

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BARYUM BORAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ÜRETİM
TEKNOLOJİLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Müge Akman
(Kimya Öğretmeni , BSc.)**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMANLAR
Prof. Dr. Halim AYRANCI
Prof. Dr. Hikmet SAVCI**

İSTANBUL 2005

**T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BARYUM BORAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE ÜRETİM
TEKNOLOJİLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Müge Akman
(Kimya Öğretmeni)
(141100220020014)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

DANIŞMANLAR
Prof. Dr. Halim AYRANCI
Prof. Dr. Hikmet SAVCI

İSTANBUL 2005

ÖNSÖZ

Gerek Lisans gerekse Yüksek Lisans öğrenim ve çalışmalarım boyunca bana her zaman destek olan ve bana yol gösteren Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı, değerli hocam Prof. Dr. Halim AYRANCI'ya,

Bilimsel çalışmamda bana büyük destek veren, bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, deneysel çalışmalarımı bitirmemde büyük emeği olan Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Dekanı, değerli hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e,

Çalışmalarım boyunca bana destek olan Kimya Bölüm Başkanı, değerli hocam Prof. Dr. Hikmet SAVCI'ya,

Bilgi ve tecrübeleriyle yardımcı olan Sıdika KOCAKUŞAK'a,

Meslek hayatımda ve bilimsel çalışmalarımda bana gönülden her türlü desteği veren, Arş. Gör. Hakan KARABULUT'a, Arş. Gör. Ali Sadi BAŞAK'a ve Ahmet YILMAZ'a,

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini daima esirgemeyen ve öğrenim hayatım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren sevgili ANNEM'e ve BABAM'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim 2005

Müge AKMAN

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	I
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
SEMBOL LİSTESİ	VI
KISALTMALAR	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	IX
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BÖLÜM.....	3
II.1. GENEL BİLGİLER	
II. 1. 1. Bor Cevherinden Elde Edilen Temel Bileşikler	3
II. 1. 1. 1. Boraks.....	3
II. 1. 1. 2. Borik asit.....	5
II. 1. 1. 3. Boratlar.....	6
II. 1. 1. 3. Yeni Bor Ürünleri.....	6
II. 2. Baryum Boratlar ve Sentez Yöntemleri.....	7
II. 2. 1. Baryum Metaboratlar.....	7
II. 2. 1. 1. Baryum Metaborat Tetrahidrat.....	8
II. 2. 1. 2. Baryum metaborat monohidrat.....	8
II. 2. 2. Baryum Tetraboratlar	9
II. 2. 3. Baryum Hegzaboratlar	9
II. 2. 4. Baryumun Çift Boratları	10
II. 2. 5. Beta Baryum Borat Kristalleri.....	10
II. 3. Ticari Baryum Metaborat ve Kullanım Alanları.....	11
II. 3. 1. Baryum Metaboratın İnsan Sağlığına Etkisi	13
II. 3. 2. Baryum Metaborat İçeren Ticari Ürünler.....	14
II. 3. 2. 1. Busan 11-M1.....	14
II. 3. 2. 2. Busan 11-M3.....	14
II. 3. 2. 3. Busan 11-M4.....	14
II. 3. 2. 4. Steridex Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama.....	14
II. 3. 2. 5. Foster 40-20 Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama.....	14
II. 3. 2. 6. Foster 40-30 Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama.....	15

II. 3. 2. 7. Evans Boya ve Ahşap Koruyucu.....	15
BÖLÜM III. TEZ ÇALIŞMALARI.....	16
III. 1. ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ.....	16
III. 1. 1. X Işınlari Kırınım Yöntemi (XRD).....	16
III. 1. 1. 1. X Işınlari.....	16
III. 1. 1. 2. M.V. Laue Diyagramlari.....	17
III. 1. 1. 3. X Işınlari ile Elektron Yoğunluğu Belirlenmesi.....	18
III. 1. 1. 4. X Işınlari Yardımı ile Kimyasal Analiz.....	19
III. 1. 2. Kızılötesi (İnfrared) Spektroskopisi.....	19
III. 2. ARAŞTIRMA ARAÇLARI ve KİMYASALLAR.....	20
III. 2. 1. Kullanılan Cihazlar	20
III. 2. 2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
III. 3. TEZ ÇALIŞMALARI.....	21
III. 3. 1. Baryum Sülfür Sentezi	21
III. 3. 2. Baryum Metaborat Sentezi.....	21
III. 3. 3. Baryum Metaborat Tetrahidrat Sentezi.....	23
III. 3. 4. Sentez Sonrası Analiz İşlemleri.....	23
III. 3. 4. 1. Baryum Sülfürün (XRD) ile Kalitatif Analizi.....	23
III. 3. 4. 2. Baryum Metaboratın (XRD) ile Kalitatif Analizi.....	23
III. 3. 4. 3. Baryum Metaboratın IR Analizi.....	24
III. 3. 4. 4. Baryum Metaborat Tetrahidratın (XRD) ile Analizi.....	24
III. 3. 4. 5. Baryum Metaborat Tetrahidratın IR Analizi	24
BÖLÜM IV. SONUÇLAR.....	25
BÖLÜM V. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	36
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

BARYUM BORATLARIN SENTEZİ VE ÜRETİM TEKNOLOJİLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Boratlar yer kabuğunun çok az bir yüzdesini oluştururlar. Baryum boratlar alev geciktiriciler, lateks, boya, plastik, tekstil ve kağıt ürünleri için küf inhibitörü ve protein bazlı tutkallarda koruyucu olarak kullanılmaktadırlar

Ticari boratlar arasında bulunan baryum metaborat ($BaO \cdot B_2O_3 = BaB_2O_4$) boyalarda, plastik, tekstil, kauçuk, yapıştırıcı endüstrisinde ve tahta korumasında çok kullanılan bir katkı maddesidir. Boyalara katıldığında yanmaya, renk sararmasına, sürtünmeye, bakteri ve küflere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Baryum metaborat ilave edilmiş boyalar anti-korrozif özellik kazanmaktadır. Dış cephe uygulamalarında boyanın renk değiştirme ve tozuma olaylarının gecikmesinde yararlı olmaktadır. Aynı amaçla plastikler için de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Sanayi, tarım ve ormancılıkta geniş bir kullanım alanına sahip olan bor madeninden yararlanılarak baryum boratların elde edilme yöntemleri bu çalışmada test edilmiştir.

Ekim 2005

Müge AKMAN

ABSTRACT

SYNTHESIS OF BARIUM BORATES AND IMPROVEMENT OF THEIR PRODUCTION

Borates make up a very little percent of earth. Barium borates can be used as fire retardants, mold inhibitors for latex, dye, plastics, textile and paper products and protective in protein based glues.

Barium metaborate ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 = \text{BaB}_2\text{O}_4$) amongst the commercial borates is a commonly used additive in dyes, plastics, textile, rubber and adhesive industry and wood protection. When added to dyes, increase their durability against burning, fading of the color, friction and molds and bacteria. Barium metaborate added dyes gain anti-corrosive properties. It can be helpful at exterior applications with retarding the discoloration and powdening of the dye. For same reasons it can be used as an additive for plastics.

In this study, production methods of barium borates from boron mines that have wide applications in industry, agriculture and forestry have been tested.

October 2005

Müge AKMAN

SEMBOL LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
λ	: Dalga Boyu
A°	: Angstrom
θ	: Gelen Işınla Kristal Yüzeyi Arasındaki Aç
cm^3/mol	: Santimetreküp/mol
g	: Gram
mg	: Miligram
Atm	: Atmosfer
mL	: Mililitre
%	: Yüzde
pH	: Asitlik
nm	: Nanometre
X	: Röntgen Işımları
μm	: Mikrometre
v	: Frekans
α	: Metalin Alfa Kristal Formu
β	: Metalin Beta Kristal Formu

KISALTMALAR

XRD	: X Işımları Kırınımı
TG	: Termo Gravimetri
TEM	: Transmision Elektron Mikroskobu
IR	: Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
RED	: Reregistration Eligibility Decision
BBO	: Beta Baryum Borat
EPA	: Environmental Protection And Toxic Substances Agency

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil III. 1. X Işınları Difraksiyonu.....	18
Şekil IV. 1. Sentezlenen BaS'e Ait XRD Spektrumu.....	26
Şekil IV. 2. MAE'de Üretilen baryum metaborat monohidrat.....	28
Şekil IV. 3. Sentezlenen Baryum metaborata Ait XRD Spektrumu.....	29
Şekil IV. 4. Sentezlenen Baryum metaborata Ait IR Spektrumu.....	32
Şekil IV. 5. Sentezlenen Baryum metaborat tetrahidrat'a Ait XRD Spektrumu.....	33
Şekil IV. 6. Sentezlenen Baryum metaborat tetrahidrat'a Ait IR Spektrumu.....	35
Şekil V. 1. Baryum Metaborat Monohidrat Üretimi Akım Şeması.....	38

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo IV. 1. Sentezlenen BaS'e Ait Data Listesi.....	27
Tablo IV. 2. Sentezlenen Baryum Metaborata Ait Data Listesi.....	30
Tablo IV. 3. 010861 PDF no'lu Baryum Borata Ait Data Listesi.....	31
Tablo IV. 4. Sentezlenen Baryum Metaborat Tetrahidrata Ait Data Listesi.....	34

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

Boratlar yerkabuğunun çok az bir yüzdesini oluştururlar. Evaporitik ortamlarda, sıcak su kaynaklarında ve volkanların fümerol depolarında bulunurlar. Renkleri genel olarak beyazdır. Zayıf olan kırılma indisleri bu minerallere camsı bir parlaklık verir [1].

Baryum boratlar, genel olarak baryum oksit (BaO) ve borik oksit veya anhidriti (B_2O_3) karışımlarının füzyonu sonucu, bazıları da sulu çözeltilerde çöktürme reaksiyonlarıyla hazırlanabilir [2].

Baryum boratların içerisinde ticari öneme sahip olan baryum metaboratın en küçük mol sayısında su içeren dört hidratı vardır. Susuz baryum metaborat ($BaO.B_2O_3$) tetra ve pentahidrat formlarında $B(OH)^4$ anyonu içerir ve genel olarak $Ba(B(OH)_4)_2.xH_2O$ ile formüle edilir. Sodyum metaborat ve baryum klorürün çözünmesiyle oluşan bu bileşiklerin kristalleri oda sıcaklığında birleşir. Daha yüksek hidrat tercih edildiğinde daha fazla sodyum metaborat kullanılır. Baryum metaborat baryum klorür ve baryum sülfürden elde edilir. Baryum sülfatın indirgenmesiyle formüle edilen baryum sülfitten de hazırlanabilir. Ancak sülfitin varlığındaki yabancı maddeler bazı uygulamalar için ürünlerde safsızlık meydana getirebilir [3].

Baryum metaborat pigmenti fungusit ve bakterisittir. Aynı zamanda da biyolojik kontrollerde enzim engelleyici ve süper bir korozyon önleyicidir. Galvanizli çelikler üzerinde düşük oranda metal kaybı ile yapışmaya teşvik edici özelliği vardır ve de boya ve plastiklerin ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklılığını sağlar [4].

Baryum metaborat ($BaO \cdot B_2O_3 = BaB_2O_4$) tekstil, kauçuk, yapıştırıcı endüstrisinde ve tahta korunmasında çok kullanılan bir katkı maddesidir [5].

Boyalara katıldığında, yanmaya, renk sararmasına, sürtünmeye, bakteri ve küflere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Ayrıca, baryum metaborat ilave edilmiş boyalar anti-korrozif özellik kazanmaktadır. Dış cephe uygulamalarında boyanın renk değiştirme ve tozuma olaylarının gecikmesinde de yararlı olmaktadır [5].

BaB_2O_4 , (baryum metaborat), yüksek sıcaklıkta α -BBO, düşük sıcaklıkta ise β -BBO olmak üzere iki fazda kristallenir [6].

β -baryum borat kristali çok önemlidir ve müthiş özelliklerinden dolayı çok iyi lineer olmayan optik bir kristaldir. Lazer uygulamalarında kullanılmaktadır [7].

Sanayide çok geniş kullanım alanına sahip olan ve çok büyük bir değeri olan baryum metaboratın, ülkemizde kullanımını çok sınırlıdır.

Bu çalışmanın amacı, çok geniş kullanım alanına sahip olan baryum boratların elde edilme yöntemlerini belirlemek ve ham maddesi ülkemizde bol miktarlarda bulunan bor girdi maddelerinden en uygun şartlarda baryum boratları elde etmek ve sanayimizin hizmetine sunmaktır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II. 1. GENEL BİLGİLER

II. 1. 1. Bor Cevherlerinden Elde Edilen Temel Bileşikler

II. 1. 1. 1. Boraks

Boraks veya tinkal, doğal boraks dekahidratıdır. Dört bin yıldan beri bilinmektedir. İlk olarak Babil'liler tarafından Himalayalardan getirilmiş ve altın işlemede kullanılmıştır. Avrupa'ya Marko Polo tarafından 13. yüzyılda Moğolistan'dan getirildiği sanılmaktadır. Bir zamanlar bu maddeye Sanskritçe bir isim olan "Tincona" adı verilmiş ve bu isimde günümüze kadar tinkal olarak gelmiştir. Doğada en bol bulunan ve ticari önemi büyük bor cevheridir. Kristal sistemi monokliniklidir. Klivaj açıları 120° ye yakındır, çok güzel klivajları vardır. Beyaz, grimsi, mavimsi veya yeşilimsi renklerde dir. Reçine veya cam parlaklığı gösterir. Çizgisi beyazdır. Alkali tadındadır ve diyamanyetiktir [8].

Sodyum borat hidratı olup kimyasal bileşimi % 16.6 Na_2O , % 36.51 B_2O_3 ve % 47.23 H_2O içerir [8].

Bunsen alevinde er gir ve renkli cam meydana getirir (boraks camı). Alkali bir eriyik vererek suda çözünür. Yalnız suda çözünmesi sıcaklığa göre artar ve aynen tinkalkonit gibidir [8].

Boraks veya tinkal, çamurlu ve tuzlu göllerin buharlaşması sonucu oluşan yataklarda halit (NaCl), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), jips (CaSO_4), kalsit (CaCO_3) gibi minerallerle bulunur. Boraks ayrıca susuz bölgelerde toprakta veya sıcak su kaynaklarında bulunur. Dünyanın bilinen en büyük boraks yatağı Türkiye'deki Eskişehir ili Seyitgazi ilçesi Kırka bucağı sınırları içindedir [8].

Boraks dekahidrat tinkalden, kernitten, kolemanitten, üleksitten, pandermitten veya boraks içeren göl sularından elde edilir. Tinkal ve kernit sıcak suda çözünür; Çözünmeyen gang mineralleri önce çöktürülür. Çözelti, filtrelerden süzülür ve kristalizatörlerde soğutularak boraks kristalleri elde edilir [8].

Kolemanit, üleksit soda ve sodyum bikarbonat işlenir. Bu arada, oluşan kalsiyum karbonat ve diğer gang mineralleri çöktürülür. Çözelti filtrelerden süzülür ve kristalizatörlerde soğutularak boraks kristalleri elde edilir. Reaksiyon hızını arttırmak için cevher önce öğütülür ve kavrulur. Soda işlemi düşük basınçta 80°C - 100°C 'de veya iki atmosfer basınç altında 120°C - 140°C 'de yapılır. Göl sularından buharlaşma ve karbonizasyon yöntemiyle boraks elde edilir [8].

Bor ürünleri cam sanayinde de kullanılmaktadır camların özellikle termik genişleme katsayılarını etkileyerek kalitelerine etki eden bor katkısı, ateşe dayanıklı camlarda % 12-15 B_2O_3 civarındadır. Kaliteli kolemanit uygun oranda kalsiyum ve bor ihtiva ettiğinden en ekonomik ham madde olarak aranmaktadır. Cam yününde % 5-7 ve cam elyafında ise % 8-9 B_2O_3 bulunur. Bor katkıları (genellikle susuz boraks, borik asit ve kalsiyum borat) emay, frit ve galizürde verir. Ayrıca erime ve yapışma kolaylığı sağlar [8].

Sabun ve deterjanlara, jermisit ve su yumuşatıcı etkisi nedeni ile % 10'a kadar boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara % 15-20 oranında sodyum perborat (genellikle $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) katılmaktadır [8].

Toprağın bor bakımından yoksun oluşuna ve bitkinin cinsine göre çok az da olsa bor (genellikle ucuz boraks halinde) gübrelere katılmaktadır. Toprağa bol boraks (çözeltisi) serpilmesi ise herbisit (bitki yok edici) etkisi yapmaktadır [9].

Boraks, seramik eşyalarda sırlama için çok kullanılan bir katkı maddesidir. Zira boraks da silis gibi ergimeden sonra alkalilerle camsı bileşikler oluşturmak üzere birleşir. Boraks sırların akışkanlığını ve olgunlaşma ısını düşürerek parlaklığını artırır, yapışma kolaylığı sağlar ve çömlekçilikteki renklerin tonunu belirler. İstenilen işleme ve kullanma özelliklerini sağlamak için borat miktarı diğer bileşim maddeleri ile dengelenir. Eğer boraks yerine silis kullanılırsa sır daha sert,

daha parlak ve dayanıklı olur. Öte yandan silis oranı azaltılırsa ısı genleşme katsayısı küçülür. Boraks (% 20-40) emayelere katılırsa, parlaklığı, kuvveti, sertliği ve dayanıklılığı artar ve koyu parlak bir renk alır [10].

Ham boraks pentahidrat sodyum perborat üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca izolasyonda, fiberglas imalinde, gübre olarak ve tarımda "herbisit" olarak kullanılmaktadır. Ham susuz boraks rafine boraksın yerini almaktadır. Boro silikat camları, cam, emaye ve seramik sanayinde, gübre ve herbisit imalinde kullanılmaktadır. Rafine boraks dekahidrat deterjan ve temizleyicilerde, kozmetik sanayinde, ateşe mukavim malzeme ve duvar bordu imalinde kullanılır. Rafine boraks pentahidrat seramik ve emaye sanayinde kullanılır. Rafine susuz boraks boro silikat camları, cam emayesi ve sodyum perborat imalinde kullanılmaktadır [11].

II. 1. 1. 2. Borik Asit

Borik asit endüstride bol miktarda kullanılan bir bor bileşimidir. Formülü H_3BO_3 dür. % 56.30 B_2O_3 ve % 43.70 H_2O içerir. Molekül ağırlığı 61.84, özgül ağırlığı 1.435 g/cm^3 dür. Açıkta havada 180°C de ısıtıldığında suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür [8].

Borik asit, tinkal, kernit veya kolemanitten, üleksitten ve boraks içeren göl sularından elde edilir. Uygulamada en çok kernit, boraks (tinkal) veya kolemanitten üretilir [8].

Ortalama % 43 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri yaş olarak veya kalsine edildikten sonra kuru olarak 0.8 mm altında öğütülür. Öğütülen cevher reaktörlerde % 96'lık H_2SO_4 ile 100°C 'de reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda yapay ürün jips ($CaSO_4$) çökelir ve basınçlı filtrelerde süzülür. Süzüntü olan H_3BO_3 kristalizatörlerde soğutulularak kristallendirilir. Santrifüjlerde ve kurutucularda kurutularak torbalanır [8].

Borik asit borosilikat camları ve emaye sanayinde, naylon, kozmetik sanayilerinde ve yangına dayanıklı duvar kaplaması imalinde kullanılmaktadır [4].

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit üretimini arttırmıştır [10].

II. 1. 1. 3. Boratlar

Yerkabuğunun çok az bir yüzdesini oluştururlar. Evaporitik ortamlarda, sıcak su kaynaklarında ve volkanların fümerol depolarında bulunurlar. Bu sınıfta $(BO_3)^{3-}$ veya $(BO_4)^{5-}$ anyon grupları olup, zincir veya tabaka şeklinde bağlanırlar. Renkleri genel olarak beyazdır. Zayıf olan kırılma indisleri bu minerallere camsı bir parlaklık verir. Sertlikleri de azdır [1].

Bor minerallerinin sınıflanması kristal yapılarına kristal yapılarındaki karmaşık bor-oksijen polianyonlarına göre yapılmaktadır. Bor üç oksijen ile çevrelenerek bir üçgen veya dört oksijen ile bağlanarak bir dört yüzlü oluşturur. Bu B-O üçgenleri ve dörtyüzlüleri köşe paylaşarak polinükleer anyonları yaparlar. Hidroksilli boratların polianyonlarında iki bor ile paylaşılabilen oksijenlere bir proton eklenir ve bunlar hidroksil gruplarını oluştururlar. Bu polianyonlar bir molekül su bırakarak çeşitli biçimlerde birleşir ve değişik bor minerallerini meydana getirirler. Bor ürünleri cam, seramik, emaye, metalurji, sabun, deterjan sanayii, tarım sektörü vb. yerlerde kullanılmaktadır. Doğada yaklaşık 100 kadar bor minerali vardır [12].

Bu doğal boratların yanında, elde edilen borat kristalleri vardır. Beta baryum borat ve lityum borat (LiB_3O_5) ilk 1980'lerde Çin'de, sezyum triborat (CsB_3O_5) Çinliler ve Japonlar tarafından 1993'te, sezyum-lityum borat ($CsLiB_6O_{10}$) Japonlar ve Alman gruplar tarafından geliştirilmiştir. Ancak baryum borat kristalleri ultraviyole bölgede daha iyi özellik gösterdiği için daha çok geliştirilmiştir [13]. Beta baryum kristalleri çok iyi lineer olmayan optik bir kristaldir ve lazer uygulamalarında kullanılmaktadır [7].

II. 1. 1. 4. Yeni Bor Ürünleri

Türkiye' de üretilen 4 ana bor ürünü yanında o kadar büyük miktarda tüketilemeyen fakat değerleri yüksek olan bor oksit (Cam, tekstil, metalürji, porselen, emaye, katalizör, indirgen, kozmetik, fotoğraf sektörlerinde kullanılır.), Fluoboratlar (Elektro kimya, kaplama, alüminyum sektörlerinde kullanılır), bornitrür (Kesici, aşındırıcı aletler, kompozitler sektörlerinde kullanılır.), borik asit esterleri (Lehim, kaynak, polimer ve benzin katkı malzemeleri, hidrolik sıvı ve yağlar, yanma önleyici

sektörlerinde kullanılır), alkil-aril boranlar (Organik sentezleri polimerizasyon, katalizör, jet yakıtı katkı maddesi sektörlerinde kullanılır.), baryum metaborat, çinko metaborat gibi metal boratlar (Boya, kaynak, lehim, kaplama, eczacılık sektöründe kullanılır.), sodyum borhidrür (İndirgen, beyazlatıcı, plastik, organik sentez sektöründe kullanılır.) ve bunun gibi borhidrürler ve elementel bor gibi ürünlerin üretilebilmesi için ileriye yönelik ön fizibilite çalışmaları ve araştırmaları yapılmaktadır [14].

Pazarlama konusunda yeni ürünlerin üretimi, mevcut ürünlerin pazarlamasında da kolaylık sağlayacaktır. Bu nedenle ülkemizdeki hammaddeler ve yurt içi ve yurt dışı pazarlar göz önüne alındığında yukarıda da bahsettiğimiz ve kullanım alanları da verilen yeni bor ürünleri için çalışmalar yapmak uygun görülmektedir [14].

II. 2. Baryum Boratlar ve Sentez Yöntemleri

Baryum boratlar, baryum oksit (BaO) ve borik oksit veya anhidriti (B_2O_3) karışımlarının füzyonu sonucu hazırlanabilirler. Ya da bunların ekivalentleri kullanılabilir : baryum oksit için baryum hidroksit, baryum karbonat veya baryum nitrat, borik oksit için s borik asit. Bazıları da sulu çözeltilerde çöktürme reaksiyonlarıyla da hazırlanabilir [2].

Baryum metaborat ve baryum tetraborat füzyonla veya tercihen baryum hidroksit ve borik asit sulu çözeltilerinin nötralizasyonu ya da bir baryum tuzunun bir alkali metal boratla reaksiyonu sonucu elde edilebilir. Oluşan tuz içerisindeki kristal suyunun moleküler oranı kristalizasyon sıcaklığına, konsantrasyona ve geçerli koşullara bağlıdır. Bu kristal suyu ısıtma ile uzaklaştırılabilir. Ancak 2818344 no'lu US Borax patent çalışmasında kristal suyunun varlığı, baryum boratın kaplama bileşimindeki veya filmdeki etkisini azaltmamıştır [2].

II. 2. 1. Baryum Metaboratlar

Baryum metaboratın en küçük mol sayısında su içeren dört hidratı vardır. Susuz baryum metaborat ($BaO.B_2O_3$) tetra ve pentahidrat formlarında $B(OH)_4^-$ anyonu içerir ve genel olarak $Ba(B(OH)_4)_2.xH_2O$ ile formüle edilir. Sodyum metaborat ve baryum klorürün çözünmesiyle oluşan bu bileşiklerin kristalleri oda sıcaklığında birleşir. Daha yüksek hidrat tercih edildiğinde daha fazla sodyum

metaborat kullanılır. Baryum metaborat tetrahidratın doymuş sulu çözeltisi 25 °C'de 13,5 g/L $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ içerir. İkinci formunda dehidrasyonu 140 °C'nin üzerindedir. Çökeltme reaksiyonu da 90-95 °C'de yapılır. Baryum metaborat baryum klorür ve baryum sülfürden elde edilir. Baryum sülfatın indirgenmesiyle formüle edilen baryum sülfitten de hazırlanabilir. Ancak sülfitin varlığındaki yabancı maddeler bazı uygulamalar için ürünlerde safsızlık meydana getirebilir [3].

II. 2. 1. 1. Baryum Metaborat Tetrahidrat

2 mm boyutundaki büyük kristaller, 12,2 g (0,049 mol) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ' nun 50 mL sudaki çözeltisinin, 38 g (0,099 mol) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve 9 g (0,225 mol) karbondioksitsiz NaOH' nın 450 mL sudaki çözeltisine azar azar ilave edilmesiyle hazırlanır. Tam kristallenme için 1 gün gereklidir. $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ ' nun çözünürlüğü 25 ° de 13,5 g/L'dir. 140 °'de tüm suyunu kaybeder. Monoklinik yapıdaki Baryum metaborat pentahidrat buna benzer bir metotla fakat daha fazla sodyum hidroksit ve boraks kullanılarak daha seyreltik çözeltilerle oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Birim hücre boyutları ve uzay grubu belirlenmiştir [15].

II. 2. 1. 2. Baryum Metaborat Monohidrat

Tübitak MAE'de Raşit Tolun ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmalarda, karıştırıcılı, geri soğutucu bir balon kullanılmıştır. Balon dıştan bir elektrikli ısıtıcı ile ısıtılmış, karışımın sıcaklığı, balon içine bir termometre daldırılarak devamlı ölçülmüştür. Balon çıkışına iki adet içinde % 50' lik NaOH bulunan yıkama şişesi ilave edilmiştir [5].

Deneylerde Kelebek Boya ve Pigment A.Ş.'nin ürettiği sodyum silikat çözeltisi (su camı) (% 27,53 SiO_2) ve Etibank tarafından üretilen saf ticari boraks dekahidrat kullanılmıştır [5].

Baryum sülfürün çözeltiliye alınması için 143 g (0,84 mol) ham BaS, 350 g (19,4 mol) su ile iki saat geri soğutucu altında karıştırılıp, kaynatılmıştır. Karışım süzülerek katı kısım atılmış, çözeltili baryum metaborat üretiminde kullanılmıştır. Bu çözeltilide % 14,16 BaS bulunmaktadır [5].

Baryum metaborat üretiminde kullanılan reaktantların miktarı:

- 53.25 g BaS (0,31 mol)
- 310 g H₂O (17,22 mol)
- 21 g Su Camı (çözelti halinde)
- 67 g Na₂B₄O₇.10H₂O

Reaksiyona girecek olan BaS çözeltisine su camı ilave edilerek karışım 60 °C' ye getirilmiştir. Boraksın tümü ilave edilerek karıştırılmaya ve ısıtılmaya devam edilmiştir. Sıcaklık ilk 20 dakikada 100 °C' ye yükselmiş, 100 °C' de iki saat karıştırılarak toplam reaksiyon süresi 2 saat 20 dakika olmuştur. Deney sonunda elde edilen baryum metaborat çözeltisi laboratuvar tipi bir santrifüj filtreden süzölmüş , çökelti 100 mL sıcak su ardından 100 mL % 1' lik ZnSO₄ ile yıkanmıştır [5].

Elde edilen ürün, 140 °C' de bir gece bekletilerek kurutulmuş ve tartılarak 57.3 g (0,237 mol) geldiği görölmüştür. Deney sırasında yapılan pH ölçümleri:

- BaS çözeltisi pH= 12,5 (25⁰)
- Sodyum silikat ilavesi ile pH=11,5 (60⁰)
- Baryum metaborat süzüntüsü pH=10,5 (60⁰)

II. 2. 2. Baryum Tetraboratlar

BaB₄O₇' nın çeşitli hidratları bilinmektedir. Ancak bunlar açıkca amorf veya karışım halindedir [15].

II. 2. 3. Baryum Hegzaboratlar

Sporgi, 30⁰ C' de BaO-B₂O₃-H₂O sisteminin çözünürlük çalışmalarında, bileşğin bileşimini BaO.3B₂O₃.7H₂O olarak ve çözünürlüğünü % 0,22 BaO ve % 0,30 B₂O₃ olarak vermiştir. Bu pH 3,5-8,5 arasında oluşturulabilir. Eğer bir baryum tuzu 1 mol boraks ve 2 mol borik asitin 1 L sudaki karışımına ilave edilirse, ilk çözelti yaklaşık olarak baryum tetraborat bileşiminde olur. Fakat bu, tanımlanmış bir forma sahip olmayan (d = 2,07 g/cm³) BaO.3B₂O₃.6H₂O bileşimindeki kristallere kademeli olarak, düşük pH' da daha hızlı olarak, dönüşür. Kristalin BaO.3B₂O₃.5H₂O (d = 2,52 g/cm³) 80 °C' de %10'luk bir baryum asetat çözeltisine borik asit ilavesiyle elde edilebilir. Bu, asetik asit buharlaştıkça kristallenir. Ana çözeltiye katı baryum asetat ve borik asit ilave edildiğinde ve karışım ısıtıldığında tetrahidrat oluşacaktır. Tetrahidrat, pentahidratın veya hegzahidratın oda sıcaklığında

dehidrasyonu ile oluşturulur. Suda hızla hidrolizlendiğinden su ile yıkanmaz. Fiziko kimyasal özellikleri belirlenmiştir [15].

II. 2. 4. Baryumun Çift Boratları

Potasyum oktaborat, $K_2O.BaO.4B_2O_3.14H_2O$, litresinde 0,3 molden fazla $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$ içeren çözültiden ve $BaCl_2$ ' ün 1 molüne karşı 5 mol $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$ içeren bir çözültiden hazırlanabilir. Birim hücre verisi tayin edilmiştir. Kristaller, ilk çöken amorf üründen 12-15 gün içinde oluşur. Kristallerin içerdiği potasyum oksit ve su miktarı, ana çözeltiyle ilişkili olduğu sürece azalır. Eğer $K_2O.2B_2O_3.4H_2O$ konsantrasyonu litre başına 0,2-0,3 mol' den küçük veya $K_2O.2B_2O_3.4H_2O/ BaCl_2$ mol oranı 4'den küçük ise potasyum baryum oktaborat yerine baryum hekzaborat oluşur. Bu davranış magnezyum, kalsiyum ve stronsiyum da görülmez. Baryum, çift borat oluşturmaya, magnezyum, kalsiyum ve stronsiyumdan daha az eğilim göstermektedir. Potasyum baryum oktaborat suda birkaç gün bekletildiğinde kristalin baryum hekzaborat'a, $BaO.3B_2O_3.xH_2O$, dönüşür. Potasyum baryum oktaborat ısıtıldığında $30^{\circ}C$ ile $65^{\circ}C$ arasında 1 mol su kaybeder ve $350^{\circ}C$ ' ye ısıtıldığında ise kalan dört suyunu da kaybeder [15].

II. 2. 5. Beta Baryum Borat Kristalleri

BaB_2O_4 , (BBO) iki kristalin katı fazda kristallenir. Yüksek sıcaklıkta α -BBO, düşük sıcaklıkta is β -BBO oluşur [6]. α -BBO ve β -BBO iyi bilinen optik mono kristalin materyallerdir.[16]. β -baryum borat kristali çok önemlidir ve müthiş özelliklerinden dolayı çok iyi lineer olmayan optik bir kristaldir . Chen tarafından geliştirilmiş olan bu kristal son on yıldır lazer uygulamalarında kullanılmaktadır. Çeşitli yöntemler kullanılarak beta baryum borat kristalleri oluşturulmakta ve bunlarla ilgili kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır [8].

Tsvetkov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada BBO'nun geniş kristallerinin top-seeded metoduyla oluşumundaki önemli problemleri ve üretimleri için önemli olan bileşenleri incelemişlerdir [16].

Liao ve arkadaşları kristalin beta baryum borat ince filmlerini çeşitli substratlar üzerinden, farklı yöntemleri birleştirerek her iki teknikte de, beta baryum borat kristallerinin oluşumunun substrat seçimine ve tortulaşma sıcaklığına bağlı olduğunu görmüşlerdir [7].

Bhat ve arkadaşları yavaş buharlaşma tekniği kullanarak lineer olmayan optik bir kristal olan baryum stronyum borat tek kristallerini üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmadan sonra iyi kalite baryum stronyum borat kristalleri elde etmişlerdir [17].

Mia ve arkadaşları yaptıkları çalışmada % 4,8 ve 16 mol titanyum oksit içeren beta baryum borat ince filmlerinin sentezini ve yapısal ve optik ayırıcı özelliklerini, polimerik metot kullanarak incelemişlerdir [18].

Tsvetkov ve arkadaşları Czochralski tekniği kullanarak, BaO-B₂O₃,Na₂O sisteminde meta baryum borat kristallerinin oluşumunu ve karşılaşılan problemleri incelemişlerdir [19].

Tyurikov ve arkadaşları Czochralski tekniğiyle TSSG tekniğini birleştirerek, çözelti olarak Na₂O ve NaF'ü kullanmış ve hacimli tek beta baryum borat kristallerini elde etmişlerdir [20].

Qiguang Tan yaptığı çalışmada top-seeded çözelti yöntemi kullanarak 10x10x10 mm³ boyutunda beta baryum borat kristalleri elde etmiştir. Lazer ışınlarından dolayı kolaylıkla zarar gören beta baryum borat kristallerini üretip, lazer hasarını incelemiştir [21].

II. 3. Ticari Baryum Metaborat ve Kullanım Alanları

Modifiye baryum metaborat, geniş spektrumlu bakteri öldürücü ve küf öldürücü olarak 1960 yılında Birleşik Devletlerde ilk defa tescil edildi. EPA, baryum metaborat için bir tescil etme standardı yayınladı [22].

A.B.D.'de satılan yada kullanılan tarım ilaçları, çevreye kabul edilemez riskler göstermeksizin kullanılacaklarını gösteren bilimsel çalışmalara dayandırılan EPA tarafından tescil edilmek zorundadır. Bir tarım ilacı yeniden tescil için uygun olduğunda, EPA bunu ilan eder ve neden Yeniden Bir Tescil Etme Uygunluğu Kararı (RED) belgesinde olduğunu açıklar [22].

Dr. Buckman ilk olarak, 1955 yıllarında çift biyositli dış cephe film boyalarında küflerin çoğalma hızını ve bu boyaların dayanıklılığını ölçmek için antibiyotik ajan gibi çalışarak; örneğin bakterisit, insektisit, herbisit ve diğer fungusit araştırmalarına yardımcı olmayı amaçlamıştır. Fiziksel, kimyasal ve fiyat baz alınarak nispeten gelecek vadeden beş yüz çeşit fungusit elde edilip (alternatif kirece karşı dayanıklı/engelleyici) yağlı boyaya katılıp, ahşap panellerde uygulanmış, açıkta tutulmuş ve bu film boyalarda çeşitli derecede küfün gelişimi incelenmiştir.

İkinci perdeleme çalışmalarında, deneyler çok daha verimli olmuş ve hangi kimyasalın ticari olarak geliştirileceğine karar verme olanağı sağlamıştır [4].

Bu kimyasallardan biri olan baryum metaborat sadece küf kontrolüne olanak sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda aşınma direncini de sağlamış ve kireçlenme başlangıcını önemli ölçüde engellemiştir. Hemen sonra bir patent elde edilip üretime başlanmıştır. Ticari baryum metaborat çeşitli boya formüllerinde daha ayrıntılı olarak denenmiştir. Diğer boya şirketleri tarafından yapılan boyalarla karşılaştırılıp, dışa tabi olanların resmi çekilerek, test boyalarını temin eden şirketlere neticeler bildirilmiş, Buckman Laboratuvarı teknik satış elemanlarına da gönderilip, bilgilendirilmişlerdir. Böylece modifiye edilmiş “BUSAN 11-M1 Baryum Metaborat Pigmenti” boya sanayine tanıtılmıştır [4].

Fenil civa asetat, ZnO ve Buckman’ın modifiye edilmiş baryum metaborat pigmenti olan yeni mikrobiyositi kullanılarak dış panel yüzeylerinde deneyler yapılmıştır [4].

Uzun vadeli (yaklaşık dört yıl) sürelerde, sürekli güneşe tabi kalarak, fenil civa bazlı boyalarda, çıplak gözle de izlenebilen ve aşağıya doğru akan siper tipi mantarın geliştiği ve filmin hiçbir özelliğinin ve dayanıklılığının kalmadığı gözlenmiştir. Buna karşılık ZnO bazlı boyalarda, sadece tek panelde boyanın küf gelişiminin sadece izlerinin olduğu görülmüş ve bu da boyanın entegresinin iyi olduğunu göstermiştir [4].

Baryum metaborat ve fenil asetat içeren yağlı boya astarlarının üzerine korunaksız kauçuklu son kat boya atılıp dört yıl boyunca bekletilmiştir. Fenil civa asetat bazlı astar boyanın son kat boyanın altında asılı esnek parçacıklar olarak resmen çürüdüğü, buna karşılık baryum metaboratlı astar kullanıldığında mantar gelişmesine iyi direnç gösterdiği ve tüm boya sisteminin dayanıklılığı ve dekoratif özellikleri sağladığı görülmüştür [4].

Baryum metaborat pigmenti sadece fungusit değildir. Aynı zamanda bir bakterisit, biyolojik kontrollerde enzim engelleyici, süper bir korozyon önleyicidir. Galvanizli çelikler üzerinde düşük oranda metal kaybı ile yapışmaya teşvik edici özelliği vardır ve de boya ve plastiklerin ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklılığını sağlar [4].

Banyo ve mutfaklardaki gibi bir çok dış cephe boyaları küf önleyicilerle formüle edilmiştir. Biyosit, baryum metaborat gibi, küf engelleyicidir. Örneğin

baryum metaborat biyositi yeni küf gelişimini önler, ancak önceden oluşan fungusları yok etmez [4].

Baryum metaborat ($BaO \cdot B_2O_3 = BaB_2O_4$) tekstil, kauçuk, yapıştırıcı endüstrisinde ve tahta korunmasında da çok kullanılan bir katkı maddesidir [5].

Boyalara katıldığında, yanmaya, renk sararmasına, sürtünmeye, bakteri ve küflere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Ayrıca, baryum metaborat ilave edilmiş boyalar anti-korrozif özellik kazanmaktadır. Dış cephe uygulamalarında boyanın renk değiştirme ve tozuma olaylarının gecikmesinde de yararlı olmaktadır [5].

Baryum metaborat tetrahidratın ($BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$) kullanım alanı ise çok sınırlıdır. 2818344 no'lu US Borax patent çalışmasında boyalarda bakteri öldürücü olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Literatürde kullanım alanına ilişkin çok az bilgiye rastlanmaktadır [2].

Dünyada geniş ölçüde kullanılmasına karşın, baryum metaboratın Türkiye' de kullanımı çok sınırlıdır [5].

II. 3. 1. Baryum Metaborat'ın İnsan Sağlığına Etkisi

Baryum metaborat genellikle vasattan düşük, ciddi toksisitedir. Oral ve dermal (deri) toksisitesi, ciddi inhlasyon (nefes alma) ve göz irritasyonunu kapsayan çoğu ciddi etkiler göstermektedir [22].

Baryum metaborat ürünleri, bir ölçü pompası içine açık dökmeyi gerektiren bir imal etme işlemi sırasında, boyalara, kağıt ürünleri, yapıştırıcı ve kaplamalara ilave edilir. Bu işlem sırasında, fabrika çalışanlarında risk gösterir. Bunun için de çalışanların istenilen giysileri giymeleri gerekmektedir [22]. Baryum metaborat içeren boyalar; kapı çerçevelerinde, pencere veya çocukların emebileceği veya yutabileceği bir bölgede kullanılmamalıdır [4].

II. 3. 2. Baryum Metaborat İçeren Ticari Ürünler

II. 3. 2. 1. Busan 11-M1

Bu ürünün, yosun önleyici, bakteri önleyici ve mantar önleyici özelliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerik kütlece %90 Baryum Metaborat'tır. EPA kayıt no: 00144800017 [23].

II. 3. 2. 2. Busan 11-M3

Bu ürünün mantar önleyici özelliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerik kütlece %52 Baryum Metaborat'tır. EPA kayıt no: 00144800105 [23].

II. 3. 2. 3. Busan 11-M4

Bu ürünün mantar önleyici özelliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerik kütlece %50 Baryum Metaborat'tır. EPA kayıt no: 00144800106 [23].

II. 3. 2. 4. Steridex Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama

Bu ürünün mantar önleyici özelliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerik kütlece %10,04 Baryum Metaborat'tır. EPA kayıt no: 01132500001 [23].

II. 3. 2. 5. Foster 40-20 Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama

Bu ürünün mantar önleyici özelliği vardır.. Bu ürün içerisindeki aktif içerikler: skütlece %10,04 Baryum Metaborat ve %16 3-iyodo-2-propinil-bütikarbamat'tır. EPA kayıt no: 06383600001 [23].

Bu ürünün uzun vadeli mantar önleme etkisi vardır. Aşınmaya ve yırtılmaya karşı dayanıklıdır, mahal havası kalitesini artırır, küf oluşumunu ve yüzeydeki mantar oluşumunu engeller. Su bazlı kaplamadır. Binanın içinde ve dışında kullanılabilir [24].

II. 3. 2. 6. Foster 40-30 Mantarlaşmayı Önleyici Kaplama

Bu ürünün, bakteri önleyici ve mantar önleyici özeliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerikler: kütlece %6,39 Baryum Metaborat ve %12 3-iyodo-2-propinil-bütütkarbat'tır. EPA kayıt no: 0638360002 [23].

II. 3. 2. 7. Evans Boya ve Ahşap Koruyucu

Bu ürünün, bakteri önleyici ve mantar önleyici özeliği vardır. Bu ürün içerisindeki aktif içerikler: kütlece %6 Baryum Metaborat ve %4 Bis(tribütütkin)oksit'tir. EPA kayıt no: 0108560006 [23].

BÖLÜM III

TEZ ÇALIŞMALARI

III. 1. ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

III. 1. 1. X Işınlari Kırınım Yöntemi (XRD)

III. 1. 1. 1. X Işınlari

X ışınları elektrik veya manyetik alanda saptırılmayan , etki gücü çok olan , kısa dalgalı elektromanyetik radyasyonlardır. X ışınlarını madde tarafından absorpsiyonu o maddeyi oluşturan elementlerin atom numaralarına bağlıdır. Atom numaraları küçük olan elementler, x ışınları için geçirgendir. Atom numaraları arttıkça bu geçirgenlik azalır [25].

X (Röntgen) ışınlarının keşfinden kısa bir müddet sonra bu özelliklerinden tıpta yararlanılmıştır. İnsan vücudunu oluşturan organik maddeler H, O, C, N gibi atomların bileşiklerinden oluşup kemikler atom numarası nispeten yüksek (20) olan Kalsiyumu içermektedirler. O halde insan vücudundan geçirilen Röntgen ışınları bir floresans ekrana düşürülecek olurlarsa kemiklerin bulunduğu bölgeler kara lekeler halinde görülür (Radyoskopi). Veya bir fotoğraf plağı üzerine düşürülürse kemiklerden ışınlar nispeten az geçtiği için beyaz lekeler halinde görünürler (Radyografi) [25].

X ışınlarını frekans ve dalga boyları, antikatottaki madde ve katot ışınlarının hızları gibi faktörlere bağlıdır. Buna göre enerjileri değişik x ışınları

elde etmek mümkündür. X ışınları madde yapısının aydınlatılmasında kullanılır [22].

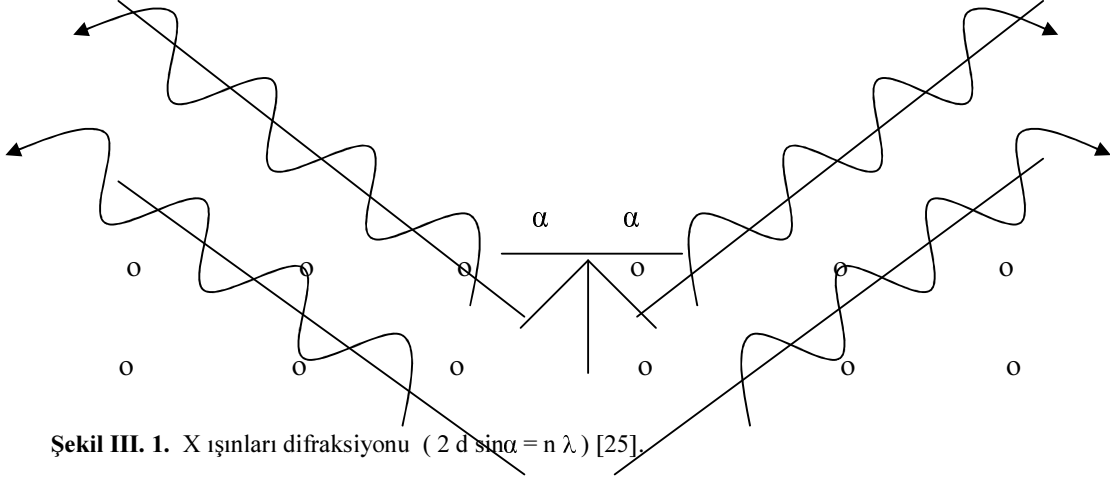
III. 1. 1. 2. M.V. Laue Diyagramları

Işık çok ince bir çift yarıktan geçirildiği zaman difraksiyona (kırınım) uğrar. Bu ışık ise interferans yaparak açık ve koyu çizgiler meydana getirir. Üstü ince çizgilerle örtülü bir cam plak (çizgi şebekesi) veya buna tekabül eden bir metal şebekesinde refleksiyonu yapılırsa aynı zamanda interferans çizgileri meydana gelir. Gönderilen ışığın dalga boyu ile eğilim açısı ve şebekedeki çizgiler arasındaki aralık (şebeke sabiti) arasında bir matematiksel bağıntı mevcuttur:

$$\text{sapma açısı} = \lambda / \text{çizgiler aralığı}$$

Bu bağıntıya göre bir interferans meydana gelebilmesi için şebeke sabiti ışığın dalga boyunun yarısından daha küçük olmalıdır. Şimdi kristallerin yapısını düşünelim: Kristaller iyon, atom veya moleküllerin boşlukta düzgün şekilde dizilmesiyle meydana gelmiştir. Eğer biz iyonlardan oluşan bir kristalin yoğunluğunu bilirsek, avogadro sayısından yararlanarak bir cm^3 'te ne kadar iyon çifti olduğunu bulabiliriz. Atomlar arasındaki aralık küçük olduğundan (birkaç Å) interferansa neden olacak ışığın dalga boyu da çok küçük olmalıdır. İlk defa 1912 yılında M. V. Laue kullandığı bir aparatta Röntgen ışınlarını doğal kristallerden geçirmek suretiyle interferans çizgilerini elde etmiştir. Böylece hem çeşitli kristallerin şebeke yapısı, atomlar arasındaki aralık bulunmuş ve hem de o zamana kadar tartışma konusu olmuş Röntgen ışınlarının dalga doğası kesin olarak ispatlanmış olmuştur. Röntgen ışınlarının dalga boyları $0.1 - 1 \text{ Å}$ arasındadır. Beyaz Röntgen ışınları denen ışınlar bu aralıkta çeşitli boyları içerirler. İşte Laue ilk defa beyaz Röntgen ışınlarını çinkoblend kristallerinin küçük düzlemlerine dik olarak göndermiş ve kristallerin arkasına yerleştirdiği bir fotoğraf plağında eğilim lekelerini tespit etmiştir. Böyle elde edilen resimlerde lekeler, şebekede atomlar tarafından işgal edilmiş düzlemlere tekabül eder. Aynı şekilde diyagramlar şebeke düzleminde Röntgen ışınlarının refleksiyonuyla da elde edilir. Bu refleksiyonun şematize edilmiş hali Şekil-II.8.5'de gösterilmektedir. Buna göre gelen ışının şebeke düzlemiyle yaptığı açı α

(refleksiyon açısı) ve n tam bir sayı olmak üzere: $2 d \sin\alpha = n \lambda$ (d :kristal şebekesinde iki tabaka arasındaki aralık) bağıntısı (Bragg denklemi) yazılır [25].



III. 1. 1. 3. X Işınları ile Elektron Yoğunluğu Belirlenmesi

X ışınlarının bir kristal şebekesinde difraksiyonu ve bu difraksiyon açılarının ölçülmesiyle şebekede düzlem aralıkları tayin edilebilir. Kristallerin şebeke düzlemleri noktaların teşkil ettiği eşit aralıklardan oluşmuştur. Bu noktalar ya atomlar ya molekül grupları ya da moleküller tarafından temsil edilir. Bu atomlar veya moleküllerdeki elektronlar x ışınlarının dağılımına neden olur. Dağılımın verimi difraksiyon örneğinin şiddetine, şebekedeki elektronların sayısına ve dağılımına tabidir. O halde elektron dağılımı şebeke mevkilerini işgal eden moleküllerin yapısı tarafından saptanır. Sonuçta yalnız x ışınlarının dağılımındaki açıların incelenmesiyle değil, aynı zamanda difraksiyona uğrayan radyasyonun şiddetinin incelenmesiyle de şebekede yerleşen moleküllerin yapılarını tayin etmek mümkün olur [25].

Bu tekniğin uygulanmasıyla çok karışık moleküllerde elektron yoğunluğunun haritalarını da elde etmek mümkündür [25].

III. 1. 1. 4. X Işınları Yardımı ile Kimyasal Analiz

X ışınlarının şebeke düzlemlerinde difraksiyonları ile düzlemler arası açıklıkların saptandığı bilinmektedir. Bu açıklıklar kristal karakteristikleriyle çok yakından ilgilidir [25].

X ışınları yardımıyla yeni bazı maddelerin varlığı kontrol ve tayin edilebilir. Örneğin kimyasal yol ile Cd₂O bileşiminde bir bileşiği elde etmek mümkündür. Bu formüle göre burada Cd un +1 oksidasyon basamaklı olması gerekir. Halbuki x ışınları incelenmesi ile bu bileşikte Cd₂O yerine metalik Cd ve CdO karakterini gösteren aralıklar elde edilmiştir. Böylece bu bileşiğin Cd + CdO ten oluştuğu, yani bunların fiziksel bir karışım olduğu anlaşılmıştır [25].

III. 1. 2. Kızılötesi (İnfrared) Spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,80-500 µm (dalga sayısı 12500-4000 cm⁻¹) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5µm-25µm (4000-400 cm⁻¹) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500µm (400-20 cm⁻¹) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışınmanın sınırı 2,5-15µm (4000-666 cm⁻¹) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir [26].

Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir:

- i- Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur.
- ii- İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

(i) için bilinmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. (ii) için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. (iki maddenin aynılığı için gerekli diğer iki koşul, gaz (veya sıvı) kromatografisi alıkonma zamanlarının aynı olması ve NMR spektrumlarının üst üste çakışabilir olmasıdır). Kırmızı ötesi spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden biridir [26].

III. 2. ARAŞTIRMA ARAÇLARI ve KİMYASALLAR

III. 2. 1. Kullanılan Cihazlar

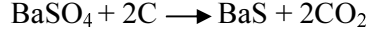
- . X Işınları Kırınım Cihazı (XRD) : Panalytical marka cihaz
- . Fırın : SFL-CF 1106 tipi kül fırını
- . Terazi : Metler AE 200
- . İnfrared Cihazı (IR) :Shimadzu FTIR-8300
- . Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı : Chiltern HS

III. 2. 2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- $Ba(NO_3)_2$ (Baryum Nitrat): Merck 101729
- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (Boraks): Merck 106303
- Sodyum Silikat Çözeltisi (Su Camı): Merck 105621
- $BaCl_2$ (Baryum Klorür): Carlo Erba 425029
- NaOH (Sodyum Hidroksit): Carlo Erba 370011
- $BaSO_4$ (Baryum Sülfat): Merck 101752

III. 3. TEZ ÇALIŞMALARI

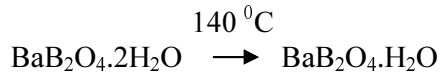
III. 3. 1. Baryum Sülfür (BaS) Eldesi



Barit 1200 °C 'de karbonla 1 saat reaksiyona girerek BaS'ü oluşturur. Karbon monoksit ortamı sağlamak için karbon ilave edilir. Genellikle kok kullanılır. Tepkime hızı yayınıma bağlı olduğundan hızlı bir tepkime için cevher 20 mesh altına öğütülmelidir. Cevherin olduğu kadar kokun da tane iriliği ve reaktivitesi önemlidir. Kokun tane iriliği yeterince büyük olup, ürünün oksitlenmemesi için tepkime bölgesi boyunca yanmalıdır. Karbondioksit gazı da ortamda kalmamalıdır, aksi halde baryum sülfür ile reaksiyona girerek baryum karbonatı oluşturur [27].

Bu kaynak verileri esas alınarak 130 g (0,55 mol) barit hassas terazi de tartılarak bir grafit pota içerisine konuldu. 23 g kömür tozu da tartılarak grafit pota içerisindeki baryum sülfatın üzerine ilave edildi. 5 dakika iyice karıştırıldı. Daha sonra fırının içine konularak üzeri grafit bir kapakla kapatıldı. 1200 °C'de 1 saat kalsine edildi. Elde edilen baryum sülfür sabit tartıma gelinceye kadar soğutuldu ve tartıldı. 70 g (0,41 mol) baryum sülfürün 35 gramı (0,17 mol) baryum metaborat üretiminde kullanıldı.

III. 3. 2. Baryum Metaborat Monohidrat Sentezi



Baryum metaborat sentezi Tübitak MAE'de Raşit Tolun ve arkadaşları tarafın yapılmıştır [5]. Deneysel çalışmalarda, karıştırıcı, geri soğutucu bir balon kullanılmıştır. Balon dıştan bir elektrikli ısıtıcı ile ısıtılmış, karışımın sıcaklığı, balon içine bir termometre daldırılarak devamlı ölçülmüştür. Balon çıkışına iki adet içinde

% 50' lik NaOH bulunan yıkama şişesi ilave edilmiştir. Deneylede Kelebek Boya ve Pigment A.Ş. nin ürettiği sodyum silikat çözeltisi (su camı) (% 27,53 SiO₂) ve Etibank tarafından üretilen saf ticari boraks dekahidrat kullanılmıştır.

Baryum sülfürün çözeltiliye alınması için 143 g (0,84 mol) ham BaS, 350 g (19,4 mol) su ile iki saat geri soğutucu altında karıştırılıp, kaynatılmıştır. Karışım süzülerek katı kısım atılmış, çözelti baryum metaborat üretiminde kullanılmıştır. Bu çözeltilde % 14,16 BaS bulunmaktadır.

Baryum metaborat üretiminde kullanılan reaktantların miktarı:

- 53.25 g BaS (0,31 mol)
- 310 g H₂O (17,22 mol)
- 21 g Su Camı (çözelti halinde)
- 67 g Na₂B₄O₇.10H₂O

Reaksiyona girecek olan BaS çözeltilisine su camı ilave edilerek karışım 60 °C' ye getirilmiştir. Boraksın tümü ilave edilerek karıştırılmaya ve ısıtılmaya devam edilmiştir. Sıcaklık ilk 20 dakikada 100 °C' ye yükselmiş, 100 °C' de iki saat karıştırılarak toplam reaksiyon süresi 2 saat 20 dakika olmuştur. Deney sonunda elde edilen baryum metaborat çözeltisi laboratuvar tipi bir santrifüj filtreden süzölmüş , çökelti 100 mL sıcak su ardından 100 mL % 1' lik ZnSO₄ ile yıkanmıştır.

Elde edilen ürün, 140 °C' de bir gece bekletilerek kurutulmuş ve tartılarak 57.3 g (0,237 mol) geldiği görölmüştür.

Baryum metaborat monohidrat eldesi bu çalışma esas alınarak yapıldı. Baryum sülfürün çözeltiliye alınması için 35 g (0,17 mol) BaS, 85 g (4,72 mol) saf su ile iki saat geri soğutucu altında karıştırılıp, kaynatıldı. Sıcak karışım adi süzgeç kağıdından süzöldü. Süzöntü baryum metaborat üretiminde kullanıldı.

Reaksiyona girecek olan BaS çözeltilisi 3- boyunlu bir balona alındı. Üzerine 5,1 g sodyum silikat (su camı) çözeltilisi ilave edildi ve karışım ısıtılmaya başlandı. Karışımın sıcaklığı 60 °C'ye gelince 16,39 g (0,042 mol) boraks ilave edildi. Karıştırılmaya ve ısıtılmaya devam edildi. Sıcaklık ilk 20 dk 100 °C'ye yükseldi. 100 °C'de iki saat 20 dk karıştırılıp ısıtıldı. Reaksiyon süresi toplam 2 saat 40 dk oldu. Deney sonunda elde edilen baryum metaborat çözeltisi 250 mL'lik Büchner Hunisi kullanılarak vakumda süzöldü. Çökelti 25 mL sıcak su ile ve ardından da 25 mL % 1'lik ZnSO₄ ile HS⁻ fazlası yıkandı.

Elde edilen baryum metaborat dihidrat ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 140°C 'de bir gece bekletilerek kül fırında kurumaya bırakıldı ve elde edilen baryum metaborat monohidratın ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tartım sonucu 18,1233 g (0,075 mol) geldiği tesbit edildi..

III. 3. 3. Baryum Metaborat Tetrahidrat Sentezi

2 mm boyutundaki büyük kristaller, 12,2 g (0,049 mol) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' nun 50 mL sudaki çözeltisinin, 38 g (0,099 mol) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 9 g (0,225 mol) karbondioksitsiz NaOH' nın 450 mL sudaki çözeltisine azar azar ilave edilmesiyle hazırlanır. Tam kristallenme için 1 gün gereklidir. $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ' nun çözünürlüğü 25°C ' de 13,5 g/L dir. 140°C ' de tüm suyunu kaybeder [15].

12,2 g (0,049 mol) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' nun 50 mL sudaki çözeltisi hazırlandı. 38 g (0,099 mol) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 9 g (0,225 mol) NaOH tartılarak, her iki maddenin de 450 mL sudaki çözeltileri hazırlandı ve çözeltiler karıştırıldı. Elde edilen çözeltinin üzerine 12,2 g (0,049 mol) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' nun 50 mL sudaki çözeltisi azar azar ilave edildi ve 5 dakika karıştırıldı. Beher içerisindeki çözelti kristallenmeye bırakıldı [13]. Yarı saydam granül halindeki ürün kristallerinin maksimum oluşumu için ideal kristallendirme süresi 36 saat olarak görüldü. Kristaller süzgeç kağıdından süzildikten sonra kayıt olmadığından emin olabilmek için ürün oda sıcaklığında açık havada üç gün kurumaya terk edildi. Kuru madde 11,7094 g olarak tesbit edildi.

III. 3. 4. Sentez Sonrası Analiz İşlemleri

III. 3. 3. 1. Baryum Sülfürün X Işınları Kırınım Cihazı (XRD) İle Kalitatif Analizi

Sentez işlemleri sonunda elde edilen (III. 3. 1.) ve baryum sülfür olduğu düşünülen numunenin Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesinde bulunan Panalytical marka cihazıyla XRD analizi yapıldı.

III. 3. 3. 2. Baryum Metaboratın X Işınları Kırınım Cihazı (XRD) İle Kalitatif Analizi

Sentez işlemleri sonunda elde edilen (III. 3. 2.) ve baryum metaborat olduğu düşünülen numunenin Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesinde bulunan Panalytical marka cihazıyla XRD analizi yapıldı.

III. 3. 3. 3. Baryum Metaboratın IR Analizi

Baryum metaborat agat havanda öğütülerek toz haline getirildi. KBr ile iyice karıştırılıp homojen bir karışım elde edildikten sonra hidrolik preste 10 ton basınçta 5 dakika bekletilerek disk haline getirildi. Disk halindeki örneğin IR spektrumu alındı.

III. 3. 3. 4. Baryum Metaborat Tetrahidratın X Işınları Kırınım Cihazı İle XRD Analizi

Sentez işlemleri sonunda elde edilen (III. 3. 3.) ve baryum metaborat tetrahidrat olduğu düşünülen numunenin Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesinde bulunan Panalytical marka cihazıyla XRD analizi yapıldı.

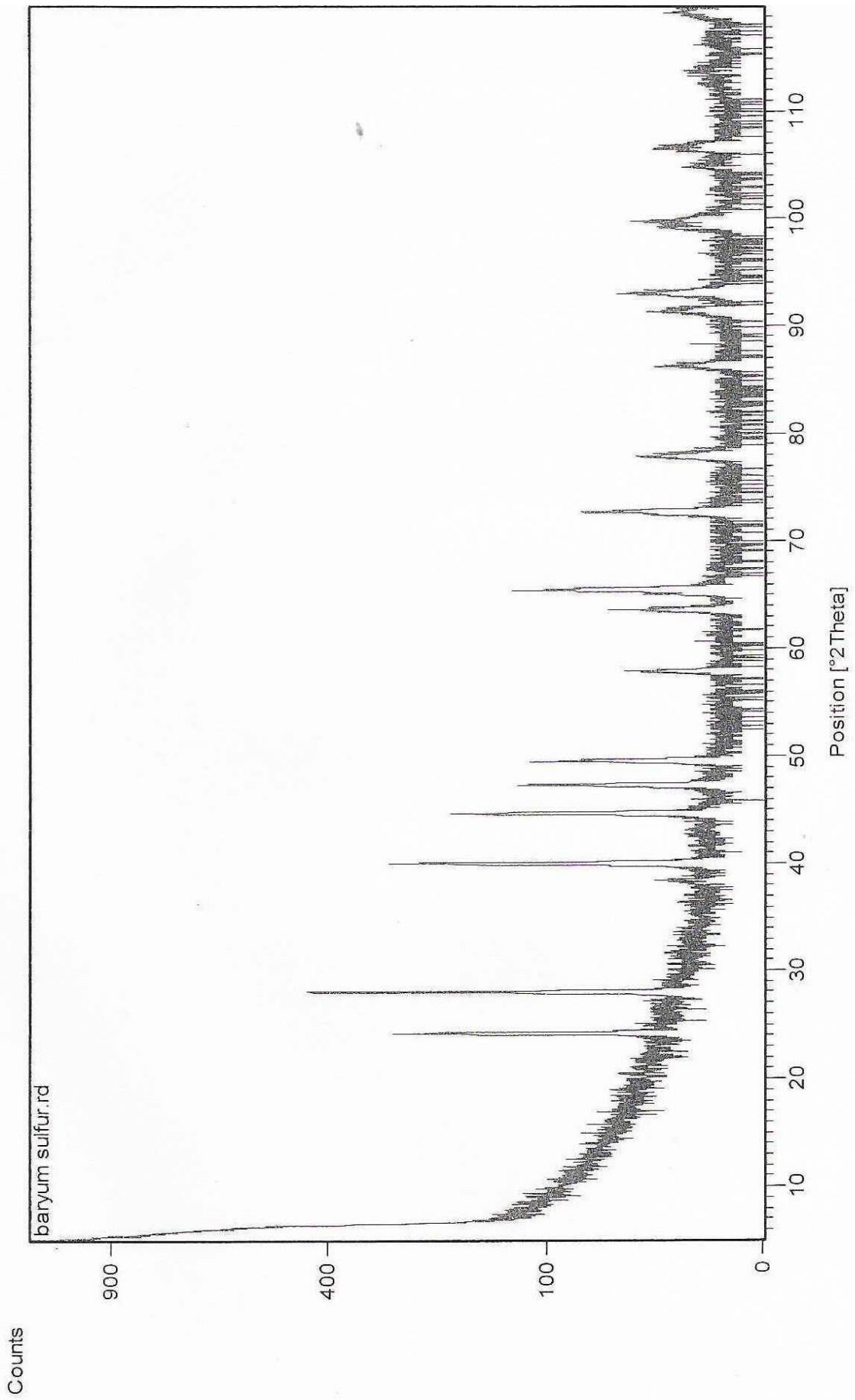
III. 3. 3. 5. Baryum Metaborat Tetrahidratın IR Analizi

Baryum metaborat tetrahidrat agat havanda öğütülerek toz haline getirildi. KBr ile iyice karıştırılıp homojen bir karışım elde edildikten sonra hidrolik preste 10 ton basınçta 5 dakika bekletilerek disk haline getirildi. Disk halindeki örneğin IR spektrumu alındı.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Sentez işlemleri sonucu elde edilen baryum sülfürün **(III. 3. 1.)** Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesinde bulunan Panalytical marka cihaz kullanılarak yapılan XRD analizi sonuçları Şekil IV. 1.'de, data listesi Tablo IV. 1.'de verilmiştir.

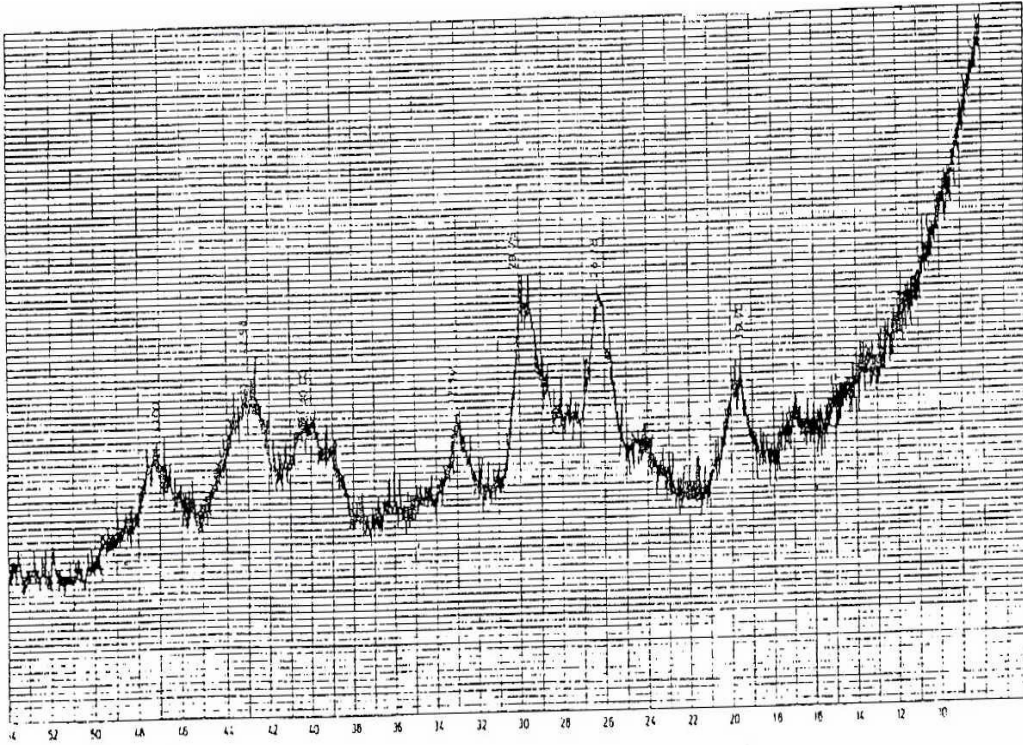


Şekil IV. 1. Sentezlenen BaS'e Ait XRD Spektrumu

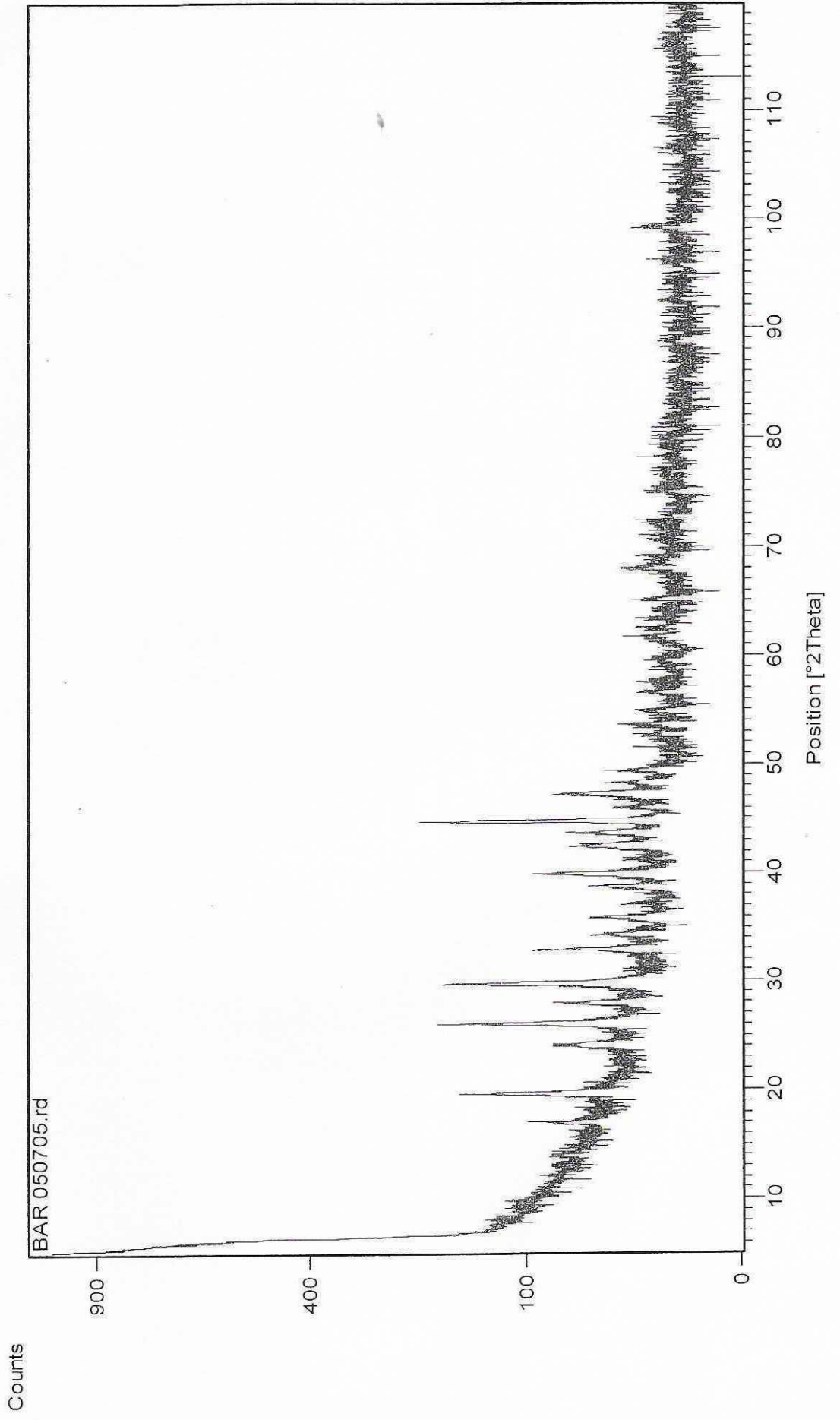
Tablo IV. 1. Sentezlenen BaS'e Ait Data Listesi

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]
1	13.88278	69.91	0.2755	17.63	19.00	0.2800
2	3.67737	239.71	0.1574	60.46	37.23	0.1600
3	3.18977	396.46	0.1181	100.00	46.18	0.1200
4	2.34544	9.45	0.4723	2.38	4.40	0.4800
5	2.25431	295.18	0.1574	74.45	45.84	0.1600
6	2.03041	184.36	0.0984	46.50	17.90	0.1000
7	1.92380	98.26	0.0984	24.78	9.54	0.1000
8	1.84179	108.23	0.0984	27.30	10.51	0.1000
9	1.59301	29.85	0.2755	7.53	8.11	0.2800
10	1.46313	33.55	0.3936	8.46	13.03	0.4000
11	1.42607	115.57	0.1968	29.15	22.44	0.2000
12	1.30207	61.72	0.1574	15.57	9.58	0.1600
13	1.22748	25.21	0.3936	6.36	9.79	0.4000
14	1.12803	14.27	0.3936	3.60	5.54	0.4000
15	1.07883	18.04	0.3936	4.55	7.00	0.4000
16	1.06358	29.82	0.4723	7.52	13.89	0.4800
17	1.01318	15.35	0.4723	3.87	7.15	0.4800
18	1.00801	19.03	0.4723	4.80	8.86	0.4800
19	0.97292	6.18	0.4723	1.56	2.88	0.4800
20	0.96211	15.33	0.4723	3.87	7.14	0.4800
21	0.91929	4.03	1.1520	1.02	6.19	0.9600

Sentez işlemleri sonucu elde edilen baryum metaboratın (III. 3. 2.) Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesinde bulunan Panalytical marka cihaz kullanılarak yapılan XRD analizi sonuçları Şekil IV. 3.'de, data listesi Tablo IV. 2.'de ve FTIR-8300 tipi IR cihazı ile yapılan IR analiz sonuçları Şekil IV. 4.'te, baryum boratın data listesi Tablo IV. 3.'de ve MAE'de üretilen baryum metaborat monohidratın XRD analizi sonuçları Şekil IV. 2.'de verilmiştir.



Şekil IV. 2. MAE'de Üretilen Baryum Metaborat Monohidrat

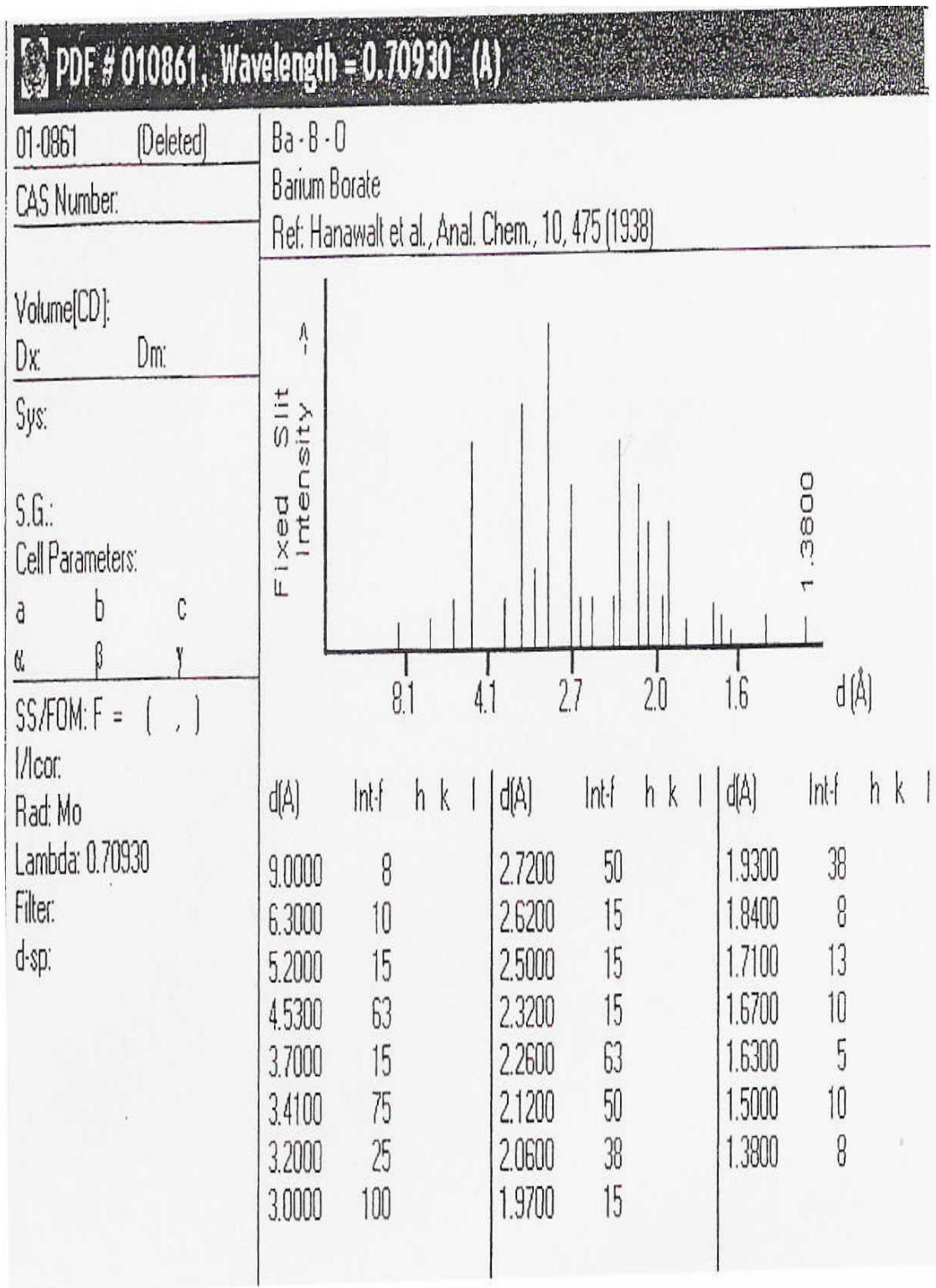


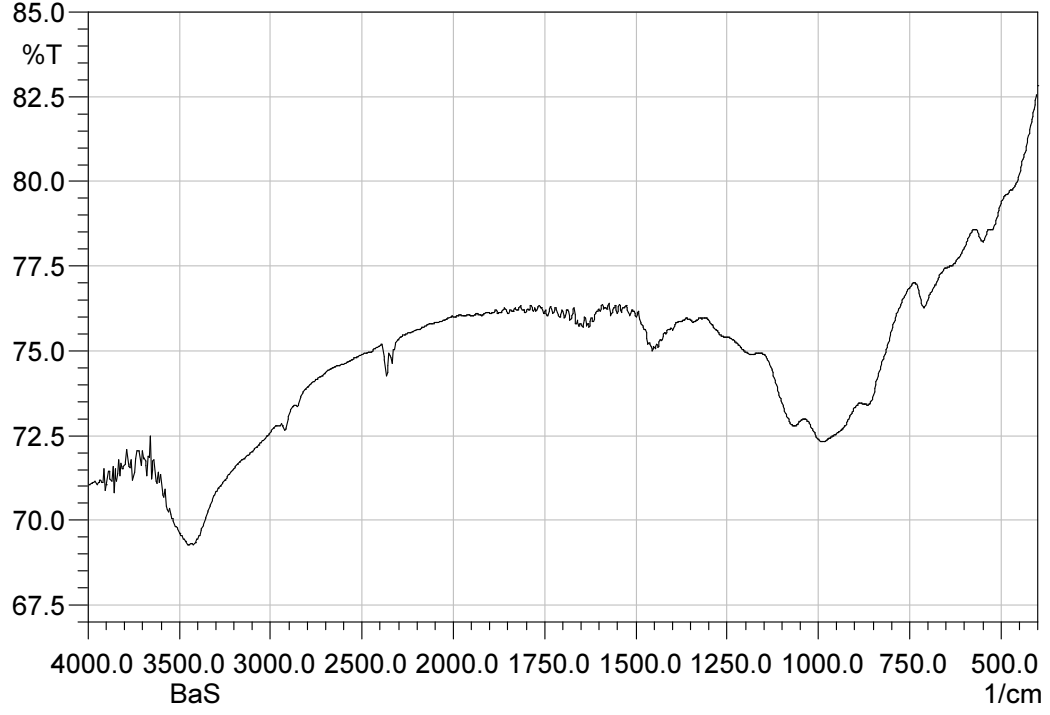
Şekil IV. 3. Sentezlenen BaB₂O₄'e Ait XRD Spektrumu

Tablo IV. 2. Sentezlenen BaB₂O₄'e Ait Data Listesi

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]
1	17.16907	919.80	0.2362	100.00	214.28	0.2400
2	14.14736	425.21	0.2362	46.23	99.06	0.2400
3	5.23107	35.15	0.2362	3.82	8.19	0.2400
4	4.52318	118.75	0.1574	12.91	18.44	0.1600
5	3.70760	41.48	0.3936	4.51	16.11	0.4000
6	3.42317	147.03	0.1574	15.98	22.83	0.1600
7	3.19439	32.14	0.2362	3.49	7.49	0.2400
8	3.00928	163.78	0.2362	17.81	38.15	0.2400
9	2.72704	58.68	0.1968	6.38	11.39	0.2000
10	2.61968	22.01	0.2362	2.39	5.13	0.2400
11	2.50955	23.08	0.2755	2.51	6.27	0.2800
12	2.32624	33.54	0.1181	3.65	3.91	0.1200
13	2.26441	73.73	0.2755	8.02	20.04	0.2800
14	2.13239	42.85	0.4723	4.66	19.96	0.4800
15	2.07546	51.00	0.2362	5.55	11.88	0.2400
16	2.03022	166.31	0.0720	18.08	15.97	0.0600
17	1.97565	17.24	0.2362	1.87	4.02	0.2400
18	1.92368	45.26	0.3149	4.92	14.06	0.3200
19	1.88680	24.82	0.2362	2.70	5.78	0.2400
20	1.84901	19.74	0.3149	2.15	6.13	0.3200
21	1.70914	13.66	0.2362	1.49	3.18	0.2400
22	1.67492	10.54	0.4723	1.15	4.91	0.4800
23	1.62708	8.69	0.4723	0.95	4.05	0.4800
24	1.50616	10.54	0.4723	1.15	4.91	0.4800
25	1.43328	9.93	0.2362	1.08	2.31	0.2400
26	1.38076	17.20	0.3149	1.87	5.34	0.3200
27	1.10341	4.80	0.9446	0.52	4.47	0.9600
28	1.01218	10.01	0.7680	1.09	10.25	0.6400

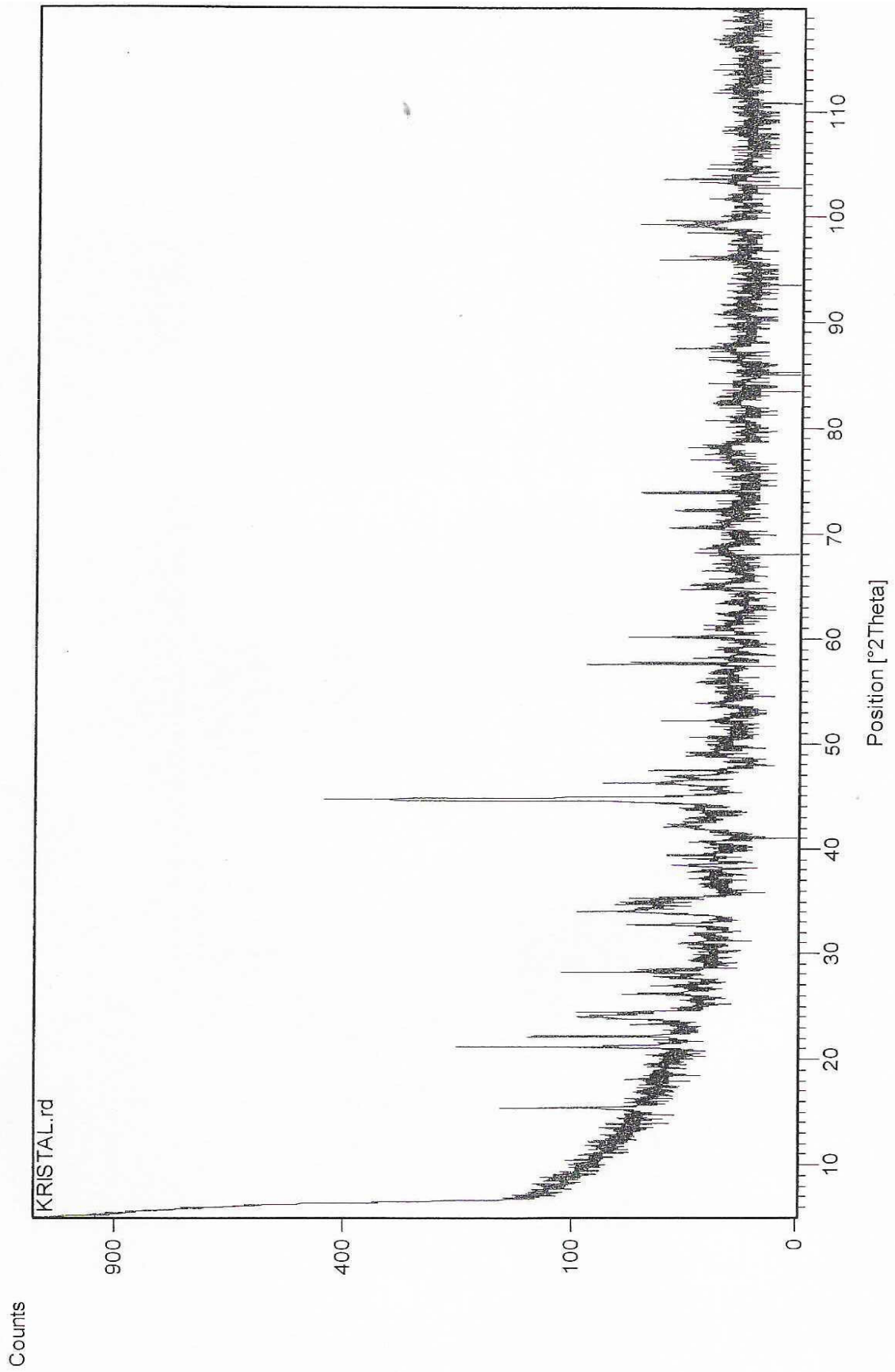
Tablo IV. 3. 010861 PDF no'lu Baryum Borat'a Ait Data Listesi





Şekil IV. 4. Sentezlenen BaB₂O₄'e Ait IR Spektrumu

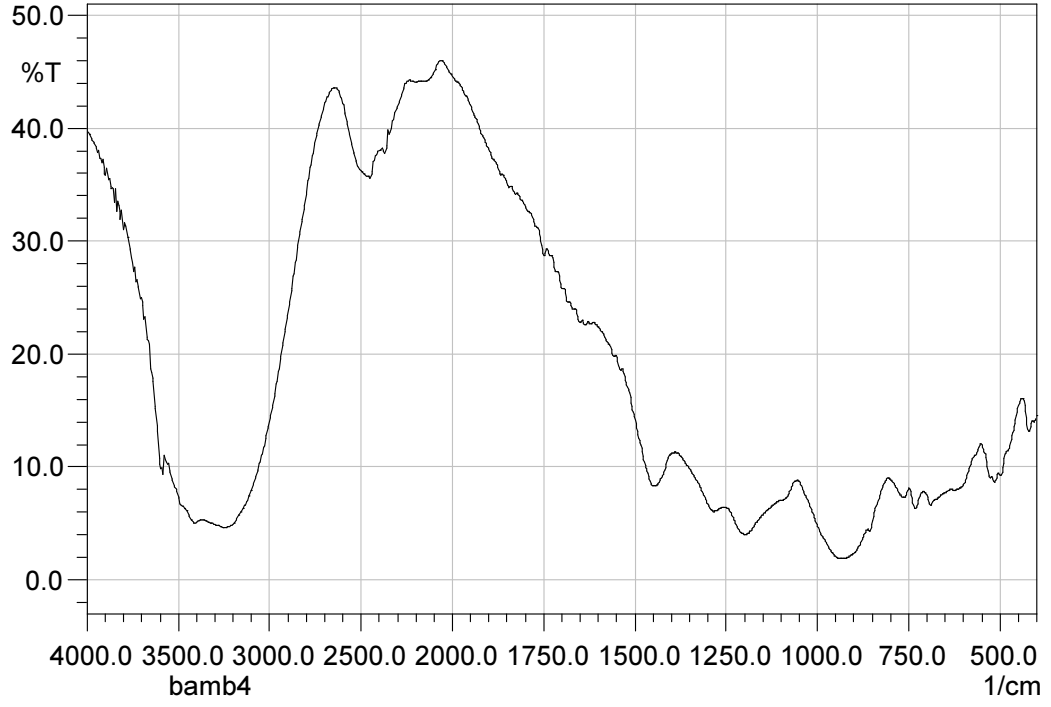
Sentez işlemleri sonucu elde edilen baryum metaborat tetrahidratın (III. 3. 3.) Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji fakültesinde bulunan Panalytical marka cihaz kullanılarak yapılan XRD analizi sonuçları Şekil IV. 5.'de, data listesi Tablo IV. 4.'de ve FTIR-8300 tipi IR cihazı ile yapılan IR analiz sonuçları Şekil IV. 6.'ta verilmiştir.



Şekil IV. 5. Sentezlenen $BaOB_2O_3 \cdot 4H_2O$ 'e Ait XRD Spektrumu

Tablo IV. 4. Sentezlenen BaO.B₂O₃.4H₂O'e Ait Data Listesi

No.	d-spacing [Å]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Area [cts*°2Th.]	Tip width [°2Th.]
1	17.39987	968.11	0.2362	100.00	225.53	0.2400
2	14.06907	404.90	0.3936	41.82	157.21	0.4000
3	5.76851	105.76	0.0787	10.92	8.21	0.0800
4	4.19829	92.53	0.0984	9.56	8.98	0.1000
5	4.01084	70.48	0.0787	7.28	5.47	0.0800
6	3.81422	26.95	0.1181	2.78	3.14	0.1200
7	3.71333	70.42	0.3149	7.27	21.87	0.3200
8	3.40529	27.74	0.1574	2.87	4.31	0.1600
9	3.31218	14.14	0.2362	1.46	3.29	0.2400
10	3.16518	58.34	0.1181	6.03	6.80	0.1200
11	2.74097	35.65	0.1574	3.68	5.54	0.1600
12	2.63561	68.52	0.1574	7.08	10.64	0.1600
13	2.57680	34.33	0.3936	3.55	13.33	0.4000
14	2.53619	25.65	0.1181	2.65	2.99	0.1200
15	2.34315	18.07	0.2362	1.87	4.21	0.2400
16	2.28817	20.39	0.1181	2.11	2.37	0.1200
17	2.21847	10.77	0.2362	1.11	2.51	0.2400
18	2.13795	22.57	0.4723	2.33	10.52	0.4800
19	2.03061	382.80	0.1378	39.54	52.02	0.1400
20	1.96355	36.77	0.2362	3.80	8.57	0.2400
21	1.93957	23.52	0.2362	2.43	5.48	0.2400
22	1.91617	15.64	0.2362	1.62	3.64	0.2400
23	1.85742	6.30	0.4723	0.65	2.94	0.4800
24	1.75140	13.50	0.2362	1.39	3.15	0.2400
25	1.70327	5.68	0.4723	0.59	2.65	0.4800
26	1.60014	83.56	0.0720	8.63	8.02	0.0600
27	1.59637	47.41	0.0960	4.90	6.07	0.0800
28	1.53876	51.74	0.0720	5.34	4.97	0.0600
29	1.43548	9.17	0.4723	0.95	4.27	0.4800
30	1.33310	9.67	0.4723	1.00	4.50	0.4800
31	1.30835	9.87	0.4723	1.02	4.60	0.4800
32	1.28280	45.17	0.0960	4.67	5.78	0.0800
33	1.17086	7.64	0.4723	0.79	3.56	0.4800
34	1.11426	8.58	0.4723	0.89	4.00	0.4800
35	1.03794	35.90	0.0960	3.71	4.60	0.0800
36	1.03784	17.93	0.1440	1.85	3.44	0.1200
37	1.01136	17.79	0.5760	1.84	13.67	0.4800
38	0.98314	13.77	0.1440	1.42	2.64	0.1200
39	0.98090	24.73	0.1440	2.55	4.75	0.1200
40	0.90574	4.29	1.1520	0.44	6.60	0.9600



Şekil IV. 6. Sentezlenen $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'e Ait IR Spektrumu

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Sentez sonrası elde edilen baryum metaborat monohidrat ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) numunesinin yapılan XRD analizinde, bu numunenin data listesi (**Tablo IV. 2**) 010861 PDF numaralı baryum boratın tablo listesiyle (**Tablo IV. 3**) karşılaştırılmış ve bire bir uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca sentez ürününün XRD spektrumu MAE’de üretilen baryum metaborat monohidratın XRD spektrumuyla karşılaştırıldığında ve uyum sağladıkları görülmektedir.

Aynı zamanda deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen maddenin IR analizi yapılmış ve bu analiz şekil (**Şekil IV. 3**)’te verilmiştir. Spektrumda gözlenen 713 cm^{-1} deki pik (B_3O_6)³⁻ titreşimini, 1000 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} deki pikler iç halka B-O bağlarının gerilmesini, 1450 cm^{-1} deki pik dış halka B-O bağlarının gerilmesini, 530 cm^{-1} deki pik BO_4 tetrahedralin simetrik gerilimini, 866 cm^{-1} deki pik BO_4 tetrahedralin asimetrik gerilimini [17], 1100 cm^{-1} deki pik Si-O-Si gerilimini, 610 cm^{-1} deki pik Si-Si gerilimini göstermektedir [28].

Deneysel çalışmalar sonucu sentezlenen baryum metaborat tetrahidrat numunesinin yapılan XRD analizinde ise, bu numunenin sentezlenmesi amaçlanan 01-082-0555 referans kodlu baryum metaborat tetrahidrat ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ürün kodunda olduğu saptanmıştır.

Baryum metaborat tetrahidrat numunesinin IR analizinde (**Şekil IV. 5**) ise 626 cm^{-1} deki pik (B_3O_6)³⁻ titreşimini, 939 cm^{-1} ve 1119 cm^{-1} deki pikler iç halka B-O bağlarının gerilmesini, 1446 cm^{-1} deki pik dış halka B-O bağlarının gerilmesini, 499 cm^{-1} deki pik BO_4 tetrahedralin simetrik gerilimini, 866 cm^{-1} deki pik BO_4 tetrahedralin asimetrik gerilimini göstermektedir.

Baryum metaborat monohidrat çöktürme koşullarına göre çeşitli hidratlar halinde oluşmaktadır. Düşük sıcaklıklarda tetrahidrat oluştuğu, 100 °C ve üstündeki çöktürmelerde dihidrat oluştuğu anlaşılmaktadır. Tüm hidratlar 140 °C'de susuz hale gelmektedir [5].

Bu çalışmada çöktürme işlemi 100 °C ile 120 °C arasında yürütülmektedir. 100 °C'nin üzerindeki uygulamalar için karıştırıcılı otoklav kullanılmaktadır. Silisle kaplanmış baryum metaboratta, silis bir amorf kabuk şeklinde kristalleri kaplamaktadır. Basınç altında ve 100 °C'nin üzerinde yürütülen işlemlerde, silisle kaplamanın daha sağlam olduğu, elde edilecek ürünün özelliklerinin daha uygun olduğu bilinmektedir. Elde edilen modifiye baryum metaborat ürünü 100-140 °C'ler arasında kurutulmaktadır. Bu ürün Modifiye Baryum Metaborat Monohidrat adı altında pazarlanmaktadır. Modifiye Baryum Metaborat Monohidrat 200 °C'nin üzerinde su kaybetmektedir. Yani silisle kaplanmış baryum metaborat 140 °C'nin üzerinde son molekül suyunu tutarak 200 °C'nin üstünde kaybetmeye başlamaktadır. Baryum metaborat monohidrat boya katkısı olarak yağ bazlı boyalarda kullanılmaktadır. plastik boyalar olarak bilinen su bazlı boyalarda kullanımı için çözünürlüğünün azaltılması ve topaklaşmasının önlenmesi gerekmektedir. Baryum metaborat tekstil, kauçuk, yapıştırıcı endüstrisinde ve tahta korunmasında da çok kullanılan bir katkı maddesidir [5].

Boyalara katıldığında, yanmaya, renk sararmasına, sürtünmeye, bakteri ve küflere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Ayrıca, baryum metaborat ilave edilmiş boyalar anti-korrozif özellik kazanmaktadır. Dış cephe uygulamalarında boyanın renk değiştirme ve tozuma olaylarının gecikmesinde de yararlı olmaktadır [5].

Dünyada geniş ölçüde kullanılmasına karşın, baryum metaboratın Türkiye' de kullanımı çok sınırlıdır. Türkiye'de sanayi tüketiminin çok az olduğu görülmekle beraber kesin tüketim rakamlarına ulaşamamaktadır.

Dünyada baryum boratlardan, ticari öneme sahip olan ve sanayide en çok kullanılan modifiye baryum metaborat monohidrattır. Bu nedenle deneysel sentez çalışmaları esas alınarak örneğin 1 ton/gün kapasiteli bir üretim tesisi şöyle planlanabilir (**Şekil V. 1.**) :

tamamlanabilir. Devamında vakum filtresinden, metaborat reaktörlerinden birine süzülür. Bu işlemin süresi de yaklaşık olarak 8 saat olarak düşünülebilir. Filtredeki katı kalıntı BaS olup 1220 kg'dır. Bu kalıntı müteakip şarj için reaktör I'e verilir ve buna 730 kg yeni BaS ilavesi ile 1950 kg'a tamamlanır. Metaborat reaktöründeki (Reaktör I) süzüntüye 283 kg sodyum silikat ilave edilir, karıştırılır, sıcaklık 60 °C'ye getirildiğinde 910 kg boraks ilave edilir, karıştırılır ve geri soğutucu altında, 100 °C'de 2 saat süreyle reaksiyona tabi tutulur. Bu işlemin süresi de yaklaşık 8 saat olarak düşünülmektedir. İşletmenin sürekliliğini sağlamak için aynı özelliklerde diğer bir metaborat reaktörüne (Reaktör II) gereksinim vardır. Oluşan baryum metaborat dihidrat ($BaB_2O_4 \cdot 2H_2O$), çok ince beyaz çamursu bir yapıya sahip olduğundan süzme işlemi için vakum veya basınçlı filtre veya santrifüj filtrasyon sistemi (Filtre II) veya işlemi daha da kısaltabilecek bir başka sistem kullanılabilir. Bu filtrasyonun işlem süresi olarak da ortalama 8 saat düşünülebilir. Filtredeki ürün yaklaşık 1 m³ sıcak su ile yıkandıktan sonra 1,4 m³ %1'lik ZnSO₄ çözeltisi ile de yıkanır. Süzüntüler 10 m³ hacmindeki ZnS çöktürme tankına alınır. Ayrıca ZnS'nin çöktürülmesi oda sıcaklığında ve pH=4,5 değerinde optimumdur. %20'lik ZnSO₄, karıştırma esnasında bu pH değerine gelinceye kadar ilave edilir, ZnS çökeliği süzülür, kurutulur ve pigment yan ürünü olarak pazarlanır. Yıkanmış baryum metaborat dihidrat ürünü elektrikli kurutma fırınlarında 140 °C'de en az 12 saat süreyle kurutulur ve böylece 1 mol su kaybıyla baryum metaborat monohidrat ürünü elde edilir. Sıcak maddenin nem kapmaması için 4-5 saat ,şalteri kapalı konumda, fırında bekletilir ve sıcaklık düştükten sonra ürün alınır ve paketlenir.

KAYNAKLAR

- [1] http://www.mta.gov.tr/muze/mineraloji/sist_miner.asp#borat (Erişim tarihi: 31 Ocak **2005**)
- [2] Buckman, J.Stanley ; Raleigh, Tenn : “Paint Compositions”, United State Patent Office 2,818,344
- [3] Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. Vol 4 page 104-109
- [4] www.pcimag.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Item/0,1846,29046,00.html (Erişim tarihi:17 haziran **2005**)
- [5] Noyan, S. ; Emir, B. ; Tolun, R. : “Baryum Metaborat Üretimi”, VII. Bilim Kongresi Mühendislik Araştırma Grubu Teblięleri (Kimya Seksiyonu) sayfa 395-401 **1980**
- [6] Sabharwal, S. C. ; Sangeeta : “Effect of sodium doping on thermoluminescence and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single crystals”, Journal of Crystal Growth 187 (**1998**) 253-258
- [7] Liao, H. B. ; Xiao, R. F. ; Yu, P. ;Wong, G. K. L. : “Growth of beta barium borate (β - BaB_2O_4) thin films for nonlinear optical applications”, J. Crystal Growth, 174 (**1997**) 434-439
- [8] Bor ve Bileřikleri Kimyada Sektör Araştırması Türkiye Sanayi Kalkınma Bankası, Ankara **1980**
- [9] Teblięler ve Tartışmalar 50. Yıl Sanayi Kongresi. Kimya Mühendisleri Odası **1974**, Ankara
- [10] Bor tuzları, Madencilik Endüstriyel Hammaddeler Özel İhtisas Komisyonu Raporu Yayın no:DPT:2291-ÖİK:403 Ankara **1991**
- [11] Bor Bileřikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Yayın No:DPT:2247-ÖİK:372 Ankara **1991**
- [12] <http://www.boraxtr.com> (Erişim tarihi: 14 nisan **2005**)

- [13] Ding-Sheng Wang : “Linear and nonlinear optical properties of borate crystals as calculated from the first principles”, Academy of Science, (2003) 159-163
- [14] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu- Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu (Eylül-1995)
- [15] Boron, Metallo-Boron Compounds and Borones edited by Roy M. Adams
- [16] Tsvetkov, G. Eugene ; Khranenko, G. ; Solntsev, P. Vladimir : “General approaches to design of a reproducible technique for the growth of large crystals of barium metaborate (BBO) for industrial application”, Journal of Crystal Growth 275 (2005) e2123-e2128
- [17] Bhat, S. ; Rao, P. ;Upadyaya, V. ;Nagaraja, H. S. : “Growth and characterization of a new nonlinear optical mixed borate crystal”, Journal of Crystal Growth 236 (2002) 318-322
- [18] Maia. L.J.Q. ; Bernardi, M.I.B. ; Feitosa, C.A.C. ; Mastelaro, V.R. ; Zanatta, A.R. : “Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained in the BaO-B₂O₃-TiO₂ ternary system”, Thin Solid Films 457 (2004) 246-252
- [19] Tsvetkov, E.G. ; Tyurikov, V.I. ; Khranenko, G.G. : “The major problems of seeding and growth of barium borate crystals in terms of new data on phase relations in BaO- B₂O₃-Na₂O system”, Journal of Crystal Growth 235 (2002) 658-662
- [20] Tyurikov, V.I. ; Tsvetkov, E.G. ;Antsygin, V.D. ; Khranenko, G.G. ; Samoilova, E.G. : “Some concepts concerning twinning and cellular growth of bulk barium metaborate (BBO) crystals”, Optical Materials 14 (2000) 313-320
- [21] Qiuguang Tan : “Laser damage from harmful impurities in meta- barium borate crystal”, Journal of Crystal Growth 209 (2000) 861-866
- [22] www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/0632fact.pdf (Erişim tarihi:13 mart 2005)
- [23] www.scorecard.org/chemical-profiles/pesticides.tcl (Erişim tarihi:04 mayıs 2005)
- [24] [www.nikro.com/mold-remediation/chemicals and coatings](http://www.nikro.com/mold-remediation/chemicals_and_coatings) (Erişim tarihi: 11 ağustos 2005)

- [25] Pekgözlü, İ. : “Kati-Kati Reaksiyonu Uygulayarak Fosforesans Özellikli Bileşik Sentezi“, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2002)
- [26] Erdik, E.: “ Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler“, Gazi Kitabevi (1998)
- [27] www.metalurji.org.tr/source/dergi (Erişim tarihi: 05 haziran 2005)
- [28] Jeffery L. Coffey; John St. John : “Spark Processing of Silica Surfaces with a Tesla coil”, Department of Chemistry, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76129

ÖZGEÇMİŞ

31.03.1979'da Mersin'de doğdum. İlkokulu Barboros İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu Özel Türkmen Koleji'nde okudum. Lise öğrenimimi 1997 yılında Dumlupınar Lisesi'nde tamamladım. 1997- 2001 yılları arasında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü'nde Lisans Eğitimi aldım ve 2001 yılında mezun oldum. 2002 yılında Muş/Malazgirt'de sınıf öğretmeni olarak göreve başladım. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans eğitimine başladım. Eğitimime devam edebilmek için, 2003 yılında İstanbul'da Dolayoba Korkut Evirgen İlköğretim Okulunda göreve başladım. Halen bu okulda sınıf öğretmeni olarak görev yapmaktayım.