

Wolfram Cevherlerinde Kolorimetrik ve Kantitatif Tenör Tayinleri ve Cevherlerde Bulunan Diğer Maddeler için Tayin Metodları

Halit ERKAN

Giriş : Bu yazı 1955 yılında kolorimetrik olarak yaptığımız Wolfram tayınlarda elde ettiğimiz müşahade ve tecrübe neticelerini ihtiva etmektedir. Aynı mevzuda çalışacak arkadaşlara faydalı olacağı düşünülerek yazılmış, yine bu gayeye hizmet için teferruata girilmiş ve WO_3 tayınlarda tatbik edilen diğer bazı metodlarla, Wolfram cevherlerinde bulunan **gayrisafiyetlerin** tayıni için literatürde rastladığımız usuller ve şelit konsantrasyonlarında **gayrisafiyetlerin** cezayı mucib tenörlerini gösteren bir cetvel ilâve edilmiştir.

Yazının muhteviyatı, ilmi bir çalışmanın neticesi olmayıp sistematik, sür'atli ve yüklü bir analitik çalışmada neticelerin kontrol ve hassasiyeti bakımından yapılan bazı tecrübe ve müşahadeler ile bunların mukayeselerinden ibarettir. Çalışma zamanlarından, araştırma ve tetkik için zaman ayıramamak geniş bir etüd yapmak imkânını vermemiş, tekrarı ve tetkiki arzu edilen bazı hususlardan da mecburen vazgeçilmiştir (1).

İşin gayesi : 1955 yılında, Uludağ Wolfram araştırmalarında analizlerin, çalışmanın ilerleyişinin sür'atli kontrolü bakımından bizzat yerinde yapılması istenmiş ve bunun üzerine Ocak (1954) ayında bu mevzuda çalışmam tebliğ edilmiştir. Arzu edilen tavin müddetinin kısaltılması ve günlük iş kapasitesinin artırılması idi.

Gravimetrik metodlardan bu çalışmada aşağıdaki sebeplerden vazgeçtik.

- 1 — Standard metod üç iş günü sürmektedir.
- 2 — Çinkonin memleketimizde mevcut değildir ve çabuk temini gayri kabildi,
- 3 — Platin malzeme paralel olarak ancak 5 analiz yapmaya kâfi idi.
- 4 — Bulduğumuz şartlarda sühnet farkı ve toz hata kaynağı olacaktı (2).

5 — Fluorür asiti ile çalışmak imkânsızdı (2).

Yukarıdaki sebepler ve minerallerin silis bakımından yüksek tenörlü oluşu yüzünden «Brief metodun (çabuk metod) (3) dan da istifade edilememiş ve ilk yapılan kolorimetrik çalışmada neticelerinin tenkidinden sonra, diğer bazı gravimetrik tavin usullerinin (Tanen, Benzidin, $Hg\ WO_3$) istenilen kapasitede çalışma imkânları verip vermiyeceği araştırılmış, hata, sür'at ve malzeme bakımından bunlarda elverişli bulunmamıştır. Neticede tayınlarda kolorimetrik olarak yapılmasına karar verilmiş ve bu şekilde iki kişilik bir ekiple günde 16 tavin yapmak mümkün olmuştur.

Bilindiği gibi Wolfram cevherleri, Wolframit ve şelit olmak üzere, ekseriya iki grupta toplanmaktadır. Yazıda muhtelif karakterdeki cevherlere ait analiz farkları gösterildiği için (nünunelerin hazırlanması) burada kısa bir izahatı faydalı buldum.

Wolframit gurubuna dahil mineraller, Ferberit ($Fe\ Wa_2$) Hübnerit $MnWO_4$ ve Wolframit ($Fe\ WO_4 + MnWO_4$) wolframitte $FeWO_4$ veya $MnWO_4$ için max ve minimum tenörler % 80 ve 20 olarak gösterilmiştir, bu değeri aşan tenörler de cevher galip olan kompozisyona ait cevherin ismi ile isimlendirilir. Bu guruba giren diğer mineraller Ferritungstite ($Fe_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 6H_2O$, Tungstite ($WO_3 \cdot H_2O$), Thorotungstite [$21WO_3 \cdot H_2O + ThO_2 \cdot CeO_2 \cdot ZrO_2 \cdot H_2O$] Hydratungstite ($H_2\ WO_4 \cdot H_2O$), limonite ($(Fe_2O_3)_n\ WO_3 \cdot (H_2O)_n$), Russellite ($BiO_3 \cdot WO_3$).

Şelit gurubuna dahil yegâne ekonomik cevher şelit (Scheelite) ($CaWO_4$) tir. Şelit ultraviyole ışıqla floresans gösteren bir mineraldir. Bu sayede bazı mevcutların bulunduğu yerde kolay tesbit imkânı olmuştur. Floresans rengin, mevcut molibden tenörüne göre renk değişirmesi de yardımcı bir hassadır.

Bu guruba dahil diğer mühim olmayan cev-

(1) Yazının geç neşrine, 1956 yılı başında Türkiye'den ayrılmam sebep olmuştur. Beş sene sonra dönüşümde bana neşir imkânını verdiği için dergimize teşekkür ederim.

2 — 4 ve 5 inci maddeler Uludağ'da kurulan laboratuvar bir barakadan ibaret olduğu için kaydedilmiştir.

(3) (Brief metod için yazının 19 uncu sayfasına bak).

herler prowellite (CaMoO_4), Stolzite ve Raspite (PbWO_4), Wulfenite (PbMoO_4), Cillagite (Pb(W, MO)O_4), Bakırşelit (Cu, WO_4), Tungstenite (WS_2) dir, umumiyetle wolfram cevherlerine refakat eden minerallerin çokluğu ve çeşitliliği analizlerde cevherin karakterine bağlı bir çalışma tarzını inta ettirmektedir.

Uludağ cevheri de düşük tenörlü bir şelit olup fazla miktarda silis ihtiva etmektedir, aşağıda cevherin umumi evsafını gösteren birkaç analiz ortalaması verilmiştir. Cevherin ortalama tenörü % 0.5 olarak hesap edilmiş ve şelit olarak işletmeye elverişli bulunmuştur. (M.T.A. Dergisi 48/1956).

Nümune	WO_3	SiO_2	R_2O_3	CaO
No.	%	%	%	%
1	0.69	42.36	24.34	21.57
2	0.14	34.56	29.82	29.81
3	1.10	42.80	25.17	21.35
4	1.32	34.86	25.87	7.61

Kolorimetrik tayı hakkında düşünceler :

Yazıya kolorimetrik tayınlarda hataya sebep olan koynakları işare tetmekle girmeyi,

a) Bunların her kolorimetrik tayınde nazarı dikkate alınması icabettiği,

b) Çalışmalarımız ve müşahedelerimiz bunların izale ve azaltılmasını mevzu aldığı için faydalı buldum. Bunlar ilk nazarda çok ve ürktüğü görünürse de iyi bir çalışmanın asgariye indireceği şeylerdir.

- 1 — Aletin sebep olduğu hatalar
- 2 — Çözeltilerin optik hataları
- 3 — Işık şiddetinin değişmesinden doğan hatalar
- 4 — Okuma hataları
- 5 — Nümunelerin hazırlanmasında yapılan hatalar
- 6 — Temperaturün değişmesinden ileri gelen hatalar
- 7 — Bekleme zamanının değişmesinin sebep olduğu hatalar
- 8 — Kullanılan eczaların miktarının değişmesinden ileri gelen hatalar.
- 9 — Nümunenin ihtiva ettiği diğer maddelerin sebep olduğu hatalar.
- 10 — Çalışmanın yapacağı hatalar
- 11 — Kolloit parçaların büyüklüklerinin değişmesi
- 12 — Dikromatizm
- 13 — Bulanıklık
- 14 — Miyarlardaki gayrisafiyet
- 15 — Hazırlanan standartların hataları.

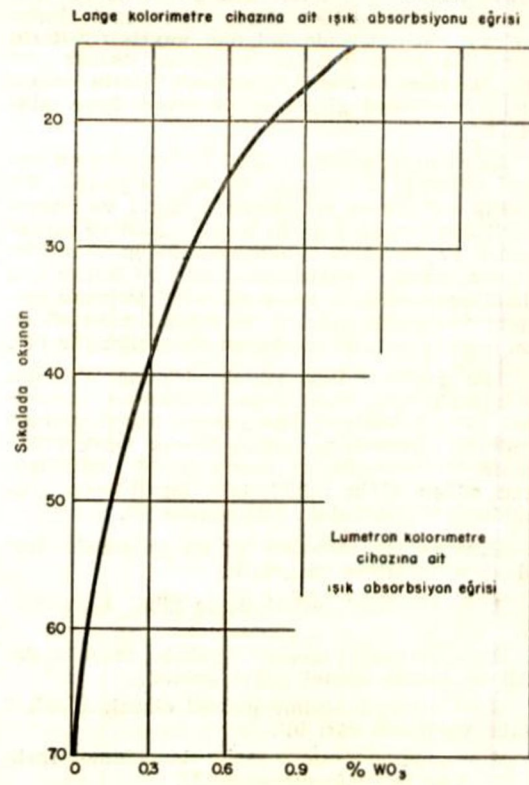
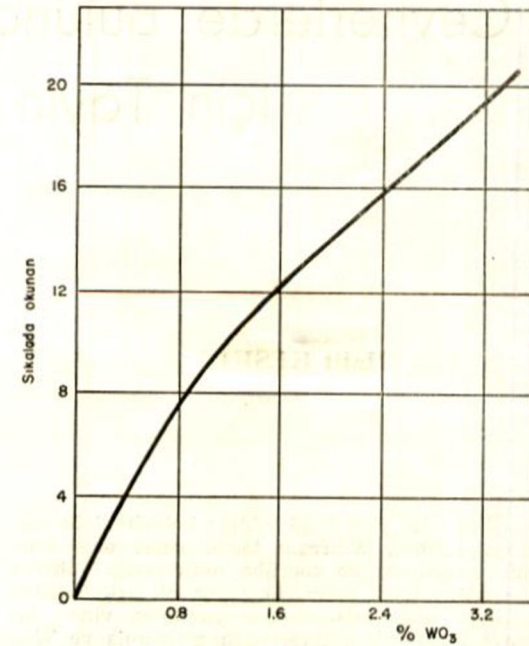
Bundan sonra hataların giderilmesi için yapılanları sistematik olarak izah etmeye çalışacağım.

Kullanılan cihazlar ve hataları :

Cihazdan ileri gelen hatalar, ayarların dikkatli yapılması standartlar ile kontrolü ve ölçmeleri bir defadan fazla yapmakla giderilebilir. Kullanılan küvetlerin herbirinin, standartlar ile kontrolü ve karakteristiksini tesbit etmek lâzımdır. Ayrıca cihaza yerleştirirken bunların, dıştan buğulu veya ıslak olmamalarına dikkat etmek lâzımdır.

Bizim tayınlarmızda ilk 469 analiz, laboratuvarında mevcut çift foto sellülü lange kolorimetre cihazı ile, diğer tahliller Mono foto-sellülü lumetron nod : 400-A kolorimetre cihazı ile yapılmıştır.

Mevcut lange kolorimetre cihazının fotosellülleri zayıflamış durumda idi. Küçük hacimli küvetleri olmadığından bunların yerine kullanılan tecrübe tüplerinin aynı şekilde yerleştirilmesini temin için tahtadan yapılan tüplükler, sağ, sol olarak ve çizgi ile işaretlenmiş ve her tüp için ayrı karakteristik çizmek icabetmiştir. Cihazda ölçmeler filitre kullanmadan yapılmış, ve cihazın ayarı sabit kalmadığından, ayar her ölçmeden önce kontrol edilmiş, ölçmeler üçer defa yapılmış, yine bu sebepten bu cihazda mevcut olan hassaslaştırma imkânından istifade edilememiştir.



Bu sebeple ölçme aralığı % 4'e kadar WO_3 tayinleri için 100 taksimat üzerinden 28 skalalık bir sahaya inhisar etmiştir.

Lümetron kolorimetre cihazında ise, ölçmeler mavi filitre (420 milimikron) kullanılarak yapılmış ve ölçmeler % 2 WO_3 tenörüne kadar 100 taksimatlı skalada 70 taksimatlık bir sahaya inhisar ettirilmiştir. Her iki cihaza ait grafikler (Resim I-II) tetkik edilince görülür ki Lange kolorimetre cihazı ile yapılan ölçülerde grafiğin başlangıç ve nihayet kısımlarında 1 taksimatlık bir yanlışlık izafi % 50 ilâ % 5 arasında bir hataya sebep olmaktadır. Yaptığımız ölçmelerde bu hata max + % 50 — % 20 ve ortalama olarak + % 4.5 u geçmemiştir (1). Lümetron kolorimetre cihazında ise, bir taksimatlık bir hata grafik başlangıcında % 0.04 - 0.05 WO_3 miktarlarına tekabül eden aralıkta % 20, orta kısımda % 6 ve eğrinin yatıklaşmasından, büyük değerler için % 10 a doğru büyüyen bir hata miktarı olmaktadır (2). Bu cihaz kullanılırken seyreltmelerden dolayı yapılacak hatanın daha az olacağı düşünülmüş % 1.5'un üstünde olan WO_3 miktarları 100 Cm³ yerine 250 - 500 CC. ye (3) iblağ edilerek ölçmeler bunlardan hazırlanan preparatlarda yapılmış, seyreltme nisbetine göre de neticenin 2.5 veya 5 katı alınmıştır.

Diğer hata kaynaklarının önlenmesi : Çözeltilerden ileri gelen optik hatalar, büyük netice farklarına sebep olabilir. Buna mâni olmak için tayin edilecek maddenin, diğer maddelerden mümkün olduğu kadar saf olarak ayrılması ve kullanılan miyarların saf olması lazımdır. Işık kaynağının şiddetinin bilhassa fotosellüllü cihazlarda sabit kalması aranan ve lüzumlu bir şarttır. Biz 6 Voltluk aküler kullanarak bu imkânı temine çalıştık. Nümunelerin hazırlanmasında yapılan hata ilk nümunenin alınışından başlayarak, son kolorimetrik ölçme yapılacak nümunenin hazırlanmasına kadar her safhada dikkatli ve titiz çalışmak sureti ile giderilebilecek bir hatadır. Analizlerin doğru netice vermesi bakımından, yapılan diğer işler, yazıda not olarak işaret edilmiş, kısmen de yazının muhteviyatının kolorimetrik tayinler için umumî şekilde tutulmasına çalışılmıştır.

Nümunelerin analize hazırlanması : Literatürde WO_3 u diğer maddelerden ayırmak için filizlerin karakterleri de nazarı itibara alınarak muhtelif metodlar verilmemiştir. Bunları kaydediyoruz :

1) Molibden - ve Arsenik Mevcut Olmadığı Zaman. 1 gr. ince toz edilmiş nümuneye 5 gr. sodyum peroksit ile bir demir kroze de eritilir; soğutulur. 13 cm³ su 2 cm³ % 95 lik alkol ilâve edilir, ısıtılır soğutulur ve 250 cc balon jojeye süzülür rüsup 0.5 % NaOH çözeltisi ile yıkanır hacim 250 cc ye tamamlanır ve 10 cm³ üzerinde kolorimetrik metotla WO_3 miktarı tayin edilir.

2) Molibden ve Arsenik mevcutsa. Bir beherre tartılan 0.5-2 gr. maddeye 1/3 lik 1 cm³ fosforik asit ve 40 cm³ kesif HCl ilâve edilir bir saat camı ile örtülür ve su banyosunda 20 dakika inhilâl ettirilip kuruluğa kadar buharlaştırılır soğutulur 10 cm³ 1/4 HCl ile 10-15 dakika ısıtılarak muamele edilir. soğutulur. 50 cm³ e ılık su ile tamamlanır, bir miktar kâğıt hamuru ilâve edilir ve 100 cm³ lük bir balon jojeye süzülür, rüsup su ile yıkanır süzüntü tamamlanır ve 10 cm³ kolorimetrik metotla W miktarı tayin edilir.

Not : Demir fazla olan cevherlerde veya

renk verebilen iyonlar mevcut olduğu vakit süzüntü tephir edilmeli ve kuruduktan sonra ters altın suyu ile muamele edilerek WO_3 gayri münhal hale geçirilmeli 1/4 sıcak klorür asidi ve sonra sıcak su ile yıkanarak diğer maddelerden ayrılmalıdır.

3) Molibden ve Vanadin yoksa : 0,1 gr. madde 1 cm³ % 48 lik florür asidi ve iki damla 1/1 sülfirik asitle ısıtılır. 2 damla sülfirik asit daha ilâve edilir ve tekrar ısıtılır. Soğumaya bırakılır. 0.5 gr. Sodyum karbonat ile eritilir, soğutulur ve sıcak suda çözülür. **Manganı indirgemek** için birkaç damla alkol ilâve edilir ve süzülür rüsub yıkanır ve süzüntü kuruluğa kadar tephir edilir. Bakiye 2 cm³ su ile alınır ve nümuneye olarak kullanılır.

4) Nümuneye düşük wolfram ihtiva ediyorsa, üçüncü paragraftaki gibi çalışılır. Süzüntü (takriben 100 cm³) 1/4 HCl ile metil oranja karşı asitlendirilir, takriben 0.03 gr. demir üç klorür ilâve edilir ve 1/1 lik NH_3 ile hafif alkali yapılarak demir çöktürülür. Tungsten demirle birlikte çöker, süzülür ve kül edilir. 0.5 gr. Sodyum karbonatla eritilir ve yukarıdaki gibi çalışılır.

5) Kalay - Wolfram - Arsenik filizleri. 250 mesh incelikte 0.2-1 gr. madde, bir kroze de 30 cm³ konsantre klorür asidi ile muamele edilir. Bir saat 60°C sıcaklıkta tutulur, soğutulur 5 cm³ nitrik asi ilâve edilir ve kuruluğa kadar tephir edilir. Kalıntı üç defa HCl ile nemlendirilerek kurutulur. 30 cm³ klorür asidi 0.5 gr. Hidrojen hidroklorür veya sulfat ilâve edilir. 5 cm³ e kadar tephir edilir. 30 cm³ klorür asidi ilâve edilerek kuruluğa kadar tephir edilir. Arsenik, klorür halinde uçmuştur. Soğutulur 5 cm³ % 20 Sodyum karbonat mahlülü ilâve edilir, 30 dakika hafifçe ısıtılır % 3 lük hidrojen peroksit, damla damla kahverengi renk gözükünceye kadar ilâve edilir. süzülür nümuneye olarak kullanılır veya 100 cm³ e tamamlanır ve kolorimetrik metotla tayin için kullanılır.

6) **Kükürt filizleri :** 0.5 gr. nümuneye bir demir kroze de sülfürler tamamen oksitletinceye kadar 850°C in üstüne çıkmaksızın kavrulur. Soğutulan nümuneye 2 gr. Sodyum hidroksitle eritilir. 50 cm³ su ile alınır ve 100 cm³ lük bir balon jojeye süzülür, tamamlanır ve kolorimetrik tayin için kullanılır.

7) Konsantrelerde bir demir kroze de 0.25 gr. konsantre veya 0.5 gr. zengin filiz. 4 gr. Sodyum hidroksitle 15-20 dakika eritilir, soğutulur, 50 cm³ sıcak su ile çözülür, çözelti gri veya mavi ise 3 damla alkol ve 2 damla % 37lik formaldehit çözeltisi ilâve edilir ve renk gidinceye kadar kaynatılır. 100 cm³ lük balon jojeye aktarılır, çalkalanır ve durulmaya bırakılır. Bundan alınan muayyen bir miktar % 1.5 NaCH mahlülü ile 100 cm³ e tamamlanır ve bu kolorimetrik tayin için kullanılır.

Not : Kolorimetrik tayinin izafi hatası literatürde % 2 ilâ 3 olarak verilmiştir. Bu nisbet yüksek değerler için büyüktür. Biz çalışmalarımızda vasatı % 4.5 bir hata sınırı içinde katabildik ve yukarıdaki sebepten dolayı yüksek tenörlerde tayinleri gravimetrik yapmayı tercih ettik. Yüksek tenörlü cevherlerde, kolorimetrik metot yalnız bir fikir sahibi olmak için tatbik edilmelidir.

8) **Silikat mineralleri :** 1 gr. nümuneye platin

bir kapta 5 cm³ 1/5 H₂SO₄, 2 cm³ NHO₃, 5 cm³ % 48. HF ile muamele edilir ve kuruluğa kadar tephir edilir. Dumanların çıkması için kızdırılır. Soğutulur 1 cm³ 1/3 H₂SO₄ ve 5 cm³ su ilâve edilir, ısıtılır çözününceye kadar karıştırılır. Kuruluğa tephir edilir. H₂SO₄ dumanları çıkıncaya kadar ısıtılır. 1 cm³ 1/5 H₂SO₄ ve 10 cm³ su ilâve edilir, kaynar halde 30 dakika daimikarıştırılır. Çözünmeyen kahntı süspansiyon halinde olabilir.

15 cm³ % 10 luk NaOH çözeltisi kaynama noktasına yakın ısıtılır ve yukardaki mahlûl damla damla karıştırarak ilâve edilir. Platin kapsüle aktarılır, hemen kaynama noktasında 15 dakika tutulur.

Sinterd-glass krozesinden süzülür. Süzüntü emme erleni içine yerleştirilen bir tüpe toplanır. Rüşup 2-3 cm³ su ile yıkanır. Süzüntü bir behere aktarılır ve su banyosunda buharlaştırılır.

Çökelti kendi beherine alınır, platin kapsül 5 cm³ 1/1 HCl ile yıkanır. Bu krozenin içine akıtılır (emme yapılmadan) ve krozedeki kalıntı çözülür ve rüşubun olduğu behere alınır. Kroze 1-2 cm³ su ile yıkanır, bu da behere ilâve edilir. Ve hemen hemen kuruluğa tephir edilir. 5 cm³ ilâve edilir. Buna 10 cm³ % 10 luk kaynama noktasının altına kadar ısıtılmış NaOH mahlûlü damlatılır. 15 dakika kaynama noktasına yakın ısıtılır ve bir sinterd glass krozesinden süzülür. Çökelti 5 cm³ su ile yıkanır. Bu ilk çözeltiye ilâve edilir ve 15 cm³ e tephir edilir. Wolfram çözeltidedir. Demir ve titan çökelti ile ayrılmıştır.

Soğutulmuş çözeltiye 1/5 H₂SO₄ den damla damla Al(OH)₃ tamamen çöktünceye kadar ilâve edilir. 1 cm³ % 50 tartarik asit çözeltisi 0.5 cm³ 1/5 H₂O ve 0.5 cm³ Antimon klorür çözeltisi (1/2 NCl de takriben % 0.5 SbCl₃ ihtiva eden bir çözelti hazırlanır, bunun içine serbest Bromun ilk rengi görününceye kadar damla damla doymuş potasyum Bromat mahlûlü damlatılır) ilâve edilir iyice karıştırılır ve durulmaya bırakılır. Soğuk çözeltiden H₂S geçirilir sonra gaz geçerken ısıtılır. 5 dakika kaynar halde gaz geçirildikten sonra, 5-10 dakika gaz geçirerek ve karıştırılarak soğutulur. İki saatten az olmamak üzere soğumaya bırakılır ve sonra süzülür. H₂S ile doymuş 1/100 H₂SO₄ ile yıkanır. Süzüntü 15 cm³ tephir

edilir. Soğutulduktan sonra 0.25 cm³ Br suya 0.2 cm³ e Antimonklorür çözeltisi ilâve edilir ve tekrar çöktürülür. Süzüntü 15 cm³ e tephir edilir. Molibden 1-2 cm³ eterle süzüntü çalkalanarak çekilir ve ekstrak atılır, süzüntü kolorimetrik tâyin için kullanılır.

Not : Bu çalışma Uludağ filizlerine tatbik edilmiş fakat yalnız sodyum hidroksit ilâvesi ile çöktürme yapılmış ve ayırma cihazına gidilmiyerek süzüntü kolorimetrik tâyinler için kullanılmış iyi neticeler alınmıştır (cetvel 1'e bak.)

9) Filizde kolorimetrik tâyin için 0.1 gr. çok ince döğülmüş nümune 1.5 gr. Na₂CO₃ ve iki tane NaOH ile platin potada 5 dakika eritilir soğutulur, su ile alınarak kütle tamamen dağılıncaya kadar kaynatılır. Mangan alkol ile redüklenir. Mahlûl beyaz banddan 50 cm³ balon jöjeye süzülür tâyin için kullanılır.

Not : Silisi yüksek nümunelerde sodyumcarbonat miktarı artırılmalıdır. Aksi takdirde su ile maddeyi almak güçleşmektedir. Biz yalnız soda yerine, bir gram maddeyi 4 gr. Na₂O₃ ve 2 gr. Na₂CO₃ ile münhalleştirme yolunu tercih ettik. (Eritiş yalnız Na₂O ile de yapılabilir). Demir kroze olmadığı için porselen krozelerde çalışılmıştır. Bu ameliye beş dakikada biter. Harareti fazla yükseltmeye lüzum yoktur. Kroze fazla zarar görmediği gibi, madde su ile kolayca alınır. (Neticelerin mukayesesi için cetvel 1'e bak.)

10) Veya 1.5 gr. çok ince toz edilmiş madde 1-2 damla su ile hamur haline getirilir. 10-15 cm³ kesif HCl ilâve edilir. Üstü örtülerek su banyosunda bir saat tutulur. 25 cm³ HNO₃ ilâve edilir. 15 cm³ kalıncaya kadar buharlaştırılır, sıcak 180 cm³ su ilâve edilir. (Sıçrama) bir saat su banyosunda bırakılır. Maviband filitre kâğıdından süzülür. Beher (1+9 HNO₃ + H₂O) sıcak yıkama mahlûlü ile sonra su ile yıkanır. Filitre 1-2 cm³ karbonattan âri 0.1 N NaOH ile ısıtılır. 15-25 cm³ 0.1N NaOH behere konur. WO₃ derhal hallolur. Filitre saf su ile 4-5 defa yıkanır, kısa bir müddet 50-60°C ısıtılır. Bir balon jöjeye süzülür, tamamlanır ve kolorimetrik tâyin için kullanılır : (Bizim çalışma tarzımız kısmına bak) (Cetvel : 1).

CETVEL I.

	Tatbik edilen metod	Nümunenin numaraları				
		I	II	III	IV	V
1	Kinkomin ile gravimetrik	0.98	—	—	0.77	1.63
2	Altın suyu ile gayri münhal hale geçirerek gravimetrik	0.92	0.31	0.66	0.77	1.60
3	15 HCl + 25 NHO ₃ ile kolorimetrik ...	0.96	0.32	0.63	0.77	1.54
4	5 cm ³ 1/1 H ₂ SO ₄ , 5 cm ³ HF % 39 2 cm ³ HNO ₃ (iki defa) doğrudan doğruya % 20 NaOH ile alınarak kolorimetrik	0.90	0.30	0.65	0.75	1.52
5	H ₂ SO ₄ ve HF ile SiO ₂ den ayır. Behere alıp, altın suyu ile gayri münhal hale geçir. Kolorimetrik	0.67	0.10	0.62	0.75	1.62
6	Alkali eritiş. (2 kısım Na ₂ O ₃ bir kısım Na ₂ CO ₃ ile) kolorimetrik	0.95	0.28	0.65	0.73	1.64

Not : Cetveldeki parallerin ortalamasıdır. Neticeler arasındaki farkların da metotlardan ziyade çalışma hatalarından ileri geldiğini kabul etmek lazımdır. 5 nci sıradaki değerlerin küçük olmasının WO₃ ün altın suyu ile gayri münhal hale geçmesi için bir defa muamele etmenin her zaman kâfi gelmemesinden mütevellit olduğu kanaatindeyim. Bu cetvel Uludağ filizlerine kolorimetrik tâyin için 3, 4 ve 6 ncı sütunlardaki metodların her hangi birinin tatbik edilebileceğini göstermektedir.

Kolorimetrik WO₃ tayıni : WO₃ ün kolorimetrik olarak tayıni için en çok kullanılan usul, bir indirgenle asit ortamda indirgenmesi ve KSCN ilâvesi ile teşekkül eden sarı rengin standartlara nazaran mukayesesi ile tayınidir. Metodun hassasiyeti % 2-3 arasındadır. İndirgen olarak TiCl₃, SnCl₂ ve metalik kurşun tozu tavsiye edilmektedir. Biz yalnız Sn Cl₂ kullandık.

İndirgemenin yapılacağı çözeltide wolframın kolloit halde kalması için, miktarının cm³ te 4 mgr'ı geçmemesi lazımdır. Asidite 6 Normalden büyük olacaktır. KSCN mahlûle SnCl₂ ve asitten evvel ilâve edilmelidir. Sonradan ilâve edilerek yapılan ölçmelerde absorpsiyonunun daha büyük olduğu müşahade edilmiştir. Bekletme zamanı, literatürde değişik olarak verilmiştir. Yaptığımız tecrübelerde literatürde verilen adetlerin üstünde bir zaman tesbit ettik. Ayrıca, WO₃ konsantrasyonuna bağlı olarak, maksimum rengin teşekkül müddeti değişmektedir. Bazı iyonların ise renk üzerine tesiri olmamakla beraber, rengin teşekkülünde katalitik rolleri vardır. Meselâ Mn++ bu karakterdedir. Bu sebeplerle ölçmeler mutlaka maksimum rengin teşekkülünden sonra yapılmalıdır. Renk Uludağ'da yaptığımız tecrübelerde tesbit ettiğimize göre 3,5 sat sonra sabit değer olmakta ve 48 saat kadar değişmeden kalmaktadır. Cetvel II de, iki ayrı konsantrasyonla da, lange kolorimetresinde, zamana tâbi olarak okunan değerler verilmiştir.

Skalada okunan değerler
Cetvel : II

Zaman	% 1 WO ₃	% 4 WO ₃
1 saat	10.9	22.3
2 »	11.8	23.0
3 »	12.00	24.1
4 »	12.00	26.00
6 »	12.00	26.00
9 »	12.00	26.00
24 »	12.00	26.00
48 »	12.00	26.00

% 1 e tekabül eden çözelti kolorimetrik tayıni için alınan 10 cm³ te 1 mg ve % 4 e tekabül eden çözelti 10 cm³ de 4 mg WO₃ ihtiva eden çözeltidir.

Not: Literatürde verilen müddetler yarım saatle birbuçuk saat arasında değişmektedir. Bu zaman yaptığımız tecrübeler göre kâfi değildir. Pek tabii bu müddetler sonunda yapılan ölçmeler hatalı neticelere götürecektir. Bekleme müddetini kısaltmak bakımından temperaturu arttırmak düşünülecek bir mevzudur. Bu mevzuyu tetkik etmemiz, zamansızlık ve imkânsızlık yüzünden malesef mümkün olmadı. Yalnız 5 dakika su banyosunda beklettiğimiz numunelerde, rengin daha açık teşekkül ettiğini tesbit ettik.

Renk üzerine tesir eden ve tashihe lüzum gösteren iyonlar (5) aşağıda gösterilmiştir.

5 W = 100 mgr. Fe	5 Mgr Ni
75 » Co	2 » Mo
18 » Cr	0.07 » Nb
15 » Ti	0.05 » V

Dört değerli wolframın Rodonürle verdiği sarı renk Alkol, Alkol - Kloroform, Eter ve Ester-

lerde münhaldir ve bunların her hangi biri ile ekstrakte edilebilir, biz ekstraksiyondan hassasiyetten ziyade sür'at aradığımız için imtina ettik. G. Charlot ve R. Gaugin (5) ekstraksiyonun wolframı yukarıda kaydedilen iyonların büyük bir kısmından ayırdığını kaydetmektedir. As, Cu(II), Pb (II), lüzumlu bir parça reaktif ile çöktürülmelidir. NH₄, Ca (II), Zn (II), Co (II), Mg (II), Mn '(II), Al (III), Be (II), Zr (IV), ün renk üzerine tesiri olmaz. Snell, demirin % 0.3 ü fosfatın % 0.25 i geçmediği takdirde rengi bozmadığını kaydetmektedir. % 3 ten fazla NO₃ renk teşekkülüne mâni olur. SiO₂ nin renk üzerine tesiri yoksa da, renk teşekkülünde asit ortamda kolloit ve jel halinde ayrılan silikat asidi, fazla ışık absorpsiyonuna ve dolayısıyla yüksek değerler bulunmasına sebep olur. Bekletmek, santrifüjlemek ve süzmek sureti ile bu hata bertaraf edilir. Biz bu hata kaynağının tesbitinden sonra, her numuneyi 9cm bir mavi band kuru süzgeç kâğıdından süzmek sureti ile silikat asidinden ayırdık. (Bu süzmenin renk üzerine tesiri olmadığı, standart mahlûllerle yapılan tecrübelerle tesbit edilmiştir.

Süzme ameliyesi bulanıklığı giderme bakımından da faydalıdır. Mamafih çalışmamızda bu mahzurla karşılaşmamıştır. Ayrıca, ekstraksiyon, ekstrakte edilebilen maddeler için, bulanıklığı giderme bakımından, tatbik edilebilecek bir usuldür. Kullanılan eczaların, değişen konsantrasyonlarının tesiri bakımından yalnız Rodanür miktarını kontrol ettik. 1 ve 3 cm³ Rodanür çözeltisi ilâve ettiğimiz muhtelif konsantrasyondaki numunelerde paralellerin aynı ışık absorpsiyonunu verdiğini müşahade ettik.

Standard çözelti. 1.358 gr saf H.W. velya 1.26 gr. WO₃ veya 1.794 gr Na₂WO₄ . 2H₂O N/10 veya biraz daha kesif Sodyum hidroksit çözeltisi ile çözünürleştirilir ve 1 litreye tamamlanır. Bu çözelti 1 cm³ de 1 mgr. Wolfram ihtiva eder. Biz standartları hazırlamak için yalnız Na₂WO₄ . 2H₂O (Merck) kullandık.

Biz'im çalışma tarzımız : İyice öğütülen numuneden tartılan tam 1 gr. madde 150 cm³ lük. bir behere konur. Üzeri bir saat camı ile örtülerek su banyosunda 10-15 cm³ kesif klorür asitin tesirinde bırakılır. 1 saat sonra saat camı alınarak 25 cm³ HNO₃ ilâve edilir ve kuruluğa kadar tephir edilir. (Arada sırada karıştırılmalıdır.)

Madde sıcak 1/4 lük klorür asidi ile alınır ve mavi band süzgeç kâğıdından süzülür, aynı asitle sonra sıcak su ile yıkanır. Yıkamada münhal maddeler tamamen uzaklaşmalıdır. Süzültüde bulanıklık olmamalıdır. Bu takdirde süzültü kuruluğa kadar, tephir edilerek madde tekrar alınır. Numune beherine 10 cm³ % 20 NaOH mahlûle ve 10 cm³ su ilâve edilir 60-70°C ısıtılır ve bu çözelti süzgeç kâğıdına dökülür, süzültü 100 cm³ lük bir balonjojeye alınır. Süzgeç kâğıdı ve beher iki defa sıcak % 0.5 NaOH mahlûlü ve sonra su ile yıkanır. Balonjojedeki çözelti 100 cm³ e tamamlanır.

Balonjojeden alınan 10 cm³ mahlûl, 150 cm³ bir erlenmayere konur 0,5 cm³ su 1 cm³ (% 25) KSCN mahlûlü ve 5 cm³ (% 20 1/1 lik klorür asidinde hazırlanmış kalay (II) klorür mahlûlü ve 10 cm³ kesif HCl sıra ile ilâve edilir. Üç saat sonra kuru mavi band bir filitre kâğıdından süzülür. 10 cm³ e 0.5 cm³ % 20 NaOH mahlûlü ve sırası ile yukardaki maddeler ilâve edilmiş, standartlar ile mukayese edilir, veya bir kolorimetrede ışık absorpsiyonu ölçülerek, daha evvel stan-

dartların absorpsiyon derecelerine göre çizilen grafikten WO_3 miktarına intikal edilir.

Neticelerin münakaşası :

Bu çalışmada, neticelerin kontrolü bakımından gravimetrik metod baz kabul edilmiştir. Aşağıdaki III ve IV numaralı cetvellerde, nümunele-
rin ihtiva ettiği WO_3 miktarı gravimetrik ve kolo-
rimetrik usullerle tayin edilerek bulunan neticeler ve bu değerler arasındaki farklar ve izafi hata nisbetleri gösterilmiştir. İzafi hata Lange kolorimetresi ile yaptığımız ölçmelerde max + % 50 ve — % 20 dir. Kanatımca büyük hata nisbetlerinin kaynağı cihazın hassas olmayan foto-sellülleri olmuştur. Lümetron cihazında yapılan ölçmelerin tetkikinde görülür ki, izafi hata + % 4,5 ve % 10 u geçmemiştir. İzafi hata nisbeti Lange kolorimetresi ile yaptığımız tayinlerde ortalama + % 4,5 dur. Maksimum hata nisbetleri de, cetvelin tetkiki ile görülür ki nâdir olarak tesbit edilmiştir. Lümetron cihazı ile yapılan tayinlerde ise izafi hata ortalaması — % 1,67 dir. Bu değer in sür'atli bir analiz temposu için çok iyi olduğu kanaatindeyim. Gravimetrik tayinlerin de tamamen hatadan arı olmadıklarını düşünmek lazımdır.

CETVEL : III

Lange Kolorimetre cihazı ile yapılan bazı tayinlerin gravimetrik neticelerle mukayeseleri

Gravimetrik	Kolo metrik	Fark	İzafi hata %
0.05	0.10	+0.05	+50
0.10	0.12	+0.02	+20
0.28	0.26	—0.02	—7.1
0.53	0.48	—0.05	—9.4
0.63	0.60	—0.03	—4.7
1.45	1.72	+0.27	+18.6
0.91	0.98	+0.07	+7.6
1.36	1.26	—0.10	—7.3
1.17	1.16	—0.01	—0.8
1.25	1.16	—0.09	—7.2
0.50	0.48	—0.02	—4
0.62	0.62	0.00	0.00
0.98	1.10	+0.12	+12.2
2.85	2.80	—0.05	—1.7
0.34	0.48	+0.14	+41
1.48	1.36	—0.08	—5.4
1.62	1.56	—0.06	—3.7
0.15	0.22	+0.07	+46.6
0.22	0.20	—0.02	—10.0
0.13	0.12	—0.01	—7.6
0.37	0.36	—0.01	—2.7
0.32	0.30	—0.02	—6.2
0.24	0.22	—0.02	—8.3
0.25	0.24	—0.01	—4.0
0.24	0.26	+0.02	+8.3
0.35	0.36	+0.01	+2.8
0.58	0.58	0.00	0.00
0.15	0.12	—0.03	—20
0.59	0.60	+0.01	+1.7
0.36	0.31	—0.05	—13.8
1.07	1.00	—0.07	—6.5
1.10	1.18	+0.08	+7.7
0.80	0.88	+0.08	+10.0
0.17	0.20	+0.03	+17.6
0.08	0.12	+0.04	+50.00
0.24	0.22	—0.02	—8.3
0.28	0.30	+0.02	+10.0

CETVEL : IV

Lümetron Kolorimetre cihazı ile yapılan bazı tayinlerin gravimetrik değerlerle mukayesesi

Gravimetrik	Kolo metrik	Fark	İzafi hata %
0.92	0.96	+0.04	+4.3
0.32	0.31	—0.01	—3.1
0.66	0.63	—0.03	—4.5
0.77	0.77	0.00	0.00
1.60	1.54	—0.06	—4.0
0.20	0.20	0.00	0.00
0.96	0.92	—0.04	—4.3
0.69	0.72	+0.03	+4.2
1.10	1.10	0.00	0.00
1.32	1.38	+0.06	+4.5
0.45	0.45	0.00	0.00
1.08	1.02	—0.06	—5.5
0.29	0.27	—0.02	—6.9
0.51	0.46	—0.05	—10
2.85	2.85	0.00	0.00
1.16	1.12	—0.04	—3.4
1.36	1.33	—0.03	—2.2
1.62	1.63	+0.01	+0.6
0.91	0.89	—0.02	—2.1

Biz neticelerimizi ayrıca, hazırladığımız ortalama nümunelerde yaptığımız gravimetrik tayinlerle de kontrol ettik. 5 Numaralı cetvelde, ortalama nümunelerin gravimetrik neticeleri ile kolorimetrik neticelerin ortalamaları ve izafi hata nisbetleri verilmiştir. Bu şekildeki kontrolde tesbit edilen izafi hata + % 10 ve — % 7.8 dir. Tenörlerin düşük olduğu çalışma sür'atli ve iş kapasitesi nazarı itibara alınır bu netice iyi olarak vasıflandırılmalıdır. Netice olarak söylemek lazımdır ki, istenilen gaye elde edilmiştir ve Kolorimetrik metod WO_3 tayinleri için, bilhassa sür'atli ve sistematik tayinler de sıhhatine güvenilerek kullanılabilir. İşaret ettiğim noktalarda bu metodla çalışacak olanlara, alacakları neticelerin sıhhati bakımından faydalı olacağını ümit ederim.

CETVEL : V

Gravimetrik netice	Kolorimetrik neticelerin ortalaması	İzafi hata nisbeti %
0.71	0.70	—1.4
0.20	0.22	+10
0.25	0.27	+8
0.44	0.46	+4.5
0.66	0.66	+0.0
1.60	1.70	+6.2
0.45	0.44	—2.2
1.08	1.03	—4.6
0.29	0.27	—6.9
0.51	0.47	—7.8
0.94	0.88	—6.3
2.12	8.05	—3.3
1.88	1.75	—6.9
0.67	0.63	—5.9

Wolfram t y ninde kullanılan diğer bazı metodlar :

Wolframın filizlerinde hassas olarak tâyini için en çok tavsiye edilen ve kullanılan metod. Wolframın cinokoninle yapılan ayrılmasıdır, aşağıda bu t y n usul  ve diğer bazı gravimetrik metodlar verilmiştir.

1) Hillebrand ve Lundelle'e (2) göre Cinchonine ile gravimetrik wolfram tâyini :

A at havanda ince toz edilmiş 1 gr. nümune 400 cm³ lük bir behere konur tozu ıslatmak için 5 cm³ su ilâve edilir. 100 cm³ d = 1.20 klorur asiti ilâve olunur ve 60°C yi geçmemek sureti ile, üzeri saat camı ile kapatılarak bir saat ısıtılır. Arada sırada karıştırılır. Saat camı alınır ve sıcaklık artırılarak 50 cm³ e tephir edilir. 40 cm³ HCl ve 15 cm³ HNO₃ d = 1.40 ilâve edilir ve tekrar 50 cm³ e tephir edilir. 5 cm³ HNO₃ ilâve edildikten sonra 10-15 cm³ e tephir edilir. 150 cm³ sıcak su ilâve edilir. Karıştırılır ve yarım saat kaynama noktasında tutulur. 5 cm³, (125 gr. Cinchonine'nin 1 lt. 1/1 HCl de hazırlanmış)  zeltisinden ilâve edilir ve 30 dakika su banyosunda bırakılır.

Mahl l, külsüz bir süzgeç kağıdından süzülür,  kelti dekantasyon sureti ile üç dört defa lt. de 25 cm³ cinchonine mahl l  ve 30 cm³ HCl ihtiva eden yıkama mahl l  ile yıkanır. R sup süzgeç kağıdına aktarılır ve dikkatle yıkanır. Bütün wolframın çökmesi, süzüntüye ve yıkama suyunu 1-2 damla cinchonin mahl l  damlatılarak kontrol edilir. R sup, pipet yardımı ile beherine aktarılır. 6 cm³ amonyak ilâve edilir. Birkaç dakika hafifçe ısıtılır. Beher 10 gr. NH₄Cl havi 1/9 sıcak amonyak  zeltisi ile yıkanır ve kullanılan filitre kağıdından süzülür, süzüntü 400 cc bir behere toplanır. R sup bir kenara ayrılır (+) wolfram  zeltisi amonyak kokusu kalmayınca kadar hafifçe kaynatılır. 20 cm³ HCl ve 10 cm³ HNO₃ ilâve edilir ve 10-15 cm³ bir hacma kadar teksif edilir. Sıcak su ile 150 cm³ cinchonine  zeltisi ilâve edilir, dikkatle karıştırılır. 80°-90°C de yarım saat ve sonra soğumaya bırakılır, biraz kağıt hamuru ilâve edilir, süzülür ve cinchonine yıkama  zeltisi ile yıkanır. Kızdırılır ve WO₃ halinde tartılır. Süzüntü 1-2 damla cinchonine mahl l  ile kontrol edilir.

$$WO_3 \times 0.793 = W$$

(+) rüsup demir bir krozedde yakılır, kâfi miktarda 1/1 nisbetinde Na₂O₂ ilâve edilir ve 3 dakika eritilir. So utulur su ile alınır HCl ile asitlendirilir, kaynaya kadar ısıtılır, 5 cm³ cinchonine mahl l  ilâve edilir ve çökmeye bırakılır. Yukarıdaki gibi süzülür, yıkanır, amonyakla alınır tekrar   kt rl r ve büyük kısımla birlikte yakılır.

2) Gravimetrik WO₃ tâyini :

 yi toz edilmiş 1 gr. (1 NHO₃ + 4HCl) hazırlanmış kral suyu ile muamele edilir. Erlenmay r   z nme esnasında sık sık çalkalanır, asit devamlı olarak tesir ettirilir. Çözünme esnasında kuvvetli ve uzun zaman ısıtmak ve asiti yenilemek lazımdır.

Reaksiyon sonunda, sıcak su ilâve edilir ve durulmaya bırakılır. Berrak   zelti aktarılır. 2-3 defa kuvvetlice HCl'li su ile yıkanır. Süzülür ve çökelti ile kap neticede sıcak su ile yıkanır. Yıkama ile demir ve mangan tamamen giderilmi dir.

Tungstik asit NH₃ ile çözülür ve amonyaklı çözelti süzülür ve hafif amonyak mahl l  ile birkaç defa yıkanır. Kurutulur, kızdırılır. R sup birkaç cm³ HF ve birkaç damla H₂SO₄ ile muamele edilir. U urulur, kurutulur, kızdırılır ve WO₃ halinde tartılır.

Not : Konsantre ve yüksek değerli filizlerde, ilk yıkama s z nt s  kurulu a kadar tephir edilmeli ve bakiye altın suyu ile tekrar muamele edilmelidir. Elimizde analizleri yaptığımız esnada kâfi cinchonine olmadığı için gravimetrik olarak yapılan WO₃ t ynlerinde bu metod kullanılmıştır.

Cabuk «Brief method» : Bu basitleştirilmiş ameliye birkaç saatte tamamlanabilir. Alkali tuzlarını ihtiva eden bir çözeltiden tungstik asidin tam olarak    kmemesi sebebi ile, tungstik asit muayyen bir nisbette düşük bulunur.

Ameliye : 1 gr. nümune 30 cm³ lük nikel yahut demir krozedde 6-8 gr Na₂O₂ ile karıştırılır.  st ne ince bir tabaka Na₂O₂ yayılır. Bir bek üzerinde eritilir, soğuduktan sonra 400 cc behere yan olarak yerleştirilir. Beher örtülür ve 40 cm³ kesif klorür asiti ilâve edilir. Kapağı kaldırmadan artık bir reaksiyon g z kmeyinceye kadar bırakılır, pisetle biraz su ilâve edilir. Kroze   k rılır, içi ve dışı sıcak seyreltik klorür asiti ile tamamen yıkanır. 300 cm³ e kadar seyreltilir 5 cm³ cinchonin mahl l  ilâve edilir ve bir müddet kaynatılır. Çözelti soğumaya bırakılır ve mümkün olduğu kadar uzun müddet bekletilir. Süzülür, süzgeç ka ıdı ve çökelek üç defa cinchonin yıkama mahl l  ile yıkanır. Çökelek yakılır. Klorür asidi ile muamele edilir. Kızdırılır WO₃ halinde tartılır.

Wolfram cevherlerinde bulunan diğer maddelerin tâyini :

Arsenik : 0.5 il  5 gr. madde tartıldıktan sonra 500 cm³ lük bir erlenmayere konur. Madde su ile nemlendirilir. 30 cm³ konsantre Sulfat asiti ve 6 cm³ fosfat asiti ilâve edilir. Çıplak alev üstünde 10 dakika kesif dumanlar çıkmayacak  ekilde ısıtılır, soğutulur. 30 cm³ su ilâve edilir. Alın kondanserine konur. Balona bir huni ile 25 cm³ Florür asiti ilâve edilir.

Dumanlar h sıl olunca, kondansatör ayrılır ve kondansatör su ile yıkanır. Mahl l NaOH   zeltisi ile n tral  tirilir ve klorür asiti ile hafif asitlendirir. Sodyum bikarbonat ilâvesi ile tekrar n ratl  tirilir ve 0.1 N iyod mahl l  ile titre edilir, nişasta endikatör olarak kullanılır.

Fosfor : 250 cm³ lük behere hassas olarak tartılmış 0.5 il  1.0 gr. madde konur. su ile nemlendirilir 50 cm³ klorür asidi ve 15 cm³ Nitrat asidi ilâve edilir, ısıtılır, 5-10 cm³ su tephir olduktan sonra 30 cm³ su ilâve edilir, kaynatılır ve 1 saat soğumaya bırakılır. Süzülür, bakiye üç defa % 10 luk klorür asidi ile yıkanır ve çözelti kurulu a kadar tephir edilir (kızdırılmayacak). soğutulur, 15 cm³ % 70 lik perklorat asidi ilâve edilir ve çözelti saman sarısı rengini alıncaya kadar elektrik ocağı üstünde tutulur. Bu esnada çözeltinin buharla mamasına azami dikkat gösterilmelidir. Yava a soğutulur ve 10 cm³ Amonyum vanadat çözeltisi (2,35 gr. amonyum vanadatın 500 cm³ sıcak sudaki çözeltisine 20 cm 1/1 Nitrat asidi ilâve edilir ve litreye tamamlanır.)

ilâve edilir ve klor mahlûlden uzaklaşınca kadar kaynatılır. Mahlûl 100 cm³ lik bir balonjeye süzülür, süzgeç kâğıdı beş defa su ile yıkanır. Bunun içine 7.5 cm³ Amonyum molibdat çözeltisi (50 gr. molibdat asidi 200 cm³ suda çözülür 40 cm³ kesif Amonyak ilâve edilir, süzülür 20 dakika kaynatılan süzüntü 500 cm³ e tamamlanır.) ilâve edilir, balonjoje su ile tamamlanır ve ilk çökelti müşahade edilinceye kadar çalkalanır ve kolorimetrik olarak coleman spektrometresince 450 milimikron dalga boyunda tayin edilir.

Bu metod yalnız şelit cevherleri için uygundur.

Kalay : Brief (çabuk) metoddaki gibi madde çözünürleştir, mahlûl 500 cm³ lük erlene alınır. İçine metalik nikel telsprali konur ve 30 dakika kaynatılır. Erlenin ağzı, dış ucu aşağıya doğru bükülmüş cam bir boru ihtiva eden bir lâstik mantarla iyice kapatılır. Borunun ucu sodyum bikarbonat mahlûlüne batırılır ve erlenmayer dıştan soğutulur. Tamamen soğuduktan sonra, 0.1 N iyod mahlûlü ile titre edilir (endikatör nişasta).

Demir : Madde Brief metoddaki gibi muamele edilir, süzülür, süzüntüye 10-20 cm³ bromlu su ilâve edilir ve kaynatılır. Sıcak çözeltide Amonyak ilâvesi ile, demir çöktürülür, yıkanır ve ılık tuz asidi ile çözülür, filitre kâğıdı %10 luk tuz asidi ile yıkanır. Çözeltiye kurşun ilâve edilir ve renksiz oluncaya kadar kaynatılır. Derhal 0.1 N Potasyum bikarbonat çözeltisi ile titre edilir. Harici endikatör olacak Demir (III) siyanür kullanılır, Demir (III) siyanür çözeltisinde ve nümune 30 saniyede mavî renk teşekkül etmezse titrasyonda son noktaya erişilmiştir.

Kalsiyum oksit : Demir tayininden artakalan çözelti kaynatılarak, Amonyak uçurulur 300 cm³ e iblâğ edilir 10 cm³ tuz asidi ve 25 cm³ % 4.5 luk oksalikasit çözeltisi ilâve edilir. Çözelti kaynatılır ve sıcak çözeltiye 1/1 lik Amonyakın aşırısı ilâve edilir. Ateşten alınır, bekletilir ve bir saat sonra süzülür, çökelti sıcak su ile yıkanır ve seyreltik sulfat asidinde çözülür, standard potasyum permanganat mahlûlü ile titre edilir.

Antimon : Arsenik tayininden kalan, destilasyon bakiyesi 600 cm³ lük bir behere alınır, su ile 500 cm³ e iblâğ edilir ve 0.1 N Potasyum - permanganatla titre edilir. Bu çabuk metoddaki izafi hata % 0.5 tir.

Bakır : 1 ilâ 5 gr. madde. WO₃ tayinlerindeki gibi eritilir ve eritişten sonra çözülür, WO₃ ün süzülmesinden sonra süzüntüden kükürtlü hidrojen geçirilir. Çökelti süzülür ve tekrar beherine yıkanır 30 cm³ KHS çözeltisi ilâvesi ile kaynama noktasına kadar ısıtılır. Sıcak mahlûl ilk süzgeç kâğıdından süzülür ve % 1 lik KHS mahlûlü ile yıkanır. Çökelti süzgeç kâğıdı ile tekrar ayrı behere konur ve 5 cm³ sulfat asidi 20 cm³ veya daha fazla nitrat asidi ilâvesi ile bütün organik maddeler bozununcaya kadar ısıtılır. Çözelti seyreltilir ve amonyak ilâve edilir. Çözelti bir Nessler tüpüne aktarılır ve hacmi 3N Amonyumhidroksit ihtiva edecek şekilde arttırılır. Nümune bir standard nümune ile Coleman spektrometresinde 620 milimikron dalga boyunda mukayese edilir. Standard çözelti için elektrolitik bakır nitrik asitle çözülür ve 3N Amonyak çözeltisine ilâve edilir.

Kükürt : Kasların çelik ve demir lâboratuvarlarında kullanılan yakma metodu, Baryum-sulfat ihtiva etmeyen Wolfram cevherlerinde kükürt tayini için çabuk bir tayin metodu olarak kullanılabilir.

Bu usulde nümune bir boru fırınında oksijen akımı altında 1300°C ye kadar ısıtılır. Gazla seyreltik bir amonyum asetat çözeltisinden geçirilir ve çeşitli standard iyod mahlûlü ile nişasta muvacehesinde titre edilir.

Şelit konsantresinde :

Gayri safiyetlerin cezası mucib olmayan azami tenörleri ile bunları aşan miktarlarda, tayinlerinde nazarı itibara alınacak hassasiyetleri:

	Tenör	Hassasiyet
Kalay	0.10	0.10
Bakır	0.05	0.01
Arsenik	0.10	0.10
Antimon	0.10	0.30
Molibden	2.75	0.10
Fosfor	0.05	0.01
Kükürt	0.5	0.10
Manganez	1.00	1.00
Kurşun	0.10	0.10
Çinko	0.10	0.10
Bizmut	0.25	0.50

ETİBANK GENEL MÜDÜRLÜĞÜNDEN

Bankamız Genel Müdürlüğü emrinde 10195 sayılı kararnameye müsteniden yevmiye ile çalıştırılmak üzere, Maden, İzabe, Makina, Kimya Y. Mühendisi ve Jeolog alınacaktır.

Taliplerin kısa hal tercümeleriyle birlikte aşağıdaki adrese müracaatları rica olunur.

Maden Etüd Şubesi
Etibank Genel Müdürlüğü
Ankara

PIRİNA FABRİKASYONUNDA SOLVENT KAYIPLARININ ONLENMESİ

Behiç BELER

Kimya Mühendisliği Mecmuasının 2. sayısında Hilmi Karan imzasıyla Pirina Fabrikalarında «Dikkat Edilecek Hususlar» başlığıyla çıkan yazıyı okudum.

İzmir'de pirina fabrikalarında, Marsilya'da Huilerie et savonnerie de Rabateau müesseselerinde pirina yağı istihsalı esnasında nazari hesapları yanıltan normalden fazla solvent kaybı hakkında bazı hususları hatırlatmak isterim.

1. Fazla rutubetli, yağı alınmış pirinadaki solventi taretmek üzere gönderilen buhar yoğunlaşarak tam manasıyla vazifesini yapamaz. Bu suretle de pirinada bir miktar solvent kalır. Bu gibi hallerde solvent kokusunu kabil olduğu kadar giderebilmek için ekstraktörün uzun 0,5 at. gibi düşük tazyikli buhar altında bulundurulması lâzımdır. Bu esnada manometreyi kontrol etmemek, fazla basınçlı buhar vermek gibi her hangi bir ihmâl filitrelerin delinerek çıkış borularıyla ser-

pantinlerin pirina ile tıkanmalarına sebep olur. Bu taktirde ekstraktör muhteviyatını solventli olarak boşaltmaktan başka çare yoktur. Bilnetice rutubet fazlalığından doğan solvent zayıatına mani olmak için aşağıda kayıt edilen esasları göz önünde tutmalıdır.

a — Pirina % 10 ve daha aşağı rutubete kadar kurutulmalıdır.

b — Kullanılan buharın kuru yani suyu ihtiva etmeyen sürşoftan geçmiş buhar olması şarttır.

c — Destilatör, ekstraktör ve borular izole edilmelidir.

2 — Ekstraktörün alt ve üstündeki delikli demir kafeslerin üzerine konan kanaviçeler matluba uygun olarak seçilmekle yanmış veya delinmiş olup olmadığı sık sık kontrol edilmelidir. Zamanla yıpranan veya delinen kanaviçelerden (ekstraktördeki kanaviçe filitrelerden sızan pirinaları tutmak gayesi ile solvent buhar karışımını nakleden borunun serpantinlerle irtibatı olan noktaya konan kanaviçe veya çuval parçası umumiyetle buharın nüfuziyetini kolaylaştırmak için kaldırılmaktadır) geçebilen pirinalar, solvent deposunun altında toplanmaktadır. Bu depoların üç aylık veya senelik temizlenmesinde altta toplanan solventi ihtiva eden pirina mecburen atılarak solvent kaybına sebep olunmaktadır.

3 — Ekstraktörün taban kısmına konan kanaviçenin sathına toz pirinanın gelmemesine dikkat etmelidir. Aksi takdirde sevk edilen buharla sürüklenen toz pirina filtre aralarını kapar ve bu suretle de buhar filitreden kolayca geçemeyeceği için solventin pirinadan tardı güçleşir ve kısmen de yağsız pirinada solvent kalır.

4 — Ekstraktörün üst ve alt ağzındaki contalar her an kontrol edilerek yenilenmeli ve ekstraktör kapanmadan contalar, sabunun sıcak sudaki viskos eriyiği ile sıvanıp kapakların ekstraktör ağzına iyice intibakı temin edildikten sonra, karşılıklı olarak sıkılmalıdır.

5 — Bay Hilmi Karan arkadaşımızın belirttiği esaslar göz önünde tutularak yapılan destilasyon behemahal iki ameliyede yapılmalıdır.

a — Büyük destilatörde toplanan yağ-solvent karışımı (Miscella), indirek buharla kaynatılarak solventin büyük kısmı uçurulmalı.

b — Büyük destilatör muhteviyatı küçük destilatöre alınarak kuru ve direk buharla destile edilmelidir.

Bu suretle izole destilatör hacminin küçüklüğü ve buharın kuru oluşu yağın solventsiz, rutubetsiz elde edilmesini sağlar. Aksi taktirde izolesiz büyük hacimli destilatörün cıdarlarında herşeye rağmen solvent kalmakta, hele kullanılan buhar kuru değilse solventi yağdan tard için uzun müddet kaynatmak icap etmektedir, ki bu esnada yoğunlaşan su ile solvent yağın bünyesinde kalıp cüzi de olsa solvent kaybına sebep olmaktadır.

7 — Serpantinlerden bilhassa flânşların bulunduğu gözle terfiki güç olduğu yerlerde delinip delinmediği sık sık kontrol edilmeli ve behemahal su havuzu içindeki boruların irtibatını temin eden flânşlar arasındaki contalar gliserinle sıvandık-tan sonra flânşları birbirine rapteden cıvata ve somunlar karşılıklı olarak sıkılmalıdır.

8 — Serpantinlerden havuz içine sızması muhtemel solventin yayılarak zayıine mani olmak için bir yerde toplanmasını temin etmek gayesiyle ısınan suyun çıkış istikametinde havuz taban sathı meyilli olmak üzere havuz genişliğinde taban seviyesinden derinlik ve boyu 30 cm. olan küçük bir havuz yapılmalıdır. Bu suretle toplanan solvent depoya pompalanarak tekrar kullanılır.

9 — Matluba uygun olarak yapılan destilasyona rağmen yoğunlaşmayan solvent ile buharlaşma halindeki solvent kaçaklarına mani olmak maksadıyla solvent deposunun üstüne yerleştirilen, içinde soğuk su düşü ve sünger taşı bulunan yıkama kulesi mümkün mertebe yüksek yapılmalı, bilhassa buharla solvent tardı ve destilasyon esnasında düş çalıştırılarak buharlaşması muhtemel solvent kaçaklarına mani olunmalıdır.

10 — Korozyona uğrıyan serpantin üzerinde zamanla husule gelen deliklerin görülebilmesi ve borular içinden geçen solventin kolaylıkla yoğunlaştırılabilmesi için serpantinlerin yosun ve su sertliğinden ileri gelen karbonatlardan temizlenmesi lâzımdır.

Netice olarak Bay Hilmi Karan'ın belirttiği hususlarla bu yazımda belirttiğim noktalar nazara alınarak solvent zayıatını asgariye indirmek mümkündür.

Parfüme Edilmiş Yanıcı Kağıtlar

Şiddetli yanan parfümlü kâğıtların hazırlanışı şöyledir :

Bir litre suya 150-200 gram küherçile (potasyum nitrat) ilâve edilerek hazırlanmış olan çözeltiye ince, hafif ve cilâsız kâğıtlar tam olarak daldırılır. Kâğıtlar çözeltiyi emdikten sonra çıkartılır ve kurumağa terkedilir. Fakat tam olarak kurumamasına ve hafif nemli olarak kalmasına dikkat edilir. Bu nemli kâğıtlar daha evvel hazırlanmış parfüm çözeltilerine atılır. Parfüm çözeltileri fotoğraf banyosu için kullanılan emaye küvetler içinde muhafaza edilir. Bir tahta maşa ile daha evvel potasyum nitrat emdirilmiş nemli kâğıtlar küvet içine atılır, hemen çıkarılarak kurumağa terkedilir.

Eğer potasyum nitrat çözeltisi yerine şap çözeltisi kullanılırsa kâğıt yavaş yanıcı olur.

Yanıcı kâğıtlar için kullanılacak parfümler hakkında pek çok reçeteler mevcuttur. Bunlar genel olarak bir veya birkaç esans ile sabitleştirici aromatik bir maddeden (reçine, balsam veya gom v.s.) teşekkül etmişlerdir.

Sabitleştirici olarak en çok kullanılan terkiplerden biri şudur :

Benjoin	% 20
Encens	% 30
Styrac	% 10
Mastic	% 10
Myrrhe	% 10
Labdanum	% 5
Gamme-lague	% 5

Parfümlü kâğıtlar bir çok yerlerde kullanılabilir. Bilhassa abajur ve şöminelerde iyi netice vermektedir.

Modern parfümeri endüstrisi son yıllarda büyük gelişmeler göstermiştir. Bilhassa sentetik parfümlerin kolay bir şekilde imal edilebilmeleri ve ekonomik oluşları bu sahada yeni gelişmeler kaydetmiştir.

Son zamanlarda, yandığı zaman güzel koku neşreden parfümlü kâğıtlar pek çok rağbet kazanmıştır. Bu kâğıtların adetâ infilâk derecesinde şiddetli yanan veya alevsiz bir şekilde yalnızca duman çıkaran iki cinsi vardır.

Şeker Mahsullerindeki Küllerin Tayininde İyon Mübadelesi Metodu

Çeviren :
Nurseren HAYALI

34

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Besi maddelerinin tetkikinde daima anorganik bileşiklerin miktarı yani külün miktarı tayin edilir. Hattâ bazı mahsullerde bu en önemli tayinlerden biridir. Kül tayinleri yakma (Kül etme) yolu ile yapılır, sıvı ürünlerde uzun zaman uygun temperaturde yavaş bir buharlaştırma lüzumudur. Ekseriyetle anyonları Sülfat iyonları haline getirmek için sülfürik asit ilâve edilir, sonra sülfat külü veya belli bir faktörle çarparak karbonat külü diye isimlendirilerek tayin yapılır. Şeker mahsulleri için kül miktarının tayininde umumiyetle bu metod kullanılmaktadır. Bu tayin için sekiz ilâ on saat lâzımdır.

Kül miktarının tayininde elektriki iletkenlik ölçüsü sistemi olan metod, ki (buna küllerin tayininde Kondüktometrik Metod denir) büyük bir ilerlemeyi ifade eder. Kül tayinlerinin bu cinsi bazı halde bilhassa şeker mahsullerinin tetkikinde kifayetli, hatasız çabuk bir metodur. Bununla beraber analiz çözeltisinde pH değerleri değişmelerinin büyük olması, çözeltinin serbest asitler ihtiva etmemesi ve münferit katyonlar arasındaki oranın takriben sabit olması gibi birkaç şartı nazarı itibara almak lâzımdır. Aksi takdirde mukayesesiz sonuçlar elde edilir.

Aşağıdaki satırlarda çeşitli müellifler tarafından inkişaf ettirilen, besi maddelerindeki anorganik bileşiklerin miktarının çabuk tayini için iyon değiştiricisinin kullanıldığı yeni bir metod izah edilecektir. Besi maddelerindeki Potasyum, Sodyum, Kalsiyum ve Magnezyum bileşikleri, Demir, Alüminyum, Bakır miktarı, yalnız yüzde birkaç veya bir yüzdenin cüz'i kısımları halinde iken, külün ana maddelerini teşkil ederler. Külde mevcut bulunan Kalsiyum ve Magnezyum tuzlarının hakiki miktarları yanında Potasyum ve Sodyum tuzları daha fazla tartıda olduğundan kül tayinlerinde bu kaide göz önüne alınır. Yeni metod bilhassa bu dört muhtelif katyonun tayinine dayanır.

Yeni Metodların Esasları :

Sodyum, Potasyum, Kalsiyum ve Magnezyum kationlarının tayini analiz çözeltisine organik bir iyon değiştiricisi gönderilmesine istinad ettirilir. İyon değiştirici analiz çözeltisindeki, kationları kendisi tutar ve onların yerlerine NH_4 gruplarını ithal eder. Çünkü kullanılmakta olan kation değiştiricisinin kapasitesi, bütün kationları geri alabilmesi bakımından, analiz çözeltisinin kation miktarından daha önemlidir. Çözeltinin bakiyesi su ile değiştirici kütlesinden temizlenmelidir, sonra ehemmiyetli bakiye değiştirici ile 2-n $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine ilâve edilir ve destile su ile bir daha yıkanır. Sodyum ve Potasyum iyonları ile bakiye ve amonyum

karbonat değiştirici kütlesinden giderilir ve Ekstrakt (I) elde edilir. Ekstrakt (I) den $(NH_4)_2CH_3$ buharlaştırıldıktan sonra, titrasyon ile Ekstrakt (I) deki Sodyum ve Potasyum miktarları tâyin edilir.

Değiştirici kütlesi 4-n HCl ve sonra az miktarda NH_4 ile muamele edilir, bununla beraber Ca^{++} ve Mg^{++} larından önce yıkama çözeltisi içinde, Analiz çözeltisi kationlarının artığı olan Ekstrakt

(II) elde edilir. Su ile yıkamadan sonra NH_4^+ iyonları ile yüklü değiştirici kolonu devamlı analiz için hazırdr.

Her iki titrasyonun neticeleri alkali ve toprak alkali kationlarının hakiki miktarlarını meydana çıkarır. Ekstrakt (II) komplekson ile titre edilir ve böylece Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarının miktarı tâyin edilir. Bu kationlar Sulfat ve Karbonat külü diye adlandırılarak kolayca tahvil edilebilirler. İyon değiştiricisinin kullanılmasında Amonyum serisi içindeki bütün kationların değişimi, SO_4H^- le mümkün olur.

Tâyin, analiz çözeltisinin hazırlanışı, iyon değişimi, değiştiricinin yenilenmesi ve analizin tatbikatı ile 1,5 saatten fazla sürmez. Bu metodla Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} iyonlarının tâyin edilebileceği kati ğekilde belirtilir.

Başlangığta bu metod güç olduğu halde, analizciler endüstride Ekvialan gramdaki anorganik iyon miktarlarının tâyinine ananevi kül tâyinlerinden geçerek hareket ederler. Bununla beraber gelecekte anion ve kationların miktarı yalnız, daima yüz gramdaki mval'e bağlı olarak verilmesinin kabulü beklenmektedir.

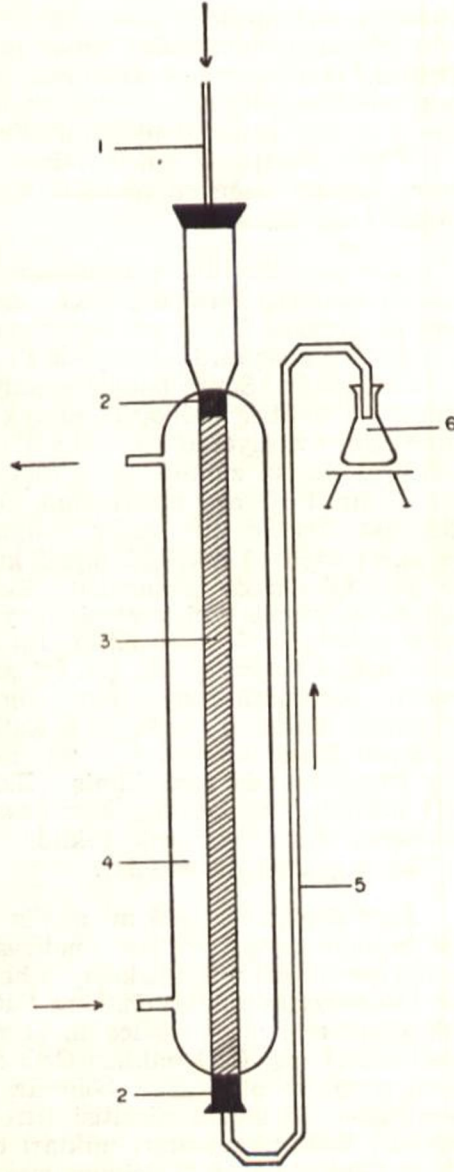
DENEY KISMI

Metodların Tarifnamesi :

Tâyin için değiştirici olarak aktif SO_4H^- gurupları ile takriben 20 mval değişme kapasitesine malik olan miktarlarda meselâ; vofatit KPS 200 kullanılır. Sütun çapı, değiştirici tabakasının yüksekliği 20 cm den fazla olmayacak ğekilde seğilen bir borudan ibarettir. Değiştirici kütlesinin beraberinde herhangi bir şey sürüklenmesine mani olmak için boruda yukarıda ve aşağıda naylon yumakğık bulunur. Cam boru üst kısımda genişletilmiştir ve hacim kapasitesi aşağı yukarı 20 ml olan bir depoyu teşkil eder.

Çıkış bir borucuk sayesinde mayi ile değiştirici kütlesinin devamlı muhafazasını garantiliyen hidrolik kapak ile bağlanmıştır. Sütün istenilen temparatürü hassas olarak tutmayı mümkün kılan bir su zarfı ile kuşatılmıştır.

Sütünun üst yanında takriben 1 m yükseklikte 100 mm hacmında analiz çözeltisini alabilen bir kap bulunur. Süratle akan çözeltinin biriktirilmesinde basit bir (200 veya 300 mm lik) erlenmayerden istifade edilir. Ekstrakt (I) ve (II)



DEğİşTİRİCİ KOLONUNUN şEMASI

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1) Giriş (verici boru) | 4) Su zarfı |
| 2) Naylon yumakğık | 5) Hidrolik kapak |
| 3) Değiştirici yatağı | 6) Ölçü balonu |

nin alınması için 100 mm lik ölçü balonu kullanılmalıdır.

Su ile yıkanan kation değiştirici kütlesi önce takriben 40 mval NH_4OH ihtiva eden NH_4^+ ile yüklü bir çözeltinin yardımı ile sonradan iki defa destile edilmiş su ile bir daha yıkanır. Tetkik edilen şeker mahsullerinin analiz numunesinin miktarı 10 mval veya daha az olan kolonun mübadele kapasitesinin yarısından çözeltinin kation daha büyük olmayacak şekilde seçilmiştir.

Eğer oda temperaturünde analiz çözeltisi yüksek bir vizkositeye malikse, değişme ameliyesi, bir seyrelmeden sakınmak için daha yüksek temperaturde icra edilir. Sütun zarfından, akan sıcak su geçirerek 60 ilâ 80°C de temperatüre erişilir, yüksek temperaturler değişmeyi hızlandırır ve kütlenin temizlenmesini kolaylaştırır.

Tetkik edilen mayinin ölçülmüş ve tartılmış miktarı, kolon vasıtası ile dolaşır ve akan çözelti bir erlenme topolanır sonra analiz çözeltisinin bütün bakiyesi yer değiştirene kadar değiştirici kütlesi uzun zaman çift destile edilmiş su ile yıkanır. Bermutad 150 ml lik su kâfi gelir değişme ameliyesi daha yüksek temperaturde yapılmak istenirse, yıkama esnasında sıcak su sevkiyatı kesilir. Bütün olay 20 dakikadan daha uzun sürmez, değişmede ve yıkama esnasında su ile akan çözelti fazla tetkik edilmez.

Kolonun hidrolik kapağını teşkil eden boru 100 ml lik bir ölçü balonu ile bağlanmıştır. Sonra balon içine 20 ml $2\text{n}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi 75 ilâ 80 ml çift destile su ile beraber gönderilir. Bununla beraber meydana gelen Ekstrakt (I) Na^+ ve K^+ tayinine yarar, değiştirici kütlesinin yıkanması ve yenilenmesi tahminen 30 dakika sürer.

Analiz için (200 veya 300 ml lik) bir erlenmayere 5 ml NaOH , 25 veya 50 ml Ekstrakt (I) çekilerek alınır, erlenmayerdeki çözelti küçük bir alev üzerinde ısıtılır, bütün Amonyum bileşikler buharlaşana kadar kaynatılır. Bunu mütaakip erlenmayerin iç cidarları destile su ile yıkanır ve mayi (0,5 veya 0,2n) HCl ile metiloranja karşı titre edilir. Analiz çözeltisindeki K^+ ve Na^+ nın toplam miktarı; Ekstrakt (I) in neutralizasyonuna lüzumlu (mval) HCl miktarı ile ilâve edilen 5 ml NaOH 'a muadil olan (mval) HCl miktarı arasındaki farktan hesaplanır.

Pipetle 25 veya 50 ml çekildikten sonra 100 ml ye izafe etmek için netice 2 veya 4 ile çarpılır.

Bilâ vasıta değiştirici kütlesinin $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ile temizlenmesinden sonra çıkış deliği ikinci bir ölçü balonu ile bağlanır. Kolon vasıtası ile 30 ml 4-n HCl ve akabinde 10 ml çift destile su gönderilerek yıkanır, su kolon içinden akıp geçtikten sonra 2 ml (konz) NH_4OH (% 25 lik NH_4) çözeltisi değiştiriciye verilir ve tekrar takriben 50 ml çift destile su ile yıkanır. Sırasıyla kolonu terk eden bu dört çözelti bir ölçü balonunda toplatılır. Ve Ekstrakt (II) hazır olur. Ölçü balonu içindeki (Toplam 100 ml çözelti olmak şartı ile) markaya kadar doldurulur. Ekstrakt (II) Ca^{++} ve Mg^{++} nın tayininde kullanılır. Toplam değişme hâdisesi 30 dakikadan fazla sürmez.

(300 ml) lik bir erlenmayere 5 ml komplekson (Ki bu 5 mg CaO e muadildir) alınır eğer Ca^{++} ve Mg^{++} rı miktarı cüz'î ise seyreltik komplekson çözeltisi alınmalıdır. Sonra balona amonyumlu tampon çözeltisi, indikatör olarak eriochrom schwarz, şayet ağır metal ionları miktarı lüzumlu ise, zuhurata tâbi olarak Na_2SO_4 alınır. Böylece hazırlanmış çözelti Ekstrakt (II) ile titre edilir. Bunun için ya büret veya 10 luk ölçü pipeti kullanılır. (0,1 ml derece taksimatlı) Ekstrakt (II) yavaş yavaş, aynı zamanda mayi kuvvetle çalkalanarak ilâve edilir. Bu karışmayı magnetik karıştırıcı çok iyi gerçekleştirir, çözeltinin rengi mor menekşe renginden kırmızı menekşeye değiştiğinde titrasyon tamamlanmıştır. 5 ml komplekson titrasyonunda sarfedilmiş Ekstrakt (II) hacimleri vazedilmiş, komplekson çözeltisinin muadili olacak şekilde aynı miktar mg. CaO ihtiva eder.

Eğer değişmede, 105 ml analiz çözeltisi kullanılmışsa titrasyon neticesinden Kalsiyum tuzları miktarı kolayca hesaplanır (Magnezyum tuzları da, keza CaO olarak ifade edilir son netice mval olarak verilebilir.) mg. CaO miktarı CaO din Ekvivalent gramı olan 28 e bölünür. 5 ml komplekson ile analiz çözeltisi titre edildiğinde, Kalsiyum tuzları miktarı da tayin edilebilir ve bu Kalsiyum mval olarak hesaplanır bu vakada, süresiz akıp giden temizleme mayii ağır metal ionları tayininde kullanılmak istenildiğinden geri alınır.

Eğer tetkik edilen maddenin külü,

daha büyük miktarlarda Demir, Alüminyum veya diğer metaller ihtiva ederse keza onlar Ekstrakt (II) de tâyin edilebilirler. Demirin tâyiniinde, meselâ kolorimetrik metod kifayetli bir metoddur. Bu kationlar en iyi şekilde, pek cüzi eser halinde zuhur eder, spektral fotometrik olarak tâyin edilir. Kationların miktarları mval tâyin edildikten sonra, neticeler tekâbül eden molekül ağırlıklarının daha doğrusu Ekvivalent gramlarının yardımı ile Karbonat veya sülfatlara tahvil edilebilirler. Tahkik edilerek meydana çıkarılan birkaç sayı ile, toplanıp çarpıldıktan sonra kati kül miktarı elde edilir.

Arzedilen metod ile yalnız şeker mahsullerinde yakma olmaksızın hakiki kül miktarının tâyini değil, aynı zamanda külün kendine münhasır kationları da tâyin edilebilir. Keza, metod çeşitli mayilerde, daha doğrusu gıda maddeleri endüstrisinin çözülebilir mahsullerinde anorganik kationların miktarının tâyiniinde de kullanılabilir.

Mukayese Analizleri :

Yeni metodlardan sonra çeşitli şeker mahsulleri (Koyu şerbet, Melas surupları gibi) tetkik edildi. Aynı zamanda bu mahsullerde Sülfat külü miktarı tâyin edildi. Büyük sayıda analizler daha ziyade melaslara tatbik edildi. Aşağıda zikredilen metod ve neticelerin hesabı, kül miktarı % 11,4 olan 79,6 Bx te bir melas için verilmiştir.

Bir Nikel Gümüşü kapsül içinde 15 gram melas tartılır ve zayı olmadan 100 ml lik bir ölçü balonuna aktarılır, pisetli bir balonun yardımı ile sıcak destile su ile temizlenir ve çözelti soğutulduktan sonra markaya iblâğ edilir. Değişme için çözeltinin 3 gram melas ihtiva eden 20 ml si pipetle çekilir.

Ekstrakt (I) den ve 100 ml lik ölçü balonundan 50 ml pipetle çekildikten sonra üzerine 2 ml normal Na OH ilâve edilir ısıtmak suretiyle amonyak uçurulur ve metiloranja karşı 0,5 n- HCl ile titre edildiğinde 5,90 ml sarfedilir ilâve edilen 2 ml normal Na OH 4 ml 0,5 n HCl e muadildir. 50 ml Ekstrakt (I) in neutralizasyonu için 1,90 ml 0,5 n HCl sarfedilmiştir o halde 100 ml Ekstrakt (I) de 1,90 mval Potasyum ve Sodyum bulunur.

TABLO : I

MELAS ANALİZİ (Analiz için alınan miktar 3 gr)

No	K ve Na mval	Gr CaO içinde Ca ve Mg	Ca ve Mg mval
1	1,98	0,0465	1,66
2	1,94	0,0456	1,66
3	1,92	0,0476	1,63
4	1,94	0,0465	1,66
5	2,89	0,0094	0,34
6	2,53	0,0128	0,46
7	2,39	0,0217	0,78
8	3,23	0,0032	0,12
9	2,40	0,0330	0,18
10	2,15	0,0277	1,00

Sülfat külü (Mübadele ile)		Sülfat külü (Yakıp kül edilmek su.)	
g	%	g	%
0,342	11,4	0,342	11,4
0,338	11,3	0,342	11,4
0,340	11,3	0,342	11,4
0,338	11,3	0,342	11,4
0,329	10,9	0,342	10,8
0,301	10,1	0,309	10,3
0,312	10,5	0,297	9,9
0,346	11,5	0,351	11,7
0,347	11,5	0,351	11,7
0,305	10,2	0,303	10,1

Ekstrakt (II) aynen 100 ml lik balona aktarılır 200 ml lik bir erlenmayerede 4gm CaO e eşdeğer olan 4 ml komplekson, 10,5 ml eriocrom schwarz KT ve 3 ml amonyumlu tampon çözeltisi konur. Bu çözelti bir ölçü pipeti 'le Ekstrakt (II) ile titre edilir ve 9,3 ml Ekstrakt (II) sarfedilir. O halde 100 ml Ekstrakt (II) içinde 0,0465 gr CaO ve MgO bulunur.

Stöchiometrik faktörler kullanma meyânında sülfatlarda neticelerin tahvilinin 2,43 0,087 ve çeşitli anorganik tuzlar mevcudiyetinde de ampirik 1,2 kat sayısının zaruri olması itibari ile aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$(1,90. 0,087 + 0,0465. 2,43) 1,2 = 0,334$$

Tetkik edilen melâsın 3 gr.mı sülfat olarak 0,334 gr kül ihtiva eder.

Eğer bu netice daha modern ifade etmek isteniyorsa tetkik edilen melâsın 3 gr mı 1,9 mval K ve Na 1,66 mval Ca ve Mg ihtiva eder (46,5/28=1,66)

Anorganik bileşiklerdeki miktarı, kationların ekvalant gramının toplamı yani ($K^{+} + Na^{+}$ ve $Ca^{++} + Mg^{++}$) olarak ifade etmek istenmiş olsaydı, o zaman şeker endüstrisinde mahsuldeki kül miktarı olarak alkali ve toprak alkali iyonlarının ekvalant gramını tespit etmek maksada uygundur. Yeni metodlardan sonra şeker mahsullerinde sülfat külünü tahvil etmeye yarayan meselâ 1,2 tahvil katsayısının yardımı ile alkali ve toprak alkali kationların miktarı araştırılır.

İNORGANİK

KİMYADA İLERLEMELER

Başlarken

Kimyanın en eski dallarından biri olan inorganik kimya, büyük Fransız bilgini Antoine Lavoisier (1743-1794) in modern bilim anlayışı sayesinde tamamen yeni bir yolda ilerlemeye başlamıştı. Fakat daha sonraları organik kimyanın geniş bir uygulanma alanı buluşu ve kimyacıların ilgisini fazlasıyla kendi üzerine çekmesi, inorganik kimyanın ilerlemesini tabii olarak yavaşlatmıştır. Mamafih şunu memnuniyetle kaydetmek icabeder ki, son yirmi yıl içerisinde gerek teorik ve gerek pratik alanlarda yapılan yeni yeni buluşlar sayesinde inorganik kimyanın eski itibar ve önemini tekrardan kazandığına şahit olmaktadır. Buna batı âleminde «inorganik kimyanın rönesansı» yahut «inorganik kimyanın yeniden doğuşu» adı verilmektedir. Bu gelişmeyi farkedebilmek için son yirmi yıl içerisinde yayınlanmış olan «chemical abstract» ları inceleyerek inorganik kimya alanında yapılan araştırmalardaki artışı görmek kâfidir.

Inorganik kimyanın yeniden doğuşuna başlıca sebep olarak, endüstri ve hükümetlerin, nükleer enerji, yüksek temperatur kimyası, semikonduktörler ve yüksek enerjili roket yakıtlarında kullanılmak üzere (organik maddelerde bulunmayan) yeni özellikte bazı maddelere karşı duydukları aşırı ihtiyacı zikredebiliriz.

Şüphesiz ki, inorganik kimya alanında görüştüğümüz son ilerlemeleri, 20 nci yüzyılın başındanberi çeşitli bilginlerin yılmadan yapmış oldukları araştırma ve keşiflere borçluyuz.

Kimyanın diğer dallarında olduğu gibi 20 inci yüz yıl, inorganik kimya için de bir dönüm noktası olmuştur. Zira, bu yıllarda fizik bilminde yapılan inkılap, inorganik kimyaya da tesir ederek, bu bilim dalının birçok kollardan başlıyarak gelişmesine ve bugünkü durumuna erişmesine sebep olmuştur.

20 inci yüzyılın ilk yarısında, bir taraftan Niels Bohr, atomun elektronik modelini ortaya atmış ve bunu takiben Kossel, Bury, Langmuir ve Lewis statik atom modeline göre kimyasal birleşmelerin izahını yapmışlardır.

Daha sonra Sommerfeld, de Broglie ve Schrodinger tarafından dinamik atom modeli göz önüne alınarak «Atomların spektroskopisi» nin kantitatif izahı yapılmış ve bütün bu çalışmalar Hund, Mulliken, London tarafından geliştirilmiştir. Nihayet, kimyasal bağların en güzel bir şekilde anlaşılmasını Linus Pauling'in orijinal çalışmalarına borçlu bulunmaktayız.

Atom, molekül ve bunların strüktürleri hakkında yapılan çalışmaların yanıbaşında Becquerel tarafından radioaktivitenin keşfi, Curie'lerin radioaktif elementleri buluşu ve Paneth ile Fajans

Burhan Pekin

gibi bilginlerin sun'î olarak radioizotopları hazırlamaları, çeşitli teknik metodların inorganik kimyada kullanılabilmesini mümkün kılmıştır.

Boltwood ve Soddy'nin izotoplar üzerine yaptıkları çalışmalar ve bunu takiben Aston tarafından çeşitli izotopların «kütle spektroskopu» yardımı ile birbirinden ayrılmasının temini, Joliot'lar ile E. Ferminin neutronlar üzerine yapmış oldukları araştırmalar, Urey tarafından ağır hidrojenin keşfi, Lawrence'in siklotronu, Rutherford'un ise transmutasyonu buluşu hemen hemen her elementin çeşitli izotoplarının hazırlanmasına ve muhtelif nükleer reaksiyonların bulunmasına yol açmıştır. İnorganik kimyaya tatbik edilen bu yeni teknik sayesinde Seaborg, Segre, MacMillan gibi bilginler birçok yeni transuranik elementleri keşfetme şerefine erişebilmişlerdir.

Bir yandan yukarda saydığımız kollardan inorganik kimyanın modern temelleri ortaya atılırken, diğer taraftan Roentgenin X- ışınlarını keşfetmesi ile ortaya çıkan «spektral analiz» in Laue tarafından çeşitli kristal şekillerinin tayi-

ninde kullanışı, «struktural inorganik kimya»nın doğmasına sebep olmuştur.

Bu arada S. M. Jorgensen ile Alfred Werner de koordinasyon ve kompleks bileşikler kimyasının öncüleri olarak karşımıza çıkmaktadırlar.

Yakın zamanlarda ileri sürülmüş olan «kristal alan teorisi» ise, bugünkü teknolojinin muhtaç olduğu birçok yeni maddeleri elde edebilme imkânını kimyacılarımıza vermiş görünmektedir.

İnorganik kimyanın biyolojik bileşiklerde ve bio-kimyadaki önemi ise artık münakaşa kabul etmez bir hal almıştır.

Şüphesiz ki modern inorganik kimya bugünkü seviyeye erişinceye kadar yukarda ancak bir kısmını sayabildiğimiz fiziko-kimyasal teori ve buluşların ortaya atılmasını beklemek zorunda kalmıştır. Bu bakımdan, bugünkü modern inorganik kimya ile fiziko-kimyaya birbirinden ayrı olarak düşünmeye imkân yoktur. Bundan dolayı da eskiden olduğu gibi, inorganik kimya sadece insan hafızasına hitabeden ve düşünceden ziyade birtakım uzun reaksiyon, formül ve özelliklerin ezberlenmesine dayanan klâsik anlamını kaybederek, çeşitli fizik, matematik ve fiziko-kimya konularını içine alan yepyeni bir bilim dalı haline gelmiştir.

İşte bunun için, periodik olarak yayınlamayı düşündüğümüz «İnorganik Kimyada İlerlemeler» adı altındaki makale serilerimizle (her hangi özel bir sıra takibetmeden) modern inorganik kimyanın çeşitli teorik ve pratik konuları hakkında özetlenmiş fikirler vermekle değerli meslektaşlarımıza karşı ufak da olsa faydalı bir iş yapmış olacağımıza inanmaktayız.

bunların alt kısımlarında lantanid ve aktinidler adı altında birtakım element serilerinin sıralandığı görülür. Esasında atom numaraları 58—71 arasında olan lantanid serisi elementlerinin de (özellik bakımından 7 inci element olan lantana benzedikleri için) devri sistemde 57 inci haneye yazılmaları icabederdi.

Fakat on beş elementi bir tek hane içersine yazmak pratik bakımdan mümkün olmadığı için, bu haneye serinin ilk elementi olan lanthan yazılmış ve geriye kalan on dört element devri sistemin altındaki ilk sıraya dizilmiştir.

Aynı şekilde devri sistemin 89 uncu hanesine de aktinid serisi elementlerinin ilki olan aktinium yazılarak geriye kalan on dört aktinid serisi elementi de lantanidlerin altına, ikinci sırayı teşkil etmek üzere, dizilmiştir.

Bu ve bundan sonraki iki makalemizin konusunu sadece aktinid serisi elementleri ile bunların bazı genel özelliklerinin incelenmesi teşkil etmektedir.

1940 yılından evvel aktinid serisinin ancak ilk dört elementi biliniyordu. Bugün ise on beş aktinid elementinin çeşitli metotlarla elde edilebilmeleri imkân dahiline girmiştir. Bununla beraber elde edilebilen on beş aktinid elementlerinden ancak sekiz tanesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri etraflıca incelenmiştir. Zira atom numarası uranimumdan daha büyük olan elementlerin (neptunium—237 müstesna) bütün izotopları birer α — ısıyıcısı olduğu için, bu gibi elementlerin günlük laboratuvar çalışmalarında kullanılmaları zor olduğu kadar tehlikeli bir iştir.

Üzerinde incelemeler yapılmış olan aktinid

İNERT GAZLAR																	
A	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB	IIIA	IIA	VA	VIA	VIIA			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162
163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216
217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234
235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252
253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270
271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288
289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306
307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324
325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342
343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360
361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378
379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396
397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414
415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432
433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450
451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468
469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486
487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504
505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522
523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540
541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558
559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576
577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594
595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612
613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630
631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648
649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666
667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684
685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702
703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720
721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738
739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756
757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774
775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792
793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810
811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828
829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846
847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864
865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882
883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900
901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918
919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936
937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954
955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972
973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990
991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008
1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026
1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044
1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062
1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080
1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098
1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116
1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134
1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152
1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170
1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188
1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206
1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224
1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242
1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260
1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278
1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296
1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314
1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332
1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350
1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368
1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386
1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404
1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422
1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440
1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449									

Tablo : 1

Element	Atom numarası Z	Erime noktası °C	Kaynama noktası °C	Yoğunluk		Atomik hacim
				gr./c.c.	Temperatür °C	
Aktinium (Ac)	89	1050	—	—	—	—
Thorium (Th)	90	1750	3000—4200	11,724	25	21
Protaktinium (Pa) (Protactinium)	91	($\approx$ 1873)	—	15,37	25	14,7
Uranium (U)	92	1132	3818	19,04 18,11 18,06	25 720 805	13
Neptunium (Np)	93	640	—	20,45 19,36 18,00	25 313 600	13,5
	94	639,5	3235	19,737 17,77 17,19 16,48	25 150 210 500	12,1
Amerisium (Am) (Americium)	95	850	2607	—	—	23 ¹⁾

¹⁾ Amerisiumda atomik hacmin birdenbire artışı enteresan bir özelliktir.

Bileşik halinde bulunan aktinid serisi elementlerinin oksidasyon sayıları +3 ile +6 arasında değerler alabilmektedir. Tablo 2 de kalifornium (Californium) a kadar olan aktinid serisi elementlerinin sahip olabildikleri oksidasyon sayıları gösterilmiştir.

çözeltilerde, göstermiş oldukları değişik renkleri tasvir etmektedir.

Şekil 1 de de gösterildiği gibi aktinid elementleri, asidik sulu çözeltilerde, M^{+3} , M^{+4} , MM^{+5} veya M^{+6} ionlarından ibaret olmak üzere M^{+5} ve M^{+6} inonlarından ibaret olmak üzere

Tablo : 2

Element	Ac	Th	Pa	U	Np	„ Pu	Am	Cm	Bk	Cf
Atom numarası Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
Oksidasyon sayısı	3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3
	—	4	4	4	4	4	(4)*	(4)	4	—
			5	5	5	5	5			
			—	6	6	6	6			

Yukardaki tabloda parantez içersinde gösterilen oksidasyon sayıları, bu haldeki iyonların indirgenme ve yükseltgenmeye karşı gayet kararsız olduklarını ifade etmektedir. Aktinid elementleri altlarında çizgi bulunan oksidasyon hallerinde oldukları zaman ise en stable durumdadırlar.

5.41 deki Şekil Aktiniumdan kürüm (curium)'a kadar olan aktinid serisi elementlerine ait çeşitli oksidasyon kademelerindeki iyonların, asidik

sulu dört tip halinde bulunabilmektedirler. M^{+3} ve M^{+4} iyonları, asidik sulu çözeltilerde, ancak $M O_2^{+}$ ve $M O_2^{++}$ kompleks iyonları halinde bulunabilmektedirler.

Tablo : 3 ise aktinid elementlerinin bilinen kararlı halogenir ve sülfürleri görülmektedir.

Tablo : 4 de ise aktinid serisi elementlerinin atomlarına ait muhtemel elektronik konfigürasyonları gösterilmiştir.

AKTİNO İONLARININ ASİDİK SULU ÇÖZELTİLERDE GÖSTERMİŞ OLDUKLARI RENKLER

	+ 3	+ 4	+ 5 (Mo_2^{+} kompleks ionu)	+ 6 (Mo_2^{++} kompleks ionu)
Ac	Renksiz			
Th		Renksiz		
Pa		Renksiz	Renksiz	
U	Açık mor	Neffî	Rengi bilinmeyen	Sarı
Np	Siklâmen	Koyu fıstıkî	Açık yeşil	Pembe
Pu	Mavi	Açık fıstıkî	Purpur kırmızısı	Tahinî
Am	Uçuk pembe-sarı	Rengi bilinmeyen	Kanarya sarısı	Kahverengi
Cm	Renksiz			

Tablo : 3

Bazı Aktinid Elementlerinin Kararlı Halogenür ve Sülfürleri

Element	Z	Fluorürleri	Klorürleri	Bromürleri	İodürleri	Sülfürleri
Ac	89	Ac F ₃	Ac Cl ₃	Ac Br ₃	Ac I ₃	Ac ₂ S ₃
Th	90	Th F ₄	Th Cl ₄	Th Br ₃	Th I ₄	Th ₂ S ₃ Th S ₂
Pa	91	PaF ₃ Pa F ₅	Pa Cl ₃ Pa Cl ₅	Pa Br ₃	Pa I ₃	
U	92	UF ₃ UF ₄ UF ₅ UF ₆	U Cl ₃ UCl ₄ UCl ₅ U	U Br ₃ U Br ₄	U I ₃ U I ₄	U ₂ S ₃ U S ₂
Np	93	Np F ₃ Np F ₄ NpF ₆	Np Cl ₃ Np Cl ₄	Np Br ₃ Np Br ₄	Np I ₃	UOS
Pu	94	Pu F ₃ Pu F ₄ Pu F ₆	Pu Cl ₃	Pu Br ₃	Pu I ₃	Np ₂ S ₃ Np OS
Am	95	Am F ₃ Am F ₄	Am Cl ₃	Am Br ₃	Am I ₃	Pu ₂ S ₃
Cm	96	Cm F ₃ Am F ₄ Cm F ₃ Cm F ₄				

Tablo : 4
Aktinid Elementlerine Ait Atomların Muhtemel Elektronik Yapıları

Element	Z	Tabaka yörünge	1 S	2 S P	3 S p d	4 S p d f	5 s p d f	6 s p d f	7 s
Ac	89		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
Th	90		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
Pa	91		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2 veya... $5f^1 6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$
U	92		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
Np	93		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2 veya... $(5f^3 6s^2 6p 7s^2)$
Pu	94		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 5	2 6 1	2 veya... $(5f^6 6s^2 6p^6 7s^2)$
Am	95		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
Cm	96		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
Bk	97		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 8	2 6 1	2 veya (... $5f^9 6s^2 6p^6 7s^2$)
Cf	98		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6 1	2 veya (... $5f^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$)
Es	99		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6 1	2 veya (W $5f^{11} 6s^2 6p^6 7s^2$)
Fm	100		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	6 6 10 11	2 6 1	2 veya (... $5f^{12} 6s^2 6p^6 7s^2$)
Md	101		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6 1	2 veya (... $5f^{13} 6s^2 6p^6 7s^2$)
No	102		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
Lw	103		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2

Faydalanılan Eserler :

- 1 — J. Lewis and R. S. Nyholm «Modern Inorganic Chemistry - Change and Challenge in Inorganic Chemistry» Chem. & Eng. news 39-49-102 (1961).
- 2 — Farber «The Evolution of Chemistry. A. history of its ideas, methods and materials» The Ronald Press. Co. (1952).
- 3 — F. Basolo and R. G. Pearson «Mechanism of inorganic Reactions» John Wiley & Sons Inc (1958).
- 4 — R. B. Heslob and P. C. Robinson «Inorganic Chemistry — A guide to advanced study» Elsevier Publ. Co. (1960)
- 5 — E. S. Gould «Inorganic Reactions and Structure» Henry Holt and Co. (1955)
- 6 — J. J. Katz and G. T. Seaborg «The Chemistry of the Actinid Elements» John Wiley & Sons (1957).
- 7 — M. J. Sienko and R. A. Plane «Chemistry» Mc. Graw-Hill Book Co. Inc. (1957).
- 8 — W. F. Meggers, «Science» 105, 514 (1947).
- 9 — L. B. Asprey, R. A. Penneman and F. H. Kruse «Inorganic Chemistry, 1, 134, 137 (1962).

ODADAN HABERLER

44

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

● İstanbul şubemiz 1962 Sonbaharında bir Kimya Kitapları Sergisi açmak teşebbüsüne girişmiştir. Bu faydalı çalışmanın sonucu ayrıca meslekdaşlarımıza duyurulacaktır.

● Kimya Mühendisliği Asgarî Ücret Tarifesi T.M.M.O.B. IX. Umum Hey'etinde kabul edilmiş ve keyfiyet Odamıza 25/6/1962

de tebliğ edilmiştir. Asgarî Ücret Tarifesi halen Odamızca basılmaktadır. Tarife kitabının fiatı ve piyasaya çıkarılacağı tarih üyelerimize birer mektupla bildirilecektir.

● Devlet Malzeme Ofisi ile Odamız arasında, Ofisin satın almakta olduğu malzemelerin vasıflarını tesbit eder kısa standartlarını yapmak, bu malzemenin teknik şartnamelerini hazırlamak üzere müzakereler cereyan etmektedir. Mevzuun bir mukaveleye bağlanması beklenmekte olup şartnamelerin hazırlanması için birçok meslekdaşımızın bilgi ve ihtisasından istifade edilecektir. Bu suretle Odamız ilk defa olarak meslekî ihtisasın gerektirdiği bir hizmeti bir Devlet teşekkülüne ücreti mukabili yapmak suretiyle kuruluş gayelerimizi tahakkuk ettiren bir vazifeyi de yerine getirmiş olacaktır.

● Sanayi Bakanlığı Et - Balık Kurumunun ithal ettiği yağlarla ilgili olarak, bu yağların gliserinin ayrılması ve sabunun yağ asitlerinden imâl ettirilmesi mevzuunun etüd edilerek bir rapor hazırlaması işi ile Odamızı vazifelendirmiştir. Teşkil edilen bir hey'et bu görevi yerine getirmektedir. Alınacak neticenin bir özeti gelecek nüshamızda neşredilecektir.

● İstanbul şubemiz İstiklâl Caddesi Eski Terkos Sokak, kat 3, No. 20 de yeni lokaline taşınmıştır.

Meslektaşlarımızı Tanıyalım



İhsan Gürer



Sedide Başak



Ali Rıza Faydalıgil



Muzaffer Aksel



Cemal Akdiş



Aliye Başarel



Güneri Akova



Melek Göl



Agâh Türkoğan



Nuran Kasım



Metin Ergen



Musliha Karaca



Yavuz Alada



Hale Gençoğlu



Gafur Bilgin



Suna Oskay

Sentetik Deterjan Maddeleri

(Baştarafı 14 üncü Sayfada)

pirofosfat $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ve tripolifosfat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ gibi tuzlar hem sentetik deterjan maddelerin temizleme kabiliyetini arttırmaları ve hem de suların sertliğini giderirler. Yardımcı madde olarak bu mütahzarlara sodium karboksi metil selüloz katılmaktadır ki, bunun vazifesi kumaşlar üzerinde kir çökelmelerinin meydana gelmesini önlemektir. Optik ağartıcı maddeler veya beyaz boyar maddeler diye isimlendirilen bir kısım bileşikler ise, beyaz kumaşlar üzerinde açık sarı bir rengin meydana gelmesini önlerler ve kumaşlara parlaklık verirler. İlâve maddelerinden birini teşkil eden sodium silikat, alüminyumdan mamûl çamaşır makinalarını korozyona karşı korur. Ev ve endüstride temizlere maksadiyle kullanılan sentetik deterjan maddelerden birinin bileşimi aşağıdaki gibidir.

% 7	Keril-benzen sodium sulfonat
% 5	Sodium lauril sulfat
% 20	Na_2SO_4
% 10	Tetra sodium pirofosfat
% 40	Sodium tripolifosfat
% 3	Sodium silikat
% 3	Sodium karboksi metil selüloz
% 12	Rutubet

Sararmayı önleyen ve kumaşlara parlaklık veren maddelerin miktarı ise % 0,01 ilâ % 0,05 da değişir.

2. Kömür değirmenlerinde ve toz halinde maddeler kullanılan yerlerde tozun etrafa yayıl-

Kösele için Zirkonium Debagatı

(Baştarafı 20 nci Sayfada)

ederek yağ mahlülünün nüfuzuna mani olur. Kationik veya non-ionik emulgatörler kullanılır. Bazen pikilde katıotaktif bir ön yağ mahlülü verilir.

Kurutma kontrol altında yapılmalı. Başlangıçta çok kuru hava kullanılmalıdır.

En iyi neticeler; Sodium Zirkonyl Silikatla alınmaktadır. Bu seyreltik Sülfat asidiyle eritildikte, Sodium Zirkonyl Sülfat ve Mono silicilik asit meydana gelir ki her ikisinde sür'atle nüfuz eder ve ancak Proteinler muvacehesinde polimerize olurlar.

Ekseri ahvalde, taban köselesi olacak derilerin tutumunu güzelleştirmek ve nebati derilere has özellikler kazandırmak için çok hafif bir nebati retanaj yapılmaktadır. Bazikleştirilmiş deri yağlamadan önce asma kuyusu şeklinde tanen şerbetine arz edilir. Bilhassa Fransa'da yayılan bu metod köselede çok dayanıklı taban malzemesi yapılmasını mümkün kılmaktadır.

(x) Bazisite, krom tuzlarının hidroliz derecesini gösterir. Schorlemmer Bazisitesinde Cr. (SO_4). Krom - 3 Sülfat O Bazisite Cr (OH). Krom - 3 Hidroksit % 100 Bazisitelidir. Derece derece bazik sülfatlar bu iki değer arasındadır yer alırlar.

masını önlemede kullanılır. Meselâ portland çimentosuna hem tozu önleyici ve hem de dolgu maddesi olarak ilâve edilir.

3. Organik boyar maddelerin kumaşlara daha kolay nüfuz etmelerini sağlamakta ve kumaşların ıslanmalarını temin etmekte kullanılır.

4. Kimya mühendisliğinin Unit Operation'larından biri olan köpük flotasyonunda kullanılır.

5. İnsektisidlere (zirai mücadele ilâçları) yardımcı madde olarak ilâve edilirler.

6. Kaynak ve kaplama ameliyelerinde metallerin yüzeylerinin temizlenmeleri için kullanılırlar.

Faydalanılan eserler :

1. Schwartz - Perry - Berch; Surface Active Agents and Detergents; Interscience Publishers Inc; New York, London; 1958; cilt 2, sayfa 489-526.
2. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology; The Interscience Encyclopedia Inc; New York; 1959; cilt 13, sayfa 513-536.
3. R.N. Orris Shreve; The Chemical Process Industries; Mc Graw-Hill Book Company Inc; New York; 1956; sayfa 629-635.
4. C. C. Furnas, Rogers' Industrial Chemistry; D. Van Nostrand Company Inc; Princeton, New Jersey; 1956; cilt 2, sayfa 1559-1562.

Nükleer radyasyonların kimya endüstrisine tatbikatının maliyeti

(Baştarafı 8 inci Sayfada)

İstihsal olunan maddenin molekül ağırlığı — 100 ise	5	10	100	10.000
Kg. başına maliyet T. L.	120	60	6	0,6
mol. ağırlığı — 500 ise kg. başına maliyet T.L.	24	12	1,2	0,12
mol. ağırlığı — 10.000 ise kg. başına maliyet T.L.	1,2	0,6	0,06	0,006

Görüldüğü gibi istihsal edilen maddenin molekül ağırlığı ve G büyüdükçe Kg başına maliyet sür'atle düşmektedir. Hâlen radyoaktif kaynaklar çok pahalıya mal olmaktadır. Fakat son yıllarda Atom enerjisi shasında kaydedilen terekiler öyle başdöndürücüdür ki yakın bir gelecekte nükleer reaktör teknolojisindeki inkişaflar sayesinde muhtemelen yukardaki maliyet fiatları sür'atle ve büyük mikyasta düşecek, dolayısıyla nükleer radyasyonların endüstrideki rolü rekabet kabul etmez hale gelecektir.

- (1) Scientific American, Special issue on Radiation Chemistry, sept. 1959
- (2) Journal of Chemical Education, Vol. 36, 6 (1960)
- (3) P.Y. Cheng, Chemical Engineering, Dec. 25, 1961.
- (4) L.E. Browell, Radiation Uses in Industry and Science.
- (5) R. Roberts, The impact of Atomic Energy Upon the Rubber and Plastics Industries. (Midlands Section, The Institution of the Rubber Industry, Birmingham, 21 March 1958).



KİMYATEKS

YUKSEK KALİTEDE



STANDARD EVSAFTA MÜSAİT FİATLARLA
Mensucat ve Deri Yardımcı Maddeleri arıyan Müesseseleri

Ancak KİMYATEKS tatmin edilebilir..
Mamûllerimiz

BOHME FETTCHEMIE G.M.B.H. - DÜSSELDORF fabrikasının
Türkiye'de imâl edilen maddeleridir.

KİMYATEKS

Mensucat ve Deri Sanayi Kimyevi Yardımcı Maddeler Fabrikası Limited Şirketi

Posta Kutusu No. : 240 - Şişli
Telefon No. : 47 15 83

Telgraf : KİMYATEKS
İstanbul

FAZLA VE UCUZ İSTİHSAL
İSTİKBALİMİZİN TEMELİDİR...

MAHSUL MALİYETLERİNİ DÜŞÜRMEK İSE
MUAYYEN BÜYÜKLÜKTEKİ TOPRAKTAN
DAHA İYİ KALİTEDE DAHA FAZLA MAHSUL
ALMAKLA MÜMKÜN OLUR.

RUHR — STICK STOFF

ALMAN AZOT SANAYİİ MAMULATI

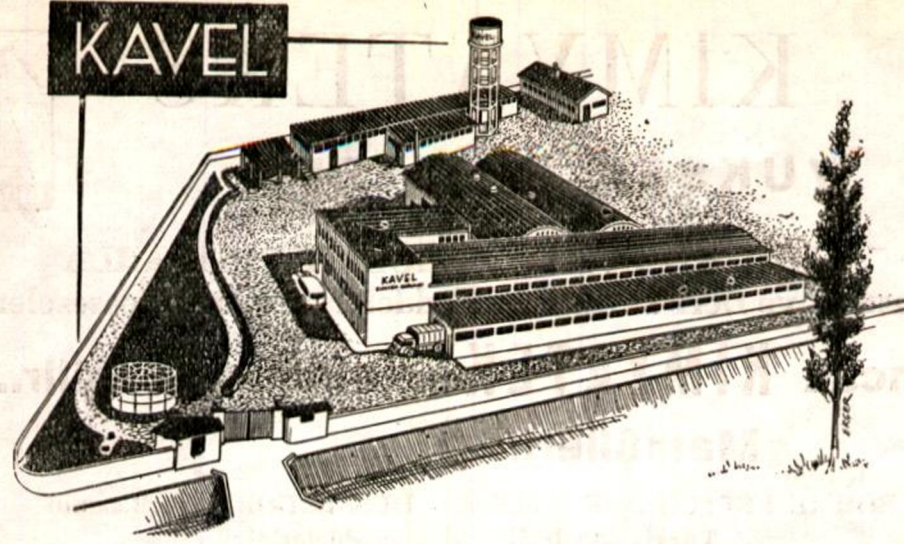
- * AMANYUM SULFAT garantili % 21-N
- * AMANYUM NİTROSULFAT garantili % 26-N
- * KOMPOZE GÜBRE (her nisbet ve yüksek evsafta)

TÜRK M A Y

Ticaret Anonim Şirketi

Beyoğlu, İSTİKLÂL CADDESİ 386, Kat 5 — Tel : 44 46 73

K
A
V
E
L



K
A
V
E
L

Kablo ve Elektrik Malzemesi Ltd. Şti.

Sermayesi : T. L. 3.00.000

FABRİKA : İSTİNYE, ÇAYIRBAŞI SOKAK No. 1/1
İSTANBUL

TARSUS BEYAZ ÇİMENTO FABRİKASI
MEMLEKETİMİZİN İLK ve YEGÂNE

BEYAZ ÇİMENTO

FABRİKASIDIR

GARANTİLİ KALİTE - UCUZ FİYAT - DERHAL TESLİM

Nevzat Özer Müessesesi
İstanbul

Tel. 22 82 38
27 22 19