

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ * FEN FAKÜLTESİ

K. Ü.

F - E. F. KİTAPLIĞI

DEM. NO: K 3201

FIAT : 200,-

0° - 50° C DE, ÇOK DÜŞÜK CO₂ KISMÎ BASKISINDA ,

CO₂ İLE DOYMUŞ SUDA

TOZ HALİNDEKİ CaCO₃ IN ÇÖZÜNME HIZININ TETKİKİ

K.Ü. REKTÖRLÜĞÜ KÜTÜPHANE ve DÖĞÜTANASYON DAİRESİ BAŞKANLIĞI	
DEM. NO.	13126
FIAT	200,-

İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesince

" Fen Doktoru "

Unvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

Mustafa Yalçın NUTKU

K.Ü. REKTÖRLÜĞÜ KÜTÜPHANE ve DÖĞÜTANASYON DAİRESİ BAŞKANLIĞI	
DEM. NO.	13129/A
FIAT	200,-

Doktorayı Yöneten : Ord.Prof.Dr. Friedrich Hurn CONSTABLE

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Hıraman ERKUT

: Prof.Dr. Belkıs ÖZDOĞAN

Tezin Dekanlığa Verildiği Tarih : 17 Mart 1971

Sözlü İmtihanın Yapıldığı Tarih : 10 Haziran 1971

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

MATBAASI

TRABZON 1972

Prof.Dr.Navruz Gündüralp Tarafından
Bağışlanmıştır.

Ö Z E T

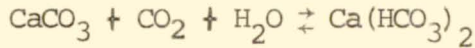
Muhtelif deneme şartlarında ve muhtelif çözücülerde CaCO_3 ın çözünürlüğü hakkında şimdiye kadar müteaddid araştırmalar yapılmış ve bunlar ilmi literatürde neşredilmiştir. Bu araştırmamızın gayesi, bazı deneme şartlarında CaCO_3 ın çözünürlüğünü incelemek değil, çözünme hızlarını tayin etmektir.

Denemelerimizde May&Baker firmasının ince toz edilmiş sentetik CaCO_3 preparatı kullanılmıştır. Bu kimyasal çöktürme yoluyla elde edilmiş olup, CaCO_3 ın kalsit şekline tekabül etmektedir.

0,5 g. ve 1,0 g. CaCO_3 ın 1000 cc. saf sudaki çözünme hızları, çözünme hızlarının değişimi ve buna tekabül eden faktörler iletkenlik metodu ile tayin edilmiştir.

CaCO_3 ın sudaki çözünürlüğü çok azdır, 25°C deki çözünürlük çarpımı $71,9 \times 10^{-10} \text{ Mol}^2/\text{lt}^2$ dir.

CaCO_3 ın suda çözünmesi, daha ziyade şu çok bilinen reaksiyona göre Kalsiyum bikarbonat teşkili ile olur ;



Bu reaksiyon iki yönlüdür ve bazı jeolojik hadiselerde, buhar borularında ve buhar kazanlarında taş teşekkülü vs. de önemli rol oynar.

Bu reaksiyonun, CaCO_3 ın sudaki çözünme hızı üzerinde de önemli rolü vardır. Genel olarak, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ teşekkülünü kolaylaştıran şartların mevcudiyetinin CaCO_3 ın sudaki çözünme hızını da arttıracaklarını söyleyebiliriz.

CaCO_3 ın suda çözünmesinde bu kimyasal reaksiyon rol oynamasına rağmen, denemeler neticesi hesaplanan çözünme hadisesinin aktivasyon ısısının 5900 cal/g. olması, çözünme hızının kimyasal reaksiyondan ziyade diffuzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.

Çözeltilerin yüzeyi açık havayla temasta olduğu zaman, sabit sıcaklıkta sabit bir karıştırma hızı ile limit iletkenlik değerine varılabilmesi için en az beş gün devamlı karıştırmak icabettir. Böylece, havadaki ve çözelti -deki CO_2 in difüzyon mekanizması, CaCO_3 ın sudaki çözünme hızı üzerinde en büyük tesire sahip olmaktadır.

Eğer havadaki ve çözeltideki CO_2 konsantrasyonlarını sırasıyla S_0 ve S ile gösterirsek CaCO_3 ın karıştırma zamanına göre sudaki çözünme hızı $S_0 - S$ ile orantılıdır.

Karıştırılan çözeltide CaCO_3 sulp partikülleri likit içinde dağılmış vaziyettedir ve üzerleri doymuş bir $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ tabakası ile örtülmüş haldedir.

0,5 g. CaCO_3 ın 1 lt. saf su içinde karıştırılması ve 1,0 g. CaCO_3 ın 1 lt. saf su içinde muhtelif sıcaklıklarda karıştırılması suretiyle yapılan deneylerin mukayesesinde, su ile temas yüzeyinin fazla olduğu zaman CaCO_3 ın çözünme hızının daha büyük olduğu müşahade edilmiştir.

Çözünme hızı, çözücünün karıştırılma hızı ile de artmaktadır.

Sıcaklığın artışıyla limit çözünürlüğe ulaşılması için geçen zaman kısalmasına rağmen bu hadise, çözünme hızının sıcaklıkla orantılı olduğu neticesini ifade için kâfi gözükmemektedir.

S U M M A R Y

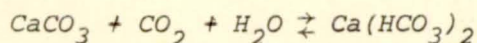
A large number of work has been reported on the solubility of CaCO_3 under different conditions and in different solvents. The aim of our work, however, is not to study the solubility of CaCO_3 under some experimental conditions but it is to study the rate of the solubility.

In our experiments we used powdered - synthetic CaCO_3 which was supplied by May & Baker. It was produced by chemical precipitation and corresponds to calcite form of CaCO_3 .

The rates of solubility of 0,5 g. and 1,0 g. CaCO_3 in 1000 cc. distilled water, the changes in the rate of solubility and the factors which affect the rate of solubility were determined by the conductivity method.

Solubility of CaCO_3 in waters is small and Solubility Product being $71,9 \times 10^{-10} \text{ Mol}^2 / \text{lt}^2$ at 25°C .

CaCO_3 dissolves in water mostly by the well known reaction :



which involves formation of Calcium Bicarbonate. This reaction can take place in both directions and plays important roles in some important geological phenomena and in formation of stone in vapour-pipes and vapour-tanks.

This reaction also has an important effect on the rate of solubility of CaCO_3 in water. In general we can say that availability of the suitable conditions for the formation of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ increases the rate of solubility of CaCO_3 in water.

Although the dissolution of CaCO_3 takes place according to this main chemical reaction, the activation heat of the dissolution, which is experimentally found to be 5900 cal/g., indicates that the rate of dissolution is controlled by the diffusion mechanism rather than the chemical change involved.

Where the solution surface was open to air it took at least five days to obtain a final constant value of conductivity at a certain temperature, which was maintained by stirring the solution continuously. Thus, the diffusion mechanism between CO_2 in air and the solution has the greatest effect on the rate of dissolution of CaCO_3 in water.

If we denote the concentrations of CO_2 in air and in solution by S_0 and S respectively the rate of dissolution of CaCO_3 with respect to the stirring time is proportional to $S_0 - S$.

Additionaly surfaces of the CaCO_3 particles spreaded everywhere in the liquid were covered by a layer of saturated $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Comparisons of the results of the two experiments, in one of which 0,5 g. CaCO_3 was stirred in 1 lt. distilled water at various temperatures and in the other the experiment was repeated with 1 g. CaCO_3 in 1 lt. distilled water, showed that the larger the surface in contact with water is greater the rate of dissolution of CaCO_3 in water.

Rate of dissolution is also increases with the speed of stirrage of the solvents.

Although the time needed to reach the limit solubility was shortened as the temperature increased, this evidence does not seem to be sufficient for the rate of dissolution to be proportional with temperature.

İÇİNDEKİLER

I. BÖLÜM

I.1 KALSİYUM KARBONAT KİMYASINA KISA BİR BAKIŞ	1
I.2 KALSİYUM KARBONATIN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ HADİSESİNİN ÖNEMİ	2

II. BÖLÜM

II.1 ARAŞTIRMANIN HEDEFİ	4
II.2 LABORATUVAR ÇALIŞMALARINDA TAKİP EDİLEN METOD	4
II.3 KULLANILAN CİHAZ VE ARAÇLAR	4
II.4 ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANILAN DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI	6
II.5 DENEMELERDE KULLANILAN ÇÖZELTİ KAPLARININ SEÇİMİ	6
II.6 TEMPERATURUN SABİT TUTULMASI	6
II.7 DENEME ÇÖZELTİLERİNİN KARIŞTIRILMASI	9

III. BÖLÜM

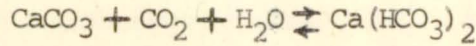
III.1 (CaCO_3 + SU) SİSTEMİNİN KARIŞTIRMA ZAMANINA GÖRE İLETKENLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMİN İNCELENMESİ	12
III.2 CaCO_3 IN AŞIRI MİKTARINI İHTİVA EDEN SUDA CO_2 NİN ÇÖZÜNME Sİ OLAYININ TEORİSİ	14
III.3 ÇÖZÜNME HIZI ÜZERİNDE PARTİKÜL BÜYÜKLÜĞÜNÜN TESİRİ	16
III.4 BİKARBONAT DENGESİ	18
III.5 ALKALİNİTE VE SERTLİK	18
III.6 CaCO_3 IN DOYGUNLUK KONSANTRASYONU VE P_H SI	18
III.7 SUDA ALKALİNİTE TAYİNİ	20
III.8 HAVADAKİ KARBON DİOKSİDİN TAYİNİ	22
TABLolar, GRAFİKLER VE HESAPLAR	23
SONUÇ	48
LİTERATUR	50
BİTİRİRKEN	53
HAL TERCÜMESİ	54

I. B Ö L Ü M

I.1 KALSİYUM KARBONAT KİMYASINA KISA BİR BAKIŞ

Kalsiyum karbonat iki ayrı kristal şeklinde bulunur: Aragonit ve Kalsit. Aragonitin kristal şekli rombik, kırılma indisi 1,6809, özgül ağırlığı 2,93 tür. Kalsitin kristal şekli heksagonal, kırılma indisi 1,6585, özgül ağırlığı 2,711 dir. Aragonit 520°C de Kalsite dönüşür. Aragonit 825°C de bozunur. Kalsitin bozunma sıcaklığı ise 898,6°C dir. 103 atm. baskı altında 1339° C de kalsiti katı halden sıvı hale geçirmek mümkündür. Kalsit hidrotermal olarak teşekkül etmiştir.

Kalsiyum karbonat, asidlerde ve NH_4Cl de çözünür. Suda hiç denecek kadar az, fakat CO_2 ihtiva eden sularda bikarbonat teşkil etmek suretiyle çözünür. Böylece suyun geçici sertliği husule gelir. Bu sertlik, suyun ısıtılmasıyla CO_2 ayrılması suretiyle gider.



Bu çift yönlü reaksiyonda baskının artması, dengenin sağ taraf lehine, sıcaklığın artması ile dengenin sol taraf lehine olmasını sağlar.

Kalsiyum karbonatın suda çok az çözünmesine rağmen, CO_2 ihtiva eden suda bikarbonat teşkili ile çözünmesi reaksiyonu iki yönlüdür, kalsiyum bikarbonatın bozunmasıyla da kalsiyum karbonat ve CO_2 teşekkül eder. Bu olay, mağaralardaki sarkıt ve dikitlerin, CO_2 li yeraltı sularının yardımı ile teşekkülünde, bir mineral yatağındaki CaCO_3 ın zamanla başka bir yere taşınmasında, yeraltı sularında Ca^{++} iyonlarının birikmesinde, yeraltı mağaralarının ve travertenlerin teşekkülünde rol oynar. Carlsbad Mağaraları (New-Mexico) ve Luray Mağaraları (Virginia) bu şekilde teşekkül etmiş mağaralara en önemli

misallerdir. Jupiter Terası (Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park) bir CaCO_3 traverten teşekkülüdür. Memleketimizde, Denizli'den 22 km. uzaklıktaki Pamukkale de, çözülmüş halde CO_2 ihtiva eden yeraltı sularının CaCO_3 ve MgCO_3 yataklarından geçtikten sonra bunları bikarbonat tuzları halinde çözmesi ve bilahere yeryüzüne çıkan sulardan CO_2 ayrılması ile CaCO_3 ve MgCO_3 ın tekrar çökmesi suretiyle teşekkül etmiştir. Bu misallerde olduğu gibi, CaCO_3 ve ondan meydana gelen bileşikler jeolojik değişmelere sebep olan tabii reaksiyonlar husule getirirler.

CaCO_3 arz kabuğunu teşkil eden minerallerin terkinde önemli miktarda bulunur. Kireçtaşı, mermer, tebeşir, İzlanda Spatı, mercan kayaları kimyasal bakımdan CaCO_3 tır. CaCO_3 ın denizdeki ve kabuklu deniz hayvanlarının kabuğundaki mevcudiyetini de zikredebiliriz.

Kalsiyum Karbonat, muhtelif kimyasal endüstrilerde yan üründür. Kimya Sanayiinde kullanıldığı yerler: Çimento imalinde, cam ve kâğıt fabrikasyonunda, boya sanayiinde, diş macunları imalinde, sentetik ve tabii kauçuklarda beyazlaştırıcı ve dolgu maddesi olarak, ilâç sanayiinde, vb. Çöktürülmüş tebeşir tozu, kalsiyum karbonatın (Kalsit) şeklindedir. Tabiatındaki bulunuşu ve kullanılış şekli daha ziyade bu halidir.

1.2 KALSİYUM KARBONATIN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ HADİSESİNİN ÖNEMİ

Kalsiyum karbonatın sulu çözeltilerde, karbon dioksit kısmî baskısı tesiri altında ve diğer tuzlar beraberinde çözünme özelliğinin tetkiki, buhar borularında ve kazanlarında taş teşekkülü, kemiğin kireçleşmesinin tetkiki, fizyolojik sistemlerde kanın bileşimindeki maddelerin kimyasal dengesi ve kalsiyum karbonatın jeolojik şartlarla birikmesi gibi hadiselerin daha iyi izahını yapabilmek için önemli görülmüş ve kalsiyum karbonatın muhtelif fiziksel şartlar altındaki çözünürlüğü ile ilgili araştırmalar, takriben yüz yıl öncesinden beri periyodiklerde zaman zaman yer almıştır.

Cossa (1869), Schloesing (1872), Caro (1874), Reid (1887) Irving and Young (1888), Engel (1888), Anderson (1888-1889), Lubavin (1892), Pollacci (1896), Treadwell and Reuter (1896), Mc Coy and Smith (1911), Johnston (1915), Wells (1915), Johnston and Williamson (1916), Wells (1918), Backstrom (1921), Ramann and Selinger (1921), Askew (1923), Mitchell (1923), Hachnel (1924), Kugelmass and Shohl (1924), Frear and Johnston (1929), Staub (1932), Leick (1932-1933), Halla (1935)... vs. Kalsiyum karbonatın muhtelif fiziksel şartlarda ve muhtelif maddeler refakatinde çözünürlü - günün tetkiki ile ilgili olarak şimdiye kadar araştırma yapanların bazılarıdır.

II. B Ö L Ü M

II.1 ARAŞTIRMANIN HEDEFİ

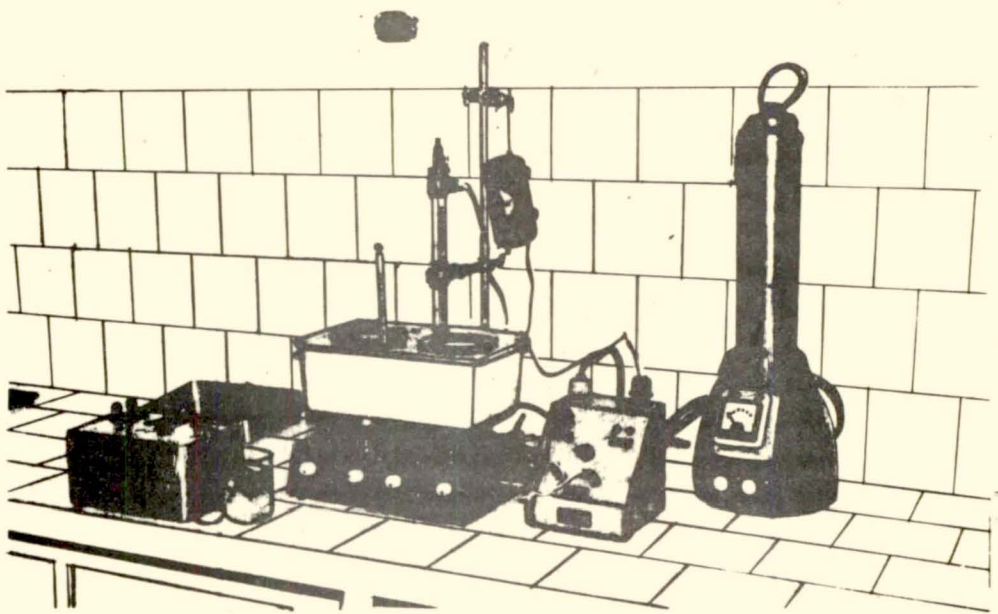
Bu araştırmada , CaCO_3 ın 0°C ile 50°C arasında ve çok düşük CO_2 kısmî baskısında, CO_2 ile doymuş sudaki çözünme hızı incelenmiştir. 1 lt. saf suya 0,5 ve 1,0 g. CaCO_3 ilâvesiyle 50°C , 40°C , 30°C , 20°C , 10°C ve 0°C da müteadit denemeler yapılmış bu denemeler arasında, en doğru neticeyi verebilecek çalışma metodu ve en az hata ihtimali olanlar nazarı itibara alınarak bu tezde özet olarak kaydedilmiştir. CaCO_3 ın muhtelif deneme şartlarındaki çözünme hız sabitleri hesaplanmış, Ca^{++} ve CO_3^{--} ionlarının Zahirî Aktivasyon Isı - ları bulunmuş, iletkenlik-Zaman grafikleri çizilip bu grafikler üzerinde CaCO_3 ın sudaki çözünme hızına muhtelif deneme şartlarının tesiri incelenmiştir.

II. 2 LABORATUVAR ÇALIŞMALARINDA TAKİP EDİLEN METOD

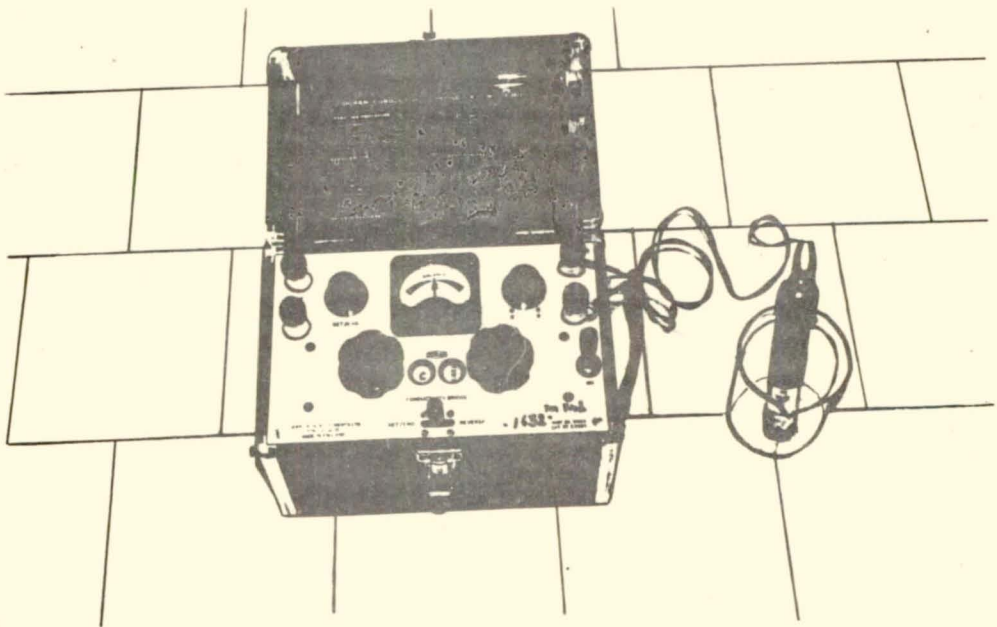
Açık hava temasında, sabit bir karıştırma sürati ile çözeltilerin devamlı olarak karıştırılması esnasında çözeltinin iletkenliğinde meydana gelen değişmeler kondüktimetre ile ölçülerek kısa zaman aralıklarında, zamanla birlikte kaydedilmiştir.

II. 3 KULLANILAN CİHAZ VE ARAÇLAR

Araştırma hedefinin tahakkukunu temin edebilecek laboratuvar cihaz ve araçlarının bir kısmı hazır olarak temin edilmiş, bir kısmı da deneme için istenilen şartları haiz olacak evsafa basitleştirilmiş olarak imal edilmiştir. Kullanılan cihaz ve araçlardan bir kısmına ait fotoğraf ve şekiller tez içinde sunulmuştur.



Resim 1



Resim 2

II. 4 ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANILAN DESTİLE SUYUN HAZIRLANMASI

Adi bir destillasyon ameliyesi ile saf su elde etmek mümkün değildir. Bunun için bir iki defa destillenmiş suyu permanganat ve barit üzerinden tekrar destilleyerek orta kısmı almak veya destile suyu bir deioniser'den geçirip içindeki anyon ve katyonları bu şekilde tutmak usulü uygulanabilir. Şekil 1 de görülen laboratuvar tipi bir deioniser vasıtasıyla spesifik iletkenliği 1 micromho civarında su elde edebildiği için, destile suyu bu deioniser'den geçirmek suretiyle kullanmak maksada kâfi gelmiştir.

II. 5 DENEMELERDE KULLANILAN ÇÖZELTİ KAPLARININ SEÇİMİ

Destile su, korrozif bir tesire sahiptir. Cam kaplarda uzun müddet durduğu ve bilhassa cam kaplar içinde ve sıcak olarak devamlı karıştırıldığı takdirde, camın bileşimindeki bazı maddeleri az da olsa çözebilir. En az beş gün devamlı karıştırma ile ve 50°C gibi sıcaklıklarda da yürütülen denemelerde cam kap kullanmanın yapılan ölçmelerde hatalı netice - lere sebep olacağı gözönüne alınarak plastikten mamül kaplar kullanılması uygun görülmüştür. Deneme kaplarından başka karıştırıcının bağıetleri de plastikle kaplandıktan sonra kullanılmıştır. Denemeler için, yüksekliği çapına eşit ve tam bir litrelik kaplar tercihan kullanılmıştır.

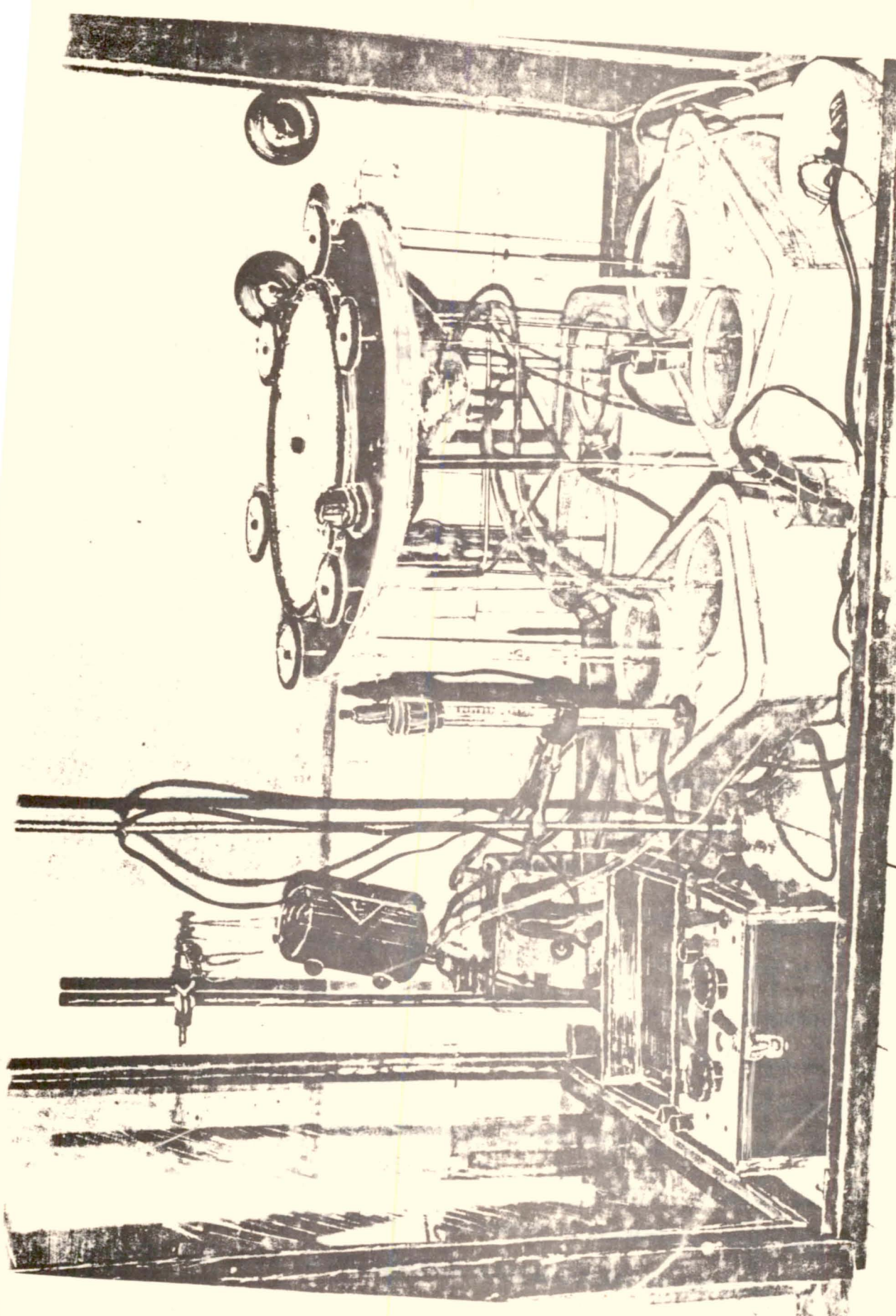
II. 6 TEMPERATURUN SABİT TUTULMASI

Denemelerin devamı esnasında temperaturün karıştırılan çözeltilerde sabit tutulması deneme kaplarının yüksekliğindeki su banyoları elektrikli ısıtıcılarla, bu ısıtıcıların bağlı olduğu termostatlar vasıtasıyla kontrollu bir şekilde ısıtılarak sağlanmıştır.

II. 7 DENEME ÇÖZELTİLERİNİN KARIŞTIRILMASI

İlk yapılan denemelerde deneme çözeltileri bir magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Devamlı karıştırma ile ($\text{CaCO}_3 + \text{SU}$) sisteminin elektriksel iletkenliğinin limit değere varmasına kadar geçen zaman, denemenin yapıldığı şartlara göre bazan 7-8 güne kadar uzayabildiğinden, gerek bir tek denemeyi 7-8 gün devamlı olarak izlemenin zorluğu, gerekse birbirleriyle mukayese edilebilme kolaylığı bakımından, birden fazla denemeyi birlikte yapmakta fayda görülmüştür. Bu maksatla birden fazla karıştırıcının yan yana batarya şeklinde kullanıldığı cihazlar (Resim 1) ile denemeler müteaddit defalar tekrarlanmıştır.

Bir arada yapılan deneme sayısının çokluğu, denemelerin birbiriyle mukayese edilme kabiliyetini arttırdığı ve böylece araştırmanın gayesine daha uygun düştüğü için, araştırma mevzuunu mevcut imkânlar içersinde en sıhhatli bir çözüm yoluna vardırabilmek gayesiyle Resim 3 te görülen deneme hücresinin tertibi uygun görülmüştür. Araştırmanın asıl ağırlığını teşkil eden denemelerin yapıldığı bu deneme hücresinde, altı deneme kabındaki çözeltileri aynı anda ve aynı hızla karıştıran bir karıştırıcı, kondüktimetre, hava kompresörü, termostat kontrol cihazı vs. bulunmaktadır. Altılı karıştırıcı, bir elektrik motoru vasıtasıyla dönen diskin etrafında bu diskle temas halinde dönecek şekilde altı adet diskin yerleştirilmesi suretiyle imal edilmiştir. Altı küçük diskin eksenini teşkil eden tel çubukların uçları karıştırılacak çözeltilere kadar inmekte, tel çubukların çözeltili ile temas eden kısımları ve uçlarındaki pervaneler plâstik ile kaplı bulunmaktadır. Hareketin aynı kaynaktan alınması altı karıştırıcının da aynı süratle dönmesini sağlamaktadır. Deneme çözeltileri, su banyoları, elektrikli ısıtıcılar ve termostatlara vasıtasıyla istenilen sıcaklıkta tutulmaktadır. Denemenin daha temiz ve güvenilir bir şekilde cereyanı için, deneme çözeltilerinin karıştırılması, 115x60x113 cm ebadındaki bir camkân içersinde yapılmıştır.



Resim 3

II. 8 DENEMENİN YAPILIŞ TARZI

Deneme kapları iyice yıkandıktan ve iletkenlik suyu ile çalkalandıktan sonra, tam 1000 cc. iletkenlik suyu ile dikkatle doldurulur. Bu halde iken, çözücü olarak kullanılacak destile suyun iletkenliği takriben 1 micromho civarındadır. Açık havada mevcut CO_2 kısmî baskısıyla dengeye gelecek kadar CO_2 in, deneme çözeltilerinde çözünmesini sağlamak üzere, çözeltiler bir müddet kendi halinde karıştırılırlar. Bu karıştırma esnasında, kompresör vasıtasıyla çözeltilerin içinden hava geçirilir. Çözücünün iletkenliği sabit bir değere ulaştıncaya, hava geçirmeye son verilir. Daha önceden hassas bir şekilde tartılmış olan ince toz halindeki CaCO_3 karıştırılmağa devam edilen çözeltilere ilâve edilir. Bu anda zaman, saat ve dakika olarak kaydedilir ve kronometre çalıştırılır. Kısa zaman aralıklarıyla, çözeltilerin iletkenlikleri kaydedilir. Karıştırma zamanına göre iletkenlikte husule gelen değişim, denemenin ilk başlangıç anlarında süratlidir, 15 dakika kadar sonra değişim hızı yavaşlar ve limit iletkenlik değerine varılincaya kadar birkaç gün devamlı olarak çözeltilinin karıştırılması icabeder. Sabit tutulan muayyen sıcaklıklarda ve sabit bir karıştırma hızı ile limit değere ulaştıncaya kadar devam eden deneme esnasında karıştırma zamanına göre CaCO_3 çözeltilerinin spesifik iletkenliklerinde meydana gelen değişimlere ait cetveller yapılır ve değişimlerin grafikleri çizilir.

Çözeltilerin elektriksel iletkenliği, sıcaklıkla ve konsantrasyonla değiştiği için, yapılan denemelerde sıcaklığın ve çözelti hacminin deneme devamınca sabit kalmasını temin etmek, doğru netice elde etmek için zurruridir. 50° , 40° ve 30° C de buharlaşma ve karıştırma ile çözücü hacminde eksilme husule geldiğinden buharlaşan çözücünün muntazaman telafisi, yapılan ölçülerin sıhhati için önemli olmaktadır. Denemede kullanılan çözelti kaplarının, ağzına kadar doldurulduğu vakit tam bir litre çözelti ala -

cak tarzda seçimi, çözelti hacminde meydana gelen eksilmenin kolaylıkla fark edilip aynı sıcaklıktaki iletkenlik suyu ile telafisini kolaylaştırmaktadır. Bununla beraber, bazı denemelerde, çözelti seviyesini otomatik olarak kontrol edici bir sistem tasarlanarak (Resim 4) çözelti hacminin sabit kalması bu şekilde temin edilmiştir. Sistemin mekanizması, şekilden de anlaşıldığı gibi, Bileşik Kaplar Kaidesine dayanmaktadır. Bir depodan damla damla akıtılan iletkenlik suyu, üst seviyesi deneme kabının tam bir litre çözelti aldığı zamanki çözelti seviyesi ile aynı hizaya getirilmiş olan bir behere damlamaktadır. Behere damlayan suyun bir kısmı, ana çözeltide buharlaşma ile eksilen çözücü hacmini bir litreye tamamlamakta, fazlası da beherden taşıp alttaki kaba akmaktadır. Beher ile ana çözelti arasındaki irtibat ters V şeklindeki bir boru vasıtasıyla temin edilmektedir.

Muayyen temperatürde devamlı karıştırma ile çözücü hacminde eksilme olmasını önlemek ve yalnız kalsiyum karbonatın suya ilâvesinden dolayı çözeltinin elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişmeyi tesbit için Resim 5 de görülen cihaz da tasarlanmış ve bununla da deneme yapılmıştır. Bu cihazda buharlaşma yoluyla çözücü kaybı önlenmesine rağmen, çözeltinin üstündeki kapak, dış havadaki CO_2 ile çözeltideki CO_2 arasındaki tevezzü çok güçleştirmekte olduğundan, çok farklı neticelere sebep olmaktadır. Asıl araştırma konusu denemeleri açık hava ile temasta olan bir çözeltinin karıştırılması suretiyle yapmayı icabettirmekte olduğundan, üstü kapaklı çözelti kabıyla yapılan denemeler, asıl konunun dışındaki tecessüsleri tatmin mahiyetini taşımaktadır. Bu sebeple, üstü kapaklı çözelti kabında 0° - $50^{\circ}C$ arasında yapılan denemelerin sadece grafiklerinin verilmesiyle iktifa edilmiştir. Üstü bacalı bir nevi geri soğutucu şeklindeki kapalı bir kapta karıştırılan $CaCO_3$ çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin, açık kapta karıştırılan çözeltilere nazaran daha süratli olarak artışının sebebi, üstü açık, havadaki CO_2 ile kolaylıkla tevezzü dengesine giren bir çözelti ile üstündeki kapak açık havadaki CO_2 ile tevezzü dengesine ulaşmasını güçleştiren çözeltinin durumları arasındaki farktır. Üze-

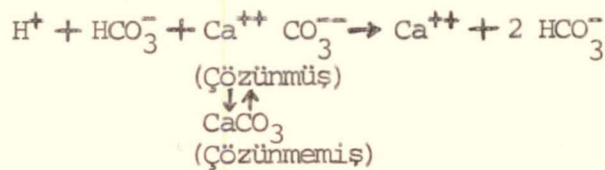
rinde bacalı bir kapak bulunan çözeltide, karıştırıcı baletin hasıl ettiği anafor sebebiyle çözelti içine emilen havanın CO_2 si, dış havadaki CO_2 ile olan denge konsantrasyonunu aşacak miktarda çözünmekte, dolayısıyla da HCO_3^- teşkili ile çözeltinin iletkenliğinin artmasına sebep olmaktadır.

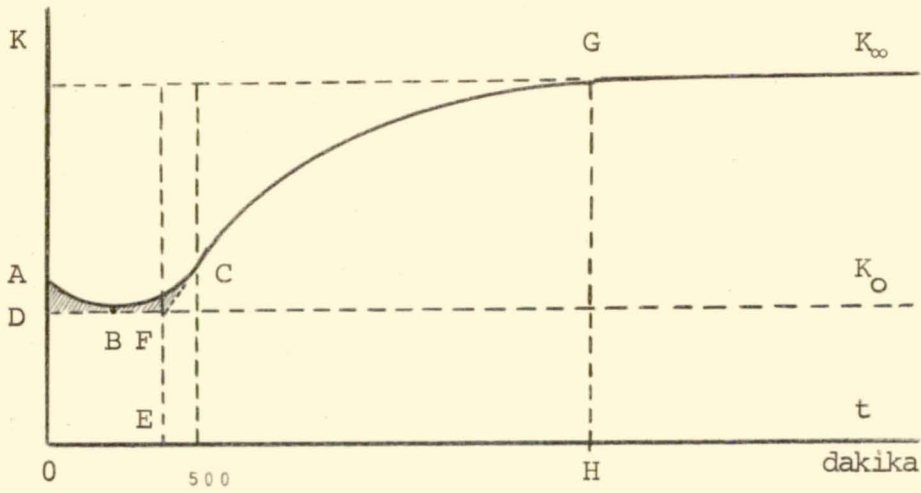
III. B Ö L Ü M

III.1 ($\text{CaCO}_3 + \text{SU}$) SİSTEMİNİN KARIŞTIRMA ZAMANINA GÖRE İLETKENLİĞİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMİN İNCELENMESİ

Kalsiyum karbonatın sudaki çözünme eğrisi esas itibariyle bir parabol görünüşü arz etmektedir. Ancak eğrinin başlangıçtan 500 cü dakikaya kadar olan kısmının, 500 cü dakikadan sonraki parabolik kısımdan farklı olduğu göze çarpmaktadır. Bu farkın sebebi araştırılmış ve izahı yapılmıştır. Şöyle ki: Çözücüye CaCO_3 ilâve etmeden önce içinden hava geçirilerek, iletkenliği sabit bir değere ulaşınca kadar karıştırılması esnasında, dış havadaki CO_2 yüzdesi ile denge konsantrasyonuna kadar CO_2 miktarı çözücüde çözünmektedir.

Karbondioksit, çözeltinin temperaturündeki limit çözünürlüğüne eriştiği zaman kısmen fiziksel olarak suda çözülmüş bulunmakta, bir kısmı da su ile H_2CO_3 teşkil etmektedir. H_2CO_3 deneme temperaturüne göre muayyen bir dengeye kadar H^+ ve HCO_3^- ionlarına dissosiye olmaktadır. Böylece, temperature ve atmosfer havasındaki CO_2 yüzdesine tabi olarak sulu çözeltide bulunabilen H^+ ve HCO_3^- ionları ilâve edilen CaCO_3 ile aşağıdaki gibi reaksiyon verir.





Çözücüye kalsiyum karbonatın ilâve edildiği an t_0 zamanı olarak kaydedilmiştir. Çözünürlük eğrisinin A noktasından B noktasına kadar alçalmasının sebebi yukarıdaki reaksiyon denklemi üzerinde izah edilebilir.

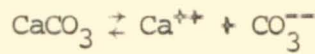
Bir elektrolit çözeltisinin elektrik iletkenliği:

- 1- Mevcut iyon sayısına;
- 2- İyonların hızına tabidir.

Bunlara tesir eden her faktör iletkenliğe tesir eder.

Tek elektrik yüklü iyonların hafiflikleri oranında hızları fazla ve dolaşısıyla bu gibi iyonların bulunduğu çözeltilerin iletkenlikleri yüksektir. H^+ ve OH^- iyonları katyon ve anyonlar arasında en büyük iletkenliğe sahip olan ionlardır.

Yukarıdaki kimyasal reaksiyonun sol tarafındaki H^+ iyonu, CO_3^{--} ionlarıyla çarpışma sonucu HCO_3^- ionunu teşkil ederek sarf olurken diğer taraftan da, sol taraftaki 4 adet iona mukabil reaksiyonun sağ tarafında 3 adet ion teşekkülü, iyon sayısının eksilmesi suretiyle de çözeltinin iletkenliğinin düşmesine sebep olmaktadır. Çözeltinin karıştırılması esnasında :



(Sulp) (Çözünmüş)

şeklinde kalsiyum karbonat suda dissosiyeye olup, çözeltide Ca^{++} ve CO_3^{--} ionları teşekkül ederken CO_3^{--} ionlarının H^+ ionlarını sarfetmesi ve çözeltide mevcut iyon sayısının düşüşü iletkenlik eğrisinin B gibi bir minimumdan geçmesine

sebeptir. B noktasından sonra karıştırma zamanı ile orantılı olarak çözeltide iyonlaşmanın artması, çözünürlük eğrisinin yükselişi şeklinde kendini göstermektedir. Muhtelif sıcaklıklarda yapılan deneylerde K/t eğrisinin yaklaşık 500 cü dakikadan itibaren muntazam parabolik bir yükseliş gösterdiği müşahade edilmiştir. Çözeltinin elektriksel iletkenliği, 5-8 gün devamlı karıştırmadan sonra K_{∞} limit değerine ulaşmaktadır.

K_{∞} limit iletkenlik değeri, devamlı karıştırmaya rağmen çözeltinin iletkenliğinin hemen hemen sabitleştiği değerdir. Bu, deneyin birbirinden çok az fark eden son elli iletkenlik değerinin ortalaması alınarak bulunmuş bir değerdir; dolayısıyla K_{∞} a *Limit Ortalama İletkenlik* denilmesi uygun görülmüştür.

Her bir deney için ($K_{\infty} - K_0$) değerlerinin logaritmaları ordinata t zamanı da absise alınarak çizilen grafiklerden k hız sabitleri hesaplanmıştır.

Hız sabitlerinin logaritmaları ile, $1/T$ değerleri arasında çizilen grafik yardımıyla da Ca^{++} ve CO_3^{--} iyonlarının suda çözünme olayına ait Aktivasyon Enerjileri hesaplanmıştır.

III.2 $CaCO_3$ IN AŞIRI MİKTARINI İHTİVA EDEN SUDA CO_2 NİN ÇÖZÜNMESİ OLAYININ TEORİSİ

Su sabit bir süratle, devamlı olarak karıştırılmakta ve ince toz halindeki $CaCO_3$ likidin her tarafına eşit olarak dağılmaktadır. Likid üzerindeki CO_2 konsantrasyonu, açık havada mevcut CO_2 dir ve birkaç saat boyunca hemen hemen aynı değerde kalmaktadır. Deneyin yapıldığı hava şartlarına göre, havadaki CO_2 konsantrasyonunda biraz değişimler olmaktadır. Denemelerle ilgili tayinlerin ve ölçmelerin bir kısmı Trabzon'da bir kısmı da İstanbul'da yapılmıştır.

Havadaki CO_2 konsantrasyonu S_0 , çözeltideki CO_2 konsantrasyonu da S ile gösterilirse, CO_2 in sudaki çözünme hızı ($S_0 - S$) ile orantılıdır. Bu sebeple ;

$$\frac{dS}{dt} = k (S_0 - S) \text{ yazılabilir}$$

ve

$$\log_e \frac{S_0}{S_0 - S} = kt$$

olur.

Kalsiyum karbonat sulp partiküllerinin yüzeyinde ise Nernst-Brunner teorisi cari olur. CaCO_3 partiküllerinin yüzeyi, içinden diffüzyonun vukubulduğu kalınlığı δ ile ifade edilen doymuş $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ tabakası ile kaplanmıştır.

Bu tabaka, adsorbe filimlerden çok daha kalın olarak teşekkül etmektedir. Bu, hidrodinamik teorisinde *Sınır Tabakası* olarak incelenmiş ve tayini yapılmıştır. Hidrodinamik teorisi, partiküllere yapışan bu tabakanın kalınlığının matematiksel bir bağıntıya göre hesaplanabileceğini ortaya koymuştur. Prandtl, kitabında bu tabakanın kalınlığını veren formülü

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\eta \xi}{\zeta v}}$$

olarak ifade etmiştir.

Burada δ tabakanın kalınlığı, η ortamın viskozitesi, ζ yoğunluk, ξ solidin yüzeyinin linear boyutu, v karıştırmaya tabi olarak likitin hızıdır.

Su için $v = \frac{\eta}{\zeta} = 0,01$ ve likitin hareket hızı 10^2 cm sec^{-1} ise, partikül etrafındaki tabakanın kalınlığının $\delta = 0,1 \text{ mm}$ olacağı hesaplanmıştır.

Su içinde devamlı karıştırdığımız toz halindeki CaCO_3 partikülleri etrafında, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ doymuş tabakasından diffüzyon da olmaktadır. Nernst - Brunner teorisine göre deneme çözeltilerimiz içindeki CaCO_3 partikülleri etrafında yukarıda izah edilen bir tabakanın meydana geldiğini kabul etmekle beraber, bu tabakanın kendi deneme şartlarımızdaki kalınlıklarını hesaplamayı zarurî adanmadık. Bu mevzu ile ilgili çeşitli problemleri ele almak suretiyle Wagner, Bakhmeteff, Dryden, Sherwood mufassal malûmat vermişlerdir.

III. 3 ÇÖZÜNME HIZI ÜZERİNDE PARTİKÜL BÜYÜKLÜĞÜNÜN TESİRİ

Küçük partiküllerin çözünme hızı, büyük partiküllerden daha fazladır. Çünkü partikül halindeki maddenin çözünme hızı, likit ortamı ile temas eden yüzeyinin genişliğine tabidir.

Çözünürlük de partikül büyüklüğüne tabi olarak tetkik edilebilir. Bu mevzuu muhtelif müellifler tetkik etmişlerdir. Knapp ilk defa olarak, partiküller üzerinde elektriksel bir hamule bulunduğunu ve bu elektriksel hamulenin, büyüklüğü bilinen bir partikülün çözünürlüğü ile ilgisini ortaya koymuştur.

S_r çok büyük bir partikülün çözünürlüğü ise S , aşağıdaki denklemden hesaplanabilir ;

$$\frac{R T P}{M} \cdot \ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8 K} \cdot \frac{1}{r^2}$$

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak temperatur,

P : Kaba maddenin yoğunluğu,

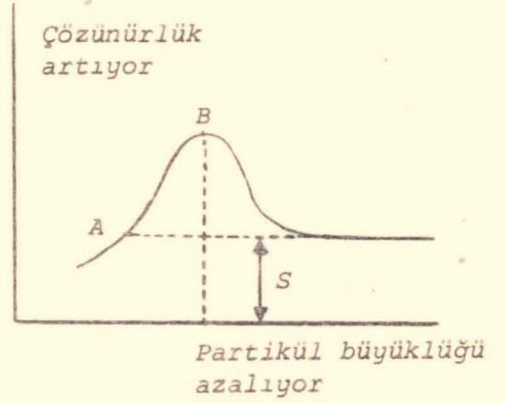
M : Molekül ağırlığı,

r : Partikül yarıçapı,

σ : Yüzey enerjisi,

q : Partikül üzerindeki elektrik şarjı,

K : Partiküllerin dispers olduğu ortamın dielektrik sabitesidir.

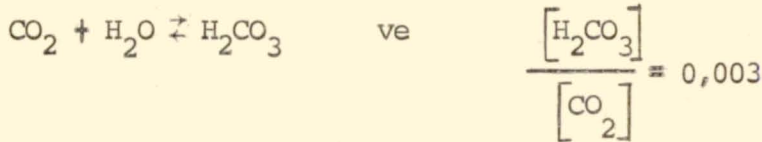


Bu bağıntının grafikte gösterilişi, yukardaki şekildeki gibidir. Partikül büyüklüğünün azalmasıyla çözünürlük artar, fakat aşırı derecede küçük partiküllerin çözünürlüğünün büyük kristaller gibi olması enteresan bir husustur.

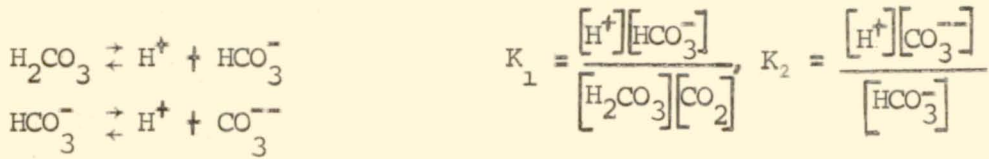
III. 4 BİKARBONAT DENGESİ

Karbon dioksit, havadaki kısmî baskısına tabi olarak suda çözünür. Havadaki ortalama miktarı 0,0003 atm. kısmî baskı verecek kadar olup bu kısmî baskıda CO₂ bulunan hava ile temas eden sudaki çözünürlüğü ise 0,5 ppm.dir Diğer taraftan, su üzerindeki gaz fazı tamamen CO₂ ise çözünen miktar 1,500 ppm. olur.

Sudaki karbon dioksitin büyük bir kısmı suda moleküler halde çözünmüştür. Az bir miktarı ise su ile karbonik asit teşkil etmek üzere reaksiyona girer .



Karbonik asit iki kademeli olarak dissosiyeye olur.



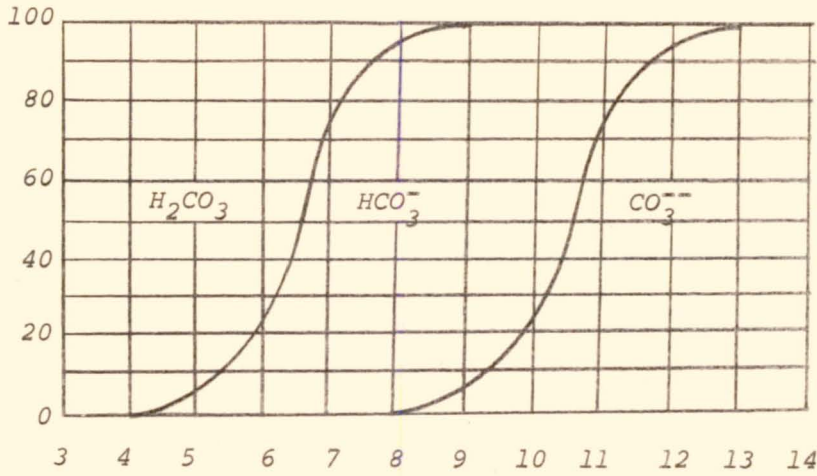
$$25^\circ\text{C} \text{ de, } K_1 = 4,45 \times 10^{-7} \quad \text{ve} \quad K_2 = 4,69 \times 10^{-11}$$

Bu malûmattan istifade edilerek, bikarbonat dengesindeki komponentlerin birbirine nisbeten miktarları aşağıdaki denklemden ortamın P_H ına tabi olarak hesaplanabilir.

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_2]} = P_H - 6,35 \quad \text{ve} \quad \log \frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = P_H - 10,33$$

Çözeltide muhtelif şekillerde çözünmüş haldeki karbon dioksitin, toplam karbon dioksit nisbeten yüzdeleri, aşağıdaki grafikte görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi, P_H ın 8,5 değerine kadar çözeltide yalnız serbest karbon dioksit ve Bikarbonat arasında denge mevzubahis olduğunu farzedebiliriz, karbonat miktarı ihmal edilebilecek kadar azdır. Havadaki normal karbon dioksit miktarı ile dengede bulunan saf suda P_H değeri 5,7 dir. 1 atmosfer karbon dioksit ile dengede bulunan saf suyun P_H ı ise takriben 3,8 olur.

Komponentin % si



BİKARBONAT
DENGESİ VE
P_H

III. 5 ALKALİNİTE VE SERTLİK

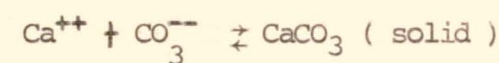
P_H

Sudaki hidroksit, karbonat ve bikarbonat ionları suyun alkalinitesini teşkil ederler.

$$\text{Alky} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{--}] + [\text{OH}^-]$$

Bu, umumiyetle iki kademeli olarak tayin edilir. Titrasyonda önce fenolftaleyn bilahere de metil indikatör olarak kullanılır. Yukarıdaki şekilden de görüldüğü gibi fenolftaleine göre alkalinite, P_H ın 8,0 değerine kadar ki alkalinite olup çözeltide bulunan hidroksidin ve karbonatın da yarı alkanitesine tekabül eder. Metil oranja göre alkalinite ise 4,5 ta nihaî değer alır; karbonat, bikarbonat, hidroksite delalet eder, toplam alkalinitedir. Bu değerlerin bilinmesi ile çözeltideki CO₃⁻⁻ ve HCO₃⁻ hesaplanabilir.

III. 6 CaCO₃ IN DOYGUNLUK KONSANTRASYONU VE P_H SI



$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = K_s$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{CO}_2]}$$

Yukarıdaki iki denklem birleştirilerek ve suyun dissosiasyon sabiti K_w de gözönüne alınarak;

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

CaCO₃ ın sudaki doymuş çözeltisindeki ionların denge konsantrasyonlarını veren denklem yazılabilir.

$$\text{Alky} + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_s}{[Ca^{++}]} \cdot \frac{[H^+]}{K_2} \left\{ 1 - \frac{2 K_s}{[Ca^{++}]} \right\}$$

Her iki tarafın logaritmasını alarak ve denklemi yeniden düzenleyerek, kalsiyum karbonatla doymuş bir çözeltideki P_H değerini veren aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$P_{H_S} = P_{K_2} - P_{K_S} - P_{Ca^{++}} - P \left[\text{Alky} - [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right] - P \left[1 - \frac{2 K_s}{[H^+]} \right]$$

P , önünde bulunduğu kemiyetin logaritmasının negatif değerlisinin alınacağını gösterir. K_w, K_2 ve K_s in değerleri, geniş bir temperatur aralığı için malumdür. Kalsiyum sertliği, total alkalinite, P_H ve suyun temperaturü bilindiği takdirde doygunluk P_H ı, P_{H_S} bu denklemden hesaplanabilir veya bu denklem vasıtasıyla çizilen eğriden tayin edilebilir. Çözeltinin muayyen bir temperaturde $CaCO_3$ in doygunluk konsantrasyonuna tekabül eden P_H ı ile, ölçülen P_H değeri arasındaki fark ($P_H - P_{H_S}$) suyun verilen temperaturdeki *Langelier indeksi* olarak bilinir.

Langelier indeksinin pozitif olması, sudan kalsiyum karbonat çökmesinin olacağını gösterir. Negatif ise su, doygunluğa erişinceye kadar daha kalsiyum karbonat çözebilir demektir.

25°C DE KARBON DİOKSİDİN MUHTELİF KISMÎ BASKILARINDA CO_2 ÇÖZELTİLERİNDE KALSİYUM KARBONATIN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

CO_2 Kısmî Baskısı atm.	$CaCO_3$ in çözünürlüğü	
	1 lt. suda milimol	ppm $CaCO_3$
0,0003 (Havadaki normal miktar)	0,53	53
0,001	0,78	78
0,01	1,7	170
0,1	3,9	390
1,0	9	900
10,0	22,5	2250

Yukarıdaki tablodan ve $CaCO_3$ in birinci dissosiasyonundan görüldüğü gibi $CaCO_3$ in sudaki çözünürlüğü üzerinde suda çözülmüş CO_2 miktarının büyük rolü vardır. Bu sebeple, yer altında kayalar ve toprak içinden akan suların içinde çözünen $CaCO_3$ suyun havadan veya organik maddelerin bozunması sonucu olarak

bünyesine aldığı karbon dioksit yüzdesi ile orantılı olmakta, böylece bikarbonat teşkili ile çözünen kalsiyum karbonat da sudaki serbest CO_2 muhtevası -nın azalmasıyla çökelmeğe başlamaktadır.

Zira suda çözülmüş kalsiyum bikarbonat, ancak suda muayyen bir karbon dioksit konsantrasyonu muhafaza olduğu takdirde sebatlı olabilmekte, karbon dioksitin azalmasıyla CaCO_3 da çökmektedir.

CO_2 NİN SUDAKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

(Bohr, 1899 ; Geffcken, 1904 ; Just, 1901)

t°C	760 mm baskıda 100 g. suda çözünen CO_2 g. miktarı
0	0,335
5	0,277
10	0,231
15	0,197
20	0,169
25	0,145
30	0,126
40	0,097
50	0,076
60	0,058

III. 7 SUDA ALKALİNİTE TAYİNİ (CO_3^{--} , HCO_3^- , OH^-)

Sudaki karbonat, bikarbonat, ve hidroksit ionları alkali reaksiyona sebep olurlar. Alkalinite P ve M değerleriyle verilir.

P-ALKALİNİTESİ

Suyun, fenolftalein indikatörü beraberinde ayarlı bir asid çözeltisi ile titre edilmesiyle tayin edilen, Serbest CO_3^{--} ve OH^- ionlarından gelen alkalinitedir.

M-ALKALİNİTESİ

Suyun, metil oranj indikatörü beraberinde, ayarlı bir asid çözeltisiyle, titre edilmesiyle tayin edilen ve çözülmüş Bikarbonat ionlarının Sebebi Olduğu Alkalinitedir.

ALKALİNİTE TAYİNİNİN YAPILIŞI

Alkalinitesi tayin edilecek sudan 10 ml. nümune alınır. Yüzde birlik fenolftalein çözeltisinden iki damla ilavesinden sonra 0,001 N.H₂SO₄ ile çözelti renksiz hale geçinceye kadar titre edilir. Kullanılan asit miktarı (ml sayısı) P-Alkalinitesidir. Aynı çözeltiye iki damla metil oranj indikatöründen ilavesinden sonra, aynı ayarlı asid çözeltisiyle kırmızı renk meydana gelinceye kadar titre edilir. Bu titrasyonda sarfedilen asit ml. sayısı da M-Alkalinitesidir. Kullanılan 0,001 N.H₂SO₄ ün ayarı tam değilse neticeleri, asidin faktörüyle de çarpmak icabeder.

Neticeler umumiyetle, aşağıdaki şekilde olduğu gibi ifade edilir :

Alkalinite	Bikarbonat	Karbonat	Hidroksid
P 0	M	0	0
P M	M - 2P	2P	0
P M	0	2P	0
2			
P M	0	2 (M-P)	2P-M
P M	0	0	M

P : Fenolftaleyne göre alkalinite

M : Metil oranja göre alkalinite

Hesabın Yapılışı : 10 ml. su nümunesindeki CO₃⁻⁻⁻ miktarı (P) olsun.

Titrasyon esnasında, CO₃⁻⁻⁻ + H⁺ → HCO₃⁻

ve

HCO₃⁻ + H⁺ → H₂O + CO₂ reaksiyonlarıyla, her CO₃⁻⁻⁻

ionu iki H⁺ ionu sarfeder. 10 ml. nümune için alkalinite, bu sebeple (2P)dir.

1 litre için (200 P) olur. Eğer asid çözeltisinin faktörü varsa neticede (200 P.F.) tir. Asid 0,01 Normal olduğu için, nümunedeki ekivalent - g. miktarını bulmak için, asidin normalitesi ile neticeyi çarpmamız icabeder. Bu misalimizde ; (200 P x 0,001 x 2P) ekivalent - g. adedilir.

Neticeyi litrede mg. cinsinden CO₃⁻⁻⁻ olarak ifade etmek istenirse, CO₃⁻⁻⁻ ın ekivalent tartısı olan 30 a bölmek gerekir.

$$\text{Çözeltideki CO}_3^{--} = \frac{2 \text{ S.N. } 1000}{V}$$

Bikarbonat miktarını litrede mg cinsinden ifade etmek için, bulunan ekivalent-g. adedini 61 e bölmek gerekir.

$$\text{Çözeltideki HCO}_3^- = \frac{S_1 - 2S \cdot N \cdot 1000}{V}$$

dır.

N : Normalite,

S : Sarfedilen asid ml.,

V : Suyun hacmi,

S₁: İki titrasyonda ard arda sarfedilen toplam asid ml.,

III, 8 HAVADAKİ KARBON DİOKSİDİN TAYİNİ

PETTENKOFER METODU

Büyük bir cam balon alınır ve içinin hacmi ölçülür. Balonun içindeki havayı değiştirmek için, balonun ağzından dibine kadar inen temiz bir cam borunun dıştaki ucu bir körüğe bağlanıp körük takriben 100 defa pompalanır. Böylece balon içindeki hava değiştirilip, dışındaki hava ile aynı hale getirilir - ken barometre ve termometreden baskı ve sıcaklık da kaydedilir.

Balonun içine N/10 Ba(OH)₂ çözeltisinden pipetle 10 ml ve karbondioksidi alınmış destile sudan da 10 ml konulduktan sonra ağzı kapatılır ve 5-10 dakika müddetle karıştırılır. Balonun içindeki havada bulunan CO₂ böylece BaCO₃ halinde tesbit edildikten sonra, reaksiyona girmemiş Ba(OH)₂ miktarını bulmak için, balonun içindeki beyaz bulanık çözelti kuru bir erlene alınır, üzerine 1-2 damla fenol ftalein indikatöründen ilâve edilerek N/10 HCl ile titre edilir. İndikatör renginin kaybolduğu an titrasyon sonu kabul edilir.

Balonun hacmi V olsun. İçine konulan Ba(OH)₂ çözeltisi ve destile suyun hacimleri toplamı ; 20 ml dir. Böylece analiz için alınan havanın hacmi, t° C de ve B mm baskıda ;

$$V_0 = \frac{(V-20) B 273}{760 (273-t)}$$

olur.

* TABLOLAR

* GRAFİKLER

* HESAPLAR

1a

50°C de

0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU

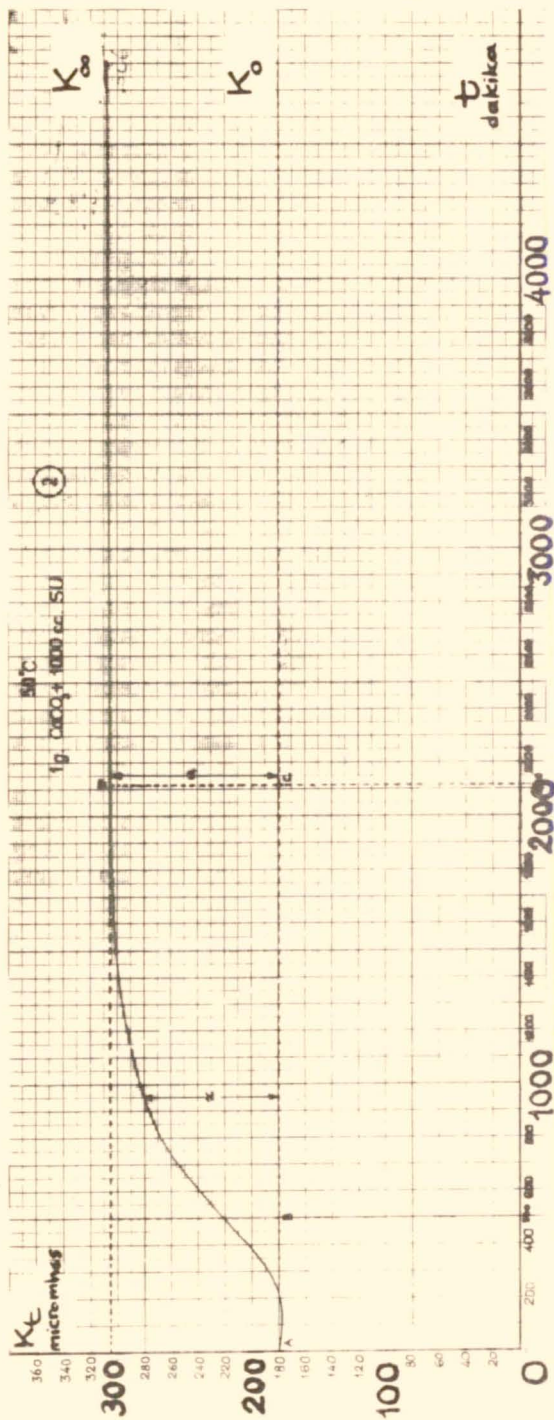
$$K_{\infty} = 303,6$$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

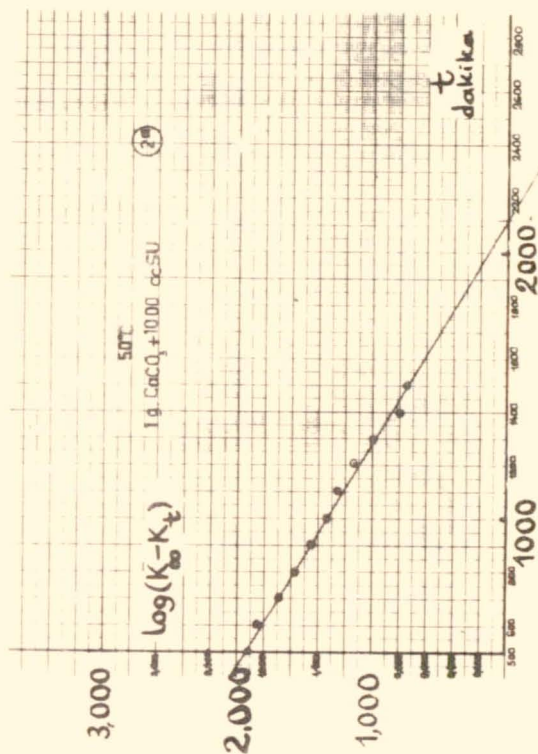
t dakika	K_t micromhos	$K_{\infty} - K_t$	$\log (K_{\infty} - K_t)$
500	221	82,6	1,816
600	235	68,6	1,846
700	248	55,6	1,744
800	257	46,6	1,670
900	268	35,6	1,563
1000	275	28,6	1,456
1100	281	22,6	1,354
1200	286	17,6	1,246
1300	290	13,6	1,134
1400	294	9,6	0,978
1500	296	7,6	0,881

Hız Sabiti : $k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$

(Grafik 1a dan) $k = 2,303 \frac{1,900}{2270} = 0,001927 \text{ (dakika)}^{-1}$



50°C 10 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU



2^a

50°C de

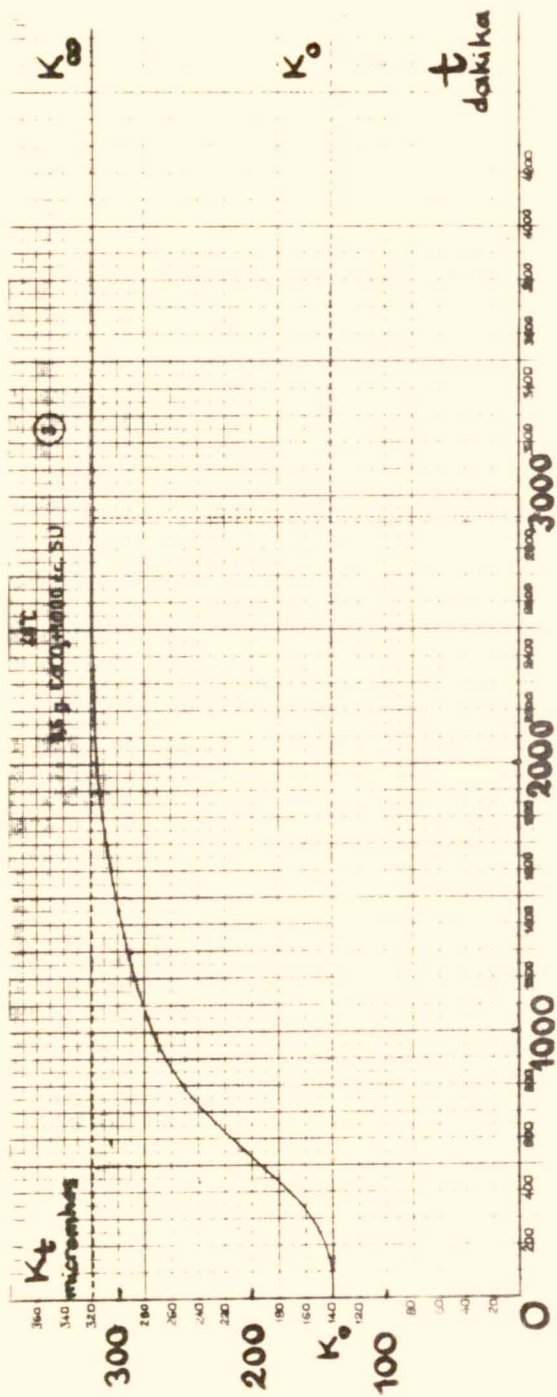
1 g. CaCO₃ + 1000 cc. SU $K_{\infty} = 306,0$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

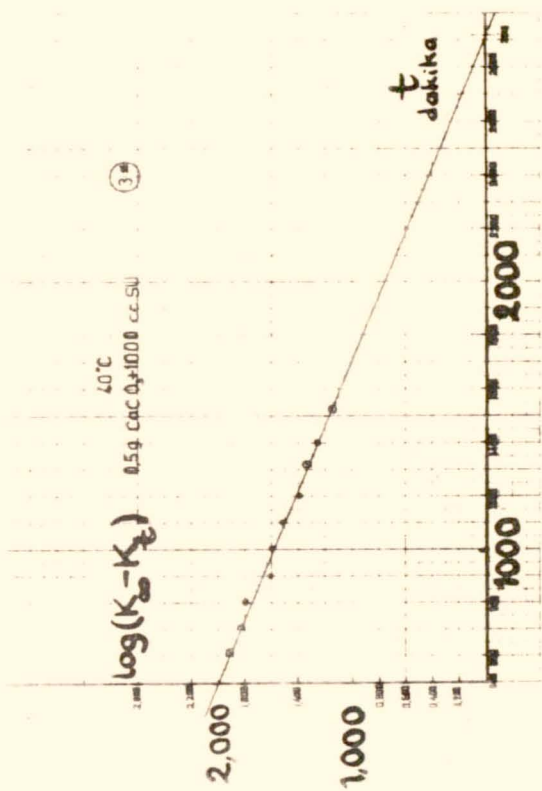
t dakika	K_t micronhos	$K_{\infty} - K_t$	$\log (K_{\infty} - K_t)$
500	223	83	1,920
600	242	64	1,806
700	257	49	1,690
800	268	38	1,582
900	278	28	1,455
1000	284	22	1,347
1100	288	18	1,255
1200	292	14	1,146
1300	296	10	1,000
1400	299,7	6,3	0,800
1500	300,4	5,6	0,750

Hız Sabiti : $k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$

Grafik 2^a dan : $k = 2,303 \frac{1,230}{2140} = 0,001985 \text{ (dakika)}^{-1}$



40°C 0.5 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU



3^a

40°C de

0,5 g. CaCO₃ + 1000 cc SU

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

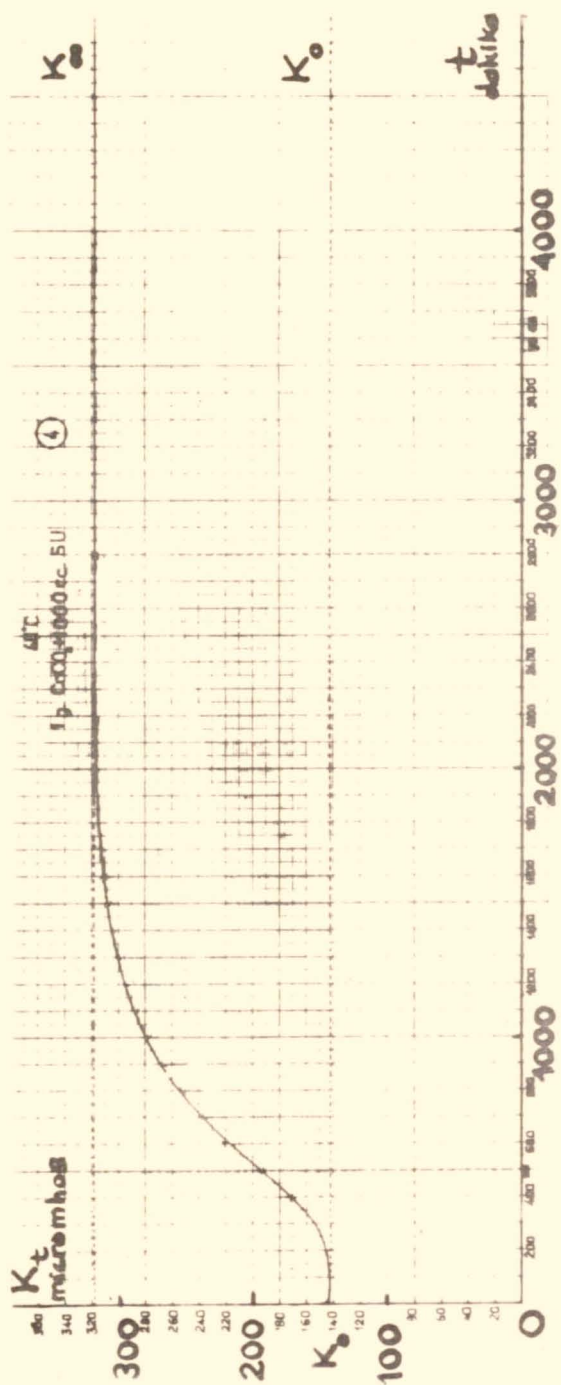
$$K_{\infty} = 319,3$$

t dakika	K _t (micromhos)	K _∞ - K _t	log (K _∞ - K _t)
500	195	124,3	2,095
600	220	99,3	1,970
700	240	79,3	1,899
800	254	65,3	1,814
900	264	55,3	1,742
1000	272	47,3	1,674
1100	280	39,3	1,594
1200	285	34,3	1,535
1300	292	27,3	1,436
1400	297	22,3	1,348
1500	300	19,3	1,255

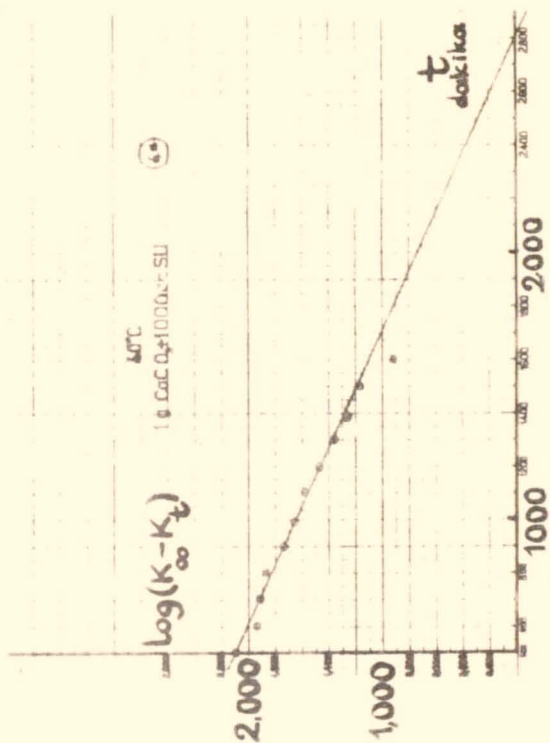
$$\text{Hız sabiti} : k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$$

$$\text{Grafik 3^a dan} : k = 2,303 \frac{2,020}{2000} = 0,001549 \text{ (dakika)}^{-1}$$

UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LIBRARY
10-10631A



40°C 10 g. $CaCO_3 + 1000\ cc.\ SU$



4^a

40°C de

1 g. CaCO₃ + 1000 cc SU

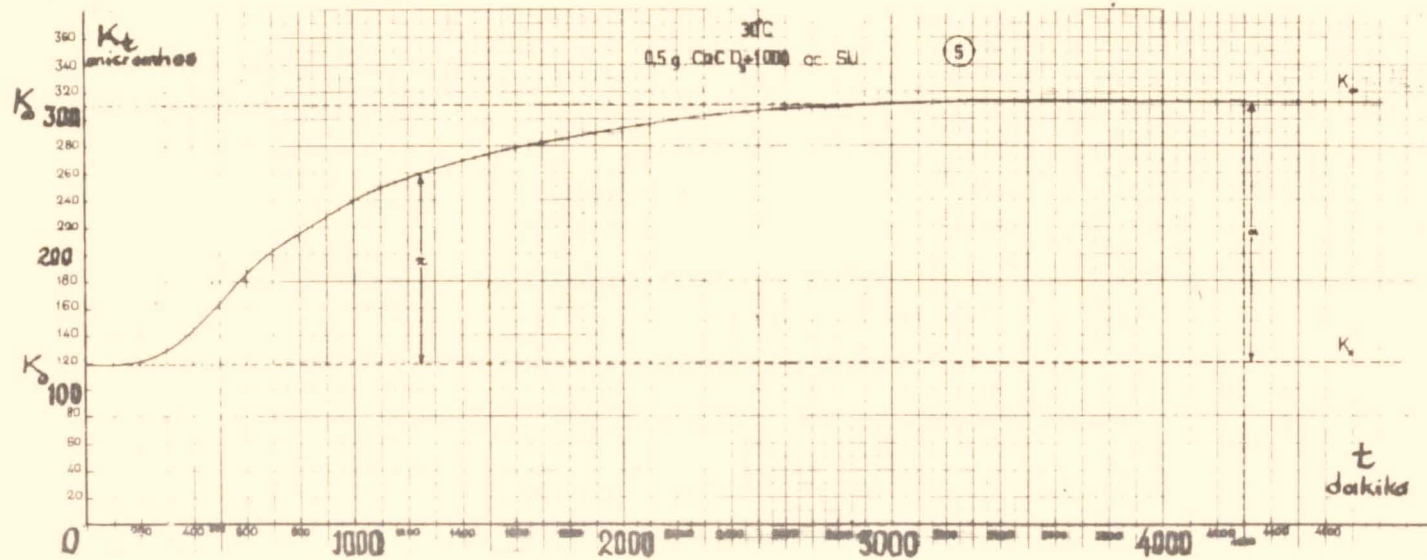
$$K_{\infty} = 319,2$$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

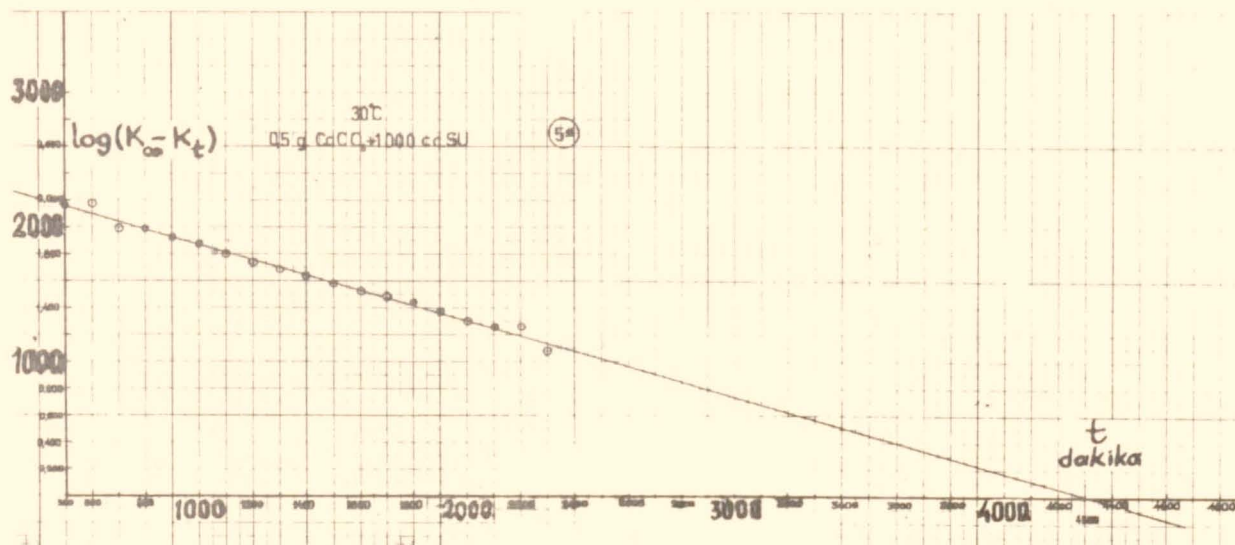
t dakika	K _t micromhos	K _∞ - K _t	log (K _∞ - K _t)
500	194	125,2	2,097
600	220	99,2	1,95
700	238	81,2	1,909
800	245	74,2	1,870
900	266	53,2	1,736
1000	275	44,2	1,645
1100	282	37,2	1,570
1200	290	29,2	1,465
1300	296	23,2	1,365
1400	301	18,2	1,258
1500	306	13,2	1,117

Hız sabiti : $k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$

Grafik 4^a dan : $k = 2,303 \frac{2,100}{2800} = 0,001727 \text{ (dakika)}^{-1}$



30°C 0.5g. CaCO_3 + 1000 cc. SU



30°C de

0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU

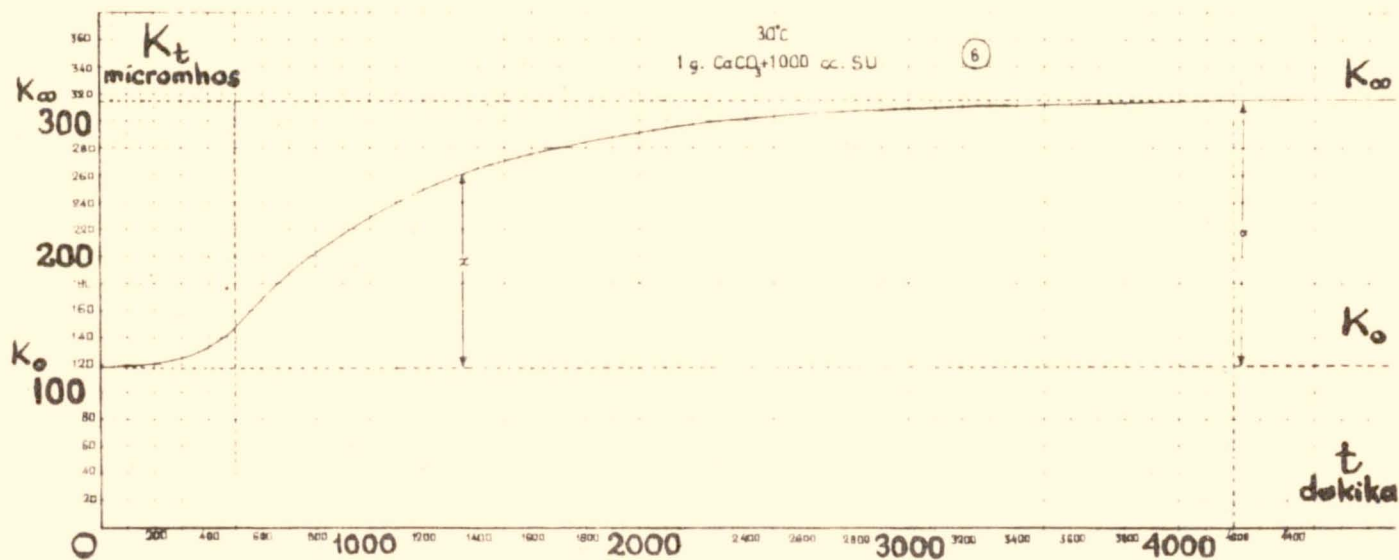
$$K_{\infty} = 313,6$$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

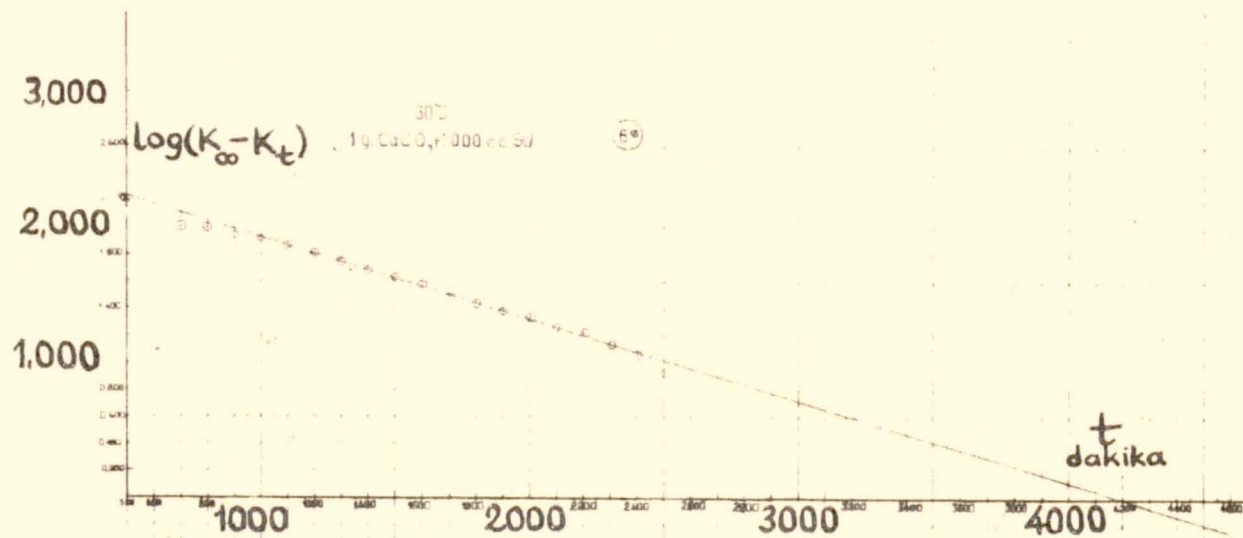
t dakika	K_t micromhos	$K_{\infty} - K_t$	$\log (K_{\infty} - K_t)$
500	163	150,6	2,170
600	185	128,5	2,109
700	201	112,6	2,051
800	215	98,6	1,993
900	227	86,6	1,937
1000	240	73,6	1,866
1100	250	63,6	1,803
1200	258	55,6	1,745
1300	264	49,6	1,695
1400	270	43,6	1,639
1500	275	38,6	1,586

$$\text{Hız sabiti} : k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$$

$$\text{Grafik 5a dan} : k = 2,303 \frac{2,160}{4300} = 0,001156 \text{ (dakika)}^{-1}$$



30°C 1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU



6^a

30°C de

1 g. CaCO₃ + 1000 cc. SU

$$K_{\infty} = 316,5$$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

t dakika	K _t micromhos	K _∞ - K _t	log (K _∞ - K _t)
500	146,5	170	2,230
600	177,5	149	2,175
700	191,0	125,5	2,099
800	204,0	112,5	2,051
900	216,0	100,5	2,002
1000	230	86,5	1,937
1100	242	74,5	1,872
1200	252	64,5	1,809
1300	258	58,5	1,767
1400	264	52,5	1,720
1500	273	45,5	1,658

Hız sabiti : $k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$

Grafik 6^a : $k = 2,303 \frac{2,240}{4200} = 0,001228 \text{ (dakika)}^{-1}$

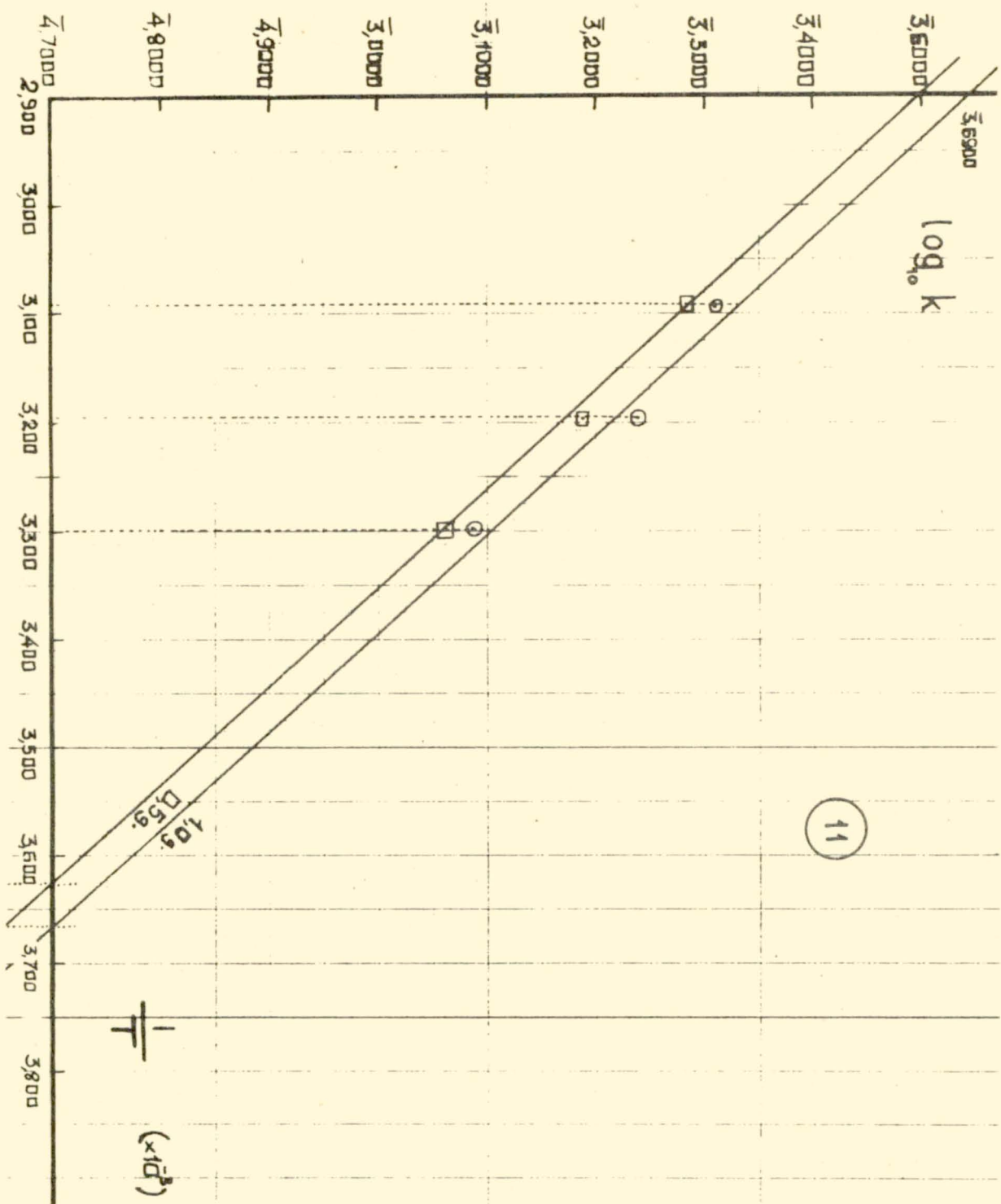
0,5 g. ve 1,0 g. CaCO_3 ın 50°C , 40°C ve 30°C de suda çözünme hızına ait hız sabitlerinin cetvel halinde gösterilişi :

$$k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$$

Temp. $^\circ\text{C}$	1/T	Çözelti	k (dakika) $^{-1}$ (Hız sabiti)	$\log_{10} k$
50°C	0,003096	0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001927	$\bar{3},2848$
		1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001985	$\bar{3},3071$
40°C	0,003194	0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001549	$\bar{3},19005$
		1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001727	$\bar{3},23729$
30°C	0,003300	0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001156	$\bar{3},0629$
		1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU	0,001228	$\bar{3},0892$

Cetveldeki k hız sabitleri, $\log_{10} (K_{\infty} - K_t)$ ile t zamanı arasındaki 1^a , 2^a , 3^a , 4^a , 5^a , 6^a no. lu grafiklerden hesaplanmış, t zamanı hep dakika cinsinden ifade edilmiştir.

Bu cetveldeki $\log_{10} k$ ile 1/T değerleri arasında 0,5 g. ve 1,0 g. CaCO_3 için grafikler çizilmiştir (Grafik : 11).



KALSİYUM KARBONATIN SUDA ÇÖZÜNMEŞİ HADİSESİNİN AKTİVASYON İSİSİ

Arrhenius kanununa göre, solidin likitte çözünmesine ait aktivasyon enerjisi :

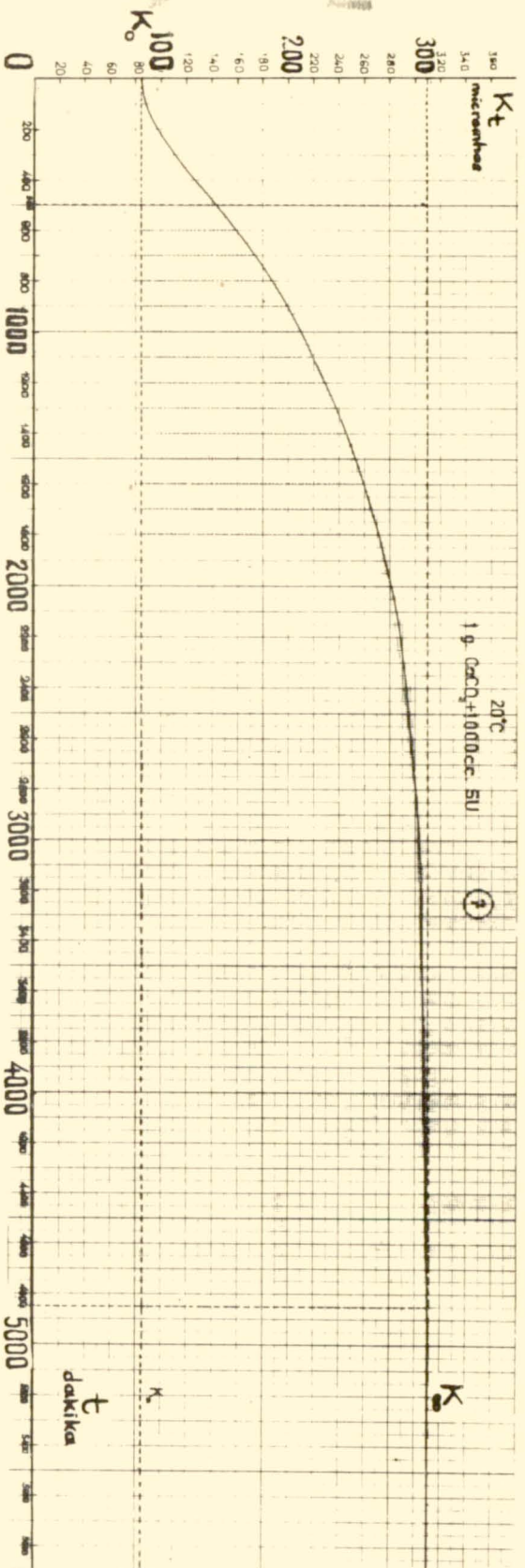
$$E = 4,57 \frac{d \log_{10} k}{d (1/T)} \quad \text{formülünden hesaplanır.}$$

0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc SU sistemi için Ca^{++} ve CO_3^{--} ionlarının zahirî aktivasyon ısısı :

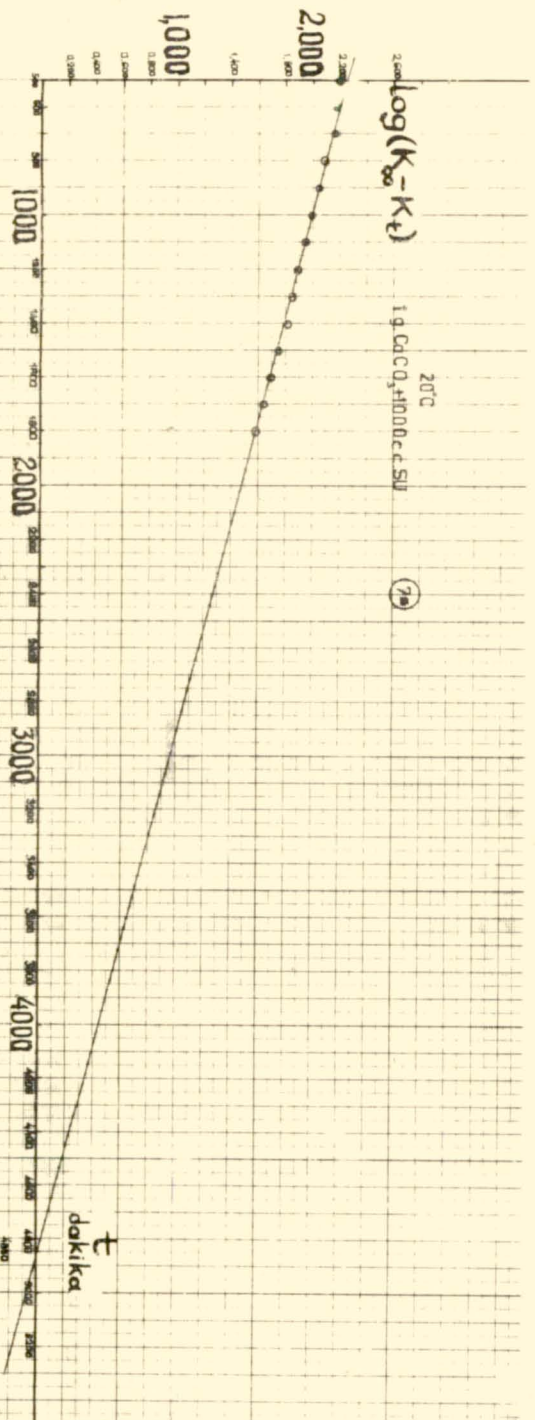
$$E_A = 4,57 \frac{(\bar{3},600 - \bar{4},700)}{0,003625 - 0,002900} = 5870 \text{ cal./g. mol}$$

1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU sistemi için, Ca^{++} ve CO_3^{--} ionlarının zahirî aktivasyon ısısı :

$$E_A = 4,57 \frac{(\bar{3},690 - \bar{4},700)}{0,003665 - 0,002900} = 5910 \text{ cal./g. mol}$$



20°C 1.0 g. $\text{CaCO}_3 + 1000 \text{ cc. SU}$



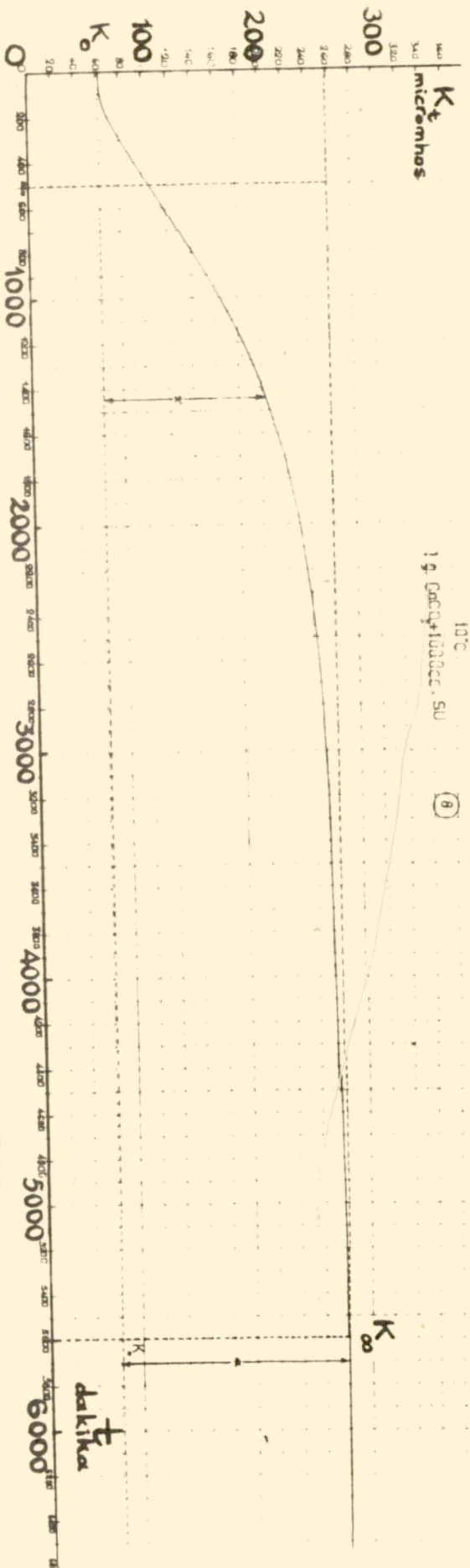
7a

20° C de

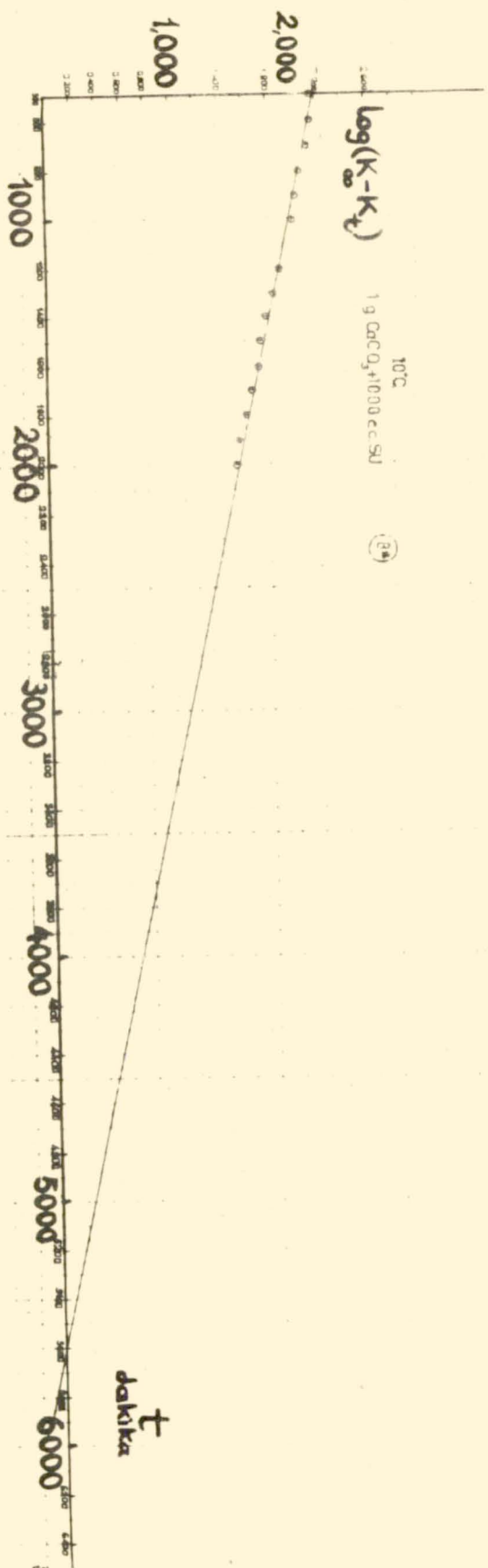
1 g. CaCO_3 + 1000 cc. SU $K_{\infty} = 310$

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

t dakika	K_t micromhos	$K_{\infty} - K_t$	$\log (K_{\infty} - K_t)$
500	144	166	2,220
600	160	150	2,176
700	175	145	2,161
800	187	123	2,089
900	200	110	2,041
1000	210	100	2,000
1100	220	90	1,934
1200	230	80	1,903
1300	238	72	1,857
1400	245	65	1,812



10°C 1.0 g. $\text{CaCO}_3 + 1000 \text{ cc. SU}$



8^a

10°C de

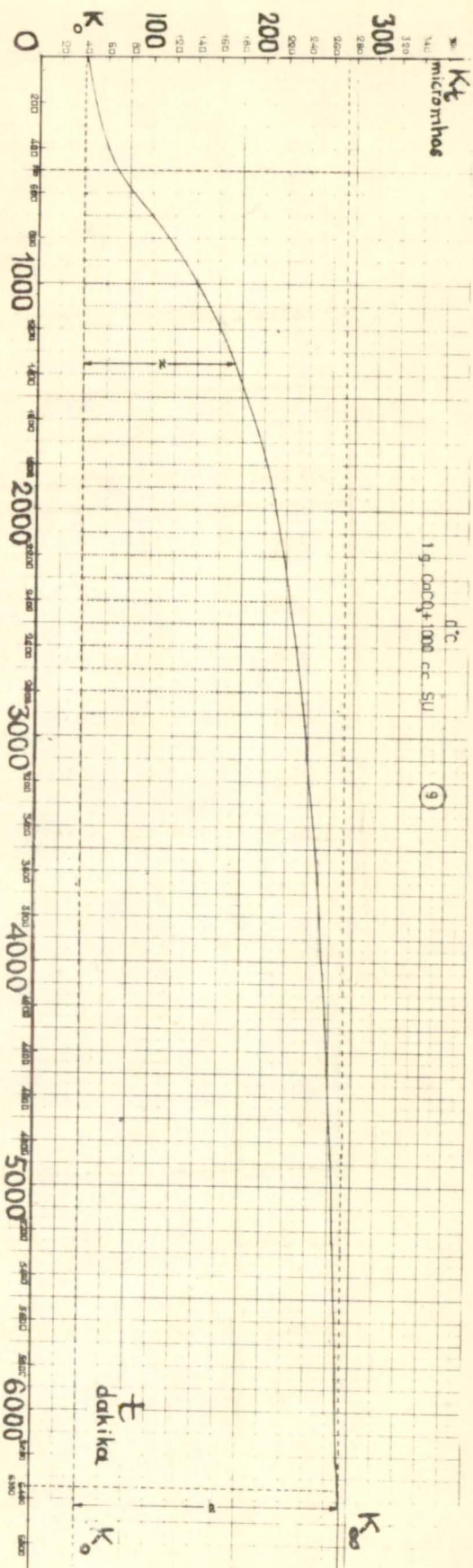
1 g. CaCO₃ + 1000 cc. SU

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

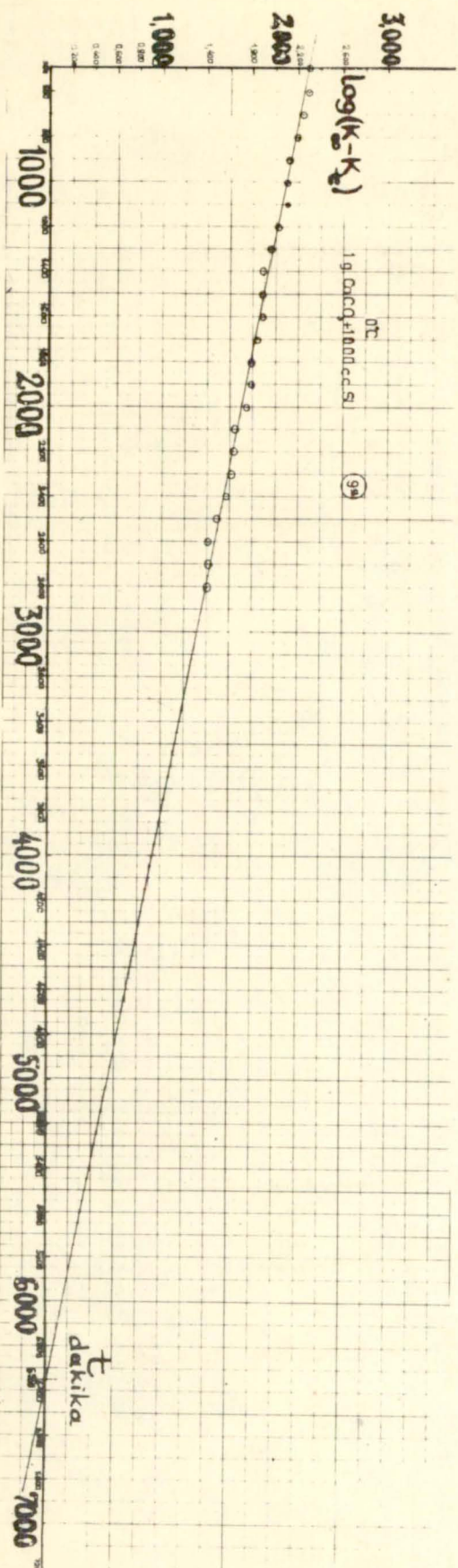
t dakika	K _t micronhos	K _∞ - K _t	log (K _∞ - K _t)
500	104	156	2,190
600	116	144	2,158
700	128	132	2,120
800	145	115	2,060
900	155	105	2,021
1000	165	95	1,977
1100	175	85	1,851
1200	184	76	1,880
1300	192	68	1,832
1400	200	60	1,778
1500	205	55	1,740

$$\text{Hız Sabiti} \quad \div \quad k = 2,303 \quad \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$$

$$(\text{Grafik 8}^a \text{ dan }) \quad k = 2,303 \quad \frac{2200}{5600} = 0,000904 \quad (\text{dakika})^{-1}$$



0°C 10 g. $\text{CaCO}_3 + 1000 \text{ cc. SU}$



9^a

0°C de

1 g. CaCO₃ + 1000 SU

(Kanaat eğrisi üzerinde yapılan interpolasyon değerleri)

t dakika	K _t micromhos	K _∞ - K _t	log (K _∞ - K _t)
500	70	203	2,307
600	76	197	2,294
700	99	174	2,240
800	114	159	2,201
900	141	132	2,120
1000	147	126	2,100
1100	149	124	2,093
1200	158	105	2,011
1300	164	91	1,959
1400	177	78	1,892
1500	178	77	1,886

Hız Sabiti : $k = 2,303 \frac{d \log (K_{\infty} - K_t)}{dt}$

(Grafik 9^a dan) $k = 2,303 \frac{2,300}{6350} = 0,000834 \text{ (dakika)}^{-1}$

0°C - 50°C de, çok düşük CO₂ kısmi baskısında, CO₂ ile doymuş suda
Toz halindeki CaCO₃ ın çözünme hızları

Temp. °C	Çözelti	Çözünme Hız Sabiti k (dakika) ⁻¹
50	0,5 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001927
50	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001985
40	0,5 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001549
40	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001727
30	0,5 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001156
30	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001228
20	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,001078
10	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,000904
0	1,0 g. CaCO ₃ 1000 cc. SU	0,000834

Şekil 5 teki Kapaklı Kapla yapılan Denemeler

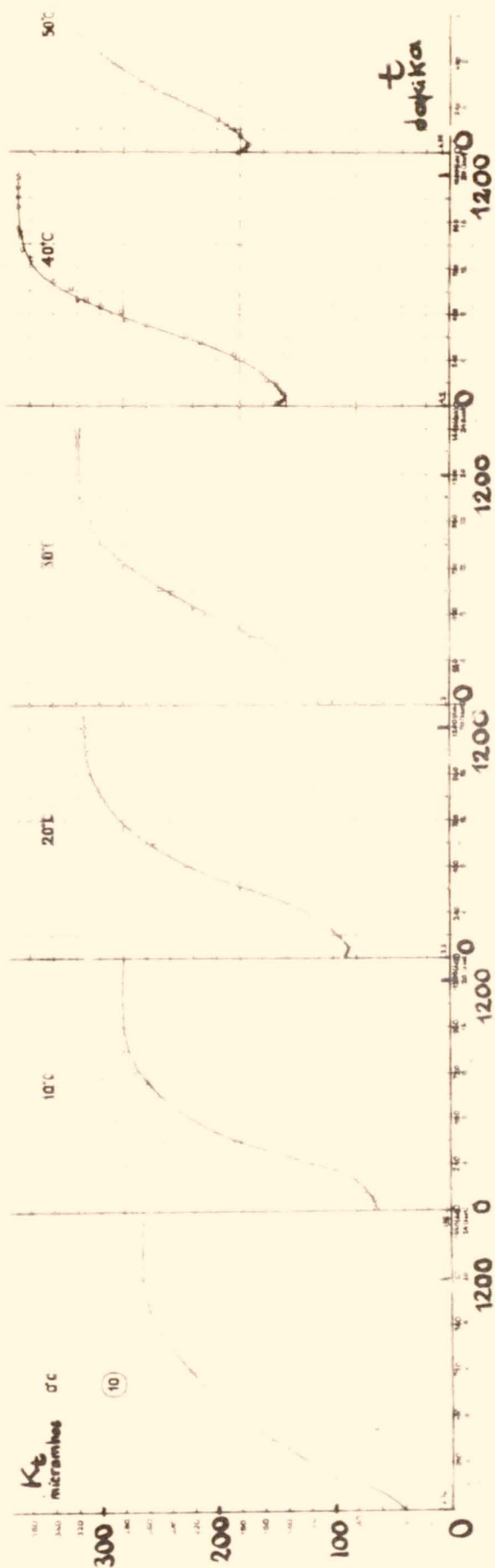
(1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU)

0° C		10°C		20°C	
t dakika	K_t micromhos	t dakika	K_t micromhos	t dakika	K_t micromhos
0	2,7	0	2,0	0	3,3
5	40	5	59	5	90
15	42	15	63	15	85
30	44	30	62	30	83
60	50	60	64	60	82
1200	80	150	80	120	93
180	100	210	96	150	100
240	121	270	132	200	110
300	137	315	160	230	119
400	159	390	210	244	129
480	185	470	214	300	148
630	208	520	232	360	170
675	220	590	248	390	180
720	222	730	270	675	275
780	235	960	280	880	302
1020	258	1000	280	990	310
1200	264	1080	280	1080	313
1265	265	1140	280	1140	313
1320	265	1190	279	1260	314
1380	265	1260	280	1380	314

Şekil 5 deki Kapaklı Kapla Yapılan Denemeler

1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU

30° C		40° C		50° C	
t dakika	K_t micromhos	t dakika	K_t micromhos	t dakika	K_t micromhos
0	3,0	0	4,2	0	6,8
5	110	5	148	5	180
15	115	15	146	15	177
30	113	30	144	30	175
60	110	60	141	60	172
120	117	120	150	120	186
150	120	150	158	150	193
180	125	250	184	240	224
240	136	300	200	300	245
300	150	410	259	350	256
360	165	480	281	400	274
420	197	540	312	570	312
480	210	930	370	750	334
600	240	980	370	840	343
720	270	1080	370	960	350
800	284	1200	370	1080	350
960	310				
1080	320				
1160	320				
1250	320				
1440	320				



S O N U Ç

1- İnce toz halindeki CaCO_3 ın, açık havada ve çok düşük CO_2 baskısında, CO_2 ile doymuş sudaki çözünme hızı incelenmiştir.

2- CaCO_3 suda çözünmesi daha ziyade ;

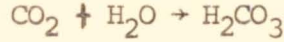
$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ iki yönlü reaksiyonuna göre bikarbonat teşkili ile olduğundan, sabit bir karıştırma hızı ile çözeltinin devamlı olarak karıştırılması suretiyle yapılan denemelerde, yukarıdaki denkleme göre $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ teşekkülü için kolaylık sağlayan şartların mevcudiyeti çözünme hızını arttırmaktadır.

3- Açık yüzeyli kaplarda karıştırılan CaCO_3 çözeltisinde, havadaki CO_2 ile tevezzü dengesi meydana gelebildiği için, havadaki CO_2 baskısının çok düşük olduğu deneme şartlarında dengeye varılabilmesi için en az 5 gün müddetle çözeltinin karıştırılması icap etmektedir. Çözeltideki CO_2 ile havadaki CO_2 arasındaki tevezzünün kısmen veya tamamen önlenemediği şartlarda, kapaklı çözelti kaplarının içinden hava geçirilerek karıştırılması suretiyle yapılan denemelerde ise CaCO_3 ın sudaki doygunluk konsantrasyonuna varılması için bir günden daha az bir zaman karıştırmak kâfi gelmektedir.

4- CaCO_3 ın sudaki çözünme hızı üzerinde temperaturün etkisi pek fazla olmamaktadır. Temperaturün artışı, çözeltide mevcut ionların hızlarını arttırmak suretiyle, iletkenliğin artışına sebep olabilir ise de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in bozularak tekrar solid CaCO_3 teşkili de temperaturün artışıyla orantılı olmakta, böylece çözeltide mevcut ion sayısının eksilmesi iletkenliğin üzerine menfi bir tesir icra etmektedir. Ayrıca, gazların likitlerdeki çözünürlüğü temperaturle ters orantılı olduğundan, temperaturün artışı, suda çözülmüş CO_2 in azalmasına sebep olmak suretiyle de CaCO_3 ın suda çözünmesi hadisesinde bir bakıma menfi bir tesire sahip olmaktadır.

5- Havadaki CO_2 ile doyurulmuş, muayyen temperaturdeki suya muayyen tartımlarda toz halindeki CaCO_3 ın ilâve edilip karıştırma zamanına göre iletkenliğinde meydana gelen değişimler kaydedilirken, CaCO_3 ilâvesinden sonra çözeltinin iletkenliğinin muayyen bir değere kadar art-

tıktan sonra düşmeğe başladığı ve zamana göre çizilen iletkenlik eğrisinin, bir minimumdan geçtikten sonra tekrar yükseldiği görülmektedir. Bütün denemelerin takriben 100 cü dakikasında iletkenlik eğrisinin bir minimum değer alıp sonra tekrar yükselmesinin sebebi ;



şeklinde, sudaki CO_2 in çok az bir kısmının karbonik asit teşkil etmesi ve sudaki H^+ ionlarıyla ilâve edilen CaCO_3 in çözeltiye verdiği CO_3^{--} ionlarının HCO_3^- teşkil edecek tarzda birleşmeleridir. Sudaki H^+ ionu ile CO_3^{--} ionu HCO_3^- vermek üzere çarpışırken çözeltide mevcut iyon sayısının eksilmesi ilk 100 cü dakikaya kadar iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. Çözeltideki H^+ lar sarfedildikten sonra CaCO_3 in hakiki çözünürlük eğrisi başlamaktadır.

- 6- Temperatur ve konsantrasyonları değiştirmek suretiyle muhtelif şartlarda yapılan denemelerde, çözeltinin iletkenliğinde birim zamanda meydana gelen değişmeler gözönüne alınarak çözünme hızına ait sabitler tayin edilmiş, temperatur ve çözücü ile temas yüzeyinin genişliğine göre CaCO_3 in çözünme hızının gösterdiği değişiklikler mukayese li olarak bir cetvel halinde hülâsa edilmiştir. Çözünme hızı, çözücüyle temas eden CaCO_3 yüzeyiyle artmaktadır.
- 7- (0,5 g. CaCO_3 + 1000 cc SU) sistemiyle yapılan denemelerde CaCO_3 in suda çözünmesi hadisesinin Aktivasyon Isısı 5870 cal./g.mol ve (1,0 g. CaCO_3 + 1000 cc SU) sistemiyle yapılan denemelerde CaCO_3 in çözünmesinin Aktivasyon Isısı 5910 cal./g. mol bulunmuştur. Bu neticeler, çözünme olayının daha ziyade diffüzyon mekanizması tarafından idâre edildiğini göstermektedir.
- 8- CaCO_3 in çözünme hızı, doygunluk konsantrasyonuna olan uzaklıkla orantılıdır. Bu hal, iletkenlik ile zaman arasında çizilen grafiklerin eğimlerinin, doygunluğa yaklaştıkça azalmasıyla da görülmektedir.
- 9- Çözünme hızı, çözeltilerin karıştırılma süratiyle de artmaktadır. Temperatur veya çözünme yüzeyinin değişimine göre, çözünme hızını mukayeseli olarak tetkik edebilmek maksadiyle istisnasız bütün denemelerde çözeltilerin aynı süratle karıştırılmasına dikkat edilmiştir.

L I T E R A T U R

- 1- American Public Health Association, p.69, (1967)
Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water;
- 2- AMIS, S.E.,
Kinetics of Chemical Change in Solution, (1949)
- 3- BAKHMETEFF, B.,
Mechanics of Turbulent Flow, (1936)
- 4- BUTLER, G. and ISON, H.C.K.,
Corrosion and its Prevention in Waters, p.27,30, (1966)
- 5- CADLE, R.D.,
Particle Size Theory and Industrial Application, (1962)
- 6- CARRELS, R.M. and CHRIST, C.L.,
Solutions, Minerals and Equilibria, Chapter 4, (1965)
- 7- CONSTABLE, F.H.,
Conductometric Water Analysis,
Rev.Fac.Sci.İstanbul, Serie C, Tome XXVII, (1963)
- 8- CONWAY, B.E.,
Electrochemical Data, (1952)
- 9- DANIELS, F.et al.,
Experimental Physical Chemistry, (1962)
- 10-DELAHAY, P.,
New Experimental Methods in Electrochemistry, (1954)
- 11-DUNDON, M.L. and MACK, E.,
J. Amer.Chem.Soc.
45, 2479, (1923)
- 12-EYRING,E.,
J.Chem.Phys.,
3, 107, (1935)
- 13-FAUST, S.D.,and HUNTER, J.W.,
Principles and Applications of Water Chemistry,
p.449, (1967)
- 14-FREAR, G.L. and JOHNSTON, J.,
J.Amer.Chem.Soc.,
51, 2082 (1929)
- 15-FROST - PEARSON,
Kinetics and Mechanisms, (1953)

- 16- GLASSTONE, LAIDLER, EYRING,
The Theory of Rate processes, (1941)
- 17- HAMMER, P., JACKSON, J., THURSTON, E.F.,
Industrial Water Treatment Practice, (1961)
- 18- HARNED, H.S. and OWEN, B.B.,
The Physical Chemistry of Electrolyte Solution,
p.87, 179, (1950)
- 19- JAMES, T.H. and VANSDOV, W.,
P.Phys. Chem.,
62, 1189, (1958)
- 20- JOHNSTON and WILLIAMSON,
J. Amer. Chem. Soc.,
38,975-83, (1916)
- 21- JOST, W.,
Diffusion in Solids, Liquide, Gases,
p. 78, (1965)
- 22- JONES, M. and PARTINGTON, J.R.,
J. Chem. Soc.
107,1019, (1915)
- 23- JUST, G.,
Z. Physik. Chem.
37, 342 - 67, (1901)
- 24- KNAPP, F.L.,
Trans. Faraday Soc.,
17, 457, (1922)
- 25- LA MER,
J. Chem. Phys.,
1, 289, (1933)
- 26- LATIMER, W.M.,
Oxidation Potentials,(1950)
- 27- LEDOUX, E.,
Vapor Adsorption, (1945)
- 28- MOELWYN-HUGHES, E.A.,
The Kinetics of Reactions in Solutions,
p. 28, (1947)
- 29- MOILLIET, J.L., and COLLIE, E.,
Surface Activity, (1951)
- 30- NERNST-BRUNNER, E.Z.,
Physik. Chem.
47, 56, (1904)
- 31- PRANDTL , and TIETJENS, O.,
Hydro-und Aerodynamik,
(1929-1931)

- 32- RIYAD, R.I. and CLAYTON, F.C.,
Particle Size, Measurement, Interpretation and Application,
p. 172, (1963)
- 33- ROBINSON, R.A. and STOKES, R.H.,
Electrolyte Solutions
Butterworths Scientific Publications, London, (1955)
- 34- SEMRA AKÇETİN, and CONSTABLE, F.H.,
The Phenomenon at Pamukkale
Rev.Fac.Sci.İstanbul, Serie C, Tome XXXIII, (1969)
- 35- SAMUEL, B.A.,
Demineralization by Ion Exchange,
p.172, (1968)
- 36- SEYLER, C. and LLOYD, P.V.,
J. Chem. Soc.
London, 95, 1347-52, (1909)
- 37- WELLS, J.,
Wash. Acad. Sci.,
5, 617-22, (1915)

B İ T İ R İ R K E N

Doktora çalışmamı yaparken bana yol gösteren sayın hocam Ord. Prof. Dr. Friedrich Hurn CONSTABLE'a, kısmen İstanbul'da kısmen Trabzon'da yürüttüğüm çalışmalarımı tamamlamak üzere beni İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya kürsüsünde ve İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Şehir Sağlığı kürsüsünde görevlendiren Karadeniz Teknik Üniversitesinin sayın yöneticilerine, görevle gittiğim Üniversitelerde bana yardımcı olanlara ve İstanbul'da görevli bulunduğum aylarda bana isabet eden öğretim görevlerini paylaşan Karadeniz Teknik Üniversitesindeki mesai arkadaşlarıma teşekkür etmek isterim.

H A L T E R C Ü M E S İ

Mustafa Yalçın NUTKU 1940 Ezine doğumludur. İstanbul Taksim İlkokulunu, Beşiktaş Orta okulunu ve Deniz Harb Okulu ve Lisesinin Lise kısmını tamamladıktan sonra kendi isteği ile ayrılıp İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesinin Kimya bölümüne devam etmiş ve 1967 Şubatında mezun olmuştur. Bir süre Özel bir kolejde Kimya Öğretmenliği yaptıktan sonra İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsünde serbest doktorant olarak doktora çalışmasına başlamış, bir buçuk yıl sonra da Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesine Kimya Asistanı olarak girerek öğretim faaliyeti yanında doktora çalışmasını da tamamlamıştır.

Halen aynı Üniversitede vazifesine devam etmektedir.