diagonalını $x=x_f$ noktasında keser. f teriminin aldığı değerlere yani destillenecek karışımın sıcaklık durumuna göre bu doğru şekil 6 da belirli bir şekilde gösterilen durumları alır.

Şekil 6: Bir x, y diagramında, x_A, x_D, x_B konsantrasyonları ve destilasyona tabi tutulacak maddenin ısı durumu bilindiği takdirde, L ve D sıvı miktarları sabitse, lüzumlu raf sayısını tayin etmek basitleşir. Bunun için şu işlemler yapılır.



Şekil : 6

1. Bir x, y diagramının $x=y$ diagonalı ve denge eğrisi çizilir.

2. x_f, x_d ve x_b bilinen konsantrasyonları yerlerine konur ve diagonal üzerindeki (x_d, x_d) noktasından y eksenini $\frac{x_d}{R_d+1}$ denkleminin yardımıyla

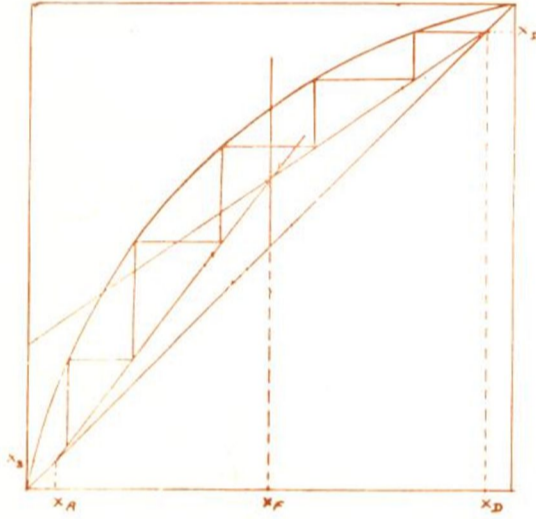
rektifikasyon kısmına ait çalışma doğrusu çizilir.

3. Destillenecek maddenin ısı durumuna göre $y = -\frac{1-f}{f}x + \frac{x_f}{f}$ denkleminin yardımıyla «destillenecek karışım doğrusu» çizilir.

4. (x_b, x_b) noktasından başlamak ve rektifikasyon çalışma doğrusu ile destillenecek karışım doğrularının kesişme noktasından geçmek üzere stripping kısmının çalışma doğrusu çizilir.

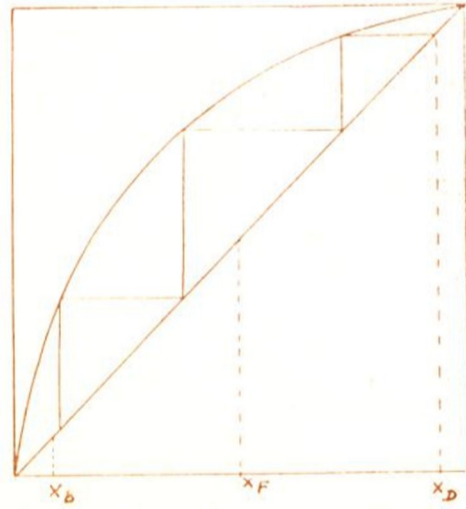
5. Denge eğrisi ile her iki çalışma doğruları arasında kalan kısımda adım-adım inşa prensibi göz önüne alınarak lüzumlu olan raf adedi txyin edilir.

Yukarıda beş madde halinde sıralanmış olan çizim yolu, destillenecek karışımın kaynama noktasında olduğu farz edilerek şekil 7 de gösterilmiştir.

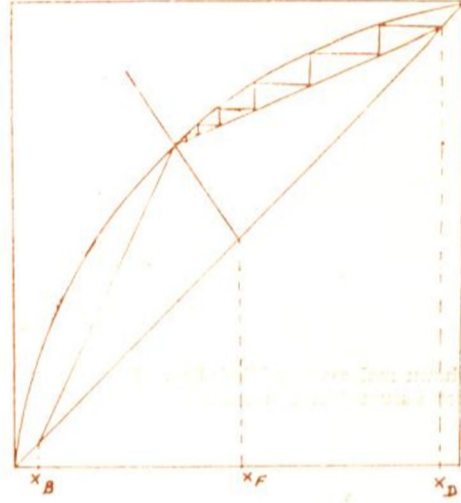


Minimum raf sayısı : Rektifikasyon kısmına ait çalışma doğrusunu eğimi $\frac{R_{u1}}{R_{u1}+1}$ olduğu için,

geri akma oranını (reflux) arttırdığımız zaman doğrunun eğimi de artar, $R_{u1} = \infty$ için $V = L$ ve eğimde 1'e eşit olur. Bu, rektifikasyon kısmına ait olan çalışma doğrusunun $x=y$ diagonalı ile üst üste gelmesi demektir. Bu durumda raf adedi de minimum değerini alır. (Şekil : 8)



Minimum Geri Akma Oranı (Reflux) : Geri akma oranını devamlı olarak azalttığımız zaman ikinci bir limit duruma erişilir ki bu anda geri akma oranı minimum, raf adedi ise sonsuz değerini alır ve çalışma doğrularının kesişme noktası denge eğrisi üzerinde bulunur. (Şekil : 9)



Destilasyon Cihazında Isıtma ve Soğutma Meselesi : Destilasyon cihazlarında radyasyon sureti ile ısı kaybı azdır ve cihazlar adiabatik olarak çalışırlar. Yalnızca kondansörde soğutma sureti ile buharlar yoğunlaştırılır ve kazanda da ısı verilerek karışım buharlaştırılır. Molal gizli buharlaşma ısı (λ) yi sabit olarak kabul edersek, kondansörde alınan ısı $q_c = -V\lambda$ ve kazana verilen ısı da $q_r = V\lambda$ dir. Kazanın ısıtılması için doymuş buhar kullanılıyorsa, buhar sarfiyatı :

$$\omega_s \lambda_s = \lambda \text{ ve } \omega_s = \frac{\lambda_s}{V\lambda} \text{ dir.} \quad (29)$$

Eğer kondanserde soğutma için su kullanılıyorsa, lazım olan soğutma suyunun miktarı :

$$\omega_c (t_2 - t_1) = -(-V\lambda \omega_c) = \frac{V\lambda}{t_2 - t_1} \text{ dir.}$$

Yukardaki (29) ve (30) numaralı denklemlerde

ω_s = Isıtıcıdaki doymuş buhar sarfiyatı, kgr/1 saat.

ω_c = Kondansördeki soğutma suyu sarfiyatı, kgr/saat

λ_{sc} = Suyun gizli buharlaşma ısı, kal/kgr.

FAYDALANILAN ESERLER :

- 1 - W. L. Badger - J. T. Banchero; Introduction to Chemical Engineering; Mc Graw - Hill Book Company Inc; New York; 1955.
- 2 - R. E. Treybal; Mass-Transfer Operations; Mc Graw - Hill Book Company Inc; New York; 1955.
- 3 - W. L. McCabe - J. C. Smith; Unit Operations Of Chemical Engineering; Mc Graw - Hill Book Company; New York; 1956.
- 4 - C. S. Robinson - E. R. Gilliland; Elements of Fractional Distillation; Mc Graw - Hill Book Company Inc; New York; 1950.
- 5 - Perry; Chemical Engineers Handbook; Mc Graw - Hill Book Company Inc; New York; 1970.

Koyun Derilerimizin Kıymetlendirilmesi

Aydın AKTAN

Koyun derisi de diğer deriler gibi et sanayinin bir yan mahsulüdür, dolayısıyla istihali müs-takil olarak arz-talep kanununa bağlı olmayıp, et istihlâkinin bir fonksiyonudur.

Bizde et olarak koyun fazla istihlâk edildiğinden koyun derisi de fazla birikir. Bu derileri bir millî servet ve daha iyisi bir döviz kaynağı olarak kıymetlendirmek, üzerinde durmağa değer bir konudur.

Memleketimizde başlıca 4 koyun cinsi vardır: kıvrıkcık, dağlıç, karaman ve kızılkaraman. Kıvrıkcık Trakya ırkı olup derisi küçük fakat sırça ve dokusu iyidir. Diğerleri Anadolu'da yaşar. Dağlıç kıvrıkcıktan biraz daha geniş deri verir ve sırçası da oldukça iyidir. Karaman ve kızılkaraman iri yapılı hayvanlardır. Derileri geniş olup, sırçaları biraz kabadır. Elbiselik, döşemelik gibi geniş saht isteyen işlerde faydalı olurlar. Tabii yağlar bilhassa kızılkaramanda fazladır. Deriye kendine has fena bir yağ kokusu verir. İyi mamûl deri alabilmek için özel yağ giderme metodlarına başvurmak gerekir ki bundan ayrı bir makalede bahsedilecektir.

Bugüne kadar kuzu derileri hava kurusu olarak ve koyun derileri pikle halinde ihraç metası olmuştur. Bilhassa kıvrıkcık kuzu derileri birkaç haftalık kesim mahsulü olarak kurutulur, dikkatle tasnif olur, genel olarak birinci kaliteler ihraç edilir.

Konumuzda koyun derilerimizin pikle halinde işlenmeleri için en uygun gelen şartlar gözden geçirilecektir. Derilerimizde kalite islah edildiği takdirde daha yüksek fiyat ve daha müsait pazarlama imkânlarının hâsıl olacağı aşikârdır.

Derilerin islahından bahsederken canlı hayvan yetiştirilmesini de dikkate almak lâzımdır. İşe damızlık seçiminden başlayarak yavruların titiz bir bakımla sıhhatli ve iyi beslenmiş koyunlar halinde yetiştirmek esastır. Bu konu, yem sanayii ve birçok veteriner hekimlik problemlerini içine alırsa da burada incelemek makalemiz hacmini aşar. Ancak bu konunun diğer ham derilerimizle beraber, Devlet Plânlama Dairesi İhtisas Komitesi tarafından ele alınmış olması memnuniyet vericidir. Hayvan kesilinceye kadar, kene vesair parazitlerden, boynuz yarası ve diğer kesilmelerden, çiçek, uyuz ve diğer cilt hastalıklarından korunmalıdır.

Derinin kıymetine tesir eden ikinci ameliye yüzülmesidir. Yüzerken ispire (Derinin et kısmında sırçaya kadar çıkmayan çizik halinde kasap yararı) ve kesik yapmamağa dikkat etmelidir. Yüzülen derinin kan, gübre vesaire ile kirlenmemesine dikkat etmelidir. Bu yünün kıymetini azalttığı gibi deri bünyesinde mikro-organizma faaliyetini de teşvik eder. Deri yüzülür yüzülmez et tarafı dışarı gelmek üzere tek tek yayılarak soğutulur. Vü-

cut hararetini kaybetmeden deriler istif yapılırsa kızışma başlar, hem deri hem yün zarar görür. Soğuyan deriler üzerindeki yağ ve et parçaları kavetata edilerek alınır. Bu parçalar yem sanayiinde ham madde olarak kullanılabilir. İyi ve ucuz bir protein ve yağ kaynağıdır. Deriler pikle için hemen işlenmeye alınmayacaksa, pek ince olmyan tuzla salamura yapılır. Salamura tuzuna % 5 kadar asit barik ilâvesi sıcak iklimlerde kızarmayı ve hamlamayı geciktirir. Tuzlama en iyisi tahta bir ızgara üzerinde yapılmalıdır. Böylece tuzlu suyun akması temin edilir. İstifler bir metreyi geçmemelidir. Bu noktaya nakil ve depolamada da dikkat etmek lazımdır. Depolar kuru ve serin olmalı, gene ızgaralar bulunmalıdır. Güneş ve sıcak hava, alt deri tabakasındaki yağların eriyerek elyaf arasına girmesine sebep olduğundan zararlıdır. Aşırı hallerde elyafın tamamen erimesi neticesi bölge halinde jlatinleşme vukua gelir.

Şimdi usulüne uygun salamura ve muhafaza edilmiş derilerin, pikle hale gelebilmesi için lüzumlu ameliyeleri sırasıyla gözden geçirelim :

HAM MADDE : Salamura koyun derisi.

Salamura deriler genel olarak bir gecede ıslanırlar, sonra tamamen temiz oluncaya kadar yıkanılırlar. İslatma müddeti 12 saatten fazla ise bakteri faaliyetini kontrol için ıslatma suyu bir def'a değiştirilmelidir. Salamura derilerin ıslatmasında bir kısım deri için en az dört kısım su olmalıdır. Deri salamura ameliyesinde suyunu fazlaca kaybeder. İslatmada tamamen yumuşamaya dikkat etmek lazımdır, aksi halde müteakip pervane ve dolap ameliyelerinde elyaf koparak yumuşak ve gevşek deri verir. İslatmadan sonra deriler dolap veya pervanede sabunlu su ile yıkanır, bu su kirlendikçe değiştirilmelidir. Yıkamadan sonra suyun fazlası sıkma veya santrifüjle giderilir. Deriler yaş olursa kıl dökme bulamacını inceltir, bunun yüne akmasına sebep olur.

YEKSARA :

Koyun derilerinin yeksarası için birçok metodlar vardır. Bazı fabrikalar seri şekilde çalışır (Mass Production). Deri nihayetsiz bir masa üzerinde giderken kıl dökücü karışım tabanca ile püskürtülür. Ancak yünün kuvvetli olduğu bazı kısımlara kalifiye işçiler tarafından elle tekrar sürülmelidir. Yeksara karışımları sodyum sülfür çözeltilerinin sönmüş kireçle uygun kıvama getirilmesi ile yapılır, birçok yerde bu koyuluk bome derecesi ile tayin edilir. Genel olarak 16-22 Bome Sodyum sülfür çözeltisi sönmüş kireç ilâvesi ile 24-26 bomeye getirilir. Bu hudutlarda bulamacı sürülebilecek kadar incedir. Fakat sızarak yünü kirlilemez. Sülfür çözeltisi önceden hazırlanıp durulmaya bırakılırsa yeksara mahlûtu daha temiz olur. Berrak zırnık (Sodyum sülfür) çözeltisi üstten alınır. Dipte kalan tortu her seferinde dökülerek yeniden temiz suyla eritme yapılır. Sodyum sülfür, yeksara karışımının müessir maddesi olup fazla kullanılması tehlikelidir. Yeksara karışımı öyle bir kuvvette olmalı ki mevcut sıcaklıkta ve istenen zamanda yünler kolayca sökülelsin. Karışım zırnık bakımından kuvvetli ise ve fazla uzun bırakılırsa veya sıcaklık fazla ise yün ve deri zarar görür. Bilindiği gibi sıcaklığın her beş derece artmasına karşılık bulamacın kesafeti 1/5 bome derecesi az olmalıdır. Böylelikle yaz, kış sühnet farklarına uygun karışım hazırlanabilir. İlk karışım deriye daha kolaylıkla nüfuz eder. Bu sebeple bazı dericiler karışımı derinin sıkı bölgelerine ılık olarak tatbik ederler.

ZAMAN VE SICAKLIK MÜNASEBETLERİ :

Karışımın sürülmesi ile yünün sökülmesi arasındaki zaman, bulamacın kuvveti ile derilerin bulunduğu yerin sıcaklığına bağlıdır. Karışım sürülen deriler yünler kirlenmeyecek şekilde katlanmalı veya asılmalıdır. Yünler söküldükten sonra bir yıkama dolabına (dolaplanmış deriler daha mütecanis olduğundan tercih edilir) veya pervaneye atılır. Yünü alınmış deriler havada bir müddet kalırlar ise karışımdaki kireç, kireç lekeseine sebep olur. İki çeşit kireç lekesi vardır. Birincisi asitli yıkamada kaybolur. Fakat kirecin deri ile hava temasında birleşmesinden meydana gelen leke sabittir. Derilerin su içinde uzun müddet bırakılması mevcut sülfürün deriyi şişirmesi sebebi ile zararlıdır. Bu sebeple bir dolap veya pervanelik mal birikince derhal kireçlemeğe başlanır.

KİREÇLEME VE ŞİŞİRME :

Yolunmuş deriler mümkün olduğu kadar çabuk kireç banyosuna alınrlar, bu banyo yün bakiyelerini ve epidermis tabakasını gevşetmek için kullanılır. Bu ameliye dolap veya pervanede yapılır. Kireç ve zırnık veya kireç sodyum hidrosülfür banyolarının seçimi arzuya tâbidir. Sodyum hidrosülfürün deriye daha mülayim tesir ettiği bilinmektedir. Yeksara karışımı içindeki zırnık miktarı ile yetinmek iyi bir deri almak için kâfi değildir. Kireçle beraber zırnık veya sodyum hidrosülfür kullanmak elyaf üzerinde belirli bir tesir yapar ve derinin niha karakterini tayin eder. Zırnık ile beraber kullanılan kireç miktarı çok mühimdir. Her ne kadar doymuş bir kireç çözeltisi yapmak için çok az miktarda kireç lâzımsa da deri kireci absorbe ettiğinden devamlı bir doymuş çözelti için daha fazla kirece ihtiyaç vardır. Deriler dolapta gece bırakıldığından sulp halde kirecin bulunması ve deriler arasına dağılımı lüzumludur. Bazı imalâthaneler kireçlemeyi iki kademe yaparlar. Yolunmuş derilerin atıldığı yıkama suyuna miktarı kâfi zırnık ilâvesiyle dolaplanır. Süzülür temiz su konur, temiz kireç (bazı fabrikalar kireçle beraber Kalsium karbonat ilâve ederler, bu yağ adsorsionu için faydalıdır) ilâve edilir. Dolap 5-10 devir çevrilir ve gece dolapta bırakılır. Böylece sırcanın sürtünme ile zarar görmesi önlenir. Kireçleme ister bir seferde ister iki kademe olsun, kireç (kireç ve kalsium karbonat) ilâve edildikten sonra, dolap veya pervane gayet yavaş çevrilmeli ve her seferinde 5-10 devirden fazla çalıştırılmamalıdır. Hareket, sadece kirecin deriler arasında dağılması maksadiyle yapılmalıdır. Aşırı sürtünme sırcayı zedeler ve nihaî derinin kıymetini azaltır. Kireç banyosunun sıcaklığı mühimdir. Soğuk banyoda tesir yavaş olduğu gibi sıcak banyo çok tesirli olup deri maddesinin erimesine sebep olur.

YIKAMA VE SAMA :

Kireçleme tamam olunca, deriler aşırı zırnığın giderilmesi için yıkanır. Bu yıkama aynı zamanda kıl, kökü bakiyelerini de temizler. Bu yıkama dikkatle yapılmalıdır. Çok fazla pervane veya dolaplama sırcaya zarar verir. Yumuşak deri veya gevşek sırcı olur. Yıkama tercihan eksenden devamlı su vererek delikli kapakla yapılır veya su birçok ke-reler değiştirilir. Bu esnada deri mümkün olduğu kadar az sürtünme ile hareket ettirilmelidir. Deriler tamamen yüzecek şekilde bol su içinde kısa müddet dönmeleri iyi netice verir. Ne kadar yıkanırsa yıkansın deri içindeki bütün kireç ve alkalinite yıkamakla giderilemez, diğer taraftan kireç - zırnığın sebep olduğu alkalinite belirli bir sınıra kadar zayıflatılmadıkça sama içindeki enzimler müessir hale geçemezler. Bu sebeple sama

Artık Demirsülfat'dan Faydalanma Yolları

Yazan: Dr. H. WERT

Ceviren: Mete ÖGÜTMEN

Titandioksit elde edilmesi ve demir piklaj'ı esnasında büyük miktarda demirsülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ele geçer. Son zamanlara kadar bu yoldan elde edilen demirsülfatın çok az bir kısmı kullanılmakta kalanı ise nehirlere atılmak suretiyle imha edilmekte idi. 1953 senesinde Ruhr bölgesinde bu kaynaklardan elde edilen 21.000 ton ve Titangesellschaftın istihsalinden ortaya çıkan 100.000 ton demir sülfatın hiçbir kullanma sahası olmamıştır.

Nehir sularının yabancı maddeler ile buluşması oldukça önemli bir mes'ele olduğundan Bayer müessesesi bu hususî durumu göz önüne alarak demirsülfattan faydalanma yollarını geliştirmiş ve teknik bir olgunluğa erişmiştir.

Bayer'in ortaya koyduğu metodla demirsülfattan sülfatasidi elde edilir ve demir oksid yan ürün olarak demir metalürjisinde kullanılır.

Bayer metodunun çıkış maddesi 7 mol billur suyu ihtiva eden demir II sülfatıdır. Demirin piklaj'ı esnasında teşekkül eden demir sülfat, çözeltilerin soğutulması ile veya titandioksit elde edilmesinde doğrudan doğruya billüri olarak ele geçer.

Bu tuz ile çalışmanın en basit yolu ısıtarak bozunmasını temin etmektir. Mevcut yedi mol billur suyundan üç tanesi $60-80^\circ C$ de diğer üç tanesi ise $120-130^\circ C$ de ayrılır. 250 derecede susuz tuz teşekkül eder. Ancak 250 derecede demir sülfatın demir III oksid, kükürt dioksit ve kükürt trioksit halinde bozunması başlamıştır. Bu bozunma olay $650^\circ C$ de tamamlanır. Eğer vasatta karbon veya CO var ise o zaman SO_2 de SO_3 ye indirgenir ve elde edilen bütün SO_2 sülfat asidi imalinde kullanılır.

Bu bozunmayı temin için akla gelen en basit çare billur suyu ayrılması ile SO_2 teşekkülünü bir arada yapmaktır. Ancak günde yüzlerce ton madde ile çalışılacağı zaman demir sülfatı uygun bir kap içinde kızdırmak oldukça pahalıya gelir. Ayrıca sürekli bir çalışma da yapılamaz.

Teknikte demir sülfat bir yakıtın alev gazları ile ısıtılır. Bu yakıt kömür, yağ veya başka bir gaz olabilir. Bu ameliye yapılırken üzerinde durulacak nokta çıkan gazlardaki SO_2 konsantrasyonudur. Eğer sülfat asidi tesisatlarına sevk edilecek olan SO_2 % 2-3 oranında seyreltik bir gaz halinde ise bunun ile çalışmak hiç de iktisadî değildir.

Bu durumu göz önüne alarak Bayer metodu ameliyeyi iki kademeye ayırmıştır. Birinci kademede demirsülfatın altı mol billur suyu ayrılarak monohidrata dönüştürülür. İkinci kademede ise bu tuz kızdırılarak son mol billur suyunun ayrılması ile disosiyasyon temin edilir. Sarfedilen bütün ısının sadece % 13'ü ikinci kademeye ait olduğundan elde edilen son gaz karışımında SO_2 konsantrasyonunun yüksek olacağı kolayca tahmin edilir.

Kullanılacak olan demirsülfat vagonlar içinde bir toplama anbarına getirilir. Buradan uygun bir nakil vasıtası ile bir ara anbarına alınan tuz, bir sonsuz vida sistemi ile sürekli olarak eritme kabına sevk edilir. Bir yakıcıdan gelen 900 derecedeki gazlar kabin altındaki ızgaradan sevk edilir. Bu gazla demirsülfatın erimesini ve altı mol suyun ayrılmasını temin ederler. Teşekkül eden monohidratın en büyük kısmı eritme kabından alınarak kapalı borular vasıtası ile bekleme silolarına gönderilir. Gazlar ile sürüklenen bir miktar monohidrat ise siklon ayırıcıları ve elektrofiltreler vasıtası ile geri kazanılır.

İkinci kademe için uzun zamandanberi pirit, çinkoblend ve benzeri maddelerin işlenmesinde kullanılan fırınlardan faydalanılmıştır.

Bu fırınlarda ikişer yan bölme bulunur ve bozunmayı temin edecek sıcak gazlar burada yanan yakıt vasıtası ile temin edilir. Metodlar geliştirildikçe bu fırınların çalışma şekilleri de değişmiştir.

Eaşlangıçta yakıt olarak toz halinde esmer kömür kullanılmış ve istenilen indirgen

(Devamı 44. sayfede)

Ölümsüz Harp Yapılabilir mi ?

**Öldürmeyen, yakmayan, imha etmeyen, fakat şehirleri,
orduları felç yapan yeni, acıip pisiko kimyasal maddeler**

Amerikan Ordusu Kimya Teşkilâtının Kedi ve Fare tecrübesini gösteren filmi seyredenlerin hatırlayacağı veçhile, pisiko kimyasal bir gaz tesiri altında bir kedi normal hareketinin tamamen zıddı olarak farenin karşısında korkudan paniğe kapılıp bir köşeye sığınarak merhamet nidaları çıkarmıştır. Bu tecrübe bir hüner gösterisi olmayıp, devamlı tecrübe ve çalışmaların meyvası ve ölümsüz bir harbin imkânlarını telkin eden yeni pisiko kimyasal maddelerin sürprizli bir inkişafıdır.



Yazan: Charles D. RICE

Çeviren: Faruk TOSUN

Hâlen elimizde geniş mikyasta pisiko kimyasal maddeler vardır. Bazıları, meselâ kedide müşahede edildiği gibi, korku ve paniğe sevkeder. Bazıları ise, kurbanın düşünme kapasitesini kaldırır ve yanlış hükümler vermeye sevk eder. Böyle bir kütle için bir hücum karşı durabilecek takatı yoktur, bunlar koca bir şehri muvakkat bir zaman için şursuz ve işlemez bir halde bırakabilirler.

Bu çeşit kimyasal maddeler esas olarak sivil topluluğu, bazı hallerde ise askeri birlikleri zaptetmeye elverişlidir. Hattâ, en mütearız diktatörler bile bunları yangın ve atom bombaları gibi öldürücü silâhlara tercih edebilirler.

Her hangi bir harbe insanidir denilebilirse, pisiko kimyasal maddeler, tarih başladı-

ğndan beri ilk insanî bir harp vasıtası olacaktır. Kimya harbi konusu bugün için çok nazik bir safhada olduğundan ordu selâhiyetlileri haklı olarak bu hususta konuşmak istemişlerdir.

Amerikada bu konuda yetişmiş olan birkaç mütehassıs elemandan biri olan General William M. Greasy'nin, bu husustaki mütalâası şöyledir :

Pisiko kimyasal maddeler yakın gelecekte kullanılmaya hazır olacaktır. İhtimal ki Rusya bunları şimdiden kullanmaya hazırdır. Hemen tecrübelerle başlanırsa bu, beş senede hazırlanabilir.

Taktik olarak bir şehir için üç gaye vardır :

1. Mevcut bombaların kullanılması halinde; hem sanayi, hem de insan kudreti imha edilir.
2. Gaz, mikrop veya radyoaktif maddeler gibi öldürücü vasıtalar kullanılırsa; insan kudreti imha edilir fakat bundan endüstriyel cihazlar zarar görmez, sağlam kahr.
3. Pisiko kimyasal maddelerin kullanılması halinde ise; hem sanayi, hem de insan kudreti tahrip edilmeden elde edilmiş olur.

Üçüncü şıkkın askeri avantajı çok büyüktür. Bir kumandan, ölüleri gömmeye, yaralıları tedaviye, açları beslemeye mecbur olmaksızın bir şehri işgal etmeye muvaffak olabilecektir.

Pisiko kimyasal maddeler sayesinde bir şehir tahrip olmadan, kendi kendisini idame ettirecek durumda, hattâ halk maddenin tesirinden bir def'a kurtuldu mu istifade edilebilir halde olarak elde edilebilir.

Kısa bir müddet için dahi olsa insanları şaşkın, felçli, şuursuz yapmanın hoş bir şey olmayacağına şüphe yoktur, fakat her hangi bir kimya harbinin mevcut silâhlardan daha çok müthiş olduğu iddiasına karşı, şöyle bir sorulabilir; muvakkaten, kimyasal bir madde ile şuursuz, kör veya felçli olmayı mı, yoksa mevcut yangın bombası ile diri diri yanmayı mı tercih edersiniz?

Düşmanın, dostca davranarak serbest bırakacağı hallerde pisiko kimyasal maddeler çok mürecahtır. Şayet bir yeri tekrar zaptetmek için mevcut bomba kullanılırsa, düşmandan çok dost öldürülmesi tehlikesi de vardır.

Pisiko kimyasal maddeler ve tesirleri nelerdir?

Bunların birçokları yeni olmayıp esas

olarak sanayiın yan mahsulleri veya tıbbi araştırma hasilalarıdır. Bunlar, faydalı durumda değildirler, kullanılacak hale sokulması da çok zorluklar göstermekte idi. Amerikan askeri kimya teşkilâtı bunları bir harp silâhı olarak inkişaf ettirmeye başlayınca kadar bu maddeler unutulmuştu.

Bunların bazılarının tesiri alelade anestetikler gibi olduğu müşahede edilmiştir.

Hedeflere karşı, pisiko kimyasal maddeler nasıl atılabilir?

Hava bombardıman uçakları, bomba taşıdıkları gibi bunları da kolayca taşıyabilir. Sıvı ve toz şeklindeki pisiko kimyasal maddeler, sabotaj yolu ile, sulara ve gıdalara katılarak da tesirli hale sokulabilir.

Pisiko kimyasal maddelerle taarruza uğrayan bir şehir nasıl bir durum arzeder?

Biz tecrübelerimizi gönüllü fertler üzerinde yaptığımızdan, ihtimal ki Rusya pisiko kimyasal maddelerin insan kütleleri üzerine yaptığı tesiri bizden çok daha iyi bilmektedir.

Böyle bir gazla doyurulmuş bir şehirdeki insanlar bir pandomina koparıp kendilerini ve birbirlerini yaralayabilirler. Fakat hiç şüphe yok ki bu, hiçbir zaman bugünkü bombaların mal ve can üzerine yapmış olduğu tahribi yapmayacaktır.

Genel olarak, pisiko kimyasal maddeler bir şahsın hareket ve karakterini, meselâ cesur birini korkak, utangaç ve korkağı ise cesur ve kavgacı bir hale sokarak, tersine çevirdiği söylenebilir. Ayrıca bunların çok acıip tesirli olanları da vardır. Meselâ müthiş korkaklık veren bir gazın tesiri altındaki askerler birbirlerinden kaçarak dağılacak, mahzenlere, tenha yerlere sığınacaklardır.

Pisiko kimyasal maddelere karşı nasıl korunabilir?

Korunma, gaz harplerinde olduğu gibi daima zor ve en verimli gaz maskeleriyle dahi hiçbir zaman mükemmel olamayacaktır.

Amerikan Hükümeti, kendilerine karşı kimyasal maddeler kullanılmadıkça, kendisi de böyle bir madde kullanmayacağını ifade etmiştir. Bu sözleşmeye göre, bir yerin zaptedilmesi zaruretinde, mevcut bombaları mı yoksa öldürücü olmayan pisiko kimyasal maddeleri mi tercih edilmesi gerektiğinde, bombaların tercih edilmesi icabetmektedir.

Sonuç olarak, harplerde öldürücü silâhların kaldırılıp yerine daha insanî bir harp vasıtası olan bazı pisiko kimyasal maddelerin kullanılması temenni edilir.

Kimyasal Analizde Kompleksimetrik Titrasyon

Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ ve diğer bazı metallerin
EDTA (Etilen diamin tetraasetat
dihidrat) ile kompleksimetrik tayini

Derleyen: Sevim ALAYDIN

40

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

1 — GİRİŞ

Bir asırdan beri kimyasal analizde kompleksimetrik titrasyon üzerinde çalışılmaktadır. Klâsik titrimetrik analiz bazı çalışmalarda kullanılmaktadır. Kompleksimetrik titras-

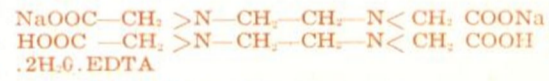
yon ilk başta zor ve değişik gibi görünürse de aşağıdaki şartlar muvacehesinde birçok kolaylıklar sağlar.

- 1 — Kompleks reaksiyonu stakiometrik olmalıdır,
- 2 — Reaksiyon hızı mümkün olduğu kadar büyük olmalı,
- 3 — Kompleks sağlamlığı yeter derecede olmalı, diğer taraftan dönüş noktasında renk bâriz, olmalı,
- 4 — Reaksiyon mümkün olduğu kadar az kademeli, kesin dönüş noktasına malik olmalı,
- 5 — Dönüş noktasına nasıl olacağı bilinmeli,
- 6 — Çökelti bileşimleri, adsorpsiyon, diğer katılar arası reaksiyonlar olmaması için titrasyon esnasında çökme olmamalıdır.

2 — TARİHÇE

Bütün bu şartlar ve daha sonra anlatılacak kısımdakiler hakkında ilk çalışmaya 1930 ortalarında I. G. Farben - Industrie Müessesesi başlamış, Trilon B adı altında, Polyaminocarboxylic asidin dikkate şayan stabil hali, suda çözünmesi, alkalın karakterde bazı metallerle kompleks yapması dolayısıyla kullanılmaktadır. Bu maddenin suyun sertliğini alışı, ağır metallerle kompleks teşkil ederek tekstil sanayiinde boya maddesini kuvvetlendirici oluşu dolayısıyla bazı yerlerde kullanılmasına sebep oldu.

Bu maddenin sistematik adı Etilendiamin tetra asetik asit idi. İngiliz litteratüründe EDTA adı altında kullanılmaya başlandı. Asidin ve tuzunun strüktürel formülleri aşağıda bulunmaktadır.



İkinci Cihan Harbi sonunda G. Schwarzenbach ve arkadaşları metal kompleksleri

üzerinde yaptıkları fizikokimyasal çalışmalar neticesinde EDTA'nın kompleks sabitini ve reaksiyon mekanizmasını buldular. 1946 da EDTA'nın dönüm noktasında hassas metaller, kullanılması halinde titre edici çözelti olabileceğini keşfetmişlerdir.

Bu yeni bir titrimetrik analiz çeşidi idi ve Chelate formasyonuna dayanmakta idi. Bu titrasyona çeşitli adlar kondu, kompleksimetri, Chelatometri veya chelometry.

3 — TİTRASYONA ESAS TEŞKİL EDEN TEORİK HUSUSLAR

Schwarzerbach ve arkadaşların teorik çalışmalarında, EDTA'nın metallerle kompleks yapmağa fevkalde yatkın, komplekslerinin çoğunun yüksek sağlamlığa haiz olduğunu izah ettiler. Bu çalışmalarının özeti aşağıda paragraflarda izah edilmiştir. Tetramin Cu(2) kompleksini alalım :

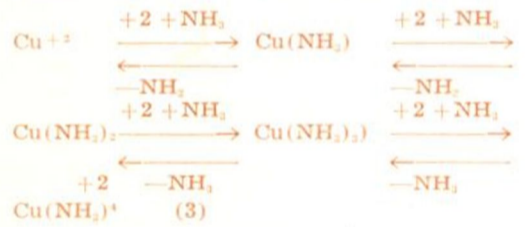
$$K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{++}]}{[Cu^{++}]} = 4,4.10^9 \quad (1)$$

Diğer taraftan Mg⁺⁺-EDTA kompleksi şöyle verilmiştir.

$$K = \frac{[MgY]}{[Mg^{++} Y]} = 4,9.10^9 \quad (2)$$

Y⁻⁴ EDTA anyonudur. Magnezyum tabii ki EDTA ile titre edilebilir, fakat (Cu)2 amonyaklı vasatta titre edilemez, çünkü tetramin bakır (2) kompleksi sağlam bir kompleksdir. Bjerrum bu hali şöyle izah etmiştir :

Merkez atomuna bağlı birden fazla iyon ihtiva eden kompleksleri aşağıdaki şekilde göstermiştir. Tetramin Cu (2) kompleksi :



Her kademe için kütlelerin tesiri kanunu uygulanabilir ve her bir kompleks için çözünürlük çarpımı yazılabilir.

$$K_1 = \frac{[Cu(NH_3)^+]}{[Cu^{++}][NH_3]} = 1,4.10^9 \quad (4a)$$

$$K_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^+]}{[Cu(NH_3)^+][NH_3]} = 3,1.10^9 \quad (4b)$$

$$K_3 = \frac{[Cu(NH_3)_3^+]}{[Cu(NH_3)_2^+][NH_3]} = 7,8.10^9 \quad (4c)$$

$$K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{++}]}{[Cu(NH_3)_3^+][NH_3]} = 1,3.10^9 \quad (4d)$$

Tabii ki herbirinin çözünürlük çarpımı toplam çözünürlük çarpımından küçüktür.

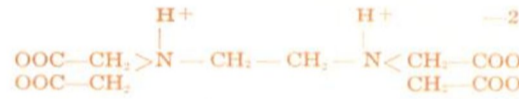
$$K = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$$

Dönüm noktasında NH₃ m ilavesi ile bakiğin ortadan kayboluşu esnasında Cu : NH₃ = 1 : 4. (Düşünülen titrasyonun dönüm noktasında) fakat magnezyumun bulunması halinde bu olamayacaktır.

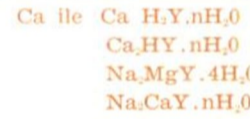
Bütün bu ve buna ilâveten yapılan çalışmalar neticesinde EDTA'nın metallerle yaptığı komplekslerin Steric konfigürasyonu aşağıdaki şekilde bulunmuştur. (Şekil : 1). Bütün bu çalışmalardan sonra EDTA piyasaya arz edilmiş Chelaton, Complexon, Idranal, Titriplex, Versenat, Trilon B adı altında tanınmaya başlanmıştır.

EDTA kristal, kokusuz, asit tadında, zehirli bir maddedir. 22°C de 100 ml suda 0.02 gr erir. Asitte organik çözücülerde çözünmez. Kostik soda ve amonyakta çözünür, bazı çözücülerden mineral asitlerin ilavesi ile asidi çöktürülebilir, bu basit bir pürifikasyon usulüdür. 241,5 de erir, higroskopik değildir. Susuz billürleşir, molekül ağırlığı 292.1 dir.

İhtiva ettiği dört karboksilik asidin hidrojenlerinin dissosiasiyon sabitleri Schwarzbach tarafından ölçülerek p_{k1} = 2.0 p_{k2} = 2.67 p_{k3} = 3.16 p_{k4} = 10.3 olarak bulunmuştur. Bu hidrojenlerden ancak ikisi kuvvetli asidiktir. Betain strüktüründedir.



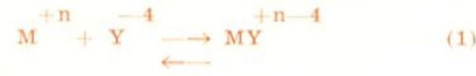
İnfraruj analiz hidrojenin iki karboksilik gurubun arasma bağı olduğunu göstermiştir. Kompleks teşekkülü esnasında iki zayıf bağ ile hidrojen tahliye olur. Protonların ayrılması tabiatıyla çözeltinin pH ma bağlıdır. Çok asidik çözeltide dissosiasiyon çok azdır. Buna bilhassa dikkat etmek lazımdır. pH tesiri kompleks teşekkülünde çok mühimdir. Şimdi niçin EDTA titrasyonunda çözelti pH'nın sabit tutulması lâzım geldiği anlaşılacaktır. EDTA metallerle şu şekilde kompleksler meydana getirmektedir.



a — EDTA KOMPLEKSLERİNİN DENGE SABİTLERİ

1 — Mutlak denge sabiti

Bir metalin tamamen iyonize olan EDTA ile bir kompleks yaptığını düşünelim



Kütlelerin tesiri kanununa göre

$$K_{ap} = \frac{|MY^{+n-4}|}{|M^{+n}| |Y^{-4}|} \quad (3)$$

Konsantrasyon mol/lt

K = Denge sabiti

1/K = Dissosiasiyon sabiti

Tablo : 2 de normal EDTA komplekslerinin sağlamlık sabitleri verilmiş ve burada iyon kuvveti 20° de 0.1 kabul edilmiştir. Bu kompleksler ekseriyetle su içindedir. Kuvvetli alkali yani pH 10 halinde EDTA Y^{-4} olarak bulunur. Düşük pH larda EDTA bozunarak HY^{-3} , H_2Y^{-2} , H_3Y^{-1} olur. Bu haller çözeltinin pH na göre değişir. Bu şartlar altında denge sabiti aktuel çözelti şartlarında hesap edilmelidir. Neticede çıkan sabite Effective denge sabiti denir, α_H mutlak denge sabitesinden efektif denge sabiti hesaplanacağı zaman kullanılır.

İkinci olarak titrasyon esnasında bütün metalin EDTA ile kompleks teşkil edeceği düşünemeyiz. Bu hal için de β_A faktörü kabul edilmiştir.

pH nin tesiri

Herhangi bir pH da denge sabiti

$$K_{ap} H = \frac{|MY^{+n-4}|}{|M^{+n}| |Y^x|} \quad (3)$$

$$Y^x = |Y^{-4}| \alpha_H \quad (4)$$

$$Y^x = |Y^{-4}| + |HY^{-3}| + |H_2Y^{-2}| + |H_3Y^{-1}| + |H_4Y|$$

$$K_1 = \frac{|HY^{-3}|}{|Y^{-4}| |H^+|} \quad a$$

$$K_2 = \frac{|H_2Y^{-2}|}{|HY^{-3}| |H^+|} \quad b$$

$$K_3 = \frac{|H_3Y^{-1}|}{|H_2Y^{-2}| |H^+|} \quad c$$

$$K_4 = \frac{|H_4Y|}{|H_3Y^{-1}| |H^+|} \quad d$$

$$Y^x = |Y^{-4}| + K_1 |Y^{-4}| |H^+| + K_2$$

$$\frac{|HY^{-3}|}{|H^+|} + \frac{|K_2 H_2Y^{-2}|}{|H^+| + |K_3 H_3Y^{-1}| |H^+|}$$

$$\alpha_H = \frac{1}{1 + K_1 |H^+| + K_1 \times K_2 |H^+|^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 |H^+|^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 |H^+|^4}$$

$$K_{ap} H = \frac{|MY^{+n-4}|}{|M^{+n}| \alpha_H |Y^{-4}|} = \frac{K}{\alpha_H}$$

$$\log K_{ap} H = \log k - \log \alpha_H$$

3 — REAKSIYON KONTROLU VE TITRASYON EĞRİSİ

Klasik asit-baz titrasyonunda olduğu gibi EDTA ile katyon titre edilir, pM serbest metal konsantrasyonunun negatif logaritmasıdır. Şu misal bu hususta bir fikir verir. 10 ml 0.01 M metal çözeltisi, M, 0.01 M EDTA ile titre edilir. Denge sabiti K, mın titrasyon boyunca değeri 10^{10} dur. EDTA ilâve edilmeden evvel metal iyonu konsantrasyonu 10^{-2} yani pM=2 dir. Titrasyon başlangıcı ile equivalent noktasına çok yakın bir değer arasında aşağıdaki kabuller yapılır. Metal EDTA kompleksinin sağlamlığı mümkün olduğu kadar yüksek, az miktarda metal dahi kompleksten ayrılmamış olsun 2 ml EDTA ilâve edildiğinde pM

$$0.01 \times 10 = 0.1 \text{ milimol metal var idi}$$

$0.01 \times 2 = 0.02$ milimol 2 ml EDTA ilâvesinde kompleks içine girdi.

Total çözelti hacmi $10+2=12$ metal iyon konsantrasyonu $0.08/12=6.67 \cdot 10^{-3}$ mol/lt pM ise 2.18 olarak hesap edilir.

$$4 \text{ ml ilâvede}$$

$$(0.01 \times 10 - 0.01 \times 4) / 14 = 4.29 \text{ mol/lt}$$

$$pM = 2.37$$

9.9 veya 9.99 ml EDTA ilâvesinde aynı hesap yapılır. Equivalent noktasında kütlelerin tesiri kanununa göre hesaplanır. Metal-EDTA kompleksinin konsantrasyonu şimdi $10^{-2}/2 = 5 \times 10^{-3}$ dur.

$$10^{10} = \frac{5 \times 10^{-3}}{|M^2|} \quad M = Y$$

$M = \sqrt{5 \cdot 10^{-13}} = 7.07 \cdot 10^{-7}$ pM = 6.15 dönüm noktasındaki serbest metal iyonu hesaplanmıştır. Dönüm noktasından sonra fazla olarak 1 ml EDTA ilâve edilmiştir. Serbest EDTA konsantrasyonu

$$(0.01 \times 1) / 21 = 4.76 \times 10^{-4}$$

Metal-EDTA kompleks konsantrasyonu 5×10^{-3} kabul edilebilir.

$$10^{10} = \frac{5 \times 10^{-3}}{M \cdot 4.76 \times 10^{-4}} \quad M = 1.05 \times 10^{-6}$$

$$pM = 8.98$$

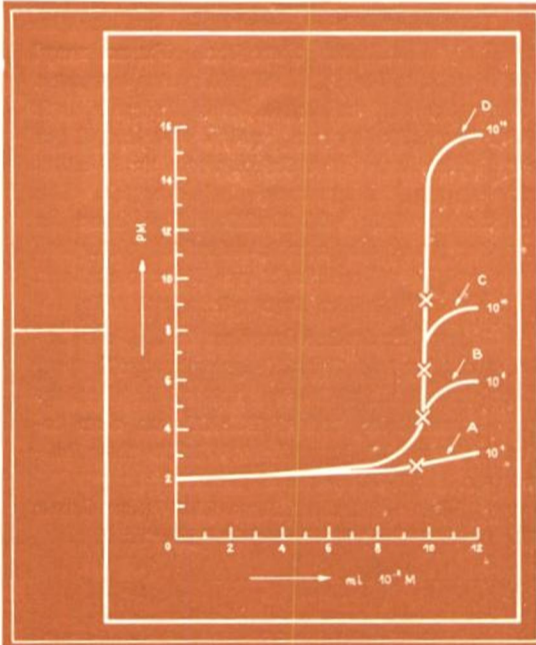
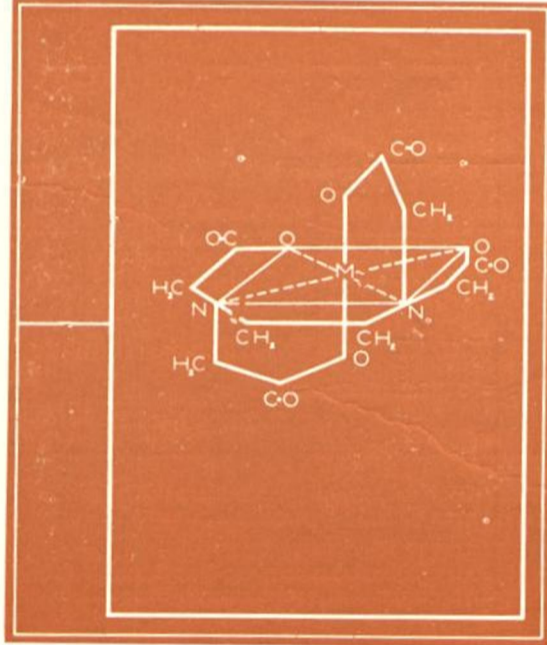
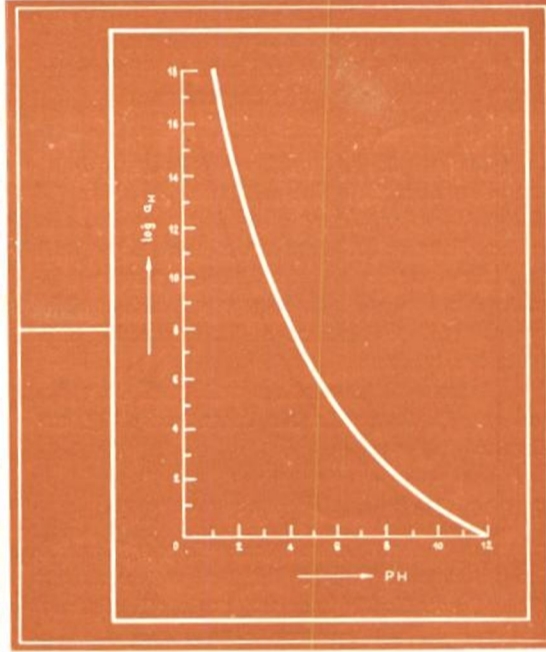
Bunlara göre çizilen titrasyon eğrisi Şekil : 3 de görülmektedir.

4 — Kalsiyum ve Mağnezyumun EDTA ile titrasyonu

Kalsiyum+Mağnezyum : EDTA ile Ca^{++} ve Mg^{++} renksiz Ca-EDTA, Mg-EDTA kompleksleri verir. Her iki iyonda Chrom black T ile kompleks teşkil ederler. Mg^{++} ile yaptığı kompleks, Ca^{++} ile yaptığı kompleksden daha sağlam olduğu için Ca^{++} , Mg^{++} yanında EDTA ile titre edilebilir. 8.5 pH ilâ 11.5 pH arasında sulu çözeltilerde boyar maddenin rengi mavidir, Ca^{++} ve Mg^{++} ile yaptığı kompleks ise kırmızı renklidir. Bu iyonların EDTA ile yaptıkları kompleksler boyar madde ile yaptıkları komplekslerden sağlamdır, bu bakımdan boyar madde-kasyon kompleksinden kasyon, EDTA vasıtasıyla kolayca ekstrakte edilebilir ve ilk başta şarap renkli çözelti, Ca^{++} ve Mg^{++} un EDTA ile kompleks haline geçmesinden dolayı titrasyon sonunda boyar maddenin sudaki çözeltisinin rengi olan mavi renge döner. Şunu da ilâve etmek lâzımdır ki bu titrasyonu yaparken pH ı mümkün olduğu kadar 10.3—10.5 arasında tutacak bir tampon çözelti ilâve edilmelidir. (NH_3/NH_4^+ tamponu) toplam olarak (Ca^{++}) + (Mg^{++}) den sonra yalnız Ca^{++} yapılarak bu toplam değerden çıkarılır, Mg^{++} bulunur.

Kalsiyum : pH = 12 de «Murexide» amonniyum purprate indikatör olarak kullanılarak Ca^{++} EDTA ile titre edilir. pH = 12 de murexide pembe renktedir. Pek az kalsiyum muvacehesinde dahî renk koyu pembe olur. Mg^{++} bu pH da murexidin rengini değiştir-

mez. Titrasyon zonunda renk mavi olur. Bu mavi renk bütün Ca^{++} um EDTA ile kompleks yaptığını ve pratik olarak vasatta hiç Ca^{++} iyonunun kalmadığını gösterir. Bütün bunlara ilâveten Co^{++} , Ni^{++} , F^{++} , ve $+++$ v.s. gibi kasyonlar EDTA ile titre edilebilmektedir. Fakat bütün bunlar mecumamıza sığdırmamıza imkân yoktur. Hepsini bir arada bulabilecek en iyi literatür Flaschkannın «EDTA Titration» kitabıdır.



RADIOAKTİV MADDELER (DEVAM)

karşınlanması şüpheli sonuçlar veriyordu, çünkü saf olmayan maddelerin çevirmelerinin toplamı elde edilmektedir. Hevesy ve Paneth tarafından ortaya atılan isotop seyreltme metodu kullanılabilir. Bu metodun kullanılması için tayin edilecek maddenin belirli bir kısmı işaretli olarak (radio isotopu) analizi yapılacak karışıma katılarak homogen karıştırılır. Bundan sonra saf halde belirli bir miktar izole edilir ve azalan rölatif spesifik aktivite ölçülür. Aktivitelerin oranı madde karışımındaki aranan madde miktarı bulunur.

İşaretili maddelerin elde edilmesi :

Radioaktif karbon Ba ¹⁴CO₂ olarak bulunur. Bundan CO₂ elde edilmesi kolaydır. ¹⁴C ihtiva eden sakkaroz ise biosentez ile elde edilir. Bunun için kapalı bir cam kap içinde bulunan pancar bitkisine ¹⁴CO₂ assimile ettirilir. Husule gelen sakkaroz ekstrakte edilir ve diğer maddelerden kâğıt kromatografisi yolu ile ayrılır.

Yukarıdaki izahattan radioşiminin şeker teknolojisinde pratik bir önem keşsettiği anlaşılır.

ARTIK DEMİRSÜLFAT (DEVAM)

vasatın temini için bu kömür lüzumundan daha az hava ile yakılmıştır. Bu şartlar altında 2000 derecelik bir hararet temin edilmiştir.

Daha sonra 350-400 derecede fırını terk eden gazların bir kısmı tekrar fırına gönderilmiş ve bu suretle daha düşük bir hararete çalışmak mümkün olmuştur.

Yakıt alanında en son yapılan gelişme ise kökür kullanılması olmuştur. Fırına mayı halde sevk edilen kökürün bir kısmı yanma odalarında kâfi miktarda hava ile yakılarak 1600 derecelik bir ısı temin edilirken diğer bir kısmı fırının üst kısımlarına sevk edilerek SO₂ ün indirgenmesi sağlanmıştır. Bu şartlar altında % 28-30 SO₂ ihtiva eden bir gaz karışımı elde etmek mümkün olmuştur. Bu da kökürün kömür ve diğer yakıtlara olan üstünlüğünü açıkça göstermektedir.

Bayer tarafından kurulan tesisatta madde akımı, yakıt ikmali, fırın harareti ayar cihazları vasıtası ile kontrol edilir. Başlangıçta senelik kapasitesi 120.000 ton olan tesisatın bugünkü kapasitesi 180.000 tonu bulmuştur. Bu 180.000 ton demir sülfattan 58.000 ton % 96 lık sülfat asidi ve 52.000 ton demir III oksid (% 62-63 Fe) elde edilmektedir.

LAWRENCIUM (DEVAM)

rak tahmin edilmektedir. 103 No.lu elementin varlığını isbat etmek için Californium bu sefer yüksek

Problemin Çözümü

Çözüm :
Maddenin başlangıçta her tarafta sıcaklığı aynıdır. Isı transferi esnasında yüzeyden itibaren sıcaklık değişir. Bu gibi değişken halli ısı transferinde şu formül kullanılır :

$$\frac{t_2 - t_c}{t_2 - t_1} = \phi \frac{\alpha r}{L^2}$$

Burada :
t₁ = İlk sıcaklık (her tarafta aynı)
t₂ = Yeni yüzey sıcaklığı
t_c = r müddeti sonunda merkezin sıcaklığı
r = Isıtma müddeti
α = maddenin ısı difüzyon katsayısı
L = maddenin boy veya çap gibi lineer bir boyutu

φ = Maddenin büyüklüğüne tâbi olmayan şekline tâbi bir sabit problem de belirtildiğine göre her iki yumurta da aynı şartlar altında pişirilmektedir. Dolayısıyla tekabül eden sıcaklıklar aynıdır. Buradan :

$$\phi \frac{\alpha r}{L^2} = \phi \frac{\alpha r}{L^2 s}$$

L ve S sırasıyla büyük ve küçük yumurtayı temsil etmektedir. Diğer taraftan φ sayıları da aynıdır. Çünkü her ikisi de yumurta biçimindedir. Benzer şekiller arasında şu münasebet vardır.

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{V_1}{V_2}^{1/3}$$

V hacimlerini göstermektedir.

Her iki yumurtanın yoğunluğu da aynı olduğundan $\frac{V_1}{V_2} = \frac{M_1}{M_2}$ yazabiliriz. M kütleleri temsil etmektedir. Aynı sebepten α₁ = α₂ dir.

Denklem $\frac{r_1}{L_1^2} = \frac{r_2}{L_2^2} \frac{V_1}{V_2} \frac{M_1}{M_2}$ yerine

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{M_1}{M_2} \text{ bulunur.}$$

Böylece pişirme müddetleri arasındaki oranın, kütlelerin arasındaki oranın ²/₃ ü kuvvetine eşit olduğu görülür. Bilinenleri yerine koyarak :

$$\frac{r_1}{5} = \frac{60}{30}^{2/3}$$

$$r_1 = 8 \text{ dakika bulunur.}$$

Roberth Lemlich

enerjili C¹² iyonları ile bombardıman edilmiş ve neticede gene 8 saniye yarı ömürlü ve 8.8 Me.v enerjili α parçacıkları gözlenmiştir.

Cyclotron'u keşfeden meşhur âlim Ernest O. Lawrence'in şerefine bu yeni elemente Lawrencium adı ve Lw sembolü verilmiştir. Lawrencium hakkındaki çalışmalara halen Kalifornia, Stockholm ve Moskova'da devam edilmektedir.

Meslekdaşlarımızı Tanıyalım



Özen TÜRKÜTAN



Emel ÖZDAMAR



Yüksel ERGUN



Saçit BAŞOL



Sümer DALGIÇ



Fernihal SÜDOR



Seyfi SÜDOR



Zeyyat GÜNTER



Saadet SELİMOĞLU



Kemâl SUNGUN



Güler YARAR



Suat TERİMER



Abdurrahim KİBAR



Ayhan TAMER

Çanakkale Seramik Fabrikaları A.Ş.

FAYANS - İZOLATÖR - ELEKTROPORSELEN

ve sair Seramik mamüllerile; Türkiye Seramik Senayiinde ilk defa inkilâp yapan müessesedir.

Sipariş için Müracaat : Tersane Caddesi Kipman Han Kat. 5

Telefon : 44 76 83 Galata - İSTANBUL Telgraf : KALESERAMİK - İstanbul

KİMYA : 4

TÜRKİMYA
TİCARET VE SANAYİ KOL. ŞKT.

Wellaform
KREM BRIYANTİNİ

Saçları daima muntazam tutar
Her saç için idealdir
Saçları yağlamaz, yapıştırmaz
Her saçı ipekleştirir

SAÇLARINIZ DA
ZAMANA UYMALIDIR

WELLAPON	Krem şampuanı
KOLESTON	Krem saç boyası
WELLAFORM	Krem briyantini

Seiyuk Ozan

KİMYA : 5

Soğuk Algınlıklarının Tedavisinde

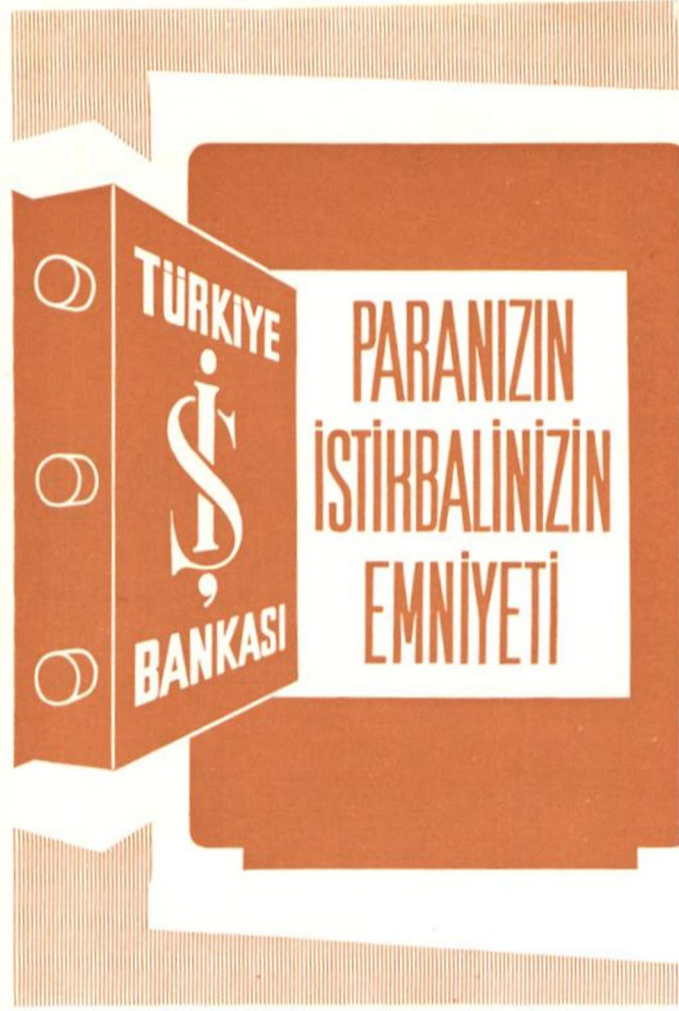
ASİN Tablet

KİNA-C Draje

VİTABİOL-C 500 mg. Tablet

Dr. İbrahim Etem Ulugay İlaç Fabrikası

KİMYA : 6



KIMYA : 7

Yayla

En Nefis

MAKARNA

Yayla

İrmik ve Makarna
FABRİKALARI

ANONİM ŞİRKETİ

Telefon : 12 16 95

ANKARA

Tercih edeceğiniz marka

Yayla

KIMYA : 8

Alman ve Amerikan Standardlarına uygun yapıda ısıtma, havalandırma ve iklimlendirme tekniğine ait her kapasitede çelik cihazlar;

Sıcak su, yüksek ve alçak tazyikli buhar kazanları, eşanjör, boyler, hidrofor, basınçlı ve basınçsız kaplar, akaryakıt tankları, vantilatör, aspiratör ve körükler. Sıcak ve serin hava cihazları, levha ve serpantin ısıtıcılar, havalandırma kanalları, menfezler ve anemostadlar.

Daha çok teknik mükemmeliyet - Daha yüksek verim ve mühendis işi

Faik Hızıroğlu VE ORTAKLARI

Sel Kollektif Şirketi

ÇELİK KAZAN ve ISITMA CİHAZLARI FABRİKASI

MAMÜLLERİNDE

TELEFON : 12 91 07 - 12 83 74 TELGRAF : Hızır - Ankara
MERKEZ : Selânik Cad. No. 37 Yenışehir - ANKARA

KIMYA : 9

K
A
V
E
L

KAVEL



K
A
V
E
L

Kablo ve Elektrik Malzemesi Ltd. Şti.
Sermayesi : T. L. 3.000.000
FABRIKA: İSTİNYE, ÇAYIRBAŞI SOKAK No. 1/1
İSTANBUL



Elektrik Makineleri için

Bilümmün KÖMÜR FIRÇA - TEMAS
KÖMÜRÜ ve sair ihtiyaçlarımızda

Elektrik Kömürleri

Limited Şirketine

Müracaatınız menfaatiniz icabıdır.
Perşembe Pazarı Aslan Han 4/2-3
Telefon No : 44 78 45
GALATA - İstanbul

RAYBANK

1962 İkramiye Planı

Apartman

Daireleri

Aylık Gelir
ve
Tahsil Bursu

Çok Zengin
Para İkramiyeleri

YARIM MİLYON LİRA
RAYBANK

Sark Reklam