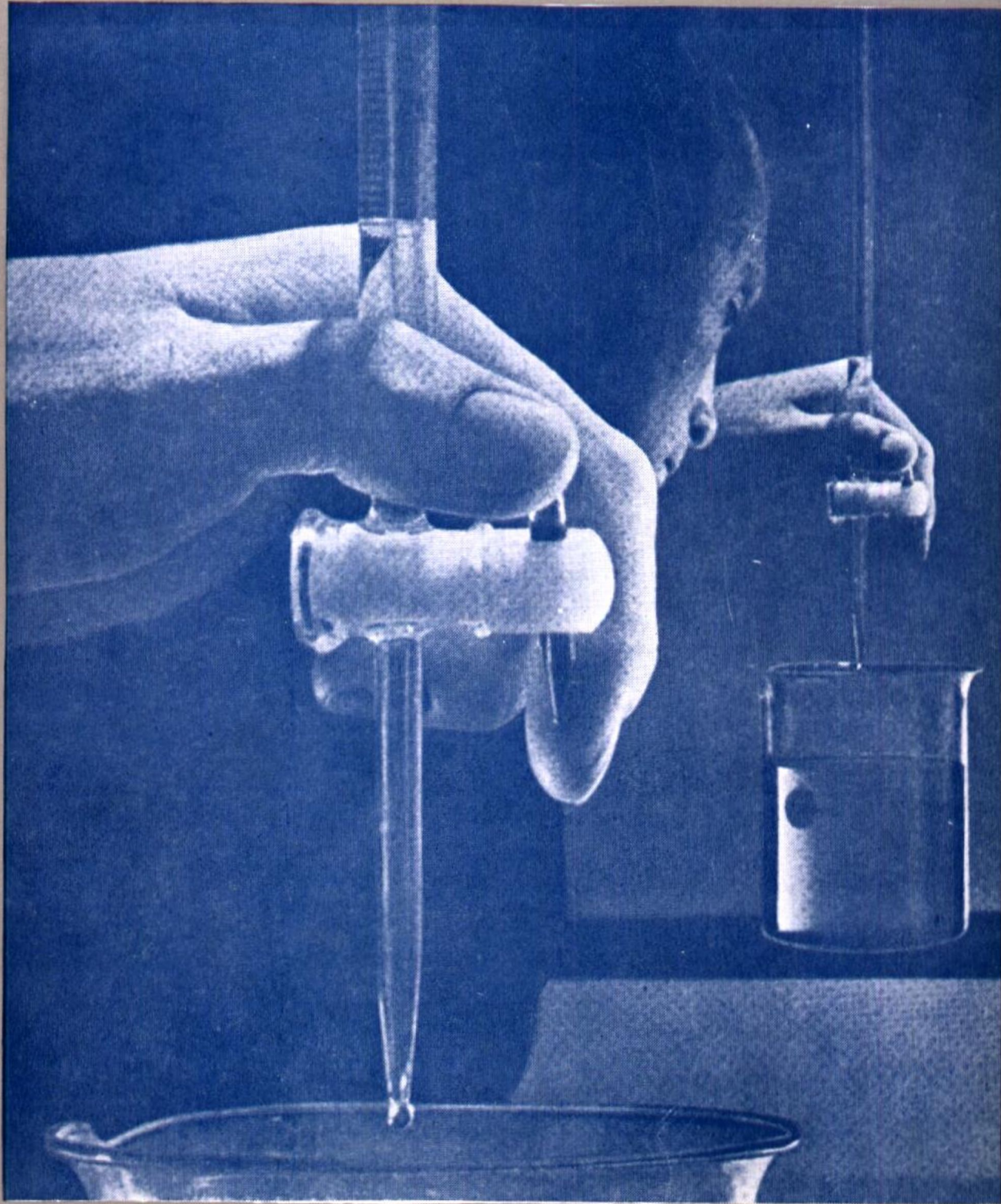


KİMYA MÜHENDİSLİĞİ



VII 1 CİLT 1 SAYI 1

Kimya Mühendisliği

MECMUASI

T.M.M.O.B. Kimya Mühendisleri Odası Adına
İmtiyaz Sahibi ve Mes'ul Yazı İşleri Müdürü

Müfit SANAN

Redaksiyon ve Tertip Hey'eti :

Kâzım TURGAY Başkanlığında

Sevim ALAYDIN — Merâl TEZER

Müyesser GÜRTÜRK — Hayri YALÇIN

Ressam Selçuk ÖZANT



İdare Merkezi : **Karanfil Sokak No. 13 Yenışehir -**
Ankara. Telefon No : 12 79 28

Dizilip , Basıldığı Yer :

Türkiye Ticaret Odaları, Sanayi Odaları ve Ticaret
Borları Birliği Matbaası - ANKARA



Abone bedeli : Yıllık (4) sayı hesabile (15) T.L.
Sayısı (4) Liradır.

İlan :	Dış kapak tam sahife (Renkli)	1000 TL.
» :	Dış kapak yarım sahife renkli	600 TL.
» :	İç kapaklar tek renk tam sahife	700 TL.
» :	İç kapaklar tek renk yarım sahife ...	400 TL.
» :	İç kapaklar tek renk 1/4 sahife	200 TL.
» :	Metin sahifelerinde tek sütun santimi	20 TL.



- ☐ Neşredilen bütün yazılara telif ve tercüme hakkı ödenir.
- ☐ Gönderilen yazılar neşredilsin veya neşredilmesin iade edilmez.
- ☐ Yazıların terminoloji ve muhtevası fikirler imza sahibinin sorumluluğu altındadır...



KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Neşir Organı

İÇİNDEKİLER

Sanayi ve Kimya Mühendisliği	
Fahir SİPAHİ	4
Unit Operations ve Unit Processes	
Osman KERMEN	6
Kimya Endüstrisi ve Nükleer Radyasyonlar	
Cemil ŞENVAR	8
Sentetik Deterjan Maddeler	
İhsan ÇATALTAŞ	14
Acroleinin Yeni Bir Kimyasal Yolla Redüksiyonu	
Emir GÜLEBARAN - M. S. KHARASH	18
Kösele için Zirkonium Debagatı	
Aydın AKTAN	20
Eston Mukavemeti Üzerine Sıcaklığın ve Rutubetin Etkileri	
Hayri YALÇIN	21
Wolfram Cevherlerinde Tayin Metodları	
Halit ERKAN	23
Prina Fabrikasyonunda Solvent Kayıplarının Önlenmesi	
Behiç BELER	31
Parfume Edilmiş Yancı Kâğıt	33
Şeker Mahsullerindeki Küllerin Tayininde İyon Mübadelesi Metodu	
Nurseren HAYALİ	34
Inorganik Kimyada İlerlemeler	
Burhan PEKİN	39
Odadan Haberler	44
Meslektaşlarımızı Tanıyalım	45

YIL 1 CİLT 1 SAYI 3

Altı ay evvel ilk nüshasını neşrettigimiz mecmuamızın üçüncü sayısını takdim edebilmenin hâzzı içerisindeyiz.

İlk sayımızdaki anket suallerini cevaplandıran arkadaşlarımızın da gösterdikleri yollardan ilerlemek suretiyle her üç ayda biraz daha iyi bir mecmua çıkarabilmenin çabasında olduğumuz Sayın Okurlarımız tarafından şüphesiz takdir edilecektir.

Nisan 1962 de yazı hacmimizi üç formaya çıkardık. Bu sayımızda da baskı hatalarını asgariye indirmek, daha çeşitli mevzuları ele almak gayreti ile hareket ettik.

ÜÇÜNCÜ SAYIMIZLA BERABER

Bütün bunlarla beraber her şeyin mükemmel bir hale gelmediğine inanıyoruz. Her sayının bir yenilik taşıması, okurlarımızın, üyelerimizin isteklerinin karşılanabilmesi en büyük amacımızdır.

Ancak, mecmuamızın gelişmesinin arkadaşlarımızın, bizim gayretlerimiz kadar meslektaşlarımızın da alâkalarına bağlı olduğu unutulmamalıdır.

Her kimya mühendisinden, mecmuamıza yazı göndermeleri, abone ve bilhassa ilân temin etmeleri ve çalışmalarımıza ait tenkid ve temennilerini bildirmeleri başlıca ricamızdır.

Arkadaşlarımız yazı göndermek hususunda çekimser davranırlarsa, dergi muayyen bir kadronun makalelerini devamlı neşre mecbur kalacaktır ki, bir meslek mecmuasından beklenenin bu olmadığı aşîkârdır.

Bu itibarla hepimizin müşterek eseri olması gereken mecmuamıza her türlü yardımını ısrarla rica etmekteyiz.

Saygılarımızla.

Sanayi ve Kimya Mühendisliği

FAHİR SİPAHİ

Bu yazı Ortadoğu Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesi tarafından (Sanayi ve Kimya Mühendisliği) adı altında tertip edilen açık oturumda odamızı temsilen İdare Heyeti Üyemiz Fahir SİPAHİ tarafından yapılan konuşmanın metnidir.

Muhterem arkadaşlar,

Memleketimizde Kimya Mühendisliğinin tekâmülü maksadı ile bu toplantıyı tertip ederek üniversite dışında kalan sanayide hizmet ve emekleri geçmiş meslektaşlarınızı davet edip, fikir ve mütalâalarını almak suretiyle gösterilen alâkadan dolayı gerek talebe cemiyetine ve gerekse Fakülte Dekanı Sayın Tarık Somer'e teşekkürler ederiz.

Söze bir hâtıramı anlatmakla başlayacağım. Fransa'da bir kimya fabrikasında çalışıyordum. Stajım bitip de fabrikadan ayrılırken fabrika müdürü bir ziyafet verdi. Tecrübeli bir kimya mühendisi olan bu zatla meslekî müsahabede bulundum. Türkiye'yi tanıyor ve durumumuzu yakından takip ediyordu. Memleketimizde Atatürk devrinden beri sanayi hareketi hakkında malûmat istedi. Mensucat, çimento, kâğıt, şeker sanayiini kurduğumuzdan bahsettim. Başını sallıyor, bir tür-

lû tatmin olmuyordu. En nihayet dayanamadı — Fahir Bey, biz bir memleketin klâsını metalürji ve kimya sanayii ile tesbit ederiz. Bana bunlardan bahset. dedi.

Evet arkadaşlar, memleketimizde çok kısır olan kimya sanayii bütün dünyada ön plânda gelen bir sanayi kolu olmuştur. Ve çok hızlı bir şekilde tekâmül etmektedir. 15 sene evvel kurulmuş bir fabrika demode oldu diye tesislerini söküp aynı binada yeni bir prosedeye göre daha rantabl bir fabrika kurulduğunu sık sık müşahede etmekteyiz.

Memleketlerin kendi bünyeleri içinde ve birbirleri muvacehesinde, büyük bir rekabetle gelişen bu tekâmüle hemen hemen her Avrupa milleti ayak uydurmuş durumdadır. Bizim de ona göre organize olmamız lâzımdır. Maalesef bu güne kadar olan durum tatmin edici olmaktan çok uzak ve kifayetsizdir.

Umumiyetle bizde fabrikalar anahtar teslimi şeklinde mübayaa edilir. Son zamanlarda Sümerbank'ta bazı fabrikaların çelik depolarını, boru şebekesini, elektrik tenvir tesislerini mübaya etmiyerek kendimiz temin ettik. Ve bazı mensucat fabrikalarının dokuma tezgâhlarını Makina ve Kimya Endüstrisi Kurumunda imal ettirdik. Fakat bunlar umumî iş hacmine nazaran küçük bir miktar sayılır.

Netice itibariyle bahsettiğim gibi kuruluşlar anahtar teslimidir. Bu şekilde fabrika mübayaası hem çok pahalıya mal olmakta hem de muazzam döviz kayıplarına sebebiyet vermektedir.

Tesadüfen Fransa'da bir Fransız şirketinin bir Alman firmasına kurdurduğu üre fabrikasının montaj safhasında çalıştım. Üre bugün bilindiği gibi yüksek azot

tenörlü bir gübre olarak çok geniş mik-
yasta kullanılmaktadır.

Fransızlar, Almanlardan lisans hak-
kını satın almışlar ve tesisin projesini on-
lara yaptırmışlardı. Tesis bakımından
mübaya ettikleri şeyler ise, yalnız 300 atü-
lük kompresör gibi pek özel makina-
ları ve bazı elektrik cihazlarını teşkil edi-
yordu. Montör olarak 2-3 Alman montörü
bu makina ve cihazların montajında ça-
lıştı. Diğer bilûmum tesis ve makinaları
Fransızlar kendi firmalarından satın al-
mışlardı. İşletme tecrübesinde yalnız bir
Alman baş mühendis bulundu. Bu suretle
memleketlerinden çıkarılacak döviz mik-
tarı çok cüz'î tutulmuştu. İşte arkadaşlar,
biz anahtar teslim fabrikalar satın aldık-
ça sanayide büyük bir hamle yapamayız
ve yükseltemeyiz. Esasen dövizimiz, en ha-
yatî ihtiyaçlarımızı bile karşılayamayacak
kadar mahduttur.

Fabrikalar kurulduktan sonra işletme
mevzuunu teşkil eden ikinci safhasına ge-
lince, umumiyetle kurucu firmanın verdi-
ği işletme talimatnamelerine büyük bir
sadakatle bağlı kalınmakta hangi sanayi
kolu ise o sanayi kolunda vuku bulan
teknik inkişaf ve ilerlemeler fabrikaya
tatbik edilmemektedir. Halbuki bu inki-
şaf daima maliyeti düşürücü, evsafı
mükemmelleştirici ve kapasiteyi arttırıcı-
dır. Teknik ilerlemelere ayak uydurama-
dığımız için de mamûllerimizin kalitesin-
de ehemmiyetli bir değişikliğe şahit olma-
maktayız. Bu yüzden mamûllerimizin fi-
atları dış piyasaninkilerle mukayese edile-
meyecek kadar yüksektir. Halbuki Türki-
ye'de işçilik ucuzdur.

Biz bu memlekette kimya sanayiini
kurmak istiyorsak her şeyden önce bunun
sebebi ve çareleri üzerinde ehemmiyetle
durulmalıdır.

Sanayide muvaffakiyetin başlangıç
noktası her şeyde olduğu gibi bilgili, tec-
rübeli ve ihtisas sahibi elemandır.

Memleketimizde Kimya Mühendisliği
24 senelik bir maziye sahiptir. 24 yaş genç-
lik çağıdır, fakat olgunluk çağı değildir.
Bu mesleği olgunlaştırmak ve geliştirmek
ancak bu sahada geniş ilerlemeler kay-
detmiş memleketlerden istifade suretiyle
mümkündür. Bu sahada ileri durumda
bulunan Birleşik Amerika'daki üniversi-
telerin kimya mühendisliği tahsil prog-
ramlarına bakılacak olursa, İstanbul ve
Ankara Üniversitesine nazaran Unit Ope-
rations, Unit Processes, Stochiometry, De-
sign, makina ve elektrik mühendisliği ile

ilgili ders ve lâboratuvarlara, Technical
drawing'e, seminer ve tez çalışmalarına
daha fazla saat tahsis edildiği ve ehem-
miyet verildiği görülmektedir. Buna mu-
kabil bu üniversitelerimizde umumî kim-
ya, organik ve anorganik kimya ders ve
lâboratuvarlarına daha fazla yer verilmiş
olup, mühendislik dersleri ikinci plânda
kalmıştır. Bu üniversitelerimizde tahsil
sisteminin reorganize edilmesine muhak-
kak ki ciddi bir ihtiyaç mevcuttur.

İyi yetişmiş bir kimya mühendisi ihti-
sası bulunduğu sahada kurulacak bir fab-
rikanın ham madde etüdlerine göre proje-
sini hazırlayabilmelidir. Hattâ kimya ile
ilgili makine ve tesislerin resimlerini ya-
pabilmelidir. Meselâ, bir evaporatör, bir
soğutma, bir kurutma tesisinin eb'ad, mal-
zeme, cins ve tipini tesbit etmeli ve detay
resmini çizmelidir. Kompresör, pompa,
vantilâtör ve pres gibi makina ve cihazla-
rın karakteristiklerini tesbit etmeli, imal
ettirilen veya mübayaa edilenlerin ölçü ve
kontrollerini yapıp hata ve kusurlarını
bulup çıkarmalıdır. Bütün bu türlü faali-
yetlerin üniversitelerde yetişme tarzına
çok bağlı olduğunu takdir edersiniz. İşlet-
melerde çalışan kimya mühendisleriyse,
fabrikalarının daha verimli çalışabilmesi
için lüzumlu bütün değişiklikleri ve tevsi
projelerini yapabilmeleri lâzımdır.

Bu münasebetle, umumiyetle kimya
ve fizik ile ilgili lâboratuvar analizlerine
gereken ehemmiyetin verilmesi lüzumuna
işaret ederim. Biz mühendisiz diye lâbo-
ratuvar analizleri hiçbir zaman küçüm-
senmemelidir. Daima ilk etüdlerin malze-
me ve işletme kontrollerinin lâboratuvar-
la başlayıp, lâboratuvarla bittiği hatırdan
çıkarılmamalıdır.

Fabrikaların rantabilitesinin ve ma-
mûl maliyetlerinin hesap ve mukayeseleri
bakımından, iktisat ve işletme muhasebesi
ile ilgili derslerin ehemmiyeti de ayrı bir
önem taşımaktadır.

Üniversitenizin programının tetkiki-
mizden kimya mühendisliği ile ilgili yu-
karıda arzettiğim derslere kâfi derecede
zaman ayrıldığını ve lüzumlu ehemmiye-
tin verildiğini görmekle takdir duyuyoruz.
Yarının kuvvetli bir kimya sanayiine sa-
hip olacak Türkiye'sinde bu üniversitenin
rolünün büyük olması candan temenni-
mizdir.

Hepinizi muhabbetle selâmlar, mes-
lek hayatınızın muvaffakiyetle dolu olma-
sını dileriz.

UNIT OPERATIONS VE UNIT PROCESSES

OSMAN ASAF KERMEN

Sayın Bay Orhun'un yazısına karşı-
lıktır.

Amacımız, temiz ve kullanılan bir Türkçe ile Mühendislik dilimizi konuşmak ve daha önemli olarak, anlamak, düşünmek ve yazmaktır. Özellikle, yeni kuşak Mühendislerimize kendilerinin anlayabileceği dille yardımcı olmak istiyoruz. Bir doktor reçetesi gibi Lâtinçe, Fransızca, İngilizce, Acemce ve nihayet Arapça kelime ve tamamlamalarla karmakarışık

olan bir fikir yazısının değeri daha başlangıçta sıfıra düşer. İlmî yazılarımızda ve konuşmalarımızda artık, «ünlü piyonir; tatbiki ve uygulanması; etüd ve incelenmesi muayyen bir section...» gibi acaip ve pek az sayıda kimsenin anlayabileceği kırpıntıları, özenmeleri kullanmalıyım. Bunu tam olarak önleyemezsek bile elimizden geldiği kadar bizim olan kelime ve anlamları kullanmağa gayret edelim.

Gelelim iki terimin Türkçeleştirilmesi konusuna. Evvelâ, ben bir dil bilgisi gösterisi yapacak değilim. Hangi dilde neyin nasıl kullanıldığı ve anlaşıldığı beni ilgilendirmiyor. İstedğim, bazı anlamlara Türkçe karşılık bulmak ve anlamı iyi belirttiğine inanmaktır. Bay Orhun «Unit Operations» anlamı karşılığı olarak «Temel İşletme Üniteleri» deyiminin daha doğru olduğunu savunuyor. Temel kelimesinin, Almanların, «Unit» için kullandıkları «Grund» kelimesinden aldığını söyleyen yazar, gine Almanların «Operations» kelimesi için «Verfahren» kelimesini kullandıklarını söylemektedir. Halbuki Almanlarda da «Operation» kelimesi aynen vardır. Acaba neye bu kelimeyi almamışlar? Bundan başka Almanlar neden bir anlamın karşılığını İngilizce veya Amerikancadan alma zorunda kalmışlar? Çünkü bu anlamı bu kelimelerle birleştirmeyi ilk Anglo-Amerikanlar yapmışlardır. Alman da kendinde bulunan bir kelimeyi neden aynen almamış? Çünkü, bunu yabancı kelime kabul etmiş ve kendi kelimeleri olan «Fahren» kelimesini harekete getirme eki olan «Ver» ile birleştirip «Verfahren» kelimesini bu anlamla kabul etmiş. Bunun doğru veya yanlış olduğu senelerce kendi aralarında da tartışılmış ve bu tartışmalar sırasında bu tamlamaya o kadar alışmışlar ki, böylece bırakılmıştır. Örneğin, Türkçe «İşletme» kelimesini de tanımlamak ve ne anlattığını açıklamak kolay değildir. İktisat bilgisi öğreniminde bir konu olarak derslerde okutulur. Bugün buna çok alışılmış olduğu, ne demek istediği de bir çoğunluk tarafından bilindiği için doğruluğu hakkında bir tartışma artık yapılmamaktadır. Buna dayanarak Bay Orhun kelime kelime çevirme iddiasını kabullenmem. Tam tersi kendisi böyle yapmaktadır. İngilizceden değil de Almancadan. Madem ki amacımız Türkçeleştirmektir «Uniteleri» kelimesini «brimleri» olarak kullanmakta nasıl bir aksaklık hissettiler? Buna göre her hangi bir dilden alıp ta Türkçeye çevirmek bizi yanlış sonuçlara götürebilir. Bu sebepten ben, bu iki

anlamın Türkçesini ararken Bay Orhun'un sandığı gibi yabancı terimlerden çevirme yapmadım. Tam tersi bu terimlerin neyi anlatmak istediğini ve bunların Türkçe nasıl söylenebileceğini düşündüm. Kendi kendime odamda günlerce konuştum. İşletme konularını Türkçe ve çoğunluk işçi dili ile konuşmağa çalıştım. Örneğin kauçuk yapmak istedim? Nasıl yaparsın? diye sordum. Birkaç yol var kauçuk yapmak için dedim. Polimerleme yolundan giderek kauçuk yapılabilir. Başka bir soru sordum: Seramikler nasıl elde edilir? «Seramikleme yolu ile» diye karşıladım bu soruyu. İşte böylece sora sora konuşa Kimya Mühendisliği dilinde «Yol» kelimesinin maksudımızı anlatabileceğine inandım.

Kimya Mühendisliğinde bir başlangıç bir de bitiş noktası vardır. Başka bir deyimle bir amaç vardır. Kauçuk yapmak, seramik yapmak, çelik yapmak gibi... Bunlar bir işletme anlamı içinde, ticarî kişiliği olduğu sürece bir Kimya Mühendisini ilgilendirir. Onun için bu amaçlara gitme tarzına «İşletme» denmektedir. Bu sonuca gitmek onları elde etmek için bazı ham maddeler kullanılır ve bunlar özelliklerini değiştirdikleri için de kimyasal bir işlem yapılmış olur. Bu madde değişikliği için çeşitli yollar veya işletme ilkeleri Mühendis tarafından kullanılabilir. Bu işletme Kimya Mühendisi kullandığı veya elde ettiği ara veya son maddeyi ele geçirmek için maddenin özelliğini değiştirmeyen araçlar da kullanmak zorundadır. Bu araçlar hiç bir zaman bir madde veya olay değildir. Bir anlamdır. Örneğin, «süzme», «elemek», «ufalamak», işe yaramayan bir ara ürünü gazı ortamdaki ayırmak için ise «absorblama veya adsorblama» gibi, anlam araçları da kullanılır. Sonuç olarak Kimya Mühendisi bir işletmede olduğu sürece «Kimya Mühendisi»dir. Bu işletmede bir başlangıçtan bir sona veya bitirişe gitmek amaçlıdır. Bunun için bir «Yol» seçer. Bu yolda da gidebilmek için bir takım donatılar kullanır. Bir Kimya Mühendisi çalışmasını iki esas üzerine kurar. Birinde kullandığı maddelerin özelliklerini değiştirmek; ötekinde ise, elde ettiği veya işine yarayan ile yaramayanı ayırt etmek için maddelerin kimyasal özelliklerini bozmadan iktisadî olarak birbirlerinden ayırd etmek amacı hakimdir. Bu iki işlem ticarî olduğu sürece Kimya Mühendisliği konusu olabilir. Bu sebeple bu iki esas ta birer mühendislik anlamıdır.

Birincisinde bir başlangıçtan bir bitirişe gider. Bunun için bir yol seçer, zira, bu bitirişe gitmek için teknik veya ticarî değişik yollar vardır.

İkincisinde ise kimyasal olmayan, yani, maddelerin özelliklerini değiştirmeyen bazı anlamlar da kullanmak zorundadır. Bunlar Mühendisin elde etmek istediği şeyler değildir. Elde etmek istediği şeylere gidebilmesi için araçlardır. Eski deyimle, birinci esas, «gaye» iken, ikinci esas «vasıta»dır. Gayenin Türkçesi «amaçtır.» Bir amaca bizim dilde «GİDİLİR.» Gidilen şeye de «Yol» denebilir. Vasıtanın Türkçesi ise, «Araç» tır.

Bay Orhun'un teklif ettiği terimler evvelâ Türkçe değildir.

Sonra koskoca bir işletme «Reaksiyon» olarak kabul edilemez. Bir imalat reaksiyon bir tanedir de bu çeşitli yollarda kullanılır. Bu sebeple «Temel reaksiyon Üniteleri» terimi (UNIT PROCESSES) anlamı karşılığı kullanılamaz, anlamı tanımlayamıyor. Halbuki, «İşletme birimi» deyimini tam değilse bile daha açık ve herkes tarafından anlaşılması kolay görünüyor bana. Bu tanımlamaya bir nafia Mühendisi gözü ile bakmak gerekmez. Sık, sık kullanılırsa alışılır. Yadırganmaz, genel bir tanımlama olabilir.

«Temel İşletme Üniteleri» de Amerikanca: Unit Operations» dan kastedilen anlamı veremiyor. Daha ziyade bir «durumun» deyimini gibi geliyor. Bu tamlamada bir hareket, bir işlem anlamı yok. Halbuki, «Unit Operation» tam tamına bir hareket veya işlem havası taşımaktadır. Ana hedef yolunda, İktisadî önemi çok olduğu için bir kimyasal olay olmakla beraber Kimya Mühendisinin can alacak ayrılmaz parçalarıdır. Bu sebeple Kimya Mühendisliği öğreniminde okutulur.

Şimdi şöyle birer örnek verelim:

Kauçuk yapmak için : «Temel reaksiyon Üniteleri» veya

Kauçuk yapmak için «İşletme birimi yolları» demek mi?

Kauçuk yapmak için : «Temel İşletme Üniteleri» veya,

Kauçuk yapmak için : «İşletme birimi araçları»

Demek mi? Daha açık ve doğru? Bunu okuyucular belirtsinler.

Hangileri daha Türkçe ve anlaşılması kolaydır.

Kimya Endüstrisi ve Nükleer Radyasyonlar

CEMİL ŞENVAR

Atom Enerjisinin önemi bilhassa 1940 yılından itibaren açıkça belirmeğe başlamış ve geçen 20 yıl içinde bu alanda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Atom enerjisinin sulhçu gayelerle kullanılması birkaç yönde inkişaf edegelmiş ve bu yönlerden biri de «nükleer radyasyonlardan kimya endüstrisinde faydalanma» olmuştur. Radyoaktif bir maddenin verdiği alfa, beta, gama ışınlarına, ayrıca X ışınlarına ve nötronlara genel olarak **nükleer radyasyonlar** veya **iyonlaştırıcı radyasyonlar** denir. Bu ışınlardan herbiri maddeye etki edince bazı reaksiyonlar olmakta ve bu reaksiyonlar kimya endüstrisinde müsbet yolda kullanılabilir. İyonlaştırıcı radyasyonların etkisiyle cereyan eden kimyasal reaksiyonları inceleyen bilim koluna bugün **Radyasyon kimyası** deniyor.

1 — **Radyasyon kimyası ve Fotokimya.** Bundan bir asır kadar önce güneş ışınlarının bazı kimyasal reaksiyonları başlattığı anlaşılmıştı. Daha sonraları asıl etkin olan kısmın güneşin ultraviyole ışınları olduğu meydana çıkmış ve bu yüzden ultraviyole lâmbaları ile pek çok araştırma yapılmıştır. 60 yıl kadar önce radyoaktifliğin keşfi bu defa alfa, beta ve gama ışınları ile başlatılan reaksiyonların araştırılmasına geniş ölçüde yol açmış bulunmaktadır. İlk kullanılan iyonlaştırıcı ışın kaynakları zayıf olup daha sonraları büyük X ışını makineleri hizmete girmiş, nihayet bugünün elektron hızlandırıcıları, nükleer reaktörleri sayesinde radyasyon kimyası

sahasında pek çok ve semereli araştırmaların yapılması mümkün olmuştur.

Fotokimya, ışık radyasyonlarının 10^2-10^4 Å dalga boyuna tekabül eden kısmı ile başlatılan ve yürütülen kimyasal reaksiyonları inceliyen kimya koludur. Bu dalga boyu aralığı 1,2—12 ev (elektron-volt) enerjiye tekabül eder. Fotokimyada ilk merhale bir atom veya molekülün ışık enerjisini absorbe etmesi ve uyarılmış (eksite) olmasıdır. Bu uyarılmış atom veya molekül şu reaksiyonları veerbilir :

- a — Molekülün kırılması veya kesilmesi,
- b — Başka bir atom veya molekül ile reaksiyon.
- c — Molekülün iç yapısının değişmesi.
- d — Enerjinin başka bir atoma veya moleküle aktarılması.
- e — Daha aşağı bir enerji seviyesine geçerek enerjiyi ışık halinde geri vermesi (Fluoresans olayı).

Radyasyon kimyasında moleküle veya atoma çarpan radyasyon çok daha büyük enerjilidir. Fotokimyada sadece atom veya molekül uyarıldığı halde, radyasyon kimyasında (yüksek enerjili protonlar, dötronlar, nötronlar, alfa, beta parçacıkları, X ve gama ışınları sayesinde) yalnız uyarmalar değil, aynı zamanda iyonlaşmalar da olur. Bu iyonlaşmalar ise reaksiyonun gidişini çok değiştirir ve böylece Fotokimyasal reaksiyonlardan çok farklı durumlar görülür.

2 — **Radyasyon kimyası birimleri :** Radyoaktif bir kaynaktan, bir nükleer reaktörden veya bir parçacık hızlandırıcı makineden çıkan ışınlar bir sistem üzerine düşürülünce ışınların enerjisinin bir kısmı sistem tarafından absorbe edilir. Sistemde cereyan eden reaksiyon da absorbe edilen enerji miktarına ve ışınların cinsine bağlıdır. Endüstride bu hususta en çok kullanılan birimler şunlardır :

a) Rad = 100 erg/gr; yani sistemin bir gramı X veya γ ışınından 100 erg enerji absorbe etmişse o sistemin aldığı doz 1

Rad = 1 megarad $\equiv$ 2,4

Elektron-volt) = Bir elektrokimyasal bir gerilim farkını geçtiğindeki enerji.

(röntgen) = 0,97 Rad = 1 gram maddeye 97 erg enerji alıncaya kadar olan doz.

rep = 0,93 Rad (sulu sistemde); 1 doku veya su tarafından 93 erg lik enerji alındığı haldeki dozdur.

e) ev/mol $\equiv$ 23 Kcal/mol.

f) Rad/saat = doz hızı birimi; sistem tarafından saate alınan rad sayısı.

Bütün bu birimlerden başka bir de G terimi vardır ki bu radyasyonla cereyan eden reaksiyonun verimini gösterir.

Meselâ gama ışınları ile bombardıman edilen benzen parçalanıyorsa ve absorbe edilen her 100 ev başına 4 benzen molekülü parçalanıyorsa bu reaksiyon için $G = 4$ demektir; yani G, absorplanan her 100 ev enerjiye mukabil değişikliğe uğrayan molekül sayısını gösterir.

3 — Radyasyon Kaynakları. Bugün kimyasal araştırmalarda ve kimya endüstrisinde en çok kullanılan radyasyon kaynakları arasında şunlar sayılabilir :

a) Kobalt — 60 (Co^{60}). Adı kobaltın nükleer reaktörlerde bombardımanı ile elde edilir. Kobalt çekirdeği bir nötron absorbe eder ve Co^{60} haline geçer ki bu radyoaktiftir. Ortalama 1,25 Mev enerjili gama ışınları ile zayıf beta ışınları yayınlar ve yarı ömrü 5,3 yıldır.

b) Sezyum — 137 (Cs^{137}), kuvvetli γ ışınları verir, yarı ömrü 28 yıldır.

c) Kullanılmış reaktör yakıtı. (Spent fuel element). Nükleer reaktörlerde bir müddet kullanılan Uranyum çubukları değiştirilir ve yerlerine yenileri konur. Eski Uranyum çubuklarının içinde Uranyumdan başka Uranyumun bölünme (Fission) ürünleri de bulunur, bu ürünlerin hepsi radyoaktif olup β ve γ ışınları verirler. Böylece nükleer reaktörlerin attığı olan kullanılmış Uranyum metali çok uygun bir radyasyon kaynağı teşkil eder.

d) Van de Graaff ve lineer hızlandırıcı gibi makineler. Bunlar bilhassa Mev mertebesinde yüksek enerjili elektronlar verirler. Radyasyon kaynaklarının şiddetlerini göstermek için «Curie» birimi kullanılır. 1 Curie, saniyede $3,7 \times 10^{10}$ parçalanma yapan yani saniyede $3,7 \times 10^{10}$ tane γ fotonu veya β parçacığı veya α parçacığı veren radyoaktif madde miktarıdır. Halen endüstride kullanılanlar arasında 10^4 Curie şiddetinde olan Co-60 kaynakları vardır.

4 — Nükleer radyasyonlarla cereyan ettirilen reaksiyonlara etki eden faktörler: α , β , γ , x , n , p ve diğer

radyasyonlarla başlatılan ve yürütülen reaksiyonlara şu faktörler etki ederler :

a — Bombardıman edilen sistemin kimyasal yapısı. Meselâ kovalent bağların kuvveti, çift bağ, konjuge olup olmayışı, değişik fonksiyonlu grupların durumu ve sayısı gibi hususlar reaksiyona çok etki ederler.

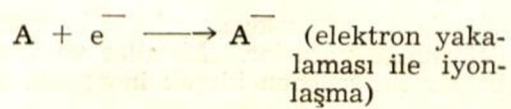
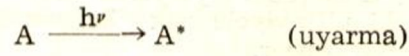
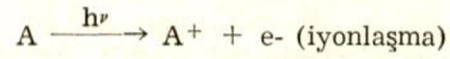
b — Sistemin kimyasal bileşimi. Meselâ saf su γ veya X ışınları ile ayrışmaz, içinde hava bulunan su ise ayrışır.

c — Sıcaklık, âdi kimyasal reaksiyonlara çok etki eder, fakat radyasyonla cereyan edenlere etkisi de farklıdır.

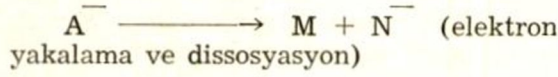
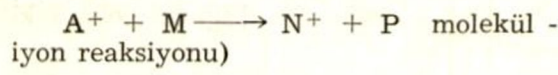
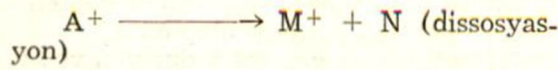
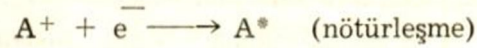
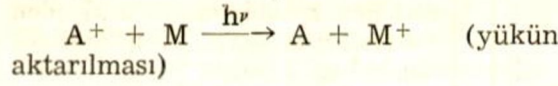
d — Bombardıman için kullanılan ışınların cinsi ve enerjisi. Meselâ α , p gibi ağır ve yüksek enerjili parçacıklar az reaksiyonlar verirler yani az maddeyi değiştirirler, halbuki γ , X , β gibi ışınlar ise birim reaksiyon başına daha fazla maddeyi değiştirirler. Yani α ve p için G küçük ve γ , β , X için ise G çok büyüktür.

5 — Radyasyon kimyasında temel olaylar. İyonlaştırıcı radyasyonlar bir kimyasal sisteme gönderilince, maddeye ışınların çarpması neticesinde madde moleküllerinden elektronlar kopar, bu elektronlar da sökonder elektronların meydana gelmesini sağlarlar. Bu sökonder elektronların enerjileri birbirinden farklıdır ve etraflarındaki moleküllerle reaksiyon verirler. Böylece sistemde iyonlar, uyarılmış haller ve ilâve sökonder elektronlar hâsıl olur. Bütün bu ilk ürünler çok etkin olup birçok tâli reaksiyonlara sebep olabilirler. Meydana gelen maddeler de yine başka reaksiyonlarla başka maddeler verebilirler ve neticede radyasyonlara mâruz bırakılan sistemde çok sayıda ve değişik cinsten ürün maddeler meydana gelmiş olur. Radyasyon kimyasında en önemli iş bu değişik reaksiyonların nisbî ihtimaliyetlerini meydana çıkarmak ve bunlara etki eden faktörleri aydınlatmaktır.

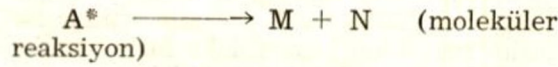
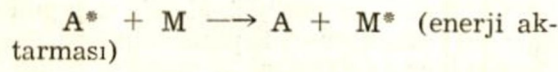
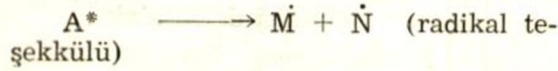
1) İlk fizikokimya olayları :



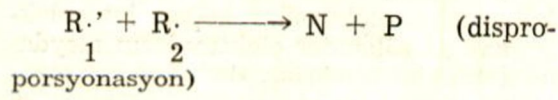
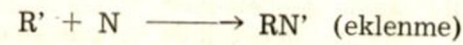
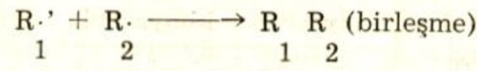
II) İyonların reaksiyonları :



III) Uyarılmış hallerin reaksiyonları :



IV) Radikallerin reaksiyonları :



Burada, $h\nu$ radyasyonları; A, M, N, P sembolleri normal birer molekül veya atomu;

A^+ , A^- , M^+ , M^- , N^+ sembolleri iyonları;

A^* , M^* uyarılmış halleri ve R. ler ise radikalleri gösteriyorlar.

6 — Radyasyonların gaz, katı ve sıvı sistemlere etkisi.

Gazlara radyasyonlar gönderilince fotoelektrik ve Compton olayları yardımıyla gaz iyonlaşır. Gazlarda bir iyon çiftinin teşekkülü ortalama 34ev ister. İyonlardan başka, böyle bir gaz içinde kararsız atomlar, serbest radikaller, etkin moleküller de bulunur. Gazlarda radyasyonlar karşısındaki tepki ultraviyole ışık karşısındaki tepkiye çok benzer.

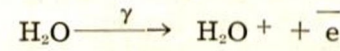
Katılar da radyasyonlar karşısında değişikliğe uğrarlar. Metaller ve iyonik bağlar ihtiva eden birçok inorganik katı

maddeler radyasyonlara nisbeten daha fazla mukavemet ederler, yalnız renk değişiklikleri önlenemez. Mamafih bu katı maddeler nötronlardan, diğer hızlı ağır parçacıklardan ve yüksek enerjili gama ışınlarından çok müteessir olurlar. Sellüloz kararır ve mukavemeti azalır. Polietilen ise «yandan bağlar» (cross-linking) yaparak erime noktası yükselir. Diğer organik katı maddeler de türlü değişikliklere uğrarlar.

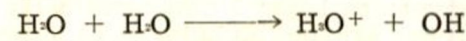
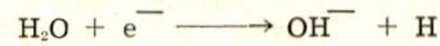
Sıvılara gelince, moleküllerin sıralanış tarzı, aralarındaki çekim kuvvetleri ve uzaklıklar dolayısıyla, radyasyonlar karşısında çok enteresan değişiklikler gösterirler. Sıvılarda ilk etki aktiflenmiş moleküllerin ve radikallerin teşekkülüdür. Radikaller meydana geldikleri andan itibaren sıvı içinde diffüzlenmeye başlarlar. Bu diffüzyon olayından evvel aralarında çarpıştırlarsa birleşerek tekrar ilk molekülleri meydana getirirler. Eğer radikaller aralarında birleşmeğe vakit bulamadan sıvı içine dağılılabillerse işte o zaman birçok yeni reaksiyonlar olur.

Gama ışınlarının sıvılara etkisi iki kısımda incelenebilir.

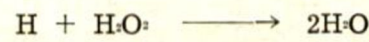
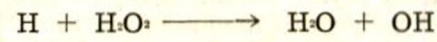
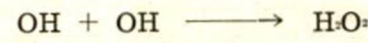
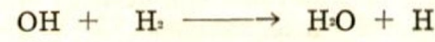
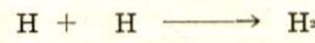
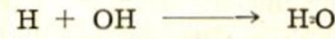
A — Su ve sulu çözeltiler. Saf su gama ve beta ışınlarına mâruz bırakılınca ya hiç parçalanmaz yahut pek az parçalanır. Fakat suda çözünmüş halde yabancı maddeler varsa (meselâ sulu çözeltiler) su parçalanır. Evvelâ gama ışını sayesinde su molekülünden bir elektron kopar ve bir iyon çifti hâsıl olur :



Hâsıl olan bu iyonlar başka su molekülleriyle reaksiyon verebilir :



Son iki reaksiyonda meydana gelen H ve OH radikalleri bilindiği gibi çok etkin ve kararsız olup çabuk reaksiyon verirler, böylece yeni ürünler meydana çıkar :



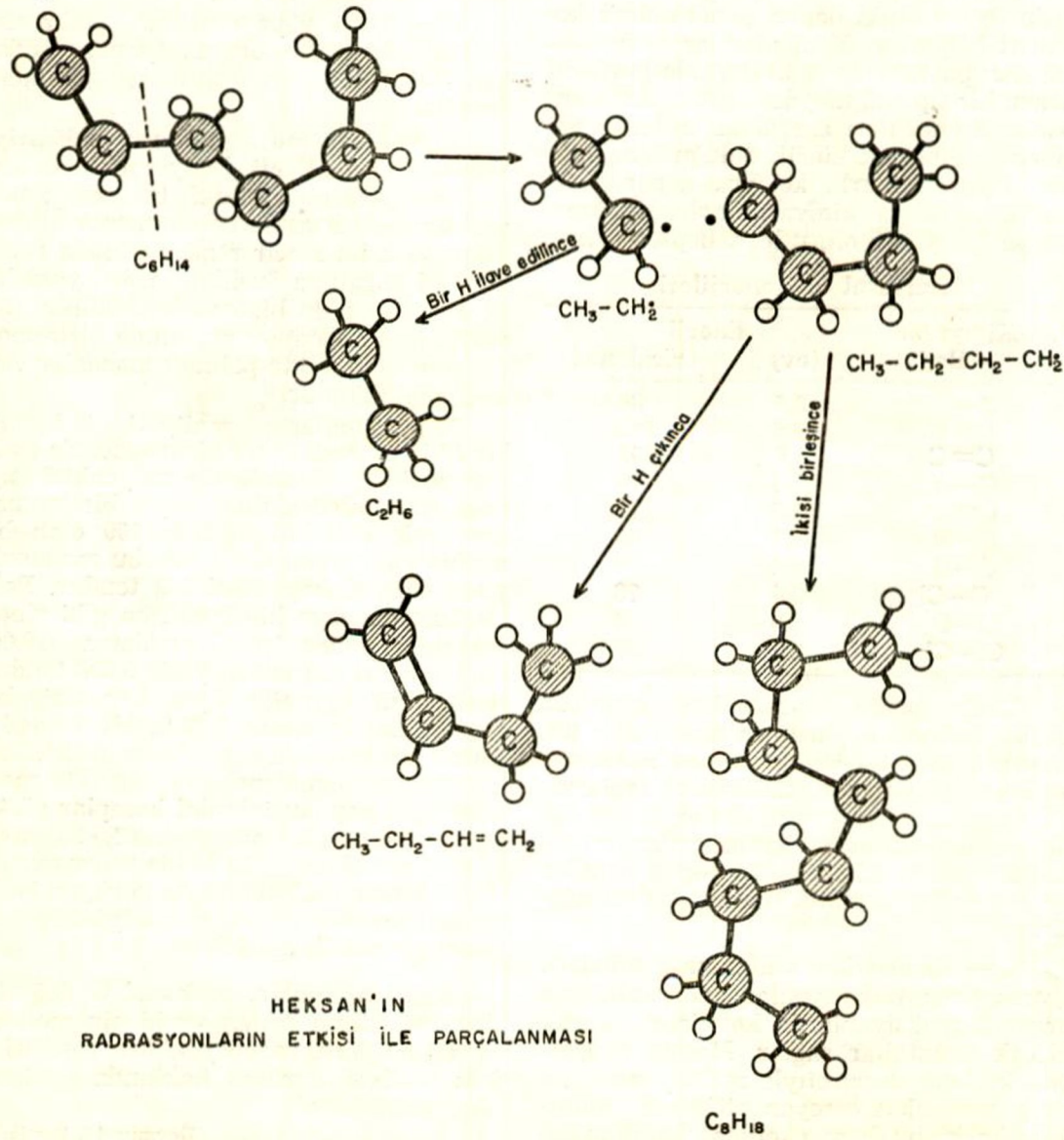
Şu halde suyun iyonlaştırıcı radyasyonlarla bombardımanı neticesinde evvelâ :

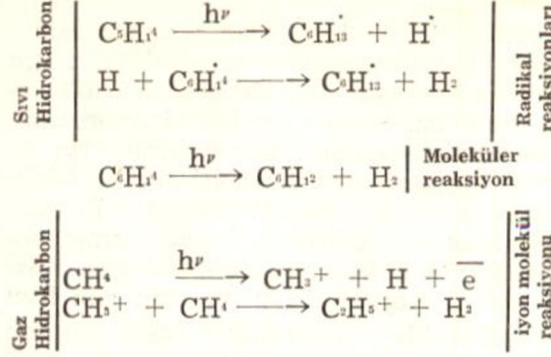
$H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{ara ürünler} \longrightarrow aH + bOH + cH_2 + dH_2O_2$ reaksiyonuna göre dört türlü ürün hâsıl olur, sonra ortamda mevcut maddelerin cins ve konsantrasyonuna, ayrıca radyasyonun şiddetine ve cinsine göre yeni olaylar görülür. Son 10 yıl zarfında sayısız araştırmalar sayesinde a, b, c ve d katsayıları doğru olarak tâyin edilmiş bulunmaktadır.

B — Organik sıvılar.

Organik sistemler nükleer radyasyonlar karşısında o kadar çok ara ürünler

verirler ki bütün bunlar arasında mümkün olan reaksiyonlar ters reaksiyonlara imkân vermediği için denge hali bahis konusu olmaz. Saf bir sıvı hidrokarbon, nükleer radyasyonlara mâruz bırakılırsa şu reaksiyonlar meydana gelebilir: Moleküllerin degradasyonu (Cracking); Polimerizasyon ve kondansasyon; doymamış moleküllerin hidrojenlenmesi. Böylece sistemde hidrojen, metan, ve etan gibi bazı gazların bir karışımından başka yüksek molekül ağırlıklı maddeler bulunacaktır. Sıvı ve gaz birer hidrokarbonun radyasyon karşısında verdikleri bazı reaksiyonlar ve ürünler aşağıdaki misâlde gösterilmiştir,





Kovalent bağlar radyasyonla kolayca kopabilir. Bu kopmaların sebep olduğu ürünler ana maddeden daha büyük molekülü olabileceği gibi daha küçük molekülü de olabilirler.

Sıvıların, gazların ve organik maddelerin ihtiva ettiği bağlar genel olarak kovalent bağlardır. Yani atomlar bazı elektronları paylaşırlar ve aralarında kovalent denen bir tip bağ meydana gelir. Kovalent bağların enerjileri aşağıdaki tablodan görüleceği gibi çok küçük olduğu için nükleer radyasyonlarla kolayca koparılabilirler ve radyasyon kimyası olaylarının karışık ve çok yönlü oluşu bu sebepten gelir.

Kimyasal bağ enerjileri

Kimyasal — Bağ	Enerji (ev)	Enerji (Kcal/mol)
C—C	3,5	80,5
C=C	6,5	145
C≡C	8,6	198
C—O	3,4	79
C=O	7,5	173
C—N	2,4	66
C—H	4,4	98
C—Cl	3,4	78
O—O	1,5	34
Cl—Cl	2,5	57,1

Radyasyonlar tarafından kovalent bağlar kolayca koparılınca moleküller tek elektron ihtiva eden kısımlara ayrılırlar ve bu aktif parçalar (radikaller) aralarında reaksiyonlar verebilirler. Şekilde heksan moleküllerine gama ışınlarının etki edişi ile meydana gelen çeşitli ürünler ve ara haller şematik olarak gösterilmiştir.

7 — Endüstride kullanma sahaları. İyonlaştırıcı radyasyonlar anorganik ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak birçok avantajlar sağlar. Meselâ radyasyon kullanmak suretiyle reaksiyonu daha aşağı sıcaklıkta cereyan ettirmek mümkündür ki bu hem ekonomi bakımından

hem de fazla sıcaklığa dayanmayan maddeler bakımından büyük avantajlar temin edilebilir. Ayrıca radyasyonlar sayesinde, bir reaksiyon katalizör gibi bir yardımcı maddeyi sokmaktan kurtulmak mümkündür. Radyasyonların (bilhassa gama ışınları) çok girici olması dolayısıyla kimyasal reaktörlerin plânlanmasında da büyük bir serbestlik ve kolaylık mevcuttur.

Bugün ileri memleketlerde üzerinde en çok durulan tatbik sahaları şunlardır :

- a — Gıda sterilizasyonu ve pastörizasyonu.
- b — Basit organik bileşiklerin radyasyonla istihsalı. Meselâ benzen ve sudan fenol, amonyaktan hidrazin, metanoldan etilen glikol (G=2-3), fluorlu bileşiklerin istihsalı (G=2.)
- c — Tabii veya sentetik polimerler istihsalı, bunların degradasyonu, yandan bağ (Gross-linking) teşkili, aş polimerizasyonu.

8. Nükleer radyasyonların endüstriye tatbikatının maliyeti. Radyasyonların kimya ameliyelerine tatbiki bilhassa zincir reaksiyonlar halinde en ekonomik olmaktadır. Zira bu zincir reaksiyonunda kendi kendini çoğaltma özelliği vardır, yani bir $h\nu$ kvantumu ile binlerce molekülün bir zincirleme reaksiyon sayesinde birleşmesi ve istenen özellikte polimer maddeler vermesi mümkündür.

Radyasyonların maliyeti hakkında bir fikir vermek üzere bir megacurie (milyon curie) şiddetinde bir radyoaktif kaynağı göz önüne alalım. Böyle bir kaynak sayesinde molekül ağırlığı 100 olan bir madde için verim $G=1$ ise, bu maddenin yılda istihsal kapasitesi 1/2 tondur. Polimerizasyon veya klorlandırma gibi zincir reaksiyonlarında ise G ortalama 10.000 olup istihsal kapasitesi yılda 5.000 tondur. Radyoaktif kaynağın fiyatı her curie başına yaklaşık olarak 1 T.L. civarındadır. Zincir reaksiyonla maddelerin istihsalı halinde, ortalama molekül ağırlıkta maddeler için yapılan tahmini hesaplar gösteriyor ki her kilogram madde 25-30 kuruş mal olmaktadır. Şu halde radyasyonlar ancak zincir reaksiyonu ile yürüyen istihsal sahalarında yani G çok büyük ise nisbeten ekonomik olabiliyor.

Aşağıdaki tablo, muhtelif G değerlerine ve istihsal edilen maddenin molekül ağırlığına göre, radyasyonların endüstri-deki maliyet durumu hakkında kabaca fikir vermektedir.

(Devamı 46. Sayfada)

Kimya Mühendisleri Odasından

Sayın Üyelerimize :

İdare Hey'etimiz 1962 yılı faaliyeti sırasında Oda Merkezini kendi sahlbi olduğumuz bir binaya kavuşturmayı da çalışma programına almayı lüzumlu görmüştür.

Hâlen teşri'i organda bulunan 6235 sayılı Kanunun değiştirilmesine ait tasarı, kanunlaştıktan sonra Odaların kazanacakları müstakil hüviyet muvacehesinde böyle bir teşebbüs bilhassa ehemmiyetli sayılmaktadır.

Hesaplarımız incelendiği vakit, üyelerimizden 150 bin lira civarında bir alacağımız olduğu nazarı dikkati celbetmektedir.

Bu durumda bir taraftan alacakların tahsili için açılacak gayretli bir kampanya diğer taraftan da bütün üyelerimizin bu konuda bir defaya mahsus yardımlarına başvurmak lüzumlu maddi imkânı temin edilebilecektir.

Filhakika alacaklarımız % 30 u tahsil edilir ve 800 ü mütevaciz üyemizden bir defaya mahsus vasatı 30 ar lira tahsil edilebilirse derhal 75.000 lira kıymetli bir binaya kavuşmamız mümkün olacaktır.

İdare Hey'etimiz bu maksatla siz muhterem üyemizden, varsa borçlarını en az % 30 unu derhal ödemenizi ve ayrıca tensip edeceğiniz (rakam mühim telâkki edilmeksizin im-

kânınız her ne ise, beş lira dahi olsa) bir miktar teberruda bulunmanızı dilemeğe karar vermiştir.

Teberru olarak gönderilecek paranın, ayrıca belirtilmesi bu meblâğların başka maksada tahsis edilmeyip Bina Fonu hesabına alınması için bilhassa önemli sayılmaktadır.

İdare Hey'etimiz, bu kampanya muvaffak olduğu takdirde derhal bir Fevkalâde Umumi Hey'et Toplantısı yaparak bütün mensuplarımızın tekrar tasvibini alarak binayı (Apartman Katını) alma hususunu realize edecektir.

Odaya hiçbir suretle borçlu olmayan arkadaşlar teberru imkânını bulamazlarsa o takdirde gelecek yıla mahsuben bir miktar tediye bulunabilirler.

Bu kampanyaya başlangıç olmak üzere İdare Hey'etimiz 1962 yılında 100 er lira teberru etmeği de şimdiden kabul etmiştir.

Odamızın müstakbel çalışmalarında emniyet teşkil edecek ve kira olarak ödediğimiz ayda 700 liranın tasarrufuna imkân verecek böyle bir teşebbüsün tarafınızdan benimseniceğine emin olarak ricamızın müsbet karşılanmasını beklemekteyiz.

Saygılarımızla.

I. Genel ve Tarihi Bilgiler

Sabunlar, sentetik deterjan maddeler, emülsiyon meydana getiren maddeler, yüzeylerin ıslanmalarını temin eden maddeler ve derinliğine nüfuz kabiliyetine sahip olan maddeler genel olarak yüzey aktif maddeler diye isimlendirilirler. Bu gibi maddeler birbirleri ile temasta bulunan iki yüzeyin karakterini ve özelliklerini değiştirirler, bu yüzeylerin kolaylıkla ıslanmalarını temin ederler, kirlerle birleşerek onları bulundukları yerlerden uzaklaştırırlar, poröz maddelere kolaylıkla nüfuz ederler ve nihayet karıştırıldıkları veya çalkalandıkları zaman köpük meydana getirirler. Yüzey aktif maddelerin çoğu moleküllerinin bir ucunda suyu seven (hidrofil) bir grup, diğer ucunda ise suyu sevmeyen (hidrofob) bir grup ihtiva ederler. Deterjan terimi genel bir anıam taşıy ve temizleme özelliğine sahip yüzey aktif maddeler diye izah edilir. Deterjan maddeler içerisinde çok eskiden beri bilinen sabunlar (yağ asitlerinin gliserin esterleri), bitkisel bir orijine sahip olan saponinler ve son zamanlarda sabunun yerini tutmak için meydana getirilen bazı organik yapı bileşikler girerler. Son olarak bahsedilen ve sentetik deterjan maddeler diye isimlendirilen bu organik bileşikler, yağ asitlerinden, petrol veya maden kömürü yan ürünlerinden sentetik olarak elde edilirler. Sabunlar ve sentetik deterjan maddeler aynı fiziksel özelliklere sahiplerse de, kimyasal özellikleri bakımından birbirlerinden tamamen ayrı iki sınıf maddeyi temsil ederler.

Sentetik deterjan maddelerin önem kazanmalarında en önemli rolü olan faktörler şunlardır :

1. Sabunların imali için kullanılan her türlü bitkisel ve hayvansal yağlar, her şeyden önce bir insan gıdasıdır ve aynı zamanda pahalı bir ham maddedir.
2. Sentetik deterjan maddeler sert sular karşısında, sabunlardan daha müessir ve daha fazla temizleme kabiliyetine sahiptirler.
3. Evlerde ve tekstil endüstrisinde deterjan maddelere karşı duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır.

Sabun yerine kullanılan ilk sentetik deterjan madde 1860 senesinde, hint yağının sulfat asidi ile sulfone edilmesi sonucunda elde edilmiş ve meydana gelen maddeye Türk kırmızısı yağı ismi verilmiştir. Birinci Dünya Harbi esnasında Almanya, İngiltere ve Fransızlar tarafından albulka altına alınınca, bitkisel ve hayvansal yağlara karşı gıda maddeleri endüstrisinin ihtiyacı artmış ve bunun sonucunda, maden kömürü veya petrol rafinasyon yan ürünlerinden faydalanarak yeni deterjan maddeler elde edilmesine teşebbüs edilmiştir. Bu teşebbüsün ilk mahsulü 1917 senesinde Dr. Fritz Günther tarafından bulunan Sodium di izo propil naftalin sulfat olmuştur. Sabunun sert sulardaki kalsiyum ve magnezyum tuzları ile, suda çözünmeyen ve sabun sarfiyatına sebep olan çöküntüler vermesi, bu gibi sentetik deterjan maddelere karşı rağbeti arttırmıştır. Sabunun sert sularla meydana getirdiği bu çöküntüler bilhassa tekstil endüstrisinde kumaşların dalgali boyanmalarına sebep olur. Sentetik deterjan maddeler mevzuundaki ilk çalışmalar daha ziyade sabun konstitüsyonu üzerinde meydana getirilecek bazı değişikliklerle, sabunun meydana getirmiş olduğu mahzurların önlenmesi şeklinde olmuştur. Bu sebeple, yağ asitlerinin karbonil gurubu yerine bir hidroksil gurubu konulması ile yağ alkollerinin meydana

SENTETİK DETERJAN MADDELER

İhsan Çataltaş

getirilmelerine ve bunların sulfone edilmelerine teşebbüs edilmiştir. 1930 senesinde Almanlar tarafından piyasaya çıkarılan ve sulfone edilmiş bir yağ asidi esteri olan Igepon A ile yine sulfone edilmiş bir yağ alkolü olan Gardinol ilk sentetik deterjan maddeler arasında yer alırlar. Yağlara nisbetle daha ucuz bir ilkel madde olan petrolden sentetik deterjan maddelerin yapılması fikri ortaya atılmış ve bu mevzudaki çalışmalar sonucunda 1933 senesinde alkil-naftalin sulfonat birleşiminde olan Nacconal isimli deterjan madde meydana getirilerek piyasaya arz edilmiştir.

II. Sınıflandırma :

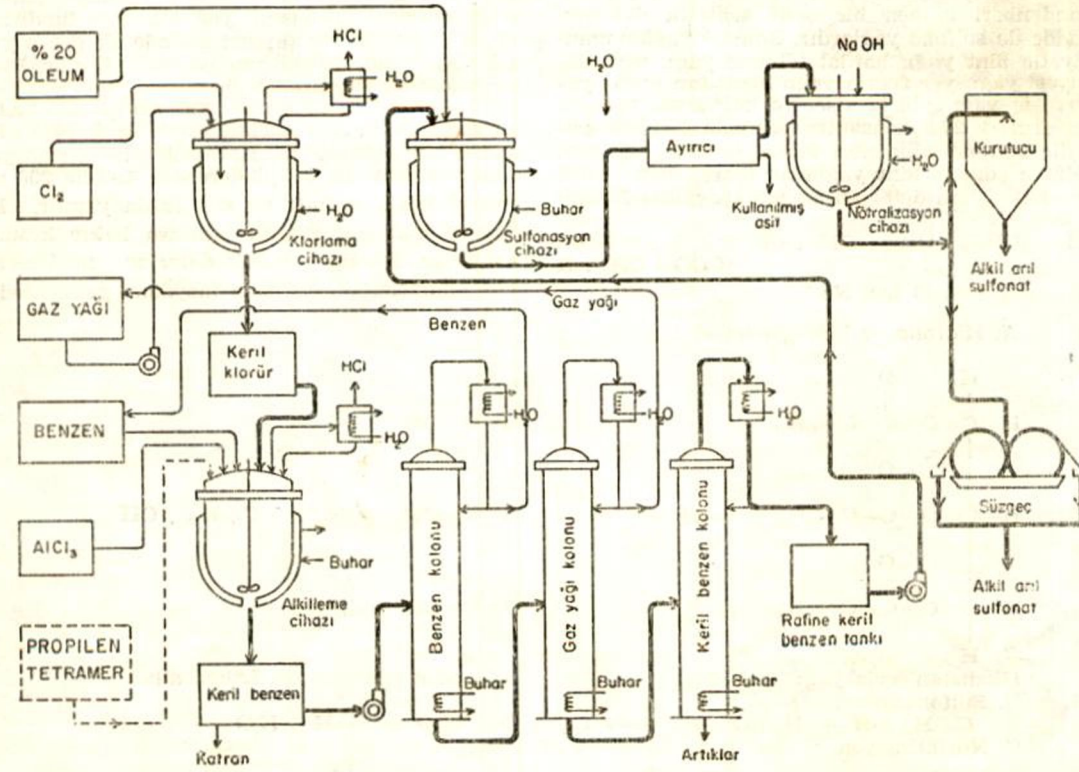
Sentetik deterjan maddeler genel olarak üç sınıfa ayrılırlar, bunlara sırası ile anion yapısında olan, kation yapısında olan ve ionik bir yapıya sahip olmayan sentetik deterjan maddeler denir. Anion ve kation yapısında olan sentetik maddeler iyonize olmaları sebebi ile ionik yapıya sahip olmayan sentetik deterjan maddeler de moleküllerinde bulunan hidrofil gruplar sebebiyle suda kolloidal olarak çözünürler. Hidrofil ve hidrofob grupları havi sentetik deterjan maddelerde, hidrofil gruplar moleküllerin bütününe su içerisinde çekmeye ve çözmeye çalışırken,

hidrofob guruplar da mani olmaya çalışırlar. Eger bu zıt iki tesir aynı kuvvete sahip olacak olurlarsa, sentetik deterjan madde molekülleri sıvı - sıvı temas yüzeyinde yer alırlar. Eger bir su fazı ile diğer bir sıvı fazı temasta bulunmakta iseler, bu takdirde hidrofil gurup su fazı içerisinde, hidrofob gurup ise diğer faz içerisinde çözüneceklerdir. Organik asitlerin sodium tuzlarını göz önüne alacak olursak, 10 karbon atomuna kadar karbon atomu ihtiva eden organik asitlerin sodium tuzları suda kolaylıkla çözünürler, 10 ilâ 18 karbon atomu ihtiva eden organik asitler orta dereced ve 20 karbondan fazla ihtiva edenler ise suda çözünmezler.

Anion Yapılı Sentetik Deterjan Maddeler : Bu sınıfa dahil sentetik deterjan maddeler, deterjan maddeler arasında en önemli yeri işgal ederler ve daha ziyade petrol endüstrisinin yan ürünlerinden faydalanılarak yapılan alkil veya aril sulfonatlarından ibarettirler. Birinci Dünya Harbine kadar düz hidrokarbon zincirine sahip olan sentetik deterjan maddeler kullanılmakta iken, harpten sonra iki kısa yan zincire sahip aromatik sulfonatların da temizleme hassasına sahip oldukları görülerek, bu hususta çalışmaya ve yeni yeni maddeler piyasaya arz edilmeye başlandı. Benzen ve naftalin gibi ham maddelerden başlanarak sentez edilen bu sınıfa mensup sentetik deterjan maddeler oldukça ucuza mal olmakta ve değişik ilkel maddeler kullanarak değişik özelliklere sahip muhtelif sentetik deterjan maddeler elde edilebilmektedir. Aynı zamanda bu tip sentetik deterjan maddeler hidroliz reaksiyonlarına da mukavimdirler. Alkil - aril sulfonatların elde edilmeleri 1 numaralı şekilden de kolaylıkla görülebildiği gibi üç safhada yapılmaktadır.

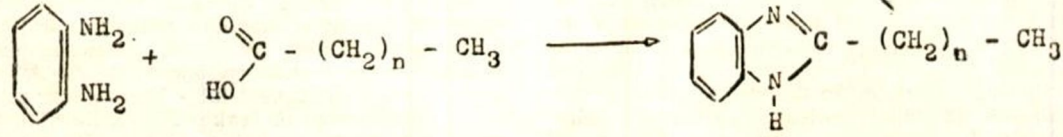
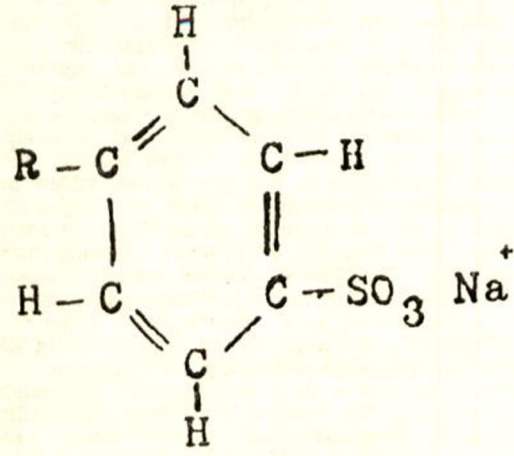
1. Aromatik gurupların alkilendirilmesi,
2. Alkilenmiş aromatik bileşiğin sulfonasyonu,
3. Sulfone bileşiğin sodium hidroksid ile nötrleştirilmesi.

Ham madde olarak nisbeten ucuz olan benzen ve toluen ile, dallanmamış hidrokarbonları ziyadesi ile ihtiva eden petrolün gaz yağı fraksiyonları tercihan kullanılmaktadır. Bu ilkel maddelerden Friedel-Crafts reaksiyonu ile, alkilenmiş aromatik hidrokarbonlar elde edilirler. Gaz yağı 60° ilâ 70° C arasında, karıştırıcıyı havi ve dıştan soğutulan reaktörler içerisinde klor gazı ile muamele edilerek klorlanır. Bu ameliye esnasında umumiyetle katalizatör olarak elementer iody kullanılır. Bu suretle elde edilen alkil - klorürleri karışımı, iç kısmı cam kaplı, karıştırıcıyı havi ve dıştan ısıtılan diğer bir reaktör içerisinde aluminium klorür ve benzenle muamele edilir. Bir Friedel - Crafts reaksiyonu olan bu reaksiyonda, bir kısım klorlanmış gaz yağına altı kısım benzen ve 0,1 kısım $AlCl_3$ ilâve edilir. Teşekkül eden alkil benzen, katalizatörün süzülerek ayrılmasını müteakip destillenerek saflaştırılır ve sonra ayrı bir reaktör içerisinde sulfone edilir. Bu maksat için oleum kullanılır, reaksiyon temperaturü 65° ilâ 80°C derece arasında ve reaksiyon müddeti bir saattir. Alkil - benzen ağırlığının 1,25 katı kadar oleumla karıştırılır ve reaksiyon sonunda reaksiyon karışımı durulmaya bırakılır, reaksiyona girmemiş asid ve hidrokarbon fazlası, sulfone alkil - benzen fazından ayrılır. Sulfone alkil - benzen fazı soğuk su ile yıkanmasını müteakip NaOH ile nötrleştirilir, sıvı veya toz haline getirilerek ambalajlanır. Bu sınıfa mensup sentetik deterjan maddeler aşağıdaki genel formülle gösterilirler.



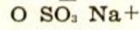
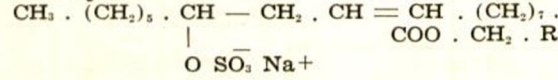
(Şekil 1.1.)

Sentetik deterjan maddelerin bazılarında aromatik halka ile birlikte heterosiklik bir halka da bulunmaktadır. 2-alkylbenzimidazol bileşiminde olan ve Ultravon ismi ile piyasada satılan sentetik deterjan madde, aşağıda gösterildiği şekilde o-phenylenediamin'in bir yağ asidi ile kondansasyonu sonucunda elde edilmektedir.

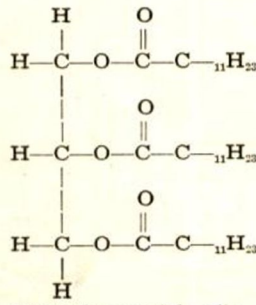


Teşekkül eden bileşik önce sulfone edilir ve sonra NaOH ile nötrleştirilir.

Anion yapısında olan ve çok uzun bir zamandan beri bilinen bir sınıf sentetik deterjan madde de sulfone yağlardır. Sulfone yağlar umumiyetle hint yağı, hardal tohumu yağı, soya fasulyesi yağı, yer fıstığı yağı, hindistan cevizi yağı ve iç yağı gibi bitkisel ve hayvansal menşeli yağların % 27,5 konsantrasyonundaki sulfat asidi ile sulfone edilmeleri sureti ile elde edilirler. Sulfone edilmiş hint yağından ibaret olan Türk kırmızısı isimli deterjan madde aşağıdaki formülle sahiptir.

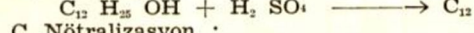


A. Hidroliz ve hidrogenasyon :

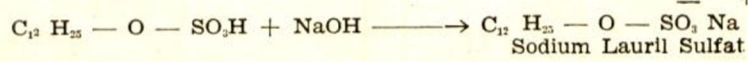


Hindistan cevizi yağı

B. Sulfonasyon :

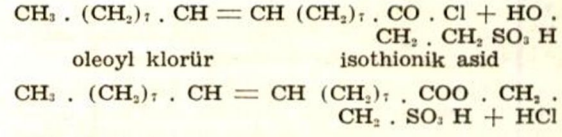


C. Nötralizasyon :

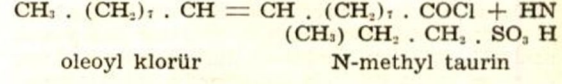


Don yağı, paça yağı ve balık yağlarının da sulfone edilmeleri mümkündür.

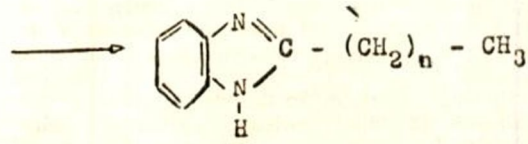
Bugün kullanılan sentetik deterjan maddelerin % 10 unu teşkil etmekle beraber bir zamanların en çok kullanılan sentetik deterjan maddeleri olan Igepon A ve Igepon T nin ilkel maddesi, yağ asidlerinin fosfor triklorürle muameleleri sonucunda ele geçen yağ asidi klorürleridir. Bu tip sentetik deterjan maddeler aşağıda gösterildiği şekilde sentez edilirler.



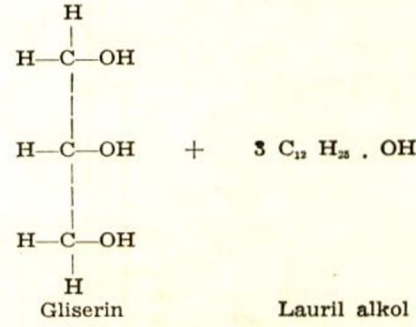
Bu bileşiğin sodium tuzu Igepon A ismini taşır.



Bu bileşiğin sodium tuzu Igepon T ismini taşır.

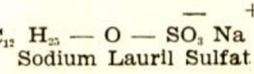
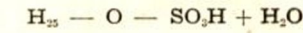


Evlerde ve endüstride kullanılan sentetik deterjan maddelerin % 90 ını alkil-aril sulfonatları ve yağ alkolu sulfatlarının sodium tuzları teşkil ederler. En önemli yağ alkollerini, hindistan cevizi yağından bir karışım halinde ele geçen yağ asidlerinin hidrogenasyonu ile elde edilirler. Bunların çoğunu lauryl alkol ile oleoyl alkol teşkil etmektedirler. Bu alkollerin, yağ asidlerinin metalik sodiumla indirgenmeleri sureti ile de elde edilmeleri mümkündür. Katalitik hidrogenasyon ameliyesi 200° ilâ 300° C derecede, 100 ilâ 200 atmosfer baskı altında ve sıvı fazda yapılır. Bu esnada katalizör olarak bilhassa bakır kromat kullanılır. Bu tip sentetik deterjan maddelerin elde edilmeleri üç safhada meydana gelmektedir.



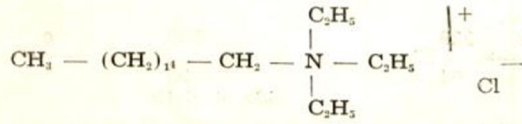
Gliserin

Lauril alkol

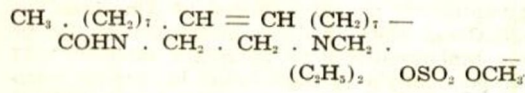


Sodium Lauril Sulfat

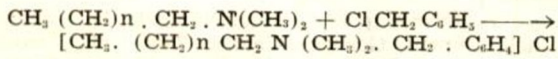
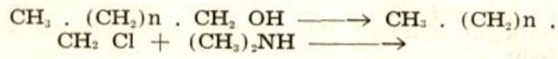
Kation Yapılı Sentetik Deterjan Maddeler : Kation yapısındaki yüzey aktif maddelere aynı zamanda ters sabunlar da denilmektedir. Bunlar deterjan madde olmaktan ziyade mikrop öldürücü tesirleri sebebiyle kullanılırlar. Bu tip yüzey aktif maddelerde uzun hidrokarbon zinciri (hidrofob grup) kationu meydana getirmekte, anion ise klorür veya bromür ionu olmaktadır. Uzun hidrokarbon zinciri ucundaki kuarterner amonyum gurubu, bu hidrofob gurubun çözünmesini temin eder. Açık formülü aşağıda gösterilen Cetyltriethylamonium klorür, umumiyetle karşılaşılan kation yapılı sentetik deterjan maddelerden biridir.



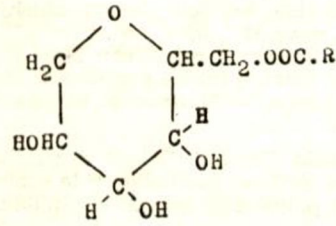
Cıba Fabrikaları tarafından Sapamin ticari ismi altında piyasada satılan diğer bir cins kation yapısındaki sentetik deterjan madde ise oleoyldiethylmethylethylenediamin'in methoxysulfonat birleşmesinden meydana gelmiş olup, açık formülü aşağıda gösterildiği gibidir.



Zephinol ticari ismi ile tanınan sentetik deterjan madde 1935 senesinde aşağıda gösterildiği şekilde sentez edilmiştir.



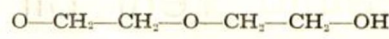
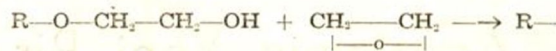
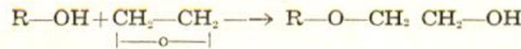
İkinci Dünya Harbi esnasında Bond ve Price, yukarıdaki metodu, düz zincirli yağ alkollerini yerine aynı alkollerin aminlerini kullanarak kısalttılar. Bu yeni metoda göre, yağ asitleri 300°C derecede amoniakla birlikte ısıtılarak nitrillerine dönüştürülmekte ve nitrillerin indirgenmeleri ile de primer aminler elde edilmekte idi. Yağ asitlerinden elde edilen bu aminler karışımı, formik



asid ve formaldehidle muamele edilerek metillenir. Nötralizasyonu müteakip karışım benzil klorürle muamele edilerek kuarterner şekle dönüştürülür.

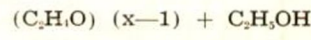
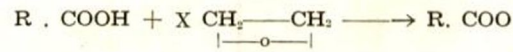
İyonik Bir Yapıya Sahip Olmayan Sentetik Deterjan Maddeler : İyonik bir yapıya sahip olmayan sentetik deterjan maddeler yağ ve kirleri uzaklaştırmakta çok mükemmel iş görürler, asidik ve bazik çözeltilerden müteessir olmazlar, sert sulara mukavimdirler. Bu sınıfa giren sentetik deterjan maddeleri de (a) alkil-fenol-etilen oksid tipinde, (b) alifatik poli alkollerin esterleri tipinde ve (c) yağ asitlerinin amidleri tipinde olmak üzere üç guruba ayırmak mümkündür.

Evlerde ziyadesiyle kullanılan sıvı deterjanların ekserisi bu tiptedirler. Bu guruba dahil deterjan maddeler umumiyetle, fenol veya alkollerin birkaç mol etilen veya propilen oksid ile muamele edilmeleri sureti ile elde edilirler. Orta temperatur ve baskılarda, kalevi reaksiyonlu katalizatörler muvacehesinde etilen oksid, alkol ve fenollere hidroksil gurupları bağlar.



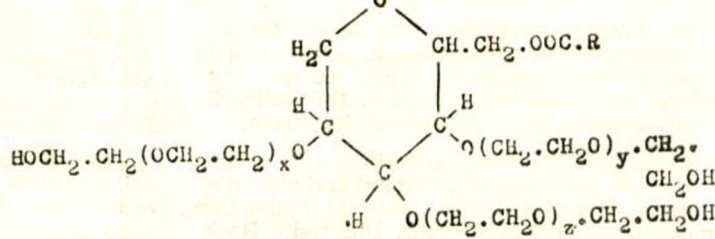
İyonik bir yapıya sahip olmayan ilk yüzey aktif maddeler Almanya'da I. G. Farbenindustrie firması tarafından sentez edilmiş, Peregol, Igepal, Leonil ve Emulphor isimleri altında piyasaya arz edilmişlerdir. Bu deterjan maddeler yağ alkollerini veya alkil substitue fenolleri etilen oksid ile muamele ederek elde edilmişlerdir. Yukarıdaki formüllerden de görüldüğü gibi deterjan madde molekülü iki kısımdan müteşekkildir. Hidrokarbon kökü ve etilen oksid kökü. Etilen oksid kökü hidrofil bir guruptur ve bütün molekülün suda çözünmesini temin eder.

Ester yapısında olan yüzey aktif maddeler taktirinde ham maddeyi yağ asitleri veya reçine asitleri teşkil ederler ve bu asitler etilen oksid kondenzasyonu ile esterlere dönüştürülürler.



Eter yapısında olan, ester yapısında olanlara nisbetle sert sulara ve hidroliz reaksiyonlarına daha mukavimdirler.

Eter ve ester yapısında olan yukarıki yüzey aktif maddelere ilâveten, son zamanlarda geliştirilen yeni ve kompleks yapılı maddeler de mevcuttur. A. B. Devletlerinde Atlas Powder Kumpanyası tarafından Span ve Tween ticari isimleri altında piyasaya arz edilen sentetik deterjan maddeler bu tiptedirler.



III. Kullanıldıkları Yerler: Sentetik deterjan maddeler aşağıda gösterilen yerlerde kullanılırlar.

1. Evlerde ve tekstil endüstrisinde temizleme maddesi olarak : Temizleme maddesi olarak kullanılan toz veya sıvı halindeki deterjan müstahzarlar % 40 yüzey aktif madde ile % 60 nisbetinde ekseri kısmını sodium sulfatın meydana getirdiği yardımcı maddelerden müteşekkildirler. Temizleme ortamının kalevi olması, temizleme hususunda faydalı sonuçlar verdiği için, bu temizleme müstahzarlarına soda, bazik karbonat, silikat ve fosfat tuzları ilâve edilirler. Tetrasodium (Devamı 46 ncı Sayfada)

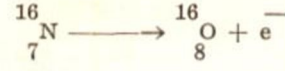
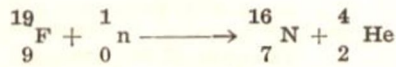
Acroleinin Yeni Bir Kimyasal Yolla Redüksiyonu

EMİR GÜLBARAN ve
M. S. KHRASAH

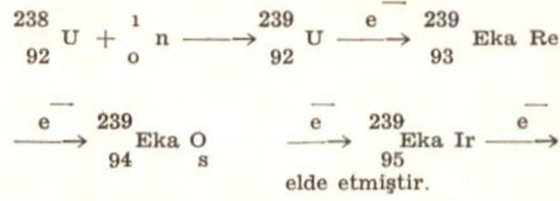
(Araştırmalar «University of Chicago Department of chemistry», John, Araştırma Laboratuvarında yapılmış olup 1956 da Amerika'da 1959 da Ankara Üniversitesi Fen Fakültesindeki konferans salonunda açıklanmıştır.)

Bu araştırmaları 1956 senesinde Chicago Üniversitesi Profesörlerinden M. S. Kharash'ın Dupont Company'den bana vermiş olduğu Post Doctoral Fellowship'le yapmışım. Bu vesile ile bu üniversiteden biraz bahsetmek istiyorum.

Chicago Üniversitesi Amerika'nın ve dünyanın en çok isim yapmış üniversitelerinden biridir. Bu üniversiteden Post Doctoral Fellowship almak çok zor bir problemdir. Üniversite Rockefeller yardımı ile 19 uncu asrın sonlarına doğru kurulmuştur. Zamanla bünyesinde topladığı ilim adamları ile hayli genişlemiş ve bu günkü halini almıştır. Bu üniversitede gene dünyanın en tanınmış kimyacıları ve fizikçileri çalışmış ve halen çalışmaktadır. Bunlardan bazıları : Prof. Dr. Enrico Fermi, kendi adını taşıyan Enstitüsünde ilk defa Cyclotron'u kurmuş, muhtelif elementleri neutronlarla bombardıman ederek yapma elementleri elde etmeye muvaffak olmuş ve Nobel mükâfatı almıştır.



ve 1938 de ${}^{238}_{92}\text{U}$ n la bombardıman ederek «Trans Uranien» denilen atom numaraları 93, 94, 95. ... olan «Radyo Elementler» i



Prof. Dr. Urey, kısa bir müddet yanında çalıştığım bu kimyacı, ağır su üzerinde yaptığı araştırmalar ve buluşlarla Kimya Nobel mükâfatı almıştır.

Prof. Dr. Compton, Nobel Mükâfatı almıştır.

Prof. M. S. Kharash, araştırmalarımızı beraber yaptığımız bu zat «Journal of American Organic Chemistry» ve diğer mecmualarda 250 ye yakın ilmi araştırma ve neşriyata sahiptir. 1957 de Kopenhag'daki beynelmilel kongrelere gelmiş ve orada beyin kanamasından vefat etmiştir. Bu mesai arkadaşımı burada hürmetle anarım.

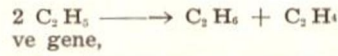
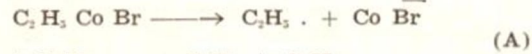
Prof. Dr. Landsberger, uzun zaman Türkiye'de çalışmış olan bu zat, Chicago Üniversitesinin Şarkiyat Kürsüsü Başkanlığını deruhte etmektedir.

Bu üniversite Kimya Enstitüsünde, her sene; Shell, Dupont, General Electric, Texas oil, Esso, Standard Oil Company of Indiana, Firestone Tire and Rubber Company, Merck ilâh... gibi fabrikaların ilim adamları bir senelik araştırma ve buluşları hakkında konferanslar verirler.

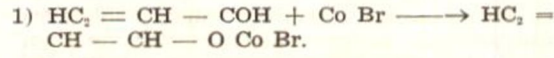
Araştırmalarımızın hedefi hâlen kimyacılarca meçhul olan ve bugün endüstride büyük bir rol oynayan, kâğıt üzerinde düşündüğümüz aşağıdaki konstitüsyon formüllerinin laboratuvarlarda yapıp yapılamıyacağı idi. Denemelerimiz için kullanılan ham madde Acrolein (acry) aldehid propanal) idi. $k. n = 51^{\circ} 52^{\circ}\text{C.}$, $e. n = 87^{\circ}\text{C}$ olan, gözyaşartıcı bu sıvı 1 nci Cihan Harbinde Almanlar ilk göz yaşartıcı zehirli gaz olarak kullanmış, sonraları İtalyanlar Habeşistan harplerinde kullanmışlardı.

Çalışmalarımızda önceleri Grignard çözeltileri ile acroleinden serbest radikaller elde etmek ve bunlardan bazı polimerler yapma düşünüldü.

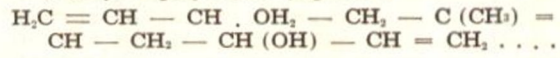
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CoBr} + \text{CoBr}_2$ katalizörü ile



ve gene,

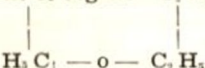
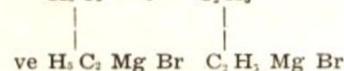
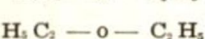
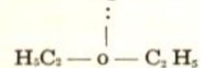
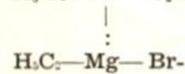


2) Acroleini isoprenle polimerizasyona sokup bazı yeni polimerler yapmak :

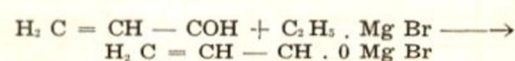


gene Grignard ile (A) da gösterdiğimiz radikal-

Tecrübi kısım : Grignard reagenti hazırlandı. Üç ağızlı bir balona bir ayırma hunusu, bir soğutucu, bir otomatik karıştırıcı ilâve edildi. Bu balona bir yerden Linde azotu giriyor, diğer taraftan çıkıyordu. Balona 54.7 gr. Magnezyum talaşı, 4,5 gr. C_2H_5Br (100 c.c. mutlak eterde) kondu. Bu çözeltinin bir kısmı balona kondu. Alttan ısıtılma başlandı. Reaksiyon başladıktan sonra diğer kısım muntazam damlalar halinde reaksiyon kabına huniden akıtılıyordu. Reaksiyon müdetince azot cereyanı devam ediyordu.

$$\text{H}_3\text{C}_2 - \text{o} - \text{C}_2\text{H}_5$$


Hazırladığımız bu Grignard çözeltisi ile acrolein 5 % . mol Co Br_2 'ün katalitik tesiri ve Grignard ile reaksiyona sokuldu.



190.00 gr. Grignard üç ağızlı balona kondu.
1.65 gr. Co Br. katalizörü ilâve edildi.

b) Su fazı : Eterle ekstrakte edildi. Eter bakiyesi yıkandı. Eter tabakasındaki su susuz sodyum sulfat ile çalkanarak alındı. Sulu ekstrakt birleştirildi. Su tabakası eterle birkaç defa çalkalandı. Sonra eter su ile yıkandı..

Eter tabakası destile edildi. Önce 34°C. de normal basınçta eterin hepsi uçtuktan sonra su trompu ile daha yüksek sıcaklıkta destilasyona devam edildi.

Destilat

a) $K_p, 0,8 \text{ mm} = 60^\circ\text{-}93^\circ\text{C.}$

b) Kp. 0,8 mm = 93°-110°C de

diğer kısım inek memesi içine toplandı, a, kıs-
mında refraktometre yardımı ile kırılma indeksi

20
muhakkak Divinylglycol olamazdı. Muhtemelen
bir alkol polimerizasyonu idi. Yani başta yazdığımız formüllerin bazıları elde edilmiş olabilirdi.

Çünkü D.V.G. un kırılma indeksi $n_D^{20} = 1,4761$

dir.

b) Maddesinde yani 93°-110°C. de destillenen kısımda kırılma indisi tâyin edildi.

$n \frac{D}{20} = 1,4760$ bulundu. Bu madde D.V.G.

olabildi. Fakat muhakkak D.V.G. dür diyemedik. Gine kırılma indeksi bu değeri veren pek çok organik bileşikler olduğu malumdur. Yeni bulduğumuz maddenin hakiki mahiyetini tespit etmek için molekül ağırlığı, C. H tayinleri Ozon ile ozonizasyon v.s. gibi daha derin denemelere başlandı.

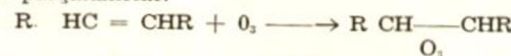
Molekül ağırlığı : 129 bulundu (D.V.G. un 114 tir). Bu maddemizin D.V.G. olduğunu biraz daha aydınlanmış oldu.

Karbon ve Hidrojen t v nleri

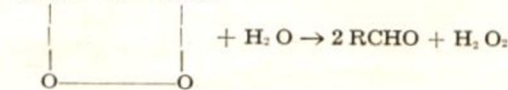
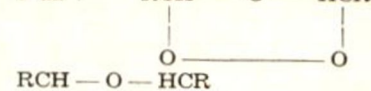
	C. %	H. %	O. %
Hesapla bulunan	63.15	8.77	28.08
Deneme ile bulunan	64.70	8.05	27.25

Bu araştırmalar, bu yeni reaksiyonlarla ilk defa olarak D.V.G. elde edilebileceğini aydınlatmış oluyorduk. Yani kâğıt üzerinde yaptığımız konstitusyon formüllerini lâboratuvarda tahakkuk ettirmiş oluyorduk.

Ayrıca bu maddeye ozon ilâve edilince olefinler inzimam reaksiyonu meydana getirirler ve ozonitler teşekkül eder. Su ile karbinol bileşiklerine parçalanırlar.



o da : $\text{RCH} \text{---} \text{O} \text{---} \text{HCR}$



Ozonizasyon deneyleri : Bu reaksiyonlar için ozonotörler kullandık — ozonotörler normal bir kalorimetre bombası biçiminde ve büyüklüğünde olup içiçe geçmiş silindirdir arasında kuvvetli bir potansiyel farkı doğuruluyor. Oksijen bombadan gelip muayyen bir hızla bu ozonotörü dolayış çıktığında içinde $O_3 + O_2$ karışımı teşekkül ediyor. Bu elde edilen ozon ve oksijen karışımını sıvı halindeki maddemiz üzerinden geçirdik.

Maddeyi havâ kap aseton ve karbon dioksit karışımı ile mütemediyen soğutulmakta idi. Ozon etilasetatla karışık olan maddemizle reaksiyona giriyor, artık gazlar 5 % lik potasyum iodyür üzerine sevk ediliyordu. Burada maksat, maddemiz tarafından tutulan ozonun fazlası potasyum iodyürün rengini sarartması ile ('iod açığa çıkması') ozonlanmanın bittiginin kontrolü idi. 6 dakika içinde maddemizden ozonitler tesekkül etti.

Bu ozonit ısınmadan, su trompu ile destile edildi.

Kp 11 mm = 23° - 24°C idi.

Renksiz ve yapışkan bir sıvı destillendi. Bünyesini tâyine maalesef vakit bulamadık. Bu madde su ile hidrojen peroksit veriyordu.

Kundurada taban malzemesi olarak plâstiklerin kullanılması, bütün dünyada kösele imalatçıları zor durumlara düşürmüş, bir çok kösele fabrikası kapanmak zorunda kalmıştır. Tabii derinin sıhhi, konforlu, hafif olmasına karşılık, sentetik taban malzemesi ucuz, daha dayanıklı ve vaterpruf olması imalâta ko-

Kösele için Zirkonium Debagatı

Aydın AKTAN

laylık göstermesi gibi özelliklerle gittikçe artan bir talep görmektedir.

Tabii köselelerin zayıf taraflarını ortadan kaldırarak, plâstiklerle olan mücadeleye devam edebilmesini sağlamak amacıyla bir çok tetkikat ve tatbikat yapılmaktadır. Aşağıda anahatları kısaca açıklanacak olan **Zirkonium Debagatı**, deriyi biraz daha pahalılaştırmakla beraber, dayanıklılığını 4-5 defa artırmıştır. Zirkonium tuzları ile tabaklanmış köseleden mamûl ayakkabılar tecrübe için Fransa Bisiklet Turuna katılan sporculardan birine verilmiştir. En iyi köseleden yapılmış diğer ayakkabılardan tur devamınca vasatı 3'er çift aşındığı halde, Zirkoniumlu taban ancak yarı yarıya aşınmıştır. Bu kullanma tecrübesinde, Zirkonium debagatinin deriye çok fazla bir dayanma özelliği verdiğini göstermektedir.

Mineral maddelerle yapılan en eski

debagat bilindiği gibi şap debagatidir. Asrın başlarında krom tuzları ve ilk çeyreğinde de demir tuzları debagatte kullanılmaya başlanmıştır. En yeni olarak ta Zirkonium tuzları, Krom tuzlarına benzer şekilde kullanılmaktadır. Zirkonium tuzları yalnız olarak kullanıldığı takdirde düşük Bazisiteli (x) debagat yapmak, pH 1.5-2 civarında çalışmak mecburiyeti vardır. Halbuki bahsedeceğimiz Zirkonium debagatinde maskeleme vasıtaları kullanılmak suretiyle pH 3-3,5 civarında çalışmak mümkündür ki bu yukarıda zikredilen çok sağlam dayanıklı köseleler vermektedir.

Şimdi metod'u kısaca gözden geçirelim;

Kireçleme ve kireç giderme. Normalden daha fazla yapılmaktadır. Deriyi Zirkonium debagatine açmak için uzun ve tam bir kireçlemeye ihtiyaç vardır, fakat bu esnada derinin gevşemesinden kaçınılmalıdır. Tam beyaz deriler elde etmek ve derinin natürel sarı rengini gidermek maksadı ile beyaz kireç yapılması şayanı arzudur.

Piklaj iyi ve tam manasiyle mütecanis olmalıdır. Kalın deriler piklaj işinde bir gece bırakılmalıdır. Piklaj tuz ve tercihan asetik asitle yapılmalıdır.

Maskeleme vasıtaları : Debagat, maskeleme vasıtaları kullanılarak takriben pH 3 civarında yapılır. Bu şartlar maske-siz 1.5 pH civarındaki orijinal Zirkonium debagatine nazaran daha iyi nüfuz sağlar. Maskeleme vasıtaları yüksek pH sağladıklarından şayanı arzudurlar. Zirkonium debagatinde Kroma nazaran 2,2 misli daha fazla madde deri tarafından bağlanabilir. Takriben % 4-5 ZrO₂ normaldir. Maskeleme vasıtasını hesaplarken piklajda asetik asit kullanılmışsa bunu hesaba katarak azaltmak lâzımdır.

Dolaplama bir kaç saat sürer. Homojenliği sağlamak için bir gece dolap içinde bekletilir. Bazifikasyon, sabit olarak 4,5-4,8 pH elde edinceye kadar sodium Bi karbonatla yapılır. Bu umumiyetle debagat çözeltisinin bileşimine tâbi olmak üzere kullanılan Zirkonium (Z.T. 45) ağırlığının % 8-15 idir. Homojenlik için derinin bir kesiti üzerinde endikatörle bakmak lâzımdır.

Yağlama: Koyu renkli yağlardan kaçınılmalıdır. Anionik bileşimler kullanılmalıdır. Zira Zirkoniumla sabun teşkil
(Devamı 46 ncı Sayfada)

Beton Mukavemeti Üzerine Sıcaklığın ve Rutubetin Etkileri

Hayri Yalçın

Konu

Beton mukavemeti üzerine her şeyden evvel kullanılan agreganın cinsi ile çimento dozajının etki yapacağı bilinen bir gerçektir. Kalitesi uygun bir agrega ve yüksek bir çimento dozajı kullanılmak ve bazı katkı maddeleri ilâve edilmek suretiyle yüksek mukavemetli bir beton elde edilmesi kabilidir.

Ancak kullanılan malzeme ne olursa, olsun, beton karışımı hazırlandıktan sonra, betonun muhafaza edildiği ortamın da beton mukavemeti üzerine hissedilir derecede tesir ettiği görülmüştür. Betonun muhafaza edildiği ortamın sıcaklığı ve relativ rutubeti değiştiği zaman beton

mukavemetinde değişiklikler olduğu yapılan deneyler sonucu ortaya çıkmıştır.

Sıcaklık ve rutubetin beton üzerine olan tesirlerini tam olarak ölçmek için su + çimento reaksiyonuna etki yapan diğer fiziko kimyasal faktörleri sabit tutmak gerekmektedir.

Su + Çimento Reaksiyonuna Etki Yapan Fiziko Kimyasal Faktörler

Su + çimento reaksiyonu, iki faz ve üç kademe üzerinde yürüyen heterojen bir reaksiyondur. Dolayısıyla bu reaksiyonun hızının ve derecesinin kontrolü hayli karışık bir durum gösterir. Her şeyden evvel reaksiyona giren unsurlardan biri olan çimentonun cinsi ve özellikleri reaksiyon hızında birinci derecede rol oynar.

Çimento Hidratasyon Isısı :

Birbirinden farklı çimentoların hidratasyon ısıları farklıdır. Bilhassa alüminyum yüzdesi yüksek olan çimentolar yüksek hidratasyon ısıları çıkarmaktadırlar.

Çimento klinkeri terkinde bulunan C₃S, ilk üç gün içinde, C₃A dan 30 defa daha az hidratasyon ısıları çıkarmaktadır. Dolayısıyla fazla miktarda C₃S ihtiva eden çimentolarda (Özellikle adi portland çimentoları) su + çimento reaksiyonunun aktifliğinin azalacağı muhakkaktır.

Çimento Spesifik Yüzeyi :

Çimento spesifik yüzeyi büyük olduğu zaman (iyi öğütülmüş, ince çimentolar) çimento + su reaksiyonundaki birinci kademe olan çözünme reaksiyonu süratle cereyan edecektir. Yeteri derecede ince öğütülmüş çimentoların (1600 cm²/g dan daha yüksek) klinker bileşikleri sertleşme reaksiyonu başlamadan daha evvel tamamen çözünebilmektedirler.

Aksi halde klinker bileşiklerinin büyük bir kısmı sertleşme reaksiyonuna iştirâk edemeyecektir.

İlâve Maddeleri :

Su + çimento reaksiyonuna aktiflik veren çeşitli kimyasal maddeler beton içine katılmaktadır. Bunlardan en çok bilinen ve kullanılan kalsiyum klorürdür.

Kalsiyum klorür bir çok fiziko kimyasal etkiler sonucu beton prizini son derece süratlendirir, soğukta beton dökülmesini sağlar. Fakat betonun nihai mukavemetini artırıcı bir tesiri yoktur.

Sıcaklık :

Yeni hazırlanmış betonlar, belli bir süre ve belli bir dereceye kadar ısıtıldıkları zaman mukavemetlerinde artmalar olmaktadır.

Yeni hazırlanmış betonu ısıtmakla su + çimento reaksiyonu kontrol altına alınmakta ve bu reaksiyon sonucu teşekkül edip betona sertliğini veren kristallerin beton bünyesi içindeki boşlukları istenilen şekilde doldurması sağlanmış olmaktadır.

Nasıl, ne derece ve ne kadar bir ısıtma ile beton mukavemetinde maksimum değer elde edilebilir? Bu soruya cevap bulabilmek için pek çok tecrübe yapılmıştır. Fakat, kullanılan çimentonun cinsi, beton yüzeyi ve kalınlığı, su + çimento oranı ve dozaj gibi birçok faktörler değiştikçe sıcaklığın beton üzerine olan etkileri değişmekte olduğundan, önceden genel ve sabit bir optimum halin tayin edilmesi kabil olmamaktadır.

Deney :

Bu konuda laboratuvarımızda özel bir humidite odası kullanmak sureti ile bir seri deney yapılmıştır.

Nümuneler şu terkipte hazırlanmıştır:

600 g. Dere kumu (4 nolu elekten geçen)
200 g. Ankara portland çimentosu
100 g. Su (W/C = 0.50)

Hazırlanan nümuneler 2^{II}x2^{II}x2^{II} lik kalıplara dökülmüştür. Özel humidite odası içinde doymun rutubette (% 100 relativ rutubet) ve sabit bir sıcaklıkta 3 gün tutulan nümuneler kırılarak mukavemetleri tesbit edilmiştir. Aynı terkipte ve normal şartlar altında (70°F, % 100 relativ rutubet) 28 gün tutulmak suretiyle R28 elde edilmiştir.

F°	C°	Kg/cm ²	R _s —x100 R ₂₈
Kuru sıcaklık	3 gün		
70	21	60	18
80	27	82	25
90	32	89	27
100	38	92	28
105	41	99	30
120	49	120	37
135	57	165	51
140	60	172	53
160	71	180	55
190	88	135	42

Rutubet :

Beton karışım suyunun büyük bir kısmı çimento tarafından kimyasal olarak bağlanmaktadır. Bu bağlanma reaksiyonu çok uzun zamanda sonuçlanmaktadır. (Bir ay zarfında lüzumlu suyun ancak ortalama % 50 si kimyasal olarak bağlanabilmektedir).

Su - çimento oranını yüksek tutmak beton mukavemetini düşürücü olarak tesir gösterdiğinden, su - çimento oranını kabil olduğu kadar düşük alıp beton içindeki suyu muhafaza etmek en iyi çözüm yoludur.

Beton içinden buharlaşma yoluyla su kaybı betonun muhafaza edildiği ortamın relativ rutubeti ile doğrudan ilgilidir.

Doymun ortamda (% 100 relativ rutubet) tutulan betonların su kaybetmiyecekleri muhakkaktır.

Deney :

Değişik relativ rutubetlerde yaptığımız deneyler aşağıdaki sonuçları vermiştir. Nümuneler daha evvel anlatılan şekilde hazırlanmıştır.

Kuru sıcaklık	Relativ rutubet	3 gün Kg/cm ²	R _s —x100 R ₂₈
100°F	60	55	17
38°C	80	69	21
	100	92	28
140°F	60	89	27
60°C	80	112	34
	100	172	53
160°F	60	85	26
71°C	80	100	31
	100	180	55
190°F	60	45	44
88°C	80	84	26
	100	135	42

Sonuç :

Betonun muhafaza edildiği ortamın relativ rutubeti düşük oldukça beton mukavemeti hissedilir derecede (% 50 ye kadar) düşmektedir.

Doymun rutubet ortamında ısıtılan betonların (80°C i aşmamak şartıyla) mukavemetleri yükselmektedir.

Beton mukavemeti artışı ısıtma süresine ve derecesine bağlı olduğu gibi, çimento cinsine ve özelliğine de fazlasiyle bağlı bulunmaktadır.