MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 515
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO: 27

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BOR VE SİLİSYUM KİMYASI

Yrd.Doç.Dr. SÜLİN TAŞÇIOĞLU

M.Ü. FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ
ANORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI ÖĞRETİM ÜYESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 515
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NO: 27

BOR ve SİLİSYUM KİMYASI

Yrd.Doç.Dr. SÜLİN TAŞCIOĞLU
M.Ü. Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü
Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğr. Üyesi

İstanbul, 1992

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

I.S.B.N : 975 - 400 - 063 - 8

Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Bor ve Silisyum, hem laboratuvar ve endüstriyel çaptaki araştırmalarda ve hem de insanların çeşitli günlük gereksinimlerinin üretiminde yer alan, kendilerine pekçok endüstriyel üretim teknolojisinde başvurulan önemli iki elementtir. Öyle ki, gerçekte her ikisi için de ayrı ayrı birkaç ciltlik kitap yazılabilir. Benim hazırladığım bu kitap ise bir ders kitabı niteliğindedir ve yüksek lisans dersi olarak vermekte olduğum bir yarıyıllık "Bor ve Silisyum Kimyası" ders notlarımın düzenlenmesiyle oluşmuştur. Gelecekte daha kapsamlı şekilde yayınlayabilmek dileğimdir.

Kitabın hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Adnan Aydın, Yard.Doç.Dr. Senay Taşçıoğlu ve Uzman Perizat Evren'e teşekkürü borç bilirim.

Bu kitabımı, yazdığım günlerde vefat eden, Sevgili Annem Sabiha Aydın'a armağan ediyorum.

Mart 1990

Kim.Yük.Müh.

Dr. Sülin Taşcıoğlu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

BÖLÜM 1

BOR ve BİLEŞİKLERİ

Elementel Bor 1

Mineralleri ve Anorganik Borat'ları 2

Elde Edilmesi 5

BOR BİLEŞİKLERİ

(I) Borik Asid 6

(II) Boraks 13

(III) Sodyum Perborat 17

(IV) Refrakter Bor Bileşikleri

Bor Karbür 20

Bor Nitrür 20

Borür'ler 21

(V) Bor-Hidrojen Bileşikleri

Boran'lar 27

Boranat'lar 34

(VI) Bor-Azot Bileşikleri

Borazol 37

Borazin 42

(VII) Bor-Halojenürler 42

(VIII) Bor-Alkil Bileşikleri 48

(IX) Bor-Aril Bileşikleri 49

(X) Boronik Asid, Borinik Asid 49
(XI) Bor-Oksijen Türevleri 52
(XII) Borik Asid Esterleri 54
(XIII) Bor Kompleksleri 60
(XIV) Bor Polimerleri 63
(XV) Bor-Karbon Bileşikleri 64

BÖLÜM II

SİLİSYUM KİMYASI

Genel 81
Elementel Silisyum 83
Elde Edilişi 84

SİLİSYUM BİLEŞİKLERİ

(I) Silisyum-Oksijen Bileşikleri 85
A- Kuars 91
B- Silikat Asidi ve Silikat'lar 102
(II) Silisyum-Hidrojen Bileşikleri 112
(III) Silisyum-Halojen Bileşikleri 114
Su Camı 116
(IV) Silisür'ler 117
(V) Silikon Polimerleri 119
(VI) Silikat Çimentoları 124
(VII) Magnezyum Silikatlar 127
(VIII) Cam 127
Cam Üretimi 129

Cam Türleri..... 134
(IX) Porselen..... 138
(X) Silika Tuğlası..... 141
(XI) Silisyum Karbür..... 141
(XII) Ultramarin..... 144
(XIII) Perlit 146
(XIV) Bentonit..... 148
(XV) Silisyum Nitrür..... 149
(XVI) Sollerin Hazırlanması..... 150
Taneciklerin Özellikleri..... 154
Amorf Silikajel..... 156
İnce Silis Tozları..... 158
Hidrofobik Silikajel'ler ve Tozları..... 158
(XVII) Silikat Asidi..... 159
(XVIII) Çözünen Silikat'lar..... 164
Sulu Çözeltide Silikat İyonları..... 164
Kristalin Alkali Metal Silikatları..... 171
Çözünen Diğer Silikat'lar..... 172

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BOR ve BİLEŞİKLERİ

ELEMENTEL BOR

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir.

Bor, periyodlar sisteminde (III A) grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5, atom tartısı 10.811'dir. İzotoplarının kütle numarası 10 ve 11, oksidasyon sayısı 3 + ve elektron düzeni ($Is^2 2s^2 2p^1$) dir. 8,12,13 no lu izotopları kısa ömürlüdür.

Bor kristali, elmastan sonra elementlerin en sertidir. Özgül ağırlığı 2.34 g/cm^3 tür. Amorf Bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1.73 g/cm^3, erime noktası 2300 °C, kaynama noktası 2550 °C'dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf Bor havada ısıtıldığında 700°C'da tutuşur ve B_2O_3 oluşur. Sıcakta Cl_2, Br ve S ile birleşerek BCl_3, BBr_3 ve B_2S_3 verir. 900 C'dan sonra Azotla Bornitrür verir.

Bor, derişik Nitrat asidi veya altın suyu ile Bor asidi vermek üzere reaksiyona girer. Derişik Sülfat asidi ve Fosfat asidi Bor'a yüksek sıcaklıklarda etkirler.

Bor'un iki izotopu vardır. Bunları birbirlerinden ayırmak için Bortrifluorür'ün Dimetileter'le verdiği bileşiğin fraksiyonlu destilasyonu yapılır.

$$\left(CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle O}{|}} \rightarrow BF_3 \right)$$

Elementel Bor'un en büyük kullanım alanı metal endüstrisindedir. Metallurjik reaksiyonlarda bir Oksijen ve gaz giderici olarak kullanılır. Zira, yüksek sıcaklıklarda Oksijen ve Azot ile kuvvetli reaksiyon verir. Örneğin, bakır metallurjisinde döküm sırasında erimiş bakır içine

karıştırılarak erimiş kütledeki oksijen giderilir. Diğer önemli uygulanma alanları: Bazı özel alaşımların yapımında, yarı iletken üretiminde, katalizör olarak, aşındırıcılarda, metal ve seramiklerde mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde, nükleer reaktörlerin inşasında yüksek yoğunluklu betona bir katkı maddesi olarak, Uranyum-Grafit pillerinde bir kontrol aracı olarak nötronları absorblamak için (bor çeliği veya B_4C şeklinde) sayılabilir.

Türkiye Bor cevherleri üretiminde, Dünyada A.B.D.'den sonra ikinci sırayı almaktadır. Türkiye'deki Borat yatakları Dünyadaki en büyük rezervlerdir. Bu rezervler genellikle Türkiye'nin batı bölgesinde yer almaktadır.

Dünyadaki Bor cevherleri yataklarının yaklaşık % 53'ünün (1980), Türkiye'de bulunduğu ve Dünya üretiminin % 42'sinin (1978) Türkiye'de gerçekleştirildiği düşünüldüğünde Bor ve bileşikleri teknolojisinin önemi açıktır.

Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bazı Bor mineralleri Tablo (1) da gösterilmektedir.

ADI	FORMÜLÜ		% B_2O_3
Tinkal (ham boraks)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	$(Na_2B_4O_7.10H_2O)$	36.6
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$	$(Na_2B_4O_7.5H_2O)$	47.8
Kernit	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	$(Na_2B_4O_7.4H_2O)$	51.0
Uleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	$(Na_2Ca_2B_{10}O_{18}16H_2O)$	43.0
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	$(Ca_2B_6O_{11}.5H_2O)$	50.9
Meyerhofferit	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$	$(Ca_2B_6O_{11}.7H_2O)$	46.7
İnyoit	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	$(Ca_2B_6O_{11}.13H_2O)$	37.6
Pandermit	$4CaO.5B_2O_3.7H_2O$	$(Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O)$	50.0
Kurnakovit	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$	$(Mg_2B_6O_{11}.15H_2O)$	37.3
Borasit (Stasfurit)	$6MgO.MgCl_2.8B_2O_3$	$(2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2)$	62.6
Datolit	$CaBSiO_4(OH)$		21.8
Sassolit (doğal Borik asid)	$B(OH)_3$		56.3

Bazı anorganik Borat'lar ve kullanım alanları şunlardır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$Al_4B_4O_{12}.3H_2O$ (Aluminyum borat)	Cam ve seramik endüstrileri
$(NH_4)_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ (Amonyum pentaborat)	Bor kimyasallarında ara ürün, atom denizaltılarında kontrol işleri, elektrolitik yoğunlaştırıcı, kağıt kaplama
$(NH_4)_2B_4O_7.4H_2O$ (Amonyum tetraborat)	Üre-formaldehid reçineleri üretimi, yanmaz eşya üretimi
$BaB_2O_4.2H_2O$ (Baryum metaborat)	Yağlı boya, plastik, tekstil ve kağıt endüstrisi
$CoB_4O_7.xH_2O$ (Kobalt tetraborat)	Sentetik reçinelerde katalizör
CuB_2O_4 (Bakır metaborat)	Yağ pigmentleri, böcek ilâçları
$Na_2B_8O_{13}.4H_2O$ (Disodyum oktaborat)	Kereste ve diğer selülozik maddelerde yanmaya karşı koruyucu, püskürtme ekin gübresi
$Li_2B_4O_7$ (Lityum tetraborat)	Araştırmalarda, cam üretiminde, X-ışınları kırınımı analizinde
MgB_2O_4 (Magnezyum metaborat)	Antiseptik, fungusidlerde
$MnB_4O_7.xH_2O$ (Mangan tetraborat)	Adsorban ve matbaa mürekkebi kurutucusu olarak
$K_2B_{10}O_{16}.8H_2O$ (Potasyum pentaborat)	Paslanmaz çelik ve demirdışı metaller için kaynak ve lehim flaksı
$K_2B_4O_7.4H_2O$ (Potasyum tetraborat)	Lehim ve özel kaynak flaksı, kazein çözücü, diazo tipi çözeltilerde
$Na_2B_2O_4.xH_2O$ (Sodyum metaborat)	Fotoğraf kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil işleme bileşikleri, deterjan temizleyiciler, tarım ilaçları
$Na_2B_{10}O_{16}.10H_2O$ (Sodyum pentaborat)	Tarımda ve yanmayı geciktirici olarak
$ZnB_2O_4.2H_2O$, $Zn_2B_6O_{11}.7H_2O$, $Zn_3B_4O_9.5H_2O$	(Çinko boratlar) Araştırmalarda, yangın geciktirici olarak
HBF_4 (Fluoborik asid)	Aluminyumun elektrolitik parlatılması, metallerin temizlenmesi
NH_4BF_4 (Amonyum fluoborat)	Al ve Mg kalıp dökümünde flaks, araştırma

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$LiBF_4$ (Lityum fluoborat)	Araştırmalar, pil elektrolitleri
$Ni(NH_3)_6.(BF_4)_2$ (Nikelhekzamminfluoborat)	Araştırmalar ve katalizör
KBF_4 (Potasyum fluoborat)	İndirgen, flaks, öğütme çarkları, köpürtücü, kimyasal temizleyici
$NaBF_4$ (Sodyum fluoborat)	İndirgen, flaks, köpürtücü, kimyasal temizleyici
$Zn(BF_4)_2$ (Çinko fluoborat)	Boya, kaplama çözeltileri, tekstil endüstrisi
$Zn(NH_3)_4.(BF_4)_2$ (Çinko tetramin fluoborat)	Araştırmalarda ve katalizör

Metallerle yapılan kaplama çözeltilerinde şu bileşikler kullanılır:

$Sb(BF_4)_2$ (Antimon fluoborat)

$Cd(BF_4)_2$ (Kadminyum fluoborat)

$Cr(BF_4)_3$ (Krom fluoborat)

$Co(BF_4)_2$ (Kobalt fluoborat)

$Cu(BF_4)_2$ (Bakır fluoborat)

$In(BF_4)_3$ (indiyum fluoborat)

$Fe(BF_4)_2$ (Demir fluoborat)

$Pb(BF_4)_2$ (Kurşun fluoborat)

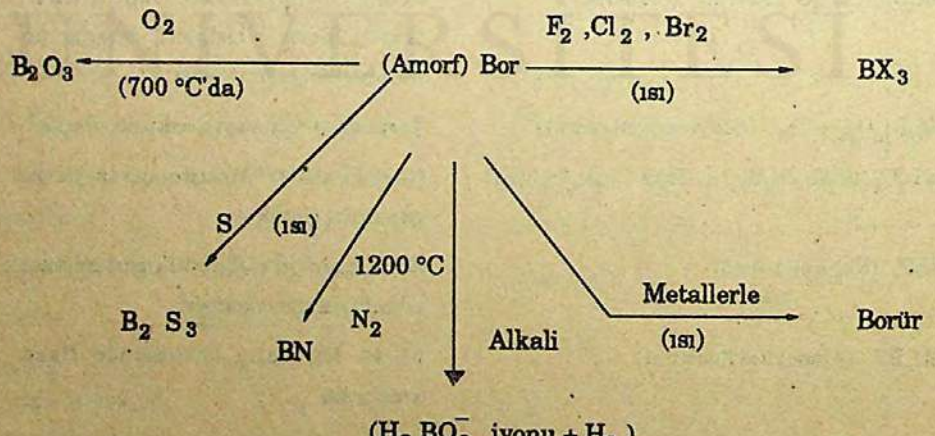
$Ni(BF_4)_2$ (Nikel fluoborat)

$AgBF_4$ (Gümüş fluoborat)

$Sn(BF_4)_2$ (Kalay fluoborat)

$Zn(BF_4)_2$ (Çinko fluoborat)

Bor'un bazı kimyasal davranışları şu şekilde şematize edilebilir.



ELEMENTEL BOR'UN ELDE EDİLMESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1- Elementel Bor 1808 yılında Gay-Lucssac ve Thenard tarafından B_2O_3'in potasyum ile indirgenmesiyle elde edilmiştir.

2- Davy, elektrolizle metalik Bor elde etmiştir.

3- Weintraub, 1909'da, iki bakır elektrod arasında oluşturulan bir elektrik arkından BCl_3'ü geçirirken H_2 ile indirgeyerek, % 99.8 saflıkta Bor elde etmiştir. Bu Bor toz ve erimiş paletler halindedir.

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6HCl$$

4- Van Arkel, 1930'da, BBr_3'ü ısıtılmış volfram teli üzerinde, 1300 °C'da, hidrojen akımında ayrıştırarak siyah kristalize saf Bor elde etmiştir.

5- Bor kristal halinde, Bor hidrür ve Bor triklorür karışımının ısıtılmış Wolfram-Tantal alaşımı veya Titan bir tel üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilir.

6- Hugh S.Cooper, saf Bor'un endüstriyel çaptaki üretimi için iki yöntem kullanmaktadır.

a) Potasyum fluoroborat (KBF_4), erimiş potasyum klorür banyosu içinde elektroliz edilir. Anod, ısıya dayanıklı alaşımdan yapılmış grafit astarlı bir pota, katod, düşük karbonlu demir plaka veya silindirdir. Grafit anod ayrışmayı önlemek için su ile soğutulur. Akım gerilimi 6-12 volt, akım şiddeti 3000 amp. Akım verimi % 75'dir. Anodda klor açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrışan potasyum, potasyum tetrafluoborat'ı indirgeyerek elementel Bor'a dönüştürür. Katodda Bor ayrılır. KF potada sürekli olarak artar. Ele geçen Bor yıkanıp kurutulduktan sonra kok'u andıran kaba kristalli bir görünümde olur. % 99.41 B,% 0.29 C, % 0.20 Fe içerir.

b) Erimiş haldeki KBF_4 ve B_2O_3 karışımı elektroliz edilir. Anodda Oksijen çıkar ve karbonla birleşir. Ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh (44 mikron) eleğin altına geçebilir. % 99.7 B, % 0.05 C, % 0.15 Fe içerir.

7- $KBF_4 + 3\,Na \longrightarrow KF + 3\,NaF + B$ denklemine göre elde

edilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8- Amorf Bor, B_2O_3'ün Mg ile indirgenmesiyle elde edilebilir.

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 2B + 3MgO$$

. İşlem Boraks'tan başlayarak şöyle özetlenebilir:

$$Na_2B_4O_7 \xrightarrow{HCl\ (sulu)} H_3BO_3 \xrightarrow[ısı]{} B_2O_3 \xrightarrow[ısı]{Mg} B$$

BOR BİLEŞİKLERİ

(I) BORİK ASİD (H_3BO_3)

Doğada ılıcalarda bulunur. Beyaz ve parlak olan yaprakcıklar şeklinde kristallenir. Sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharıyla sürüklenebilir. Özgül ağırlığı 1.46 g/cm^3' dür.

Isıtıldığında su kaybederek, önce metaborik asid sonra Bortrioksid oluşur.

$$2H_3BO_3 \xrightarrow[-2H_2O]{} 2HBO_2 \xrightarrow[-H_2O]{} B_2O_3$$

Bor trioksid ve su'dan çeşitli Borik asid'lerin oluşumu reaksiyonu şunlardır:

$$H_2O + B_2O_3 \longrightarrow 2HBO_2 \quad \text{(Metaborik asid)}$$

$$3H_2O + B_2O_3 \longrightarrow 2H_3BO_3 \quad \text{(Ortoborik asid)}$$

$$H_2O + 2B_2O_3 \longrightarrow H_2B_4O_7 \quad \text{(Tetraborik asid)}$$

$$3H_2O + 5B_2O_3 \longrightarrow 2H_3B_5O_9 \quad \text{(Pentaborik asid)}$$

$$2H_2O + 3B_2O_3 \longrightarrow H_4B_6O_{11} \quad \text{(Hekzaborik asid)}$$

Borik asid çok zayıf bir asid olup, disosiasyon sabitleri:

K_1: 6.10^{-10} , K_2: 2.10^{-13} , K_3: 2.10^{-14} dür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Isıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metallurjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde v.b. kullanılmaktadır.

ELDE EDİLİŞİ

1) Boraks'ın asidlendirilmesiyle

$$Na_2B_4O_7 + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3 + 2Na^+$$

2) Ihlcalardaki Borik asid'li su ve püsküren su buharlarının derişiklendirildikten sonra aniden soğutulmasıyla

3) Kolemanit'ten ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) eldesi. %43 B_2O_3 içeren kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve çekiçli kırıcıda ise 10mm ye kadar ufaltılır. Döner kalsinasyon fırınına verilir. Bu fırın fuel oil yakılarak elde edilen sıcak gazlarla ısıtılmaktadır. Yaklaşık 400°C ıklığındaki fırında kolemanitin kristal suyunun hepsi giderilir. Kal- , ıe kolemanit % 52-55 B_2O_3 içermektedir. Bilyalı değirmende 1mm ye oğütüldükten sonra, karıştırıcılı reaktörde % 92.5 luk teknik H_2SO_4 ile reaksiyona sokulur. Su buharı ile ısıtılan reaktörde sıcaklık 95 °C kadardır.

$$2CaO.3B_2O_3 + 2H_2SO_4 + 11H_2O \longrightarrow 6\,H_3BO_3 + 2\,(CaSO_4.2H_2O)$$

(Susuz Kolemanit) (Borik asid) (Alçı taşı)

Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülür, Borik asid Alçıtaşı'ndan kurtarılır. Derişik süzüntü kristallendiricide 30 °C'da kristallendirilir. Borik asid kristalleri santrifüjlenerek ayrılır. Kristaller % 3 nemli olduklarından kurutularak paketlenirler. 25000 ton/yıl kapasiteli Etibank Bandırma Borik asid işletmelerine ait üretim akış şeması Şekil (2) de gösterilmektedir.

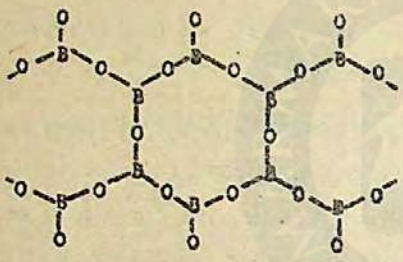
(B_2O_3 - H_2O) sistemiyle çalışmalar göstermiştir ki HBO_2 ve H_3BO_3 en stabil Borik asidlerdir. Borik asidin yaprağımsı kristalleri, Hidrojen bağlarının katıldığı BO_3 gruplarının oluşturduğu bir tabaka yapısına sa-

hiptir. Şekil (1). Borik asid, çok zayıf bir asiddir ve su buharıyla sürüklenir. pK_a: 9.2

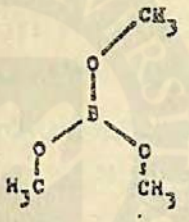
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$H_2O + H_3BO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2BO_3^-$$

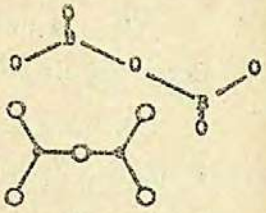
Boratların kristal analizi silikatlarınkine bir benzerlik gösterir. Yalnız burada tetraedral SiO_4 ler yerine triangular BO_3 birimleri yer almaktadır. Borat'ların en tanınanı metaborat'lardır. Zincir yada halka şeklinde olabilirler. $Na_3B_3O_6$ formüllü Sodyum metaborat halka şeklinde iyonlar içerir. Kalsiyum metaborat ise, 2+ metalborat örneğidir ve Ca^{2+}iyonlarıyla birbirlerine tutunan negatif yüklü zincirlerden oluşur.



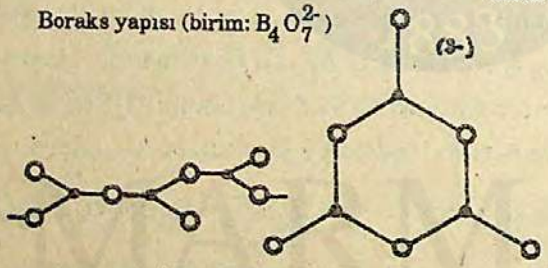
Boraks yapısı (birim: $B_4O_7^{2-}$)



Metil Borat

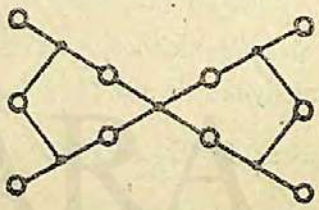


Piroborat iyonu ($B_2O_5^{4-}$)



Zincir

Halka

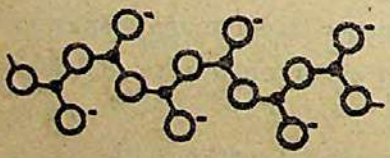


Pentaborat iyonu

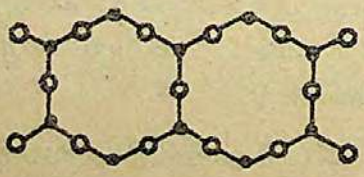
Metaborat iyonu

B

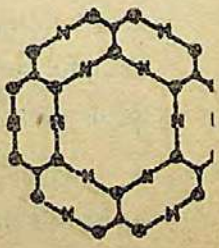
O



CaB_2O_4(Kalsiyum metaborat) daki $(BO_2)_2^{2-}$ iyon zinciri



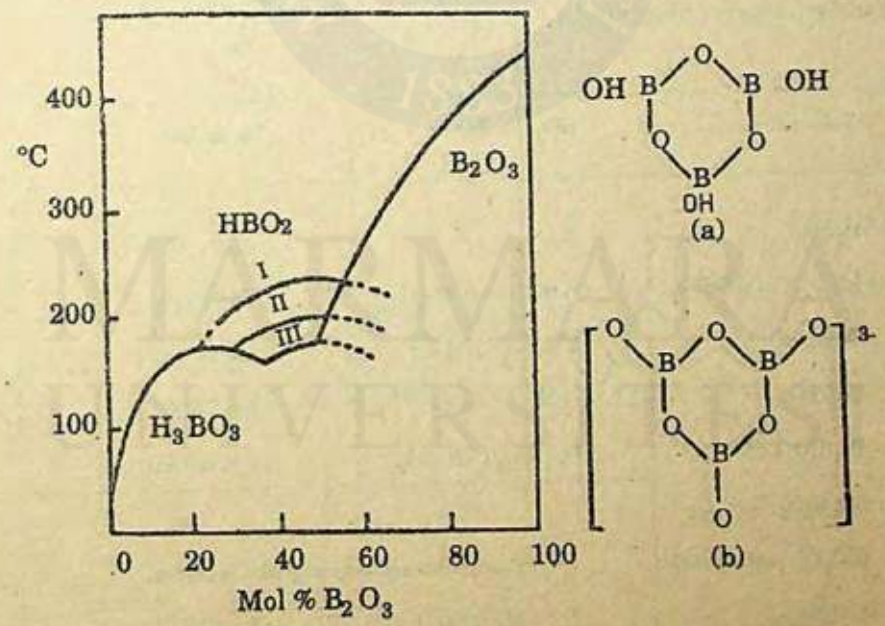
B_2O_3 kristali yapısı



Borik Asid (H_3BO_3)

Şekil (1) Borat yapılarından örnekler

Metaborik asidin üç polimorfunun sudaki çözünmesi ve kristallenme hızları çok farklıdır Ortorombik olan kararsız metaborat asidinde (III,E.N.17 °C, ρ: 1.78) bu hızlar en büyük, kübik yapıdaki kararlı metaborat asidinde (I,E.N.236 °C, ρ: 2.486) en düşüktür. Metaborat asidinin polimorflarından diğeri (II,E.N.201 °C, ρ: 2.044) açık bir kapta, 130-140 °C'de Ortoborat asidi'nin su kaybetmesiyle hazırlanır. En kararlı yapı (I) Monoklinik yapıdaki türün kapalı bir kapta yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilir. I ve B_2O_3'ün yoğunluklarının yakınlığı ve B_2O_3 kristallendirilmesinde I'in başlatıcı olarak kullanılabilmesi benzer yapıda olduklarını düşündürtmektedir. HBO_2 (III)'de siklik $H_3B_3O_6$ molekülleri birbirleriyle (O-H-O) bağlarıyla (2.74 A°) tabakalar oluşturacak şekilde bağlanmıştır. metaborat'larda hem halkalı hemde zincir şeklinde iyonlar bulunur. Sodyum ve potasyum metaboratlarda ($Na_3B_3O_6$,$K_3B_3O_6$) halkalı $B_3O_6^{3-}$ iyonu vardır. Şekil (2-a,b)



Şekil (2). B_2O_3 - H_2O sistemi faz diyagramı.

Borat yapıları, içerdikleri BO_3 koordinasyon grupları birim alınarak şöyle sınıflandırılır:

Oksijen: Bor

Oranı

(3:1) Ortoborat'lar. Bağımsız BO_3^{3-} iyonları

(5:2) Piroborat'lar. Bağımsız $B_2O_5^{4-}$ iyonları

(2:1) Metaborat'lar. $B_3O_6^{3-}$ ve $B_2O_4^{2-}$ gibi siklik ve zincir iyonlar

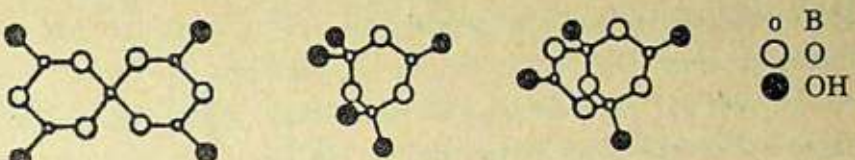
(3:2) $(B_4O_7)_n^{2n-}$ gibi ara şekillerle birlikte, B_2O_3 ve $B_5O_{10}^{5-}$ de olduğu gibi BO_3 gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı (amfibol zinciri B analoğu) iki boyutlu tabaka zincir yapısı.

Bor atomu, Borat komplekslerinde 3 veya 4 koordinasyon sayılı olabilir. Tablo (2) de Bor-Oksijen bileşiklerindeki Bor koordinasyonundan örnekler verilmektedir.

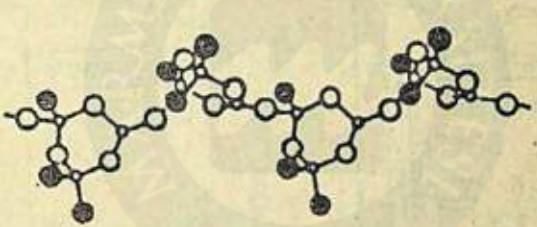
Yalnız BO_3	BO_3 ve BO_4	Yalnız BO_4
H_3BO_3	B_2O_3	BPO_4 , $BAsO_4$
$InBO_3$, YBO_3, $ScBO_3$	HBO_2 (monoklinik)	$CaB_2Si_2O_8$
$CaSn(BO_3)_2$	$KH_4B_5O_{10}.2H_2O$	$Mg_3B_7O_{13}Cl$
$Co_3(BO_3)_2$	$CaB_3O_3(OH)_5.H_2O$	$Na_2ClB(OH)_4$
$Be_2(BO_3)OH$	$Na_2B_4O_5(OH)_4.8H_2O$	$CuClB(OH)_4$
$Mg_2B_2O_5$, $Co_2B_2O_5$		
$(BO_2)_n^{n-}$ metaboratlar,	**Karışık koordinasyon grubu örnekleri**	
$Ca(BO_2)_2$,	$Mg(OH)_3B.O.B(OH)_3$ de $BO(OH)_3$	
$NaBO_2$ KBO_2	$CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$ da $BO_2(OH)_2$	
	$CaBSiO_4(OH)$ da $BO_3(OH)$	

Tablo (2). Okso Bileşiklerinde Bor koordinasyonu

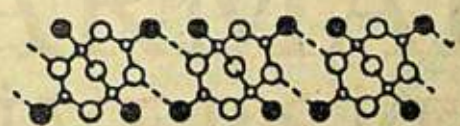
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(a) (b) (c)



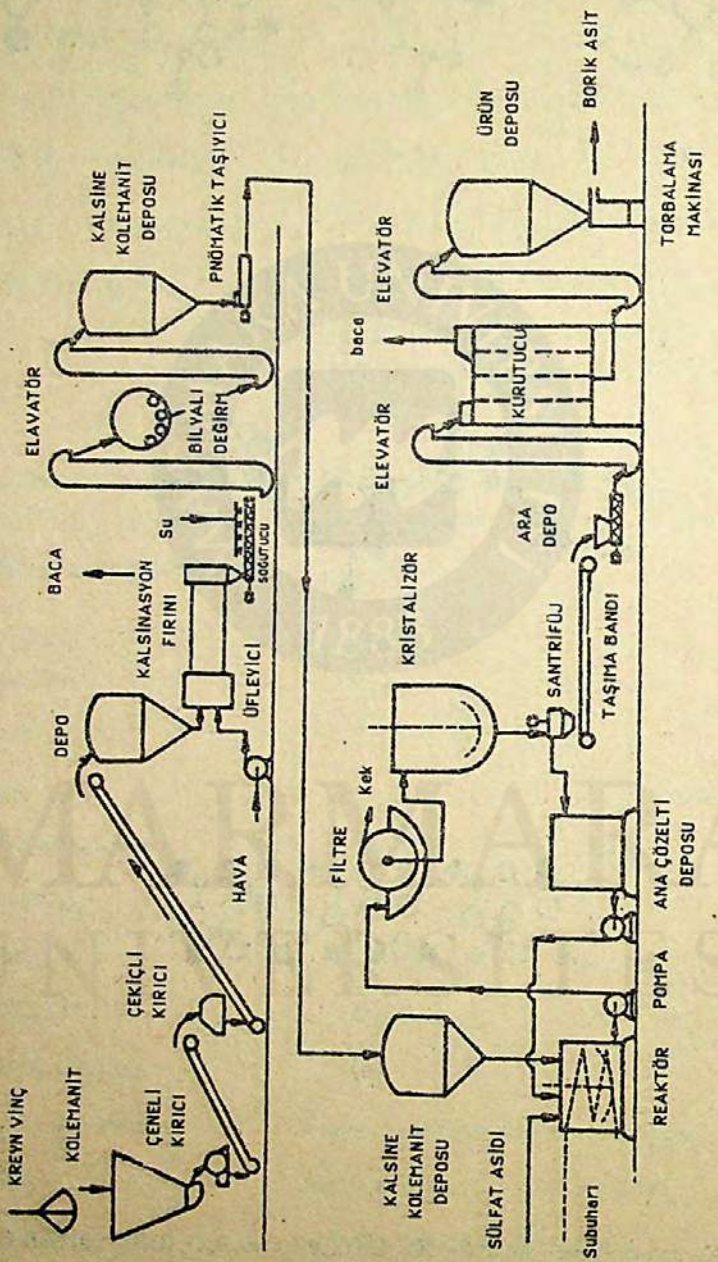
(d)



(e)

Şekil (3). Kompleks Borat iyonları. a) $KH_4B_5O_{10}.2H_2O$'da $B_5O_6(OH)_4^-$, b) $CaB_3O_3(OH)_5$ da $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, c) Boraks'da $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ d) $CaB_3O_4(OH)_3.H_2O$'da $(B_3O_4(OH)3)_n^{2n-}$ sonsuz zincir iyonu, E) Boraks'da $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ Hidrojen bağlı sistem

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 4- Etibank

(II) BORAKS

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Boraks, tetraborik asidin Sodyum tuzudur. Renksiz, saydam, sudaki çözeltisi bazik reaksiyon gösteren bir tuzdur. Doğada, Tinkal ($Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$) ve Tinkalkonit ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) minerali şeklinde bulunduğu gibi, bazı boratlardan da elde edilebilir. 10 mol su içeren türü prizmatik kristaller, 5 mol su içeren türü oktaedrik kristaller şeklindedir. Susuz Boraks kristalleri, Boraks'ın 320-400 °C'da ısıtılması ile elde edilir. Bu amaçla ham veya rafine Boraks dekahidrat kalsine edildikten sona eritme fırınında eritilmektedir. Ürün ham susuz Boraks yada rafine susuz Boraks şeklinde olmaktadır.

Dünyanın en zengin Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka bölgesinde bulunmaktadır.

Derişik bir Boraks çözeltisinde serbest Borik asid ile metaborat anyonu, seyreltik çözeltide ise bunun da hidrolizi ile oluşan hidroksil anyonu vardır.

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_2^- + 2Na^+ + 2H_3BO_3$$

$$BO_2^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$$

Bu nedenle çözelti sulandırıldığı ölçüde hidroliz daha da ilerleyecek ve çok seyreltik bir Boraks çözeltisinde disosie olmamış Borik asid, hidroksil anyonu ve sodyum katyonu bulunacaktır.

Bir kapsül içine biraz Boraks, üzerine derişik H_2SO_4, metil yada etil alkol katılarak amyant üzerinde alttan ısıtılırsa, Borik asidin esteri oluşur ve buharlaşarak, yakıldığında yeşil bir alev vererek yanar.

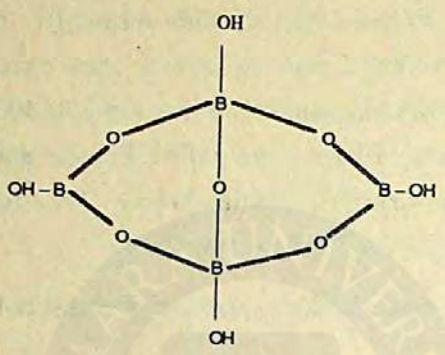
$$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow 4B(OH)_3 + Na_2SO_4$$

$$B(OH)_3 + 3\,CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + 3H_2O$$

Borik asidin trimetil esteri yakılınca Borik asid anhidridine dönüşür.

$$2B(OCH_3)_3 + 9O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 9H_2O + B_2O_3$$

$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ bileşimindeki Boraks anyonunun yapısı şöyle şematize edilebilir:



ÜRETİMİ

1) Borik asidin Sodyum karbonat ile reaksiyonuyla Boraks üretimi.

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$

Boraks çözeltisi 60 °C' ın üzerinde ise Boraks pentahidrat ($5H_2O$), daha düşük sıcaklıklarda ise Boraks dekahidrat ($10H_2O$) kristallenir. Dekahidrat kolay su kaybettiğinden korunması pentahidrattan daha zordur.

2) Kolemanit'ten Boraks üretimi.

Öğütülmüş kalsine Kolemanit, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ ile reaksiyona sokulur. Oluşan $CaCO_3$ çamuru süzülerek, ana çözelti kristallendirilir.

$$2(2CaO.3B_2O_3) + 4NaHCO_3 + Na_2CO_3 + 28\ H_2O \longrightarrow$$
$$3Na_2B_4O_7.10H_2O + 4CaCO_3 + CO_2$$

3) Tinkal'den Boraks üretimi.

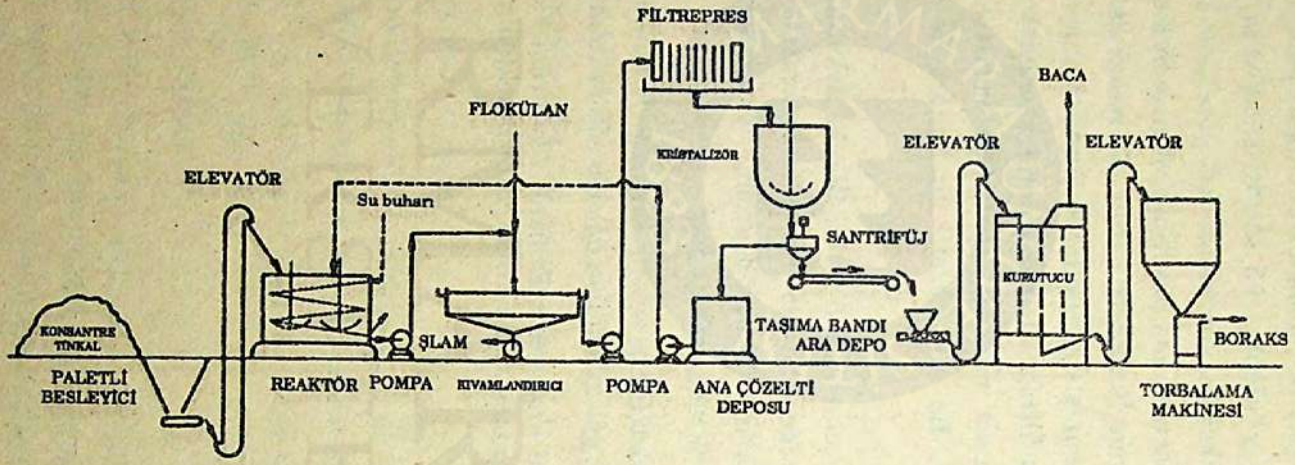
($Na_2B_4O_7.10H_2O$), ham Boraks şeklindeki cevher beraberinde bulunan kilden, çok az miktarda bir çöktürücü kullanılarak, kurtarılmaktadır. Maliyet açısından Kolemanitten başlayarak yapılan üretimden daha az masraflıdır.

Üretim kesintili olarak yapılmaktadır. Şekil (3). Bir evvelki işlemde santrifüjde Boraks kristallerinden ayrılan Boraks ana çözeltisi, indirekt olarak su buharı ile ısıtılan, çift karıştırıcılı iki reaktöre alınır. Yaklaşık 10 mm tanecikli konsantre Tinkal, paletli besleyici ve elevatörle reaktöre yüklenir. 95-100°C sıcaklıkta ve karıştırarak çözündürülür. Tinkal beraberindeki kil, çözeltide kolloidal haldedir. Çöktürebilmek amacıyla, ana çözeltinin onbinde birkaç oranında floküle edici -iyonik olmayan- bir çözelti katılır. Kil birkaç dakikada çöker. Dipteki killi çözelti kısmı (şlam) reaktörün altından alınır ve kısmen berrak olan üstteki çözelti filtrepresten geçirilerek kristalizöre gönderilir. Kristallendiricide oluşan magma, santrifüje verilerek kristaller ana çözeltiden ayrılır. Bu ana çözelti su buharı ile ısıtılan depolara gönderilir.

Santrifüjden alınan % 5 nemli Boraks dekahidrat kristalleri bir ara depoya ve oradan da elevatörle kurutuculara verilerek, 60°C'ı aşmayan sıcaklıkta kurutularak depolanır ve torbalanır. Kristal Boraks dekahidrat (BDH) % 99.5 saflıktadır.

4) Boraks dekahidrat, ayrıca, kernit ($4H_2O$'lu), uleksit, pandermit veya Boraks içeren göl sularından da elde edilmektedir.

55000 ton/yıl kapasiteli, Etibank Bandırma Fab. Tinkal'den Boraks üretimi akış şeması Şekil (3) de gösterilmektedir.



Şekil 6. Tinkal'den Boraks üretimi basitleştirilmiş akış şeması (Bandırma, Etibank Fab.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(III) SODYUM PERBORAT

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(Sodyum Borat-peroksihidrat, $NaBO_2.H_2O_2 . 3H_2O$)

50 °C' ın üstündeki sıcaklıklarda ağartıcı özellik göstermesinden dolayı, özellikle, tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak, deterjan ve sabun üretiminde kullanıldığı gibi, elektro kaplama, boyacılık, dişçilik, tutkal üretimi, kozmetik, organik peroksidlerin üretimi, butadien, etilen gibi monomerlerin polimerizasyon reaktifi olarak da kullanılmaktadır. 1972 yılında Avrupa'daki tüketimi 450000 ton olmuştur.

ÜRETİMİ

1) Tinkal'den başlayarak üretilmesi.

Önceleri rafine Boraks dekahidrat kullanılmaktayken, bugün ham konsantre Tinkal kullanılmaktadır.

Boraks çözeltisi % 50'lik NaOH çözeltisi ile stökiometrik oranda indirekt olarak su buharı ile ısıtılan reaktörde karıştırılıp, Sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti basınçlı döner filtrelerden süzülerek çözünmeyen kısımlardan ayrılır. Çözelti bir hava soğutucusunda ters hava akımı ile soğutularak tanklara depolanır. Buradan bir pompa ile, dıştan soğutmalı sınıflandırıcı tipte bir kristalizöre gider. Kristalizöre sürekli olarak verilen % 70'lik H_2O_2 çözeltisi ile Sodyum perborat oluşur ve gitgide büyüyen kristaller kristalizörün dibine çökerler.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + 2NaOH \longrightarrow 4NaBO_2 + 11H2O$$

$$NaBO_2 + H_2O_2 + 3H_2O \longrightarrow NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$$

Kristallendiricideki çözelti H_2O_2' in bozunmasını katalizleyecek ağır metal iyonlarını içermemelidir. Kristallendiricinin dibinden alınan ve kristalleri içeren magma, üstten hareketli otomatik kazıyıcılı, sepet tipinde bir santrifüje yüklenerek ana çözeltiden ayrılmakta, kazınarak alınan nemli kristaller bir akışkan yatak kurutucuda kurutulmaktadır.

Ürünün aktif oksijeni % 10.3, (1:2) B_2O_3 oranı % 22.6'dır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

20000 ton/yıl kapasiteli, Etibank, BandırmaFab., Sodyum perborat üretimi akış şeması Şekil (4)'de gösterilmektedir.

2) Elektroliz yöntemi ile üretilmesi.

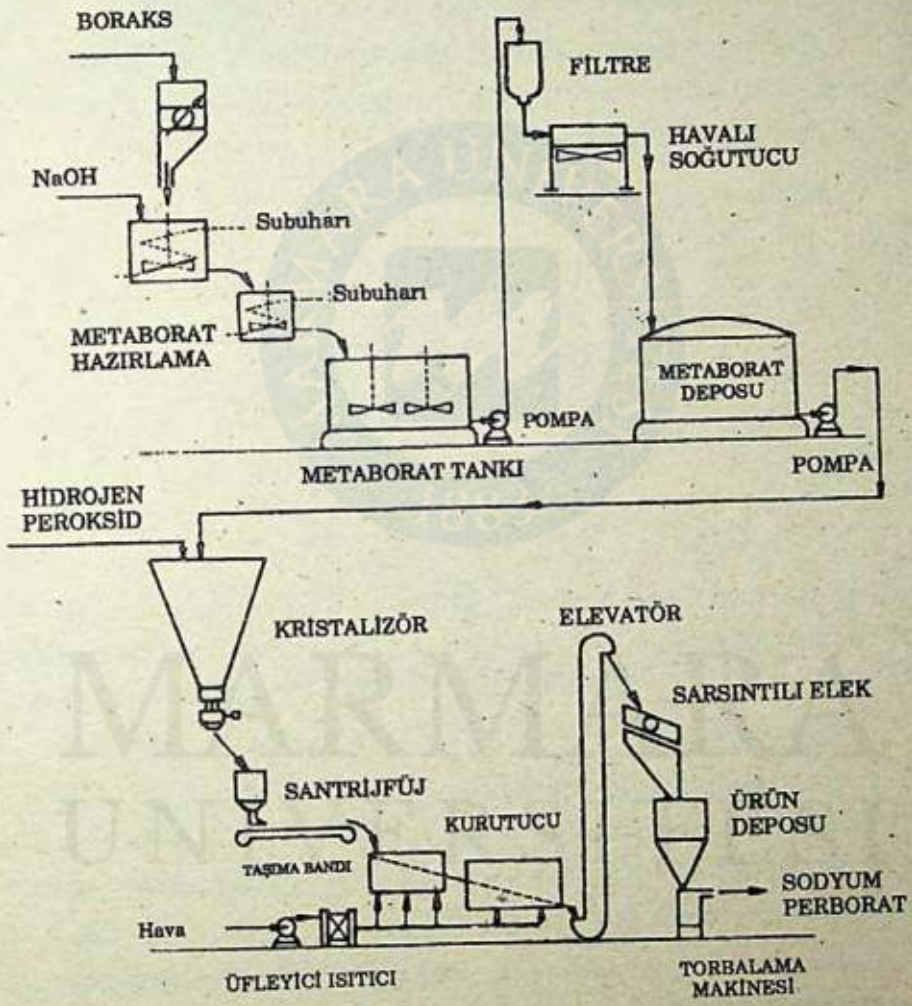
Küçük çaptaki üretimler için kullanılan bu yöntemde, Sodyum perborat, Na_2CO_3 içeren doymuş rafine Boraks dekahidrat çözeltisinden anodik oksidasyonla elde edilir. Rafine Boraks, soda ve az miktarda kromat içeren elektrolit çözeltisi, çinko çerçeveler arasına gerilmiş platin örgülü anodlar ve demir katodlar arasında yüksek bir akım yoğunluğunda (50amp/dm^2) elektroliz edilir. Elektroliz edilen çözeltinin 10 °C'ın altına soğutulmasıyla perborat kristallenerek ayrılır. (5.2 kw saat/kg kuru tuz)

3) 1 mol Na_2O_2, 4 mol Borik asıd ile karıştırılırsa Perboraks elde edilir.

$$4H_3BO_3 + Na_2O_2 \longrightarrow Na_2B_4O_7.H_2O_2 + 5H_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 6. Sodyum Perborat üretimi basitleştirilmiş akış şeması (*Bandırma, Etibank Fab.*)

(IV) (REFRAKTER BOR BİLEŞİKLERİ

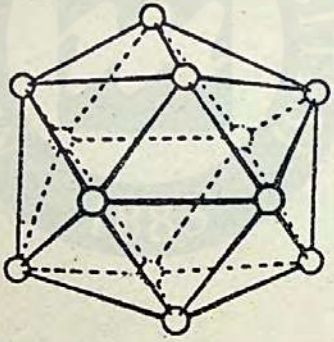
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BOR KARBÜR

B_4C, elmas gibi çok sert bir cisim olduğundan, teknikte delici, yontucu, aşındırıcı, zımparalayıcı olarak kullanıldığı gibi, araştırmada, nükleer zırh (nötron absorblayıcı), nükleer reaktörlerin kontrol çubuklarında da kullanılmaktadır.

Karbon dirençli bir elektrik fırınında, 2600 °C' da, B_2O_3'ün kok (petrol koku) ile ısıtılarak oluşturulan reaksiyonundan siyah kristaller şeklinde elde edilir. % 99 saflıktadır.

$$2B_2O_3 + 7C \longrightarrow B_4C + 6CO$$



Şekil 7. Kristal Bor ve B_4C' deki ikosahedral B_{12} grubu

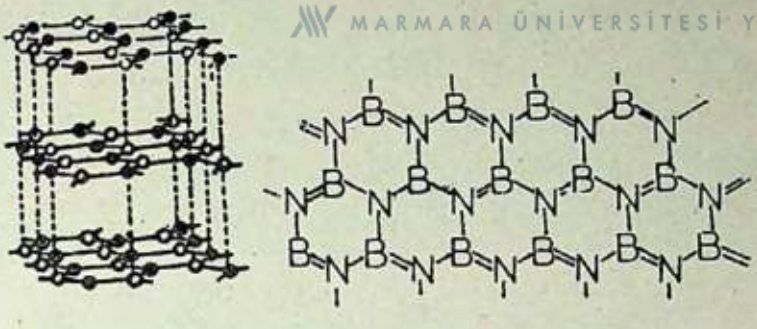
BOR NİTRÜR

Birbirine bağlanmış bir Bor ve bir Azot atomu, iki karbon atomununki kadar sayıda elektrona sahiptir. Dolayısile, C bileşiklerinin B-N analoğu olan çok sayıda bileşik vardır. Bornitrit $(BN)_x$, grafitin yapısına çok benzer bir yapıdadır. Şekil (5).

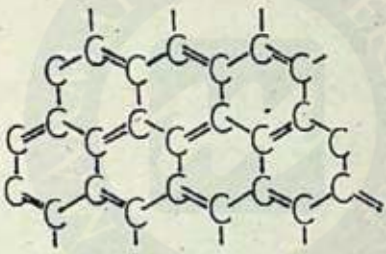
Borazon, BN, iki türlü katı şekil gösterir. Birisi, hekzagonal sistemde grafit tabakaları gibidir, kaydırıcı olarak kullanılır. ikinci şekli ise elmastan daha sert olup kübik kristaller şeklindedir. Refrakterlerde, yüksek sıcaklık kaydırıcısı, dielektrik, kimyasal donatım parçaları, aşındırıcı olarak kullanılmaktadır.

Bor Karbür ve Borazon bilinen en sert bileşiklerdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Bor Nitrür'ün (BN) kristal yapısı



Grafit

Şekil (8)

Yapı olarak grafite benzemekle birlikte, Bornitrür'ün fiziksel özellikleri çok farklıdır. BN, beyaz, çok iyi bir yalıtkan olup, diamanyetik susseptibilitesi grafitinkinden çok fazla küçüktür.

BN, çok stabil olmasına rağmen, kızıl derecede su buharıyla bozunur.

$$BN + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3BO_3$$

Flor ve HF ile, düşük sıcaklıklarda,

$$2BN + 3F_2 \longrightarrow 2BF_3 + N_2$$

$$BN + 4HF \longrightarrow NH_4BF_4$$

BORÜRLER

Metal oksidin, yüksek sıcaklıkta (2000 °C), vakumda, B_4C ve C ile indirgenmesiyle elde edilirler.

$$2TiO_2 + B_4C + 3C \longrightarrow 2TiB_2 + 4CO_2$$

Diğer bir yöntem de erimiş boratların elektrolizidir.

Borürler yüksek erime noktalı, sert, iyi iletken ve refrakterdirler. ancak, Na_2O_2 gibi bazik oksidanlar sıcakta parçalarlar.

TiB_2 (Titan diborür) ve ZrB_2 (Zirkon diborür)' ün erime noktaları 3000 °C' ın üzerinde olduğundan, süper refrakter maddelerdir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, özel amaçlarla, uçak ve roket refrakteri olarak kullanılırlar.

Kiessling'e göre, metal borürler şu düzenlerde olabilirler:

a) İzole Bor atomları (M_2B)

b) Zig-zag zincirler (MB)

c) Çift zincirler (M_3B_4)

d) Hekzagonal tabakalar (MB_2)

e) Üç boyutlu şebekeler (MB_6)

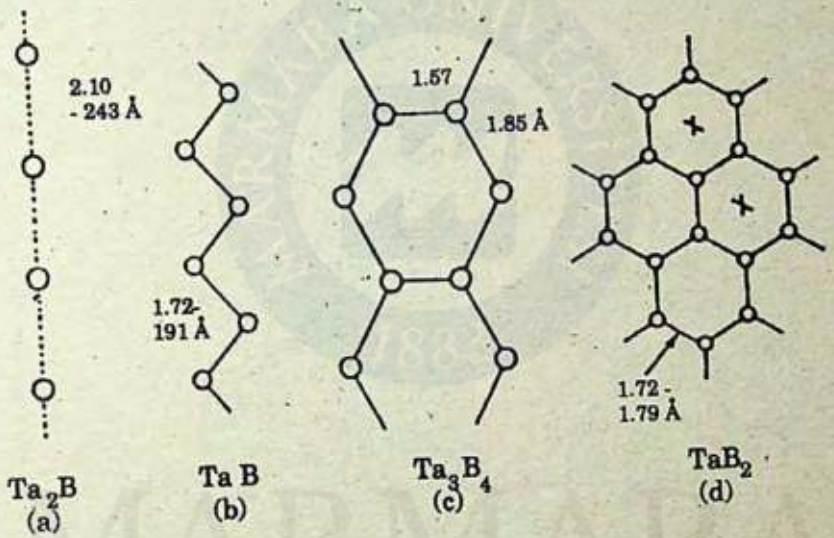
Şekil (10) de, FeB zig-zag zincirlere örnektir. Trigonal prizmaların köşelerinde Fe atomları, merkezlerde B atomları vardır. Bor atomları kovalent bağlıdır. AlB_2 hekzagonal tabakalara örnektir. CaB_6, SrB_6, BaB_6 ve lantanitlerin borürleri, birim hücrenin merkezini Bor atomlarının işgal ettiği bir oktaedron kübik yapı gösterirler.

MnB_2 (min % 6 Mn ve min % 18 B) demir alaşımları yapımında kullanılır.

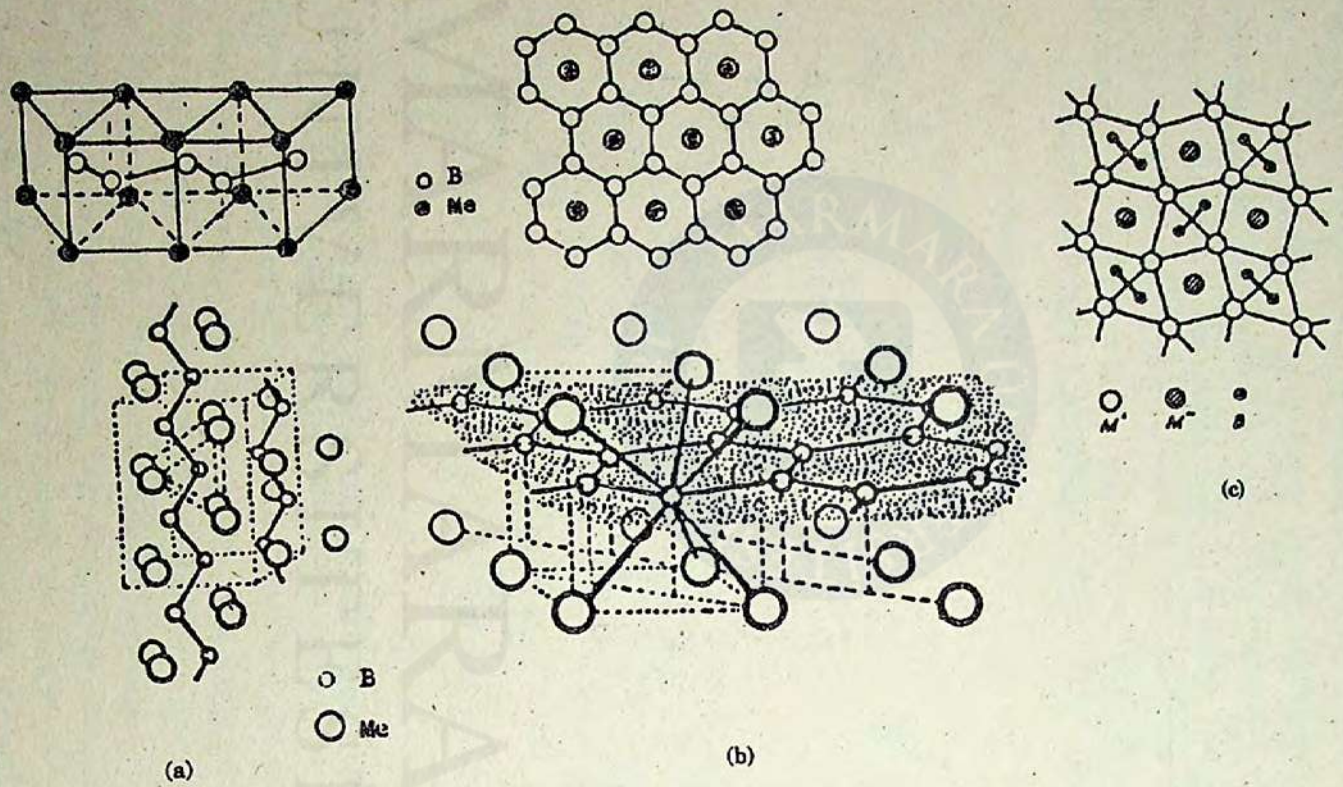
FeB'de herbir Bor atomu 6 Fe atomu ile sarılmıştır. (Fe-B, 2.12-2.18 A°) fakat Bor atomlarının en yakın komşuları yine iki Bor atomudur (1.77A°). Bu nedenle Bor atomları sonsuz zincir oluştururlar. AlB_2'de Bor atomları aralarında Al'ların bulunduğu tabakalarda yerleşmiştir. Bir Bor tabakasının yapısı grafit yapısındaki bir tabakanınkiyle aynidir, herbir bor atomu diğer üç Bor atomundan eşit uzaklıktadır. (1.73A°). ve 6 Al atomu tarafından sarılmıştır. Yapı Aluminyum atomları trigonal bir prizmanın köşelerinde olmak üzere düzenlenmiştir. Tabakalı Borürlerin çoğu AlB_2 yapısındadır. Ancak, Mo-B ve W-B sistemlerinde Me_2B_5 ideal bileşimli fazlar da bulunmaktadır. Bunlarda Şekil (9 - d) de gösterilen hekzagonal tabakalaşmada X ile işaretlenen noktalara B

atomları girmiştir. Bazı Borür'lerin yapısı Şekil (9) de gösterilmektedir. örnek olarak başlıca 4 türe ait örnekler veren Ta-B sistemi alınmıştır.

Daha yüksek (Me-B) oranlarında ilgi çekici, üç boyutlu, Bor'lu şebekeler gözlenmiştir. Örneğin CaB_6'da ve ayni yapıdaki çok sayıdaki bileşikte Bor şebekesi köşelerinden birleşmiş oktahedral B_6 grupları içerir ve şebekenin büyük boşluklarında (Şekil 10) 24 Bor atomu ile sarılmış Ca atomları yerleşmiştir (Ca-B, 3.05 A°). Bu yapıda (B-B) uzaklıkları (Fe-B) ve (AlB_2) yapılarındaki gibi yaklaşık 1.7A°'dür.



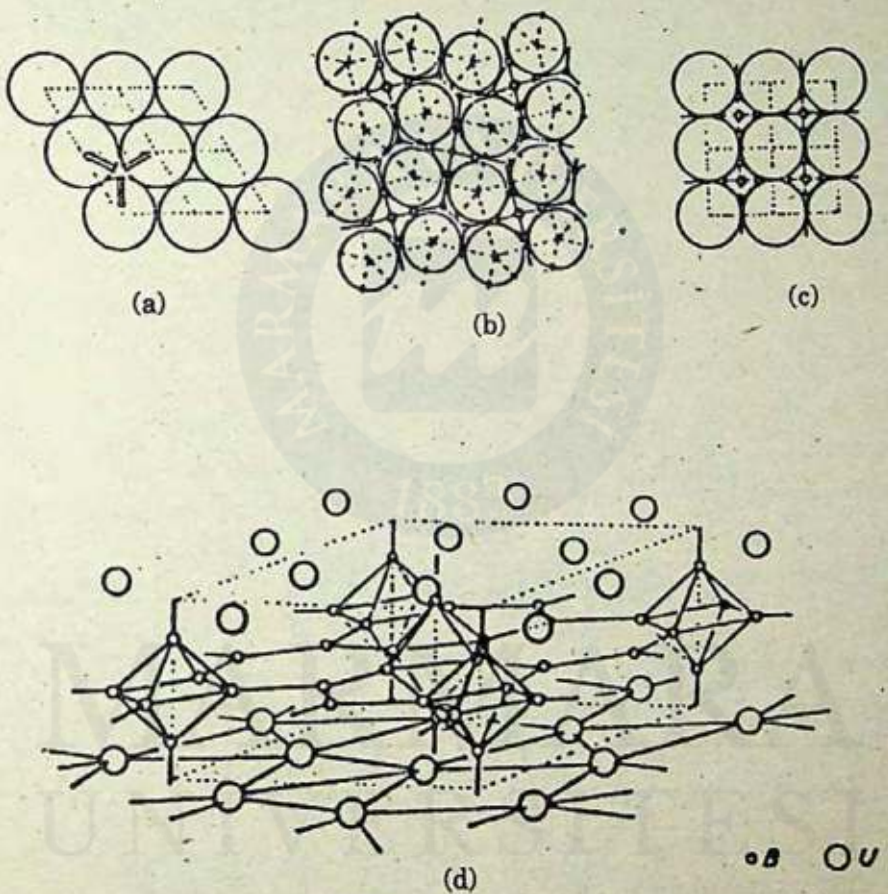
Şekil (9). Borür'lerde Bor atomlarının yerleşimi. a) İzole Bor atomları b) Tek zincir c) Çift zincir d) Hekzagonal tabaka.



Şekil (10) Kristal yapılarından örnekler. a) FeB b) AlB_2 c) $M'_2 M''B_2$ Borür'lerde.

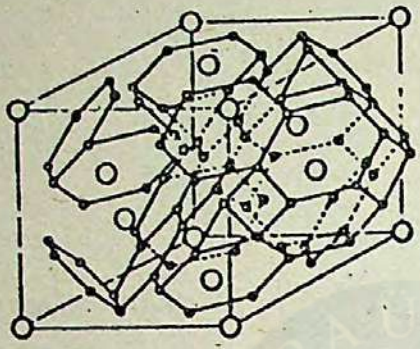
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

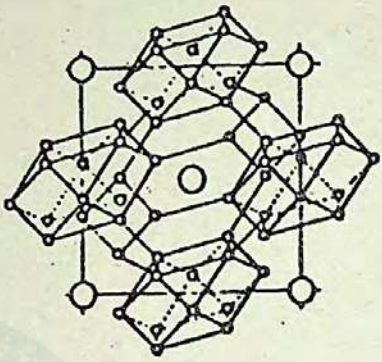


Şekil (11). Metal Borür'lerin kristal yapıları. a) Tabakalar arası trigonal prizma boşluklarındaki Bor ile UB_2 (AlB_2)'de metal tabakası b) Tabakalar arası 6 ve 8 koordinasyonlu UB4 durumu c) CaB_6 (ThB_6) yapısında metal tabakası d) UB_4 yapısı

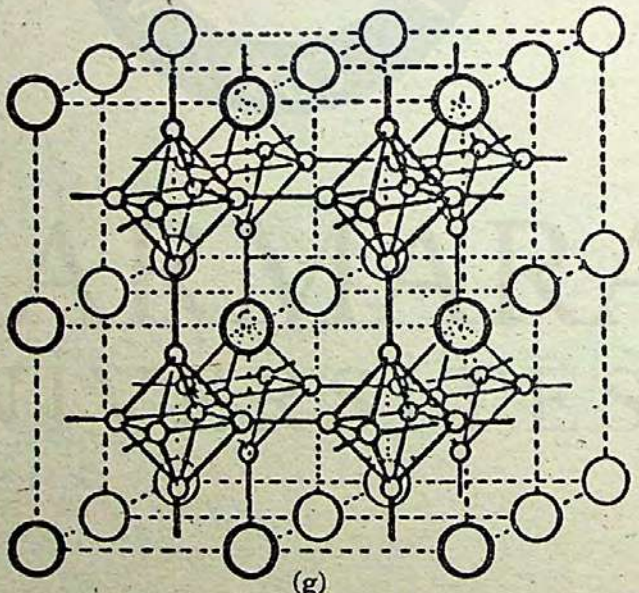
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



(e)



(f)



(g)

e) U çevresinde 24 Bor atomunun koordinasyonunu gösteren UB_{12} yapısı f) U atomları ve B_{12} gruplarının (NaCl'e benzer şekilde) UB_{12} yapısında yerleşimi g) CaB_6 kristal yapısı.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(V) BOR-HİDROJEN BİLEŞİKLERİ
(Bor Hidrür'ler)
BORANLAR (B_xH_y)

Metalik Mağnezyum ve Bortrioksidin ısıtılmasıyla oluşan Mağnezyum borür, asidlerle reaksiyona sokulunca çoğunluğu Hidrojen olan bir gaz ele geçer. Bu gaz uçucu Bor hidrür'leri içermektedir. En basit Bor hidrür'ün yapısının (BH_3) olması umulursa da bu bileşik kararlı bir yapıda olmadığından en basit Bor hidrür (B_2H_6) yapısındadır. Bor bileşiklerinin yapısı iki sınıfta incelenir. (B_nH_{n+4}) yapısında olan ve nisbeten kararlı olan bileşikler (B_2H_6,B_4H_8,B_6H_{10} gibi) ve (B_nH_{n+6}) yapısına uyan dayanıksız yapılı bileşikler (B_4H_{10}, B_5H_{11} gibi.).

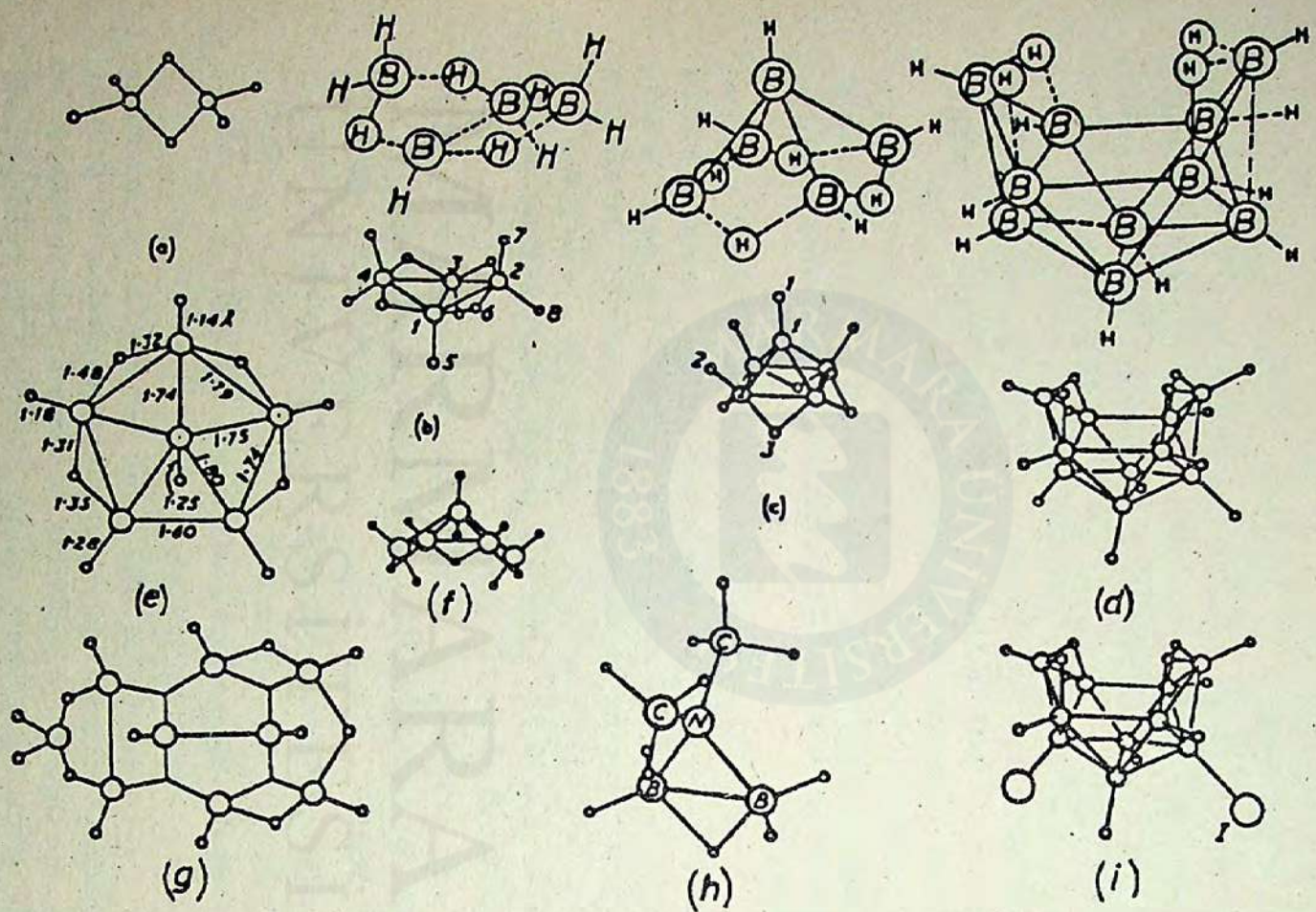
Günümüzde tanımlanmış ve izole edilmiş, 18 adet Boran bulunmaktadır. Boran'lar içerdikleri Bor atomu sayısına göre adlandırılırlar. Örneğin: B_2H_6 Diboran, B_4H_8 tetraboran, B_5H_{11} pentaboran, $B_{10}H_{14}$ dekaboran gibi.

Boran'lar kolay yanan ve zehirli bileşiklerdir. Ortamda tehlike yaratmadan bulunabileceleri sınır konsantrasyon 0.1 ppm'dir. Ancak, 2-4 ppm'den az miktarlarda iken kokularının farkedilmesi olanaksız olduğundan varlıklarının kontrolü önem kazanmaktadır. Eğer hacmen % 0.5'i aşan konsantrasyonlarda bulunurlarsa, havada ve Oksijenli ortamda tutuşturucu bir kaynağa gerek olmadan, kendiliğinden patlamalara neden olabilirler.

Bu hidrürlerin en önemlileri Diboran, Pentaboran ve Dekaboran'dır. Bazı fiziksel özellikleri Tablo (3) da gösterilmektedir.

Hidrür	E.N. (°C)	K.N. (°C)
B_2H_6 (Renksiz, ısıya dayanıksız)	-165.5	-92.5
B_5H_9 (Renksiz, ısıya dayanıklı)	-46.8	58.4
$B_{10}H_{14}$ (Beyaz rombik kristaller, 250 °C'a dayanıklı)	98.8	213

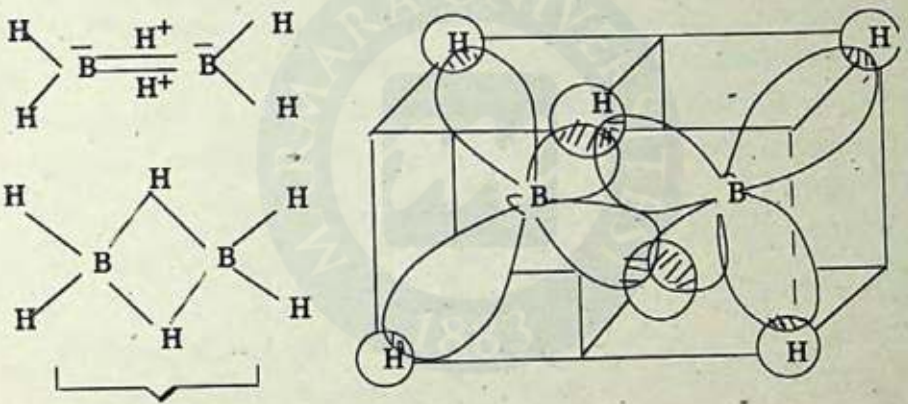
Diboran'da, tipik bir örnek olarak, bir normal Lewis yapısının gerektireceği 8 kovalent bağı oluşturacak yeterli elektron çifti bulunmamaktadır. Diğer Bor hidrürleri gibi, bu hidrür de elektron eksikliği olan bir bileşiktir. Moleküllerdeki atomların düzenleri bilinmediğinden , bor hidrürleri tek-elektron bağları yada kısmen bağ yapmamış yapılarla açıklamak olanaksızdır. Bazı boranların yapısı Şekil (12)'de gösterilmektedir.



Şekil (12). a) B_2H_6 b) B_4H_{10} c) B_5H_9 d) $B_{10}H_{14}$ e) B_6H_{10} f) B_5H_{11} g) B_9H_{15} h) $(CH_3)_2N.B_2H_5$ i) $B_{10}H_{12}I_2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Diboran'ın yapısı, iki köprü Hidrojeni katılmış olmasına rağmen, etilenin yapısını andırır. B_4H_{10}, bir katlanmış oktagondur, B_5H_9 ise bir tenteye benzer. $B_{10}H_{14}$ teki Bor atomları 12 köşesinden ikisi yokolmuş olan bir ikozahedronun bir bölümünü oluştururlar. Bu moleküllerin periferleri üzerindeki (B-H) tek bağlarının bilinen kovalent bağlar olarak dikkate alınabilirse de bir Hidrojen atomu ayni anda iki Bor atomuna bağlı olduğundan, Hidrojen köprüleri farklı bir yapı oluşturur. Burada bir tek elektron çifti 3 atomu birarada tutmaktadır. Diğer bir deyişle, Diboran yapısında 8 tane (B-H) bağı içermektedir.



Şekil (13). Diboran'ın yapısı.

Molekülde 12 elektron ve 6 elektron çifti vardır. Bor atomlarının herbiri üçer elektron çifti, Hidrojen atomlarının herbiri ise birer elektron çifti içermektedir. Öyleyse herbir (BH_2^-) birimi ikişer elektron çiftinden toplam dört elektron çifti, 2 (BH_2) için de 4 adet (B-H) bağı oluşturacak şekilde bulunmaktadır, yani $8e^-$. Geri kalan iki elektron çifti ise, (B-H-B) bağlarını oluşturmaktadır. Ancak, burada elektronca fakir bileşikler adı verilen bileşiklerde görülen bir durum vardır ve elektron çiftleri sayısı için yeterli elektron olmadığından, bir elektron çifti (iki elektron) üç atom üzerine yayılmak durumundadır. Böylece, üç atomlu (B-H-B)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

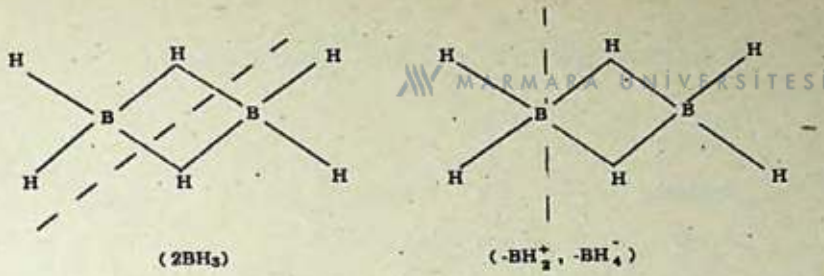
köprü bağı içinde olduğu gibi, bir bağ içinde bir elektron çifti üç atoma bağlanırsa çok (üç) merkezli bağ adını almaktadır. Diboran molekülünde bir kenarları ortak olan bozulmuş iki tetraeder şekli ortaya çıkmaktadır. Bor (sp^2), Hidrojenin s orbitali ile (sp^3) tipinde hibridleşerek, iki tetraedrik Bor atomu Hidrojen köprüleri ile birbirlerine bağlanmaktadır. Ancak bu çok merkezli bağlar bilinen kovalent bağlardan önemli derecede daha zayıf olmaktadır. Böyle bağlara $Al_2(CH_3)_6$ da örnek olabilir. Trimetil aluminyumun dimerinde de 6 metil grubundan ikisi köprü metilleridir.

B_5H_9'da 4 Hidrojen köprüsü vardır. Ayrıca piramidin tepesindeki Bor atomunun diğer Bor atomlarına bağlanabilmesi için yalnızca üç elektron çiftinin bulunmasına karşın, tepedeki Bor atomuna eşit uzaklıktaki 4 Bor ile 4 bağ oluşturulur. Yani, burada 5 Bor atomunu birbirine bağlayan 8 elektronlu bir "5 merkezli bağ" vardır.

Benzer şekilde, $B_{10}H_{14}$' deki 10 Bor atomu, bir kesik ikozahedronun yüzeyinde hemen tümüyle üniform olarak dağılmış yalnızca 16 değerlik elektronu tarafından birarada tutulmaktadır. $B_{10}H_{14}$'deki ikozahedral kısım ile yalnızca kristalin elementel Bor'da değil, Bor karbür ($B_{12}C_3$), Bor suboksid ($B_{12}BO_2$) ve $K_2B_{12}H_{12}$ tuzu gibi çok sayıda Bor bileşiğinde bulunan ikozahedron arasındaki benzerlik de kaydedilmelidir. Ayrıca, intermetalik $MoAl_{12}$ ve WAl_{12} bileşiklerinde de Aluminyum atomlarının benzer ikozahedrası da bulunmaktadır. $B_{10}H_{14}$ yapısına dikkatlice bakıldığında 4 Bor atomunun yandan kesilmesiyle B_4H_{10}'daki gibi yönlenmiş Bor'lara sahip bir 4 Bor'lu kısım oluştuğu görülebilir. Ayni şekilde, 6 Bor atomunun tabandan kesiti de B_6H_{10}'a çok benzeyen bir kısım oluşturur.

Diboran, B_2H_6, hoş olmayan kokulu bir gazdır. Trimetil amin ile $(CH_3)_3$ N-BH_3, Metilsiyanür ile CH_3CN-BH_3 ve diğer hidrürler ile Borhidrür iyonu (BH_4^-) oluşturur. Nemli havada tutuşabilir ve hemen Borik asid ve Hidrojene hidrolizlenir. Diboran molekülü, reaksiyonlarda simetrik ya da asimetrik şekilde bölünmektedir. Şekil (14).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (14)

Isıl dayanıklılığı olan B_5H_9 ve $B_{10}H_{14}$, Diborandan 120-240 °C arasında Hidrojen gazı ayrışması ile oluşur.

Diboran, yüksek boranlar, amin boranlar, borkarbürler, borhidrürler üretiminde başlangıç maddesi olarak, Silisyum ve Germanyum yarı iletkenlerinde katkı maddesi olarak jet-roket yakıtı olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, metal ve seramiklerin üzerinde ince ve sert metal borür sırların yapımında, bazı ilaçların üretiminde kullanıldığı gibi, ayni zamanda güçlü ve seçimli bir indirgen olduğundan, asitlerin, nitrillerin, aldehidlerin, ketonların, laktonların, epoksitlerin indirgenmesinde ve sentez reaksiyonlarında hidroborasyon reaktifi olarak da kullanılır.

B_2H_6, eterli çözeltide ve oda sıcaklığında, olefinlerin (C-C) çifte bağına katılarak Trialkilboran'lar oluşturur.

$$6R\text{-}CH{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow 2\,(R\text{-}CH\text{-}CH_2)_3.B$$

DİBORAN'IN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

1) (Cu-Al) katalizörü üzerine, 450 °C' da, BF_3 veya BCl_3' ün H_2 yada NaH ile reasiyonuyla,

$$2BCl_3 + 6NaH \longrightarrow B_2H_6 + 6NaCl$$

2) Lityum aluminyum hidrür ($LiAlH_4$) ve Bortriklorür'ün eterli çözeltide oluşturulan reaksiyonuyla,

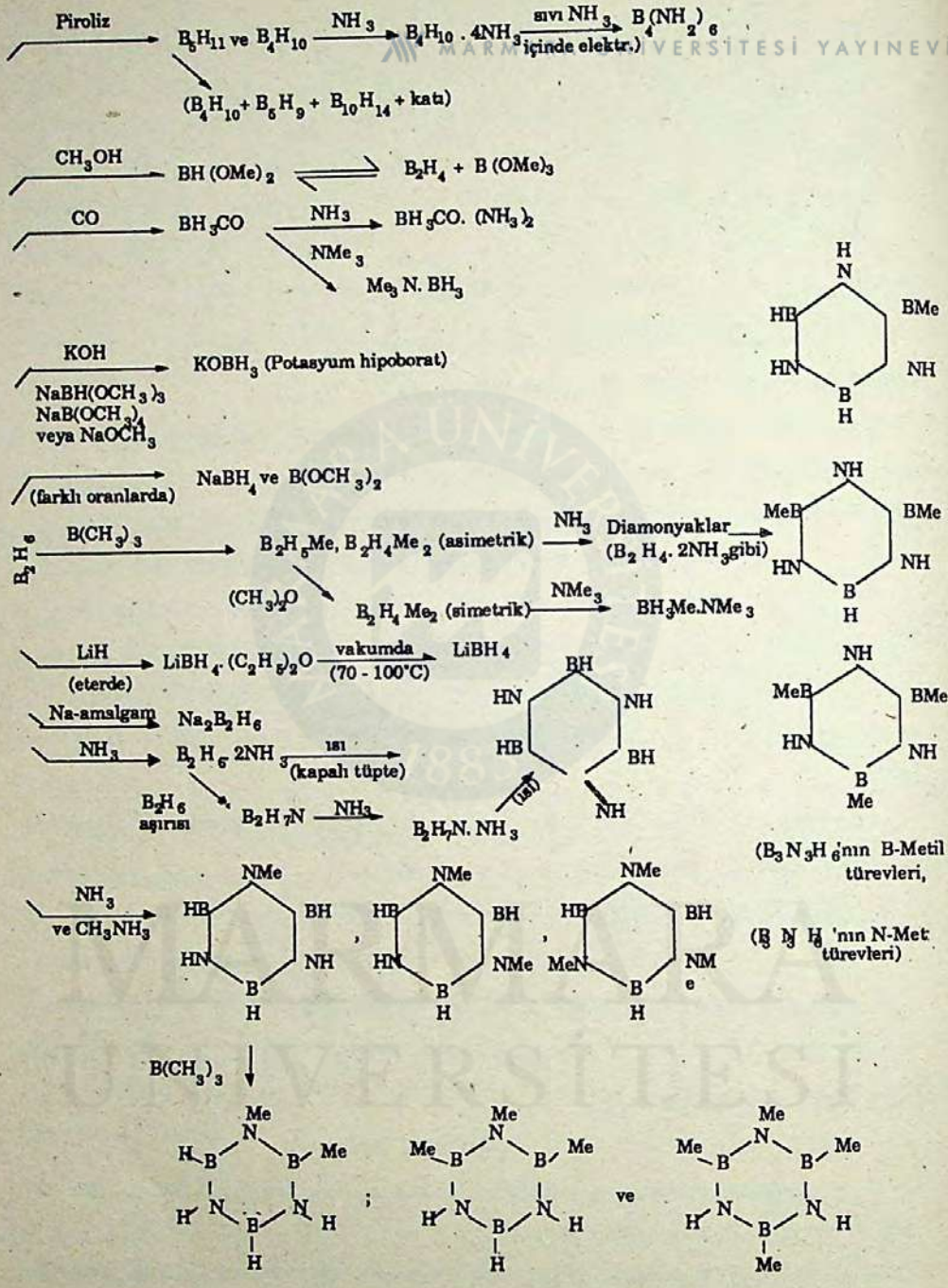
3) Potasyum (yada Na) borhidrür (KBH_4) ile BF_3 'ün Dietilen glikol dimetil-eter çözücüsü içinde oluşturulan reaksiyonuyla:

$$3KBH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 3KBF_4 + 2B_2H_6$$

4) $NaBH_4$' ün H_2SO_4 ile reaksiyonuyla,

5) Bor oksid'in Al/$AlCl_3$ varlığında H_2 ile doğrudan indirgenmesi ile.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (15). Diboran'ın, B_2H_6, reaksiyonlarından örnekler

$$\xrightarrow{2NH_3} 2R_3N.BH_3\ (R_2NH.BH_3,\ RNH_2.BH_3)$$ (Aminboran-amin türüne bağlı olarak)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$\xrightarrow[\text{olefin}]{6R\text{-}CH\text{-}CH_2} 2\,(R\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3\,B$$ (Trialkilboran)
(oda °C, eterde)

$$\xrightarrow[\text{(dietileter'de)}]{2Na} NaBH_4 + NaR_3H_3$$

$$\xrightarrow[\text{(sulu)}]{4NaOH} 3NaBH_4 + NaB(OH)_4$$
(Na-Borhidrür) (Na-Metaborat)

$$\xrightarrow[\text{(Na-Alkoksit)}]{3NaOR} 3NaBH_4 + B(OR)_3$$

$$\xrightarrow[\text{(Na-tetrametoksiborat)}]{3NaB(OR)_4} 3NaBH_4 + 4B(OR)_3$$

$$\underset{\text{(trialkoksiboran)}}{4B(OR)_3} \rightleftharpoons 6(OR)_2\,BH$$ (Dialkoksiboran)

$$\xrightarrow{Ar_2BOR} Ar_2\,BH$$ (Diarilboran)

$$\xrightarrow[(80\ ^\circ C)]{Al(CH_3)_3} Al(BH_4)_3 + B(CH_3)_3$$

Şekil (15). Diboran'ın, B_2H_6, reaksiyonlarından örnekler

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BORANATLAR (Metal Bor Hidrür'ler)

Bor hidrürler içinde en dengeli olanları alkali metal Bor hidrür'leridir. Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) kuru havada 300 °C' da, vakumda 400 °C' da kararlıdır.

Bu sıcaklığın üzerinde Na ve K Bor hidrür'ler süblimleşir. Ti, Galyum, Bakır ve Gümüş Borhidrür'ler oda sıcaklığı ve biraz üzerinde bozunmaktadırlar. Çok değerli metallerin Bor hidrürlerinin kaynama sıcaklıkları çok düşüktür. Örneğin Aluminyum Borhidrur'ün kaynama sıcaklığı normal şartlarda 44.5 °C' dır ve havada patlayarak hidroliz olur. Kimyasal ve fiziksel özellikleri molekül yapılarına bağlıdır. Çözeltilerinde tetrahedral BH_4 iyonu bulunur. Alkali metal borhidrürleri, Lityum dışında yüzey merkezli kübik kristal yapıdadır ve tümü kuru havada kararlıdır. Sodyum ve Potasyum Borhidrür'ler alkali sulu çözeltilerden kristallendirilebilirler.

Li, Na, K Borhidrür'lerin K.N. ve bozunma sıcaklıkları Tablo (4) da verilmektedir.

Bileşik	K.N. °C	Bozunma sıcaklığı °C
$LiBH_4$	268	380
$NaBH_4$	505	315
KBH_4	585	584

Metal Borhidrürler, alkali metal hidrür'ünün aşırısının uygun bir Trihalojenür üzerine etkisiyle hazırlanırlar. Örneğin, $LiBH_4$ beyaz renklidir.

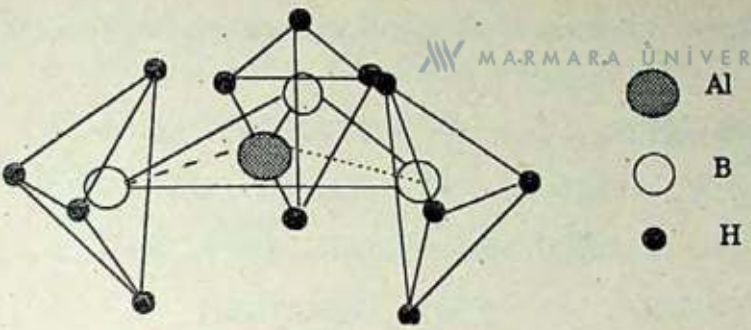
$4LiH + BX_3 \longrightarrow LiBH_4 + 3LiX$ reaksiyonuyla elde edilir. Ya da,

$4NaH + BF_3 \xrightarrow{180\ °C} NaBH_4 + 3NaF$ gibi.

Aluminyum Borhidrür (Boranat) ise, Metal alkilin B_2H_6 ile reaksiyonundan ele geçer:

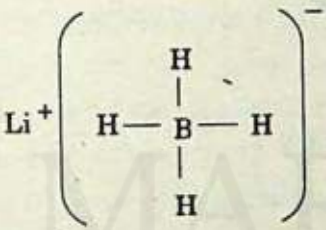
$Al_2(CH_3)_6 + 4B_2H_6 \longrightarrow 2B(CH_3)_3 + 2Al(BH_4)_3$. Aluminyum Boranat'ın yapı formülü Şekil (16)'daki gibidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (16)

$LiAlH_4$ ile $NaBH_4$ arasındaki açık farklılıklar şunlardır: $LiAlH_4$, suda yada alkolde tipik bir iyonik hidrür gibi davranarak hızla Hidrojen çıkarır. $NaBH_4$ ise daha az kararsız bir maddedir ve hidroksilik çözücülerde de kullanılabilir. Ayrıca sudan yada alkolden yeniden kristallendirilebilir. Zira, Bor iyonunun çok daha küçük olan boyutu bağlı hidrür iyonları üzerinde daha sıkı bir tutunmayı sağlar. Hidrojenler, böyle kompleks hidrürlerde, 3 değerli metale kovalent olarak bağlanırlar.



Sodyum Borhidrür'ün üretimi için diğer yöntemler şöyle özetlenebilir:

1) Bor-Hidrojen bileşiklerinden

a- Diboran ve Sodyum amalgam Dietil eter içinde 24 saat reaksiyona sokulur.

$$2Na + 2B_2H_6 \longrightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8$$

b- Diboran ve sulu NaOH çözeltisinden

$$4NaOH + 2B_2H_6 \longrightarrow 3NaBH_4 + NaB(OH)_4$$

c- Diboranın Sodyum alkoksit ve Tetrametoksiborat'la reaksiyonundan,

$$3NaOR + 2B_2H_6 \longrightarrow 3NaBH_4 + B(OR)_3$$

$$3NaB(OR)_4 + 2B_2H_6 \longrightarrow 3NaBH_4 + 4B(OR)_3$$

d- Diboran ile Sodyum Trimetoksihidroborat'ın reaksiyonundan,

$$NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH(OMe)_3$$

$$2NaBH(OMe)_3 + B_2H_6 \longrightarrow 2NaBH_4 + 2B(OMe)_3$$

e- Metil yada Etilborat'ların, otoklavda ve yüksek sıcaklıkta, çözücüsüz NaH ile reaksiyonundan,

$$4NaH + B(OR)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOR$$

f- Düşük sıcaklıklarda, Dietilen glikol Dimetil eterin veya Tetrahidrofuran'ın çözücü olarak katılmasıyla, Sodyum Trimetoksihidroborat'ın hızla ayrışmasıyla,

$$NaH + B(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH(OCH_3)_3$$

$$4NaBH(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaB(OCH_3)_4$$

2) Boroksid ve diğer Bor bileşiklerinden,

a- $2B_2O_3 + 2NaH \longrightarrow NaBH_4 + 3NaBO_2$

b- Sodyum metaborat'a alkali hidrürlerin indirgen etkisi ile

$$NaBO_2 + 2CaH_2 \longrightarrow NaBH_4 + 2CaO$$

c- Boraks (Borosilikat'ta olabilir)'ın 100 °C'ın üzerindeki sıcaklıkta Sodyum, Hidrojen ve Kuvars (Max 100 °C) ile etkileştirilmesi ile. Ele geçen karışımdan $NaBH_4$, sıvı Amonyakla çekilmektedir.

$$Na_2B_4O_7 + 16Na + 8H_2 + 7SiO_2 \longrightarrow 4NaBH_4 + 7Na_2SiO_3$$

d- 100 atm basınçta Hidrojen ile birlikte Aluminyum yada Silis indirgemesi ile,

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$3NaBO_2 + 4Al + 6H_2 \xrightarrow{\text{(kataliz)}} 3NaBH_4 + 2Al_2O_3$$

e- Metalik Sodyumun, Hidrojen ve BF_3 içine atomize şekilde püskürtülmesi ile,

$$4Na + 2H_2 + BF_3 \xrightarrow{180\ ^\circ C} 3NaF + NaBH_4$$

3) Elektrolitik yöntemle,

Sodyum metaborat'ın sulu çözeltisi anod-katod bölmeleri bir membranla ayrılmış olan bir elektroliz düzeneğinde elektrolizlenir. $NaBH_4$ katodda oluşur.

Reaksiyonlar:

Katod: $NaBO_2 + 8Na + 6H_2O + 8e^- \longrightarrow NaBH_4 + 8NaOH$

Anod: $8NaOH \longrightarrow 2O_2 + 4H_2O + 8e^-$

Toplam reaksiyon: $NaBO_2 + 2H_2O \longrightarrow NaBH_4 + 2O_2$

$NaBH_4$, seçimli indirgeme aracıdır Alkol saflaştırılmasında aldehit ve ketonların indirgenmesinde, boyalarda, polimerizasyon katalizörü olarak, kağıt hamurunun ağartılmasında, tekstil sanayiinde, Sodyum hidrosülfit üretiminde ve atıklardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, metallerin, her tür yüzeye (plastik dahil) elektrolitik yöntem kullanmaksızın kaplanmasında, kozmetikte (saç şekillendirme çözeltileri) de kullanılmaktadır.

$LiBH_4$, uzay roketleri için yüksek enerjili bir yakıttır. Katalizör, hidrojen kaynağı, indirgen olarak da kullanılır.

(VI) BOR-AZOT BİLEŞİKLERİ

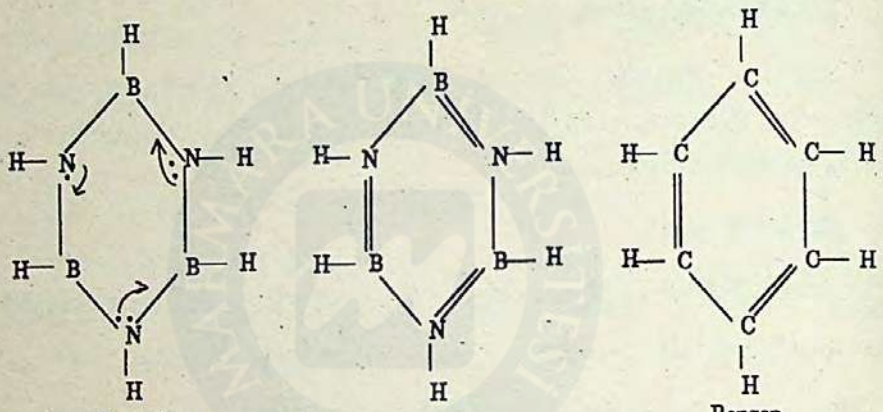
BORAZOL ($B_3N_3H_6$)

Renksiz bir sıvı olup, yapısı Benzen gibidir. Benzen'e benzer özellikler taşıdığından kendisine anorganik Benzen de denir. Yağları çözer, kolay tutuşur. Diboran üzerine Amonyağın etkisinden elde edilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \longrightarrow 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

Borazol yapısındaki Bor-Azot bağları arasında Kekulé tipi bir rezonans vardır ve (B-N) bağı uzunluğu (1.44 Å), 1.54 Å (tek bağlarda) ile 1.36 Å (çift bağlarda) arasında bulunmaktadır. Yapı formülü Şekil (17) deki gibi gösterilebilir. Bazı Borazol ve Benzen analoglarının erime ve kaynama noktalarının karşılaştırılması Tablo (5) de verilmektedir.

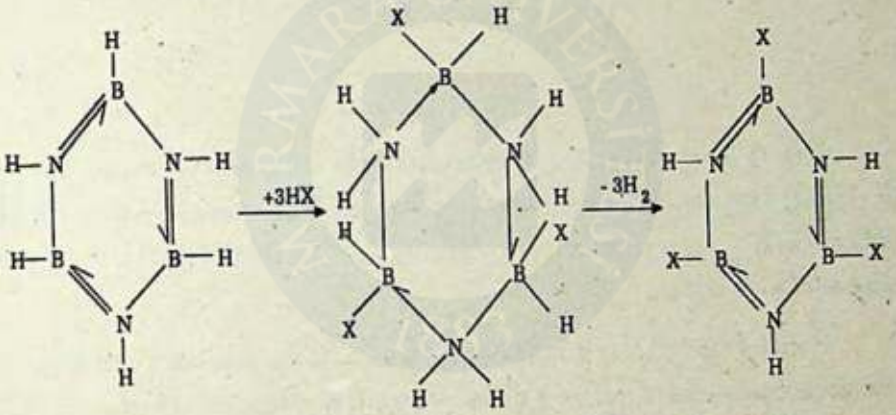


Şekil (17)

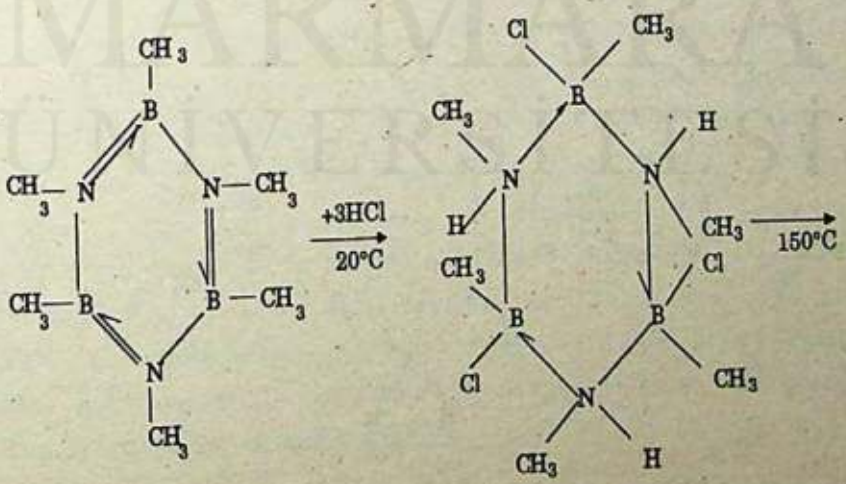
Bileşik	Erime Noktası	Kaynama Noktası
Benzen'ler	(°K)	(°K)
Benzen	279	353
Borazol	215	328
Toluen'ler		
Toluen	178	383.8
B-Metilborazol	214	360
N-Metilborazol	.....	357
Ksilen'ler		
m-Ksilen	219.4	411.8
B,B' -dimetilborazol	225	380
N,N' -dimetilborazol	....	381
B,N -dimetilborazol	.....	397
Mesitilen'ler		
Mesitilen	220.3	437.6
B,B' , B" -trimetilborazol	305	400
N, N' , N" -trimetilborazol	264	405

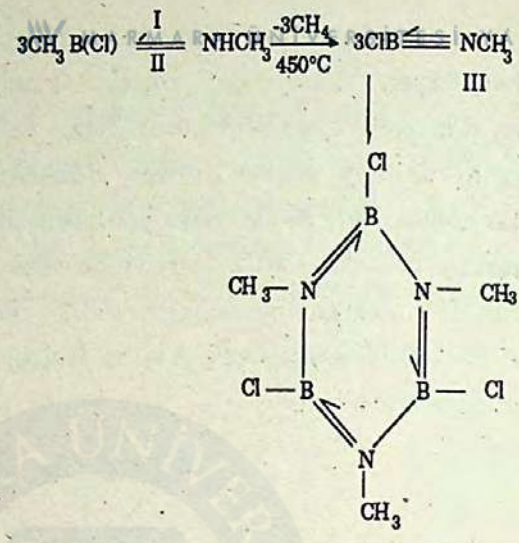
Tablo (5)

Borazol ve türevleri halojen ve oksijen içeren maddelerle katılma ve sübstitüsyon reaksiyonları verirler. 1 mol Borazol, 3 mol HX (X: Cl, Br), su, metanol veya CH_3I katar. NH_3, Trimetilamin ve Dietileter ile katılımlar daha yavaş ve zordur. Sübstitüe Borazol'lar benzer davranışlar gösterirler. Böyle reaksiyonlarda, daha negatif grup molekülün Bor atomuna katılır. HCl ve HBr ile reaksiyonlarda Borazol ile önce simetrik Trihalosiklohekzan'ların siklik trihalo analogları oluşur fakat bunlar 50-100 °C arası sıcaklıklarda Hidrojen kaybederek simetrik Trihalo-borazol'ler verirler.



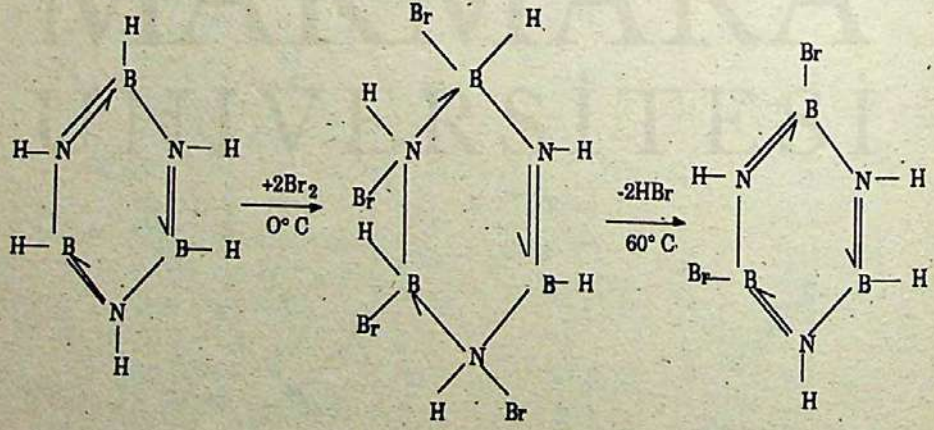
Hekzametil borazol ile reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir.



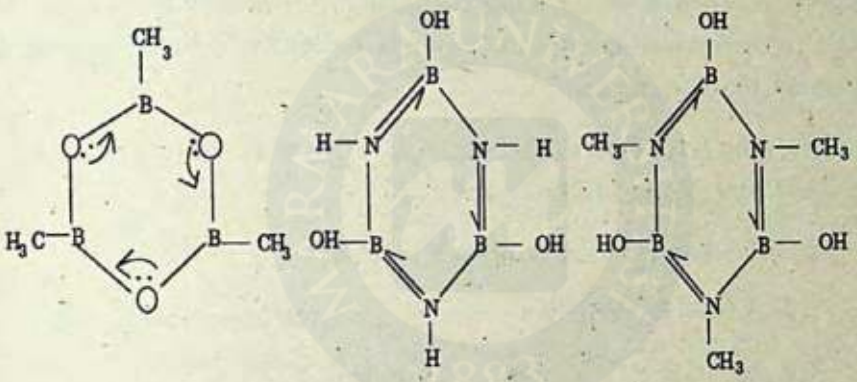


I ve II intermediat'ları (ara ürün) izole edilebilir fakat, asetilenik analog III hemen trimerleşir ve elde edilemez. HCl'in aşırısı kullanılırsa, bütün (B-N) bağları kopacağından, CH_3BCl_2 ve $CH_3NH_2.HCl$ gibi bileşikler elde edilir.

Borazol, O °C'da , 2 mol Brom ile, 60 °C'da bozunarak Dibromo-borazol'e dönüşen bir katılma ürünü verir. Ürün suyla Resorsinol'ün bir analoğuna hidrolizlenir.



Borazol ve N, N' , N" -Trimetilborazol (1:3) stökiometrik oranında suyla, Hidrojen kaybederek, hidroksiborazol'ler vermek üzere reaksiyona girerler. B,B' , B" -Trimetilborazol ve Hekzametilborazol, B-N halkası ve halka yapısı oluşumunun bozunmasıyla, NH_3 veya Metilamin'e hidrolizlenirler. Subuharının aşırısıyla, 150 °C ve yukarısında, Borik asid veya Metilborik asid ($CH_3B(OH)_2$), yada NH_3 veya Metilamin'e tüm hidroliz tamamlanır.



Sübstitüe benzenlere analog çok sayıda Borazol bileşiği elde edilmiş olmakla birlikte böyle bileşiklerin benzen benzeri reaksiyonları büyük ölçüde (B-N) bağlarının polariteleri nedeniyledir. Ve benzenle Borazol arasındaki benzerlikler kimyasaldan çok fiziksel özellikler açısındandır. Borazol'ler bir primer amini yada türevini bir diboranla veya bir Diboran kaynağı ile ısıtarak elde edilirler. Örneğin (NH_4Cl ve $LiBH_4$) ısıtıldıklarında Borazol oluşur. Bornitrit, **Borazon**, (BN), ya doğrudan elementlerinden yada $F_3B = NH_3$ gibi bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda bozunması ile elde edilir. Pekçok reaktife karşı inerttir, fakat alkali ile eritilerek bozundurulabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BORAZİN (Amin Boran)

Primer, sekonder yada tersier bir aminin bir boranla oluşturduğu bileşiklerdir. alkil, aril, alkoksi ve hidrojen gibi gruplar içerebilirler.

($R_3N.BH_3$) genel formülü ile gösterilen Borazin'ler, renksiz sıvı yada katı haldedirler. Havada bozunmazlar. Düşük PH larda su ile kaynatılırlarsa hidrolizlenirler.

N- Dimetil Borazin çok amaçlı kullanılan bir indirgendir. Suda çözünür, elektrik akımı olmaksızın bazı metallerin (Ni, Au, Co gibi) çeşitli yüzeyler üzerine çöktürülmesinde kullanılır. Ağartıcı olarak da kullanılan türevleri vardır.

Borazin'lere örnek olarak, $(CH_3)_3.N.BH_3$, $(C_2H_5)_3N.BH_3$, $(CH_3)_2NH.BH_3$, $(C_2H_5)_2NH.BH_3$ verilebilir.

Borazin üretim yöntemleri şöyle özetlenebilir:

1- $NaBH_4 + R_2NH.HCl \longrightarrow R_2NH.BH_3 + NaCl + H_2$

2- $B_2H_6 + 2R_3N \longrightarrow 2R_3N.BH_3$

3- $F_3B.NR_3$' ün inert bir çözücüde (tetrahidrofuran, dioksan,..) $NaBH_4$ ile reaksiyonuyla,

$4(CH_3)_2NH.BF_3 + 3NaBH_4 \longrightarrow 4(CH_3)_2NH.BH_3 + 3NaBF_4$

(N-dimetil-B triflor

borazin)

(VII) BOR HALOJENÜRLER

Önemli birer Lewis asidi olan (elektron çekici) bu halojenlerden BF_3 renksiz, kötü kokulu bir gazdır (K.N.: -101 °C). Bortrioksidin, CaF_2 (veya bir fluoroborat) ve derişik H_2SO_4 ile ısıtılmasından elde edilir.

$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$

BF_3, su ile Borik asid ve Fluoborat asidi verir. Yani (B-F) bağlarını

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

korur. Oysa Bromür ve klorür gibi diğer halojenürleri Borik asid ve halojen asidi verirler. Yani, Bromür, Klorür ve Iyodür'ü hızla ve tam hidrolizlenirler.

$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HX \quad (X{:}Br,Cl,..)$$

$$BCl_3 + H_2O \longrightarrow (H\text{-}O\text{-}H \rightarrow BCl_3) \longrightarrow [HO \rightarrow BCl_2] + HCl$$

$$\downarrow 2H_2O$$

$$B(OH)_3 + 2H^+$$

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow F_3B \leftarrow :O\text{-}H \xrightarrow{=OH_2} F_3B\text{-}OH^- + OH_3^+$$

$$|$$

$$H \text{ (bu bağ zayıflatılır)}$$

Sonra (-OH) grubu Fluorür gruplarıyla yer değiştirir ve $F_2B(OH_2)_2^-$ ve (BF_4^-) iyonları oluşur. BF_4^- sulu çözeltide kararlı olan tek BX_4 bileşiğidir.

$$4BF_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HBF_4 \text{ (iyi bir çözücüdür)}$$

Halojenürler eter içinde solvatize olarak, bir katılma ürünü oluşturarak, örneğin $F_3B{\leftarrow}O(C_2H_5)_2$ gibi, çözeltide tutulabilirler.

Alkollerle, $BCl_3 + 2C_2H_5OH \longrightarrow B(OC_2H_5)_3 + 3HCl$ reaksiyonunu verirler.

BF_3 ve BCl_3 elektron alıcısı (akseptör) olarak, NH_3, SO_2, NO, N_2O_4, N_2O_5 gibi birçok moleküle bileşikler verirler. Örneğin,

$$H\text{-}N \rightarrow BF_3 \text{ gibi.}$$

$$|$$

$$H$$

BF_3 ve BCl_3 ün en yaygın kullanımı katalizör olaraktır.

Bor bileşikleri buhar fazında kovalent ve monomeriktirler, örneğin BCl_3'ün benzendeki çözeltisi gibi. Bazı Bor halojenürlerinin erime ve kaynama noktaları Tablo (6) daki gibidir.

Bileşik	E.N. °C	K.N. °C
Florür	-127	-101
Klorür	-107	12
Bromür	-46	91
İyodür	43	210

Tablo (6)

IR çalışmaları elektron çekiş gücünün, halojenürlerde şu sırayı izlediğini göstermektedir: $BF3 \ll BCl_3 < BBr_3$

Alkol, aldehid ve keton molekülleri, (B-F) bağının heterolizi çok daha güç olduğundan, diğer Bor-halojen bağlarını kırarlar.

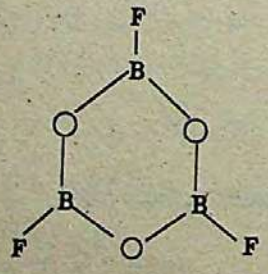
$$2ROH + BF_3 \longrightarrow ROH_2^+ [BF_3OR]^-$$

$$3ROH + BCl_3 \longrightarrow B(OR)_3 + 3HCl \text{ gibi.}$$

O,N,P,S gibi elementler içeren donör gruplar, BF_3 ile koordinasyona istekli olduklarından organik kimyada bu halojenürler katalizör olarak sıkça kullanılır.

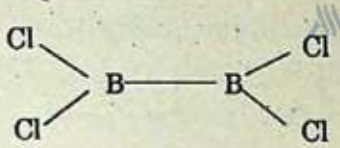
Borik asid, % 50'lik HF'de çözünerek Tetrafluoroborik asid verir.

$H_3BO_3 + 4HF \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$ ancak saf değildir. X-ışını analizleri KBF_4' ün $KClO_4$ ile isomorf olduğunu göstermiştir. Susuz $AlCl_3$, katalitik gücü ve asiditesi açısından BF_3' e benzer. B_2O_3 ve BF_3 birlikte ısıtıldıklarında, stabil olmayan, siklik okso-halojenür oluşur.



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yapı formülü:



olan B_2Cl_4 bileşiği, $LiBH_4$ ile Diborana indirgenir. Oda sıcaklığında B ve BCl_3'e bozunur. BBr_3 ile B_2Br_4 ve BCl_3 verir. B_2F_4 gazı, B_2Cl_4'ün SbF_3 ile fluorlanmasıyla ele geçer. l

BCl_3 , şu yollarla hazırlanabilir:

a) $B_2O_3 + 3C + 3\,Cl_2 \xrightarrow{500\ °C} 2BCl_3 + 3CO$

b) $B_2O_3 + 3C + 6HCl \xrightarrow{900\text{-}1400\ °C} 2BCl_3 + 3CO$

c) $2B_2O_3 + 3\,SiCl_4 \xrightarrow{800\ °C} 4BCl_3 + 3\,SiO_2$

d) $B_2O_3 + 3COCl_2 \xrightarrow[(AlCl_3\ ban.)]{425\ °C} 2BCl_3 + 3CO_2$

e) $7B_2O_3 + 6NaC1 \xrightarrow{800\text{-}1000°C} 2BCl_3 + 3Na_2O.2B_2O_3$

f) $B + 3\,AgCl \xrightarrow{650\ °C\ (vakum)} BC1_3 + 3\,Ag$

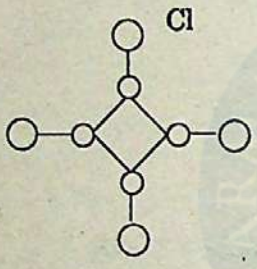
g) $2NaBF_4 + 3MgCl_2 \xrightarrow{500\text{-}1000\ °\ C} 2BCl_3 + 2NaF + 3MgF_2$

h) $BF_3 + AlCl_3 \longrightarrow BCl_3 + AlF_3$

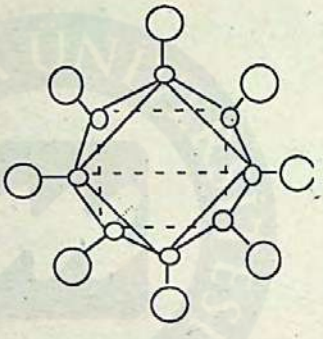
i) $TiB_2 + 10HCl \xrightarrow{600\text{-}800\ °C} 2BCl_3 + TiCl_4 + 5H_2$

Ticari BCl_3 % 0.01-0.09 kadar fosgen ($COCl_2$) ve Cl_2 içerebilir. Diğer safsızlıklar HCl , $FeCl_3$, $SiCl_4$, $AsCl_3$ ve SO_2 gibi kirliliklerdir. Destilasyon, kristalizasyon, yada kirli gazı Al_2O_3, erimiş Zn, gözenekli Ti, Cu veya aktif kömür içinden yüksek sıcaklıklarda geçirerek arıtma yapılabilmektedir.

B_4X_4 ve B_8X_8 şeklindeki halojenürlerinde ise , şekilde görüldüğü gibi, B_4Cl_4' ün yapısında yakın düzende B_4 tetrahedronu, 4 Cl'ün bir tetrahedral grubuyla çevrilidir.



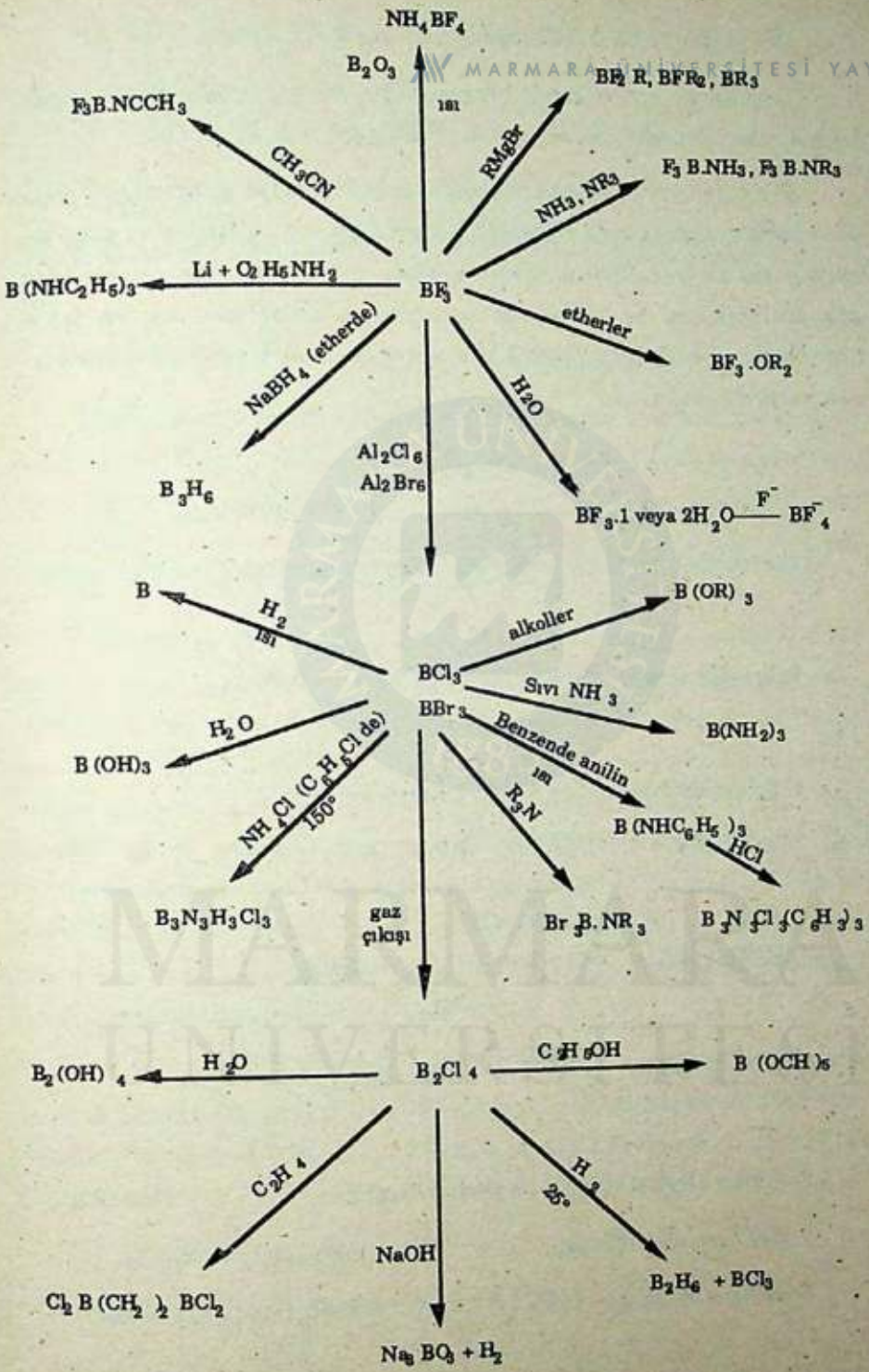
(c) B_4Cl_4



(b) B_8Cl_8

B_8Cl_8 molekülü ise, herbir Bor atomunun bir Klor atomu ile bağlı olduğu bir polihedral B_8 çekirdeğinden oluşmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (19). Bor halojenürlerinin verdikleri reaksiyonlardan bazıları.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(VIII) BOR-ALKİL BİLEŞİKLERİ (R_3B)

Oksijensiz ortamlarda dayanıklı olan gaz yada sıvı halinde bileşiklerdir. Örneğin, $B(CH_3)_3$ ve $B(C_2H_5)_3$ gibi.

Polimerizasyon, izomerizasyon ve hidrürasyon katalizörü olarak yada çeşitli organik reaksiyonlarda reaktif olarak kullanılırlar. Ayni zamanda çabuk oksidlendiklerinden dizel yakıtlarının setan sayısının yükseltilmesinde de kullanıldıkları gibi, alkoloid kimyası ve şeker türevlerinin üretiminde alkali hidrojen peroksid ile verdikleri reaksiyondan yararlanılmaktadır.

$$(RCH_2CH_2)_3.B \xrightarrow{H_2O_2 + NaOH} 3RCH_2CH_2OH \text{ gibi.}$$

Bor alkiller, Bor esterlerle bir diester vermek üzere reaksiyona girer.

$$BR_3 + 2B(OR)_3 \longrightarrow 3(R\text{-}B\langle^{OR}_{OR}\rangle)$$

Elde edilmeleri başlıca üç yöntemle olur:

1- $BX + MR \longrightarrow BR + MX$

$$B(OR)_3 + AlR_3 \xrightarrow{100\text{-}170\ ^\circ C} BR_3 + Al(OR)_3$$

$$(RBO)_3 + 2AlR_3 \xrightarrow{100\text{-}130\ ^\circ C} 3BR_3 + Al_2O_3$$

2- Çinko alkillerin BCl_3 ile reaksiyonundan,

$$2BCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 \longrightarrow 2B(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$

3- $BCl_3 + 3C_nH_{2n} + 3NaH \longrightarrow B(C_nH_{2n+1})_3 + 3NaCl$

(IX) BOR-ARİL BİLEŞİKLERİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genellikle katı bileşiklerdir. Su, mineral asid ve alkollerle reaksiyon vermezler. Karboksilli asidlerle alkan verirler.

Grignard bileşikleri kullanılarak sentezlenirler.

$$3C_6H_5MgCl + (C_2H_5)_2O.BF_3 \longrightarrow B(C_6H_5)_3 + 3MgFCl + (C_2H_5)_2O$$

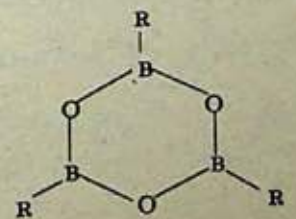
(X) BORONİK ASİD [$RB(OH)_2$] ve BORİNİK ASİD (R_2BOH)

Suda çözünen oldukça dayanıklı bileşiklerdir, Trialkil boranlardan daha az oksidlenirler. Asiditeleri Bor atomundaki alkil ve aril gruplarına bağlı olup, alkil türevleri aril türevlerinden daha az asidiktir. En çok üretilen ve kullanılanlar n-butilboronik asid Dodesil boronik asid, Fenil boronik asid ve Difenil borinik asidlerdir.

Birer organobor bileşiği olan Boronik ve Borinik asidler, tıpta özellikle beyin tümörlerinin ışınla yokedilmesinde nötron tutucu olarak, hidroliz reaksiyonunda inhibütör olarak, böcek öldürücülerde, yakıtlarda ve mineral yağlarda alevlenme (kendikendini oksidleyerek tutuşma) inhibütörü olarak, polimer sanayiinde, Benzen boronikasid ve benzerleri ziraatte çimlemede kök oluşumunu hızlandırıcı olarak, Dialkanolamin'lerin Boronik asid bis esterleri benzinde darbe azaltıcı olarak Kurşun tetraetil yerine, kullanılabilmektedir. Ancak, bu asidler ham maddeleri pahalı olduğundan ve az miktarlarda kullanıldıklarından, üretim ve pazarlamaları sınırlı olmaktadır.

Boronik asidler, 150-300°C'da eriyen, katı bileşiklerdir. Isıtıldıklarında Dihidroksibor grubu kolaylıkla bozunarak anhidrit (Boraksin) ve diğer ara bileşenler oluşur. Boroksin'ler Trimerik yapıdadırlar.

$$3RB(OH)_2 \xrightarrow[-3H_2O]{\text{ISI}}$$



Mesitilen Boronik asid anhidridi ise dimerdir



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Borinik asidlerin çoğu sıvıdır. Destilasyonla ayrılmaları zordur ve ısı ile su kaybederek bozunurlar. Genelde izole edilebilenleri anhidritleridir.

Elde ediliş yöntemlerinden bazıları şunlardır:

1) Boronik asidlerin eldesi.

a- Trialkil boran, triaril boran ve borinik asidin kısmi oksidasyonu ile örneğin, çabuk alevlenmeyen Trietilboranın yavaş oksidasyonu ile Dietil-etilboranat üzerinden.

$$B(C_2H_5)_3 + O_2 \longrightarrow C_2H_5B(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[H_2O]{} C_2H_5B(OH)_2$$

Oksijen yerine H_2O_2 kullanılırsa, (C-B) bağları koparak, Borik asid oluşur.

b- Trialkil boran ve Triarilboranın protolizi ile.

Örneğin, Sodyum tetrafenil boratın asid hidrolizi ile Benzenboronik asid oluşur.

$$(C_6H_5)_4\,BNa \longrightarrow (C_6H_5)_3B + NaOH + C_6H_6$$

Trifenil boran da hidrolizlenir,

$$B\,(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2\,BOH + C_6H_6$$

$$(C_6H_5)_2BOH \longrightarrow (C_6H_5)B(OH)_2 + C_6H_6$$

Sıcaklık ve süre arttırılırsa, aşağıdaki reaksiyon gereği, Borik asid oluşur:

$$(C_6H_5).B(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} H_3BO_3 + C_6H_6$$

c- Trialkil ve Triaril boranların halojenlendirilmesi ile ele geçen halojenürler hidrolizlenirler. Örneğin, Dialkil boran ve İyod yüksek sıcaklıkta Dialkil Boraniyodür verir. Bu da, hava Oksijeni ve şu ile Alken boronik aside hidrolizlenir.

$$R_2BI \xrightarrow{H_2O} R_2BOH \xrightarrow{O_2} RB(OH)_2$$

d- Zn, Hg, Sn, Al organik bileşiklerinin Borat ve Bor halojenürleri ile reaksiyonuyla. Örneğin,

$$BCl_3 + Ar_2Hg \longrightarrow ArHgCl + ArBCl_2 \xrightarrow{H_2O} ArB(OH)_2$$

(difenil cıva)

$$4BCl_3 + (C_6H_5)_4Sn \longrightarrow 4(C_6H_5)BCl_2 + SnCl_4 \xrightarrow{\text{hidroliz}}$$

(tetrafenil kalay)

e- Grignard ve Organo Lityum bileşikleri kullanılarak.

Bor halojenür veya boratlar Grignard reaksiyonu ile,

$$B(OR)_3 + Ar(R)MgX \xrightarrow{-60°C} [ArB(OR)_3]^- MgX^+ \longrightarrow ArB(OH)_2$$

$RBr + C_3H_7Li \longrightarrow RLi + C_3H_7Br$ (halojen ve metal yer değiştirir)

$$RLi + B(OR)_3 \longrightarrow RB(OR)_3Li \xrightarrow[H_3O^+]{} RB(OH)_2 + Li^+ + 3ROH$$

f- Haloborasyon reaksiyonu ile.

Önce BCl_3 ve Benzen, 500 °C'da Palladyum üzerinden geçirilerek, yada toz Aluminyum ve Aluminyum klorür katalizör eşliğinde, Fenil Bordiklorür hazırlanır ve hidrolizlenir.

$$C_6H_6 + BCl_3 \xrightarrow{AlCl_3/Al} C_6H_5BCl_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5B(OH)_2$$

2) Borinik asidlerin eldesi

a- Dialkil Borklorür veya anhidrite, stökiometrik oranda sukatılmasıyla

$R_2BX + H_2O \longrightarrow R_2BOH + HX$ (X:halojen,SR,OR,H ..)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

b- Grignard reaksiyonu ile

$(RO)_3 + 2R'MgX \longrightarrow [R'_2B(OR)_2]^- \xrightarrow{H_2O} R'_2BOH$

c- Dietil Borinik asid esteri eldesi.

$B(OR)_3 + Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2BOR + ...$

yada hidroborasyonla, Dialkil borklorürün alkollerle, alkolün cinsine göre, oluşan reaksiyonlarıyla.

$R_2BCl + R'OH \longrightarrow R_2BOR' + HCl$

(primer alkol)

$R_2BCl + R''OH \longrightarrow R_2BOH + R''Cl$

(tersiyer alkol)

Reaksiyon bazik ortamda ester oluşumu yönündedir.

d- Borinik asid halojenürü eldesi.

(tributil boran) $(C_4H_9)_3B \xrightarrow[(veya\ X_2)]{HX} (C_4H_9)_3BX$ (tributil borhalojenür)

e- Borinik asid amini eldesi.

$R_3B + NH_3 \xrightarrow[Basınç.]{Yüksek\ °C} R_2BNH_2$ (dialkilamin boran)

$R_3B + NH_2R' \longrightarrow R_2BNHR'$ (dialkil-alkilamino boran)

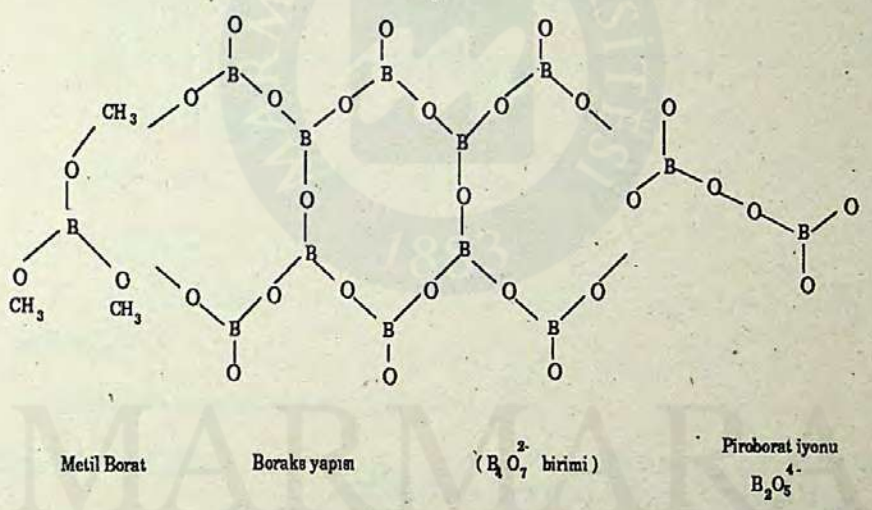
$R_3B + NHR'_2 \longrightarrow R_2BNR'_2$ (dialkil-dialkilamino boran)

(XI) BOR-OKSİJEN TÜREVLERİ:

Borun en önemli oksidi, yüksek erime noktalı (577 °C), renksiz, sert, amorf bir katı olan Bortrioksid'dir. Suyla Borik asid verir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Borik asiddeki Bor atomu köşelerinde Oksijenler bulunan bir eşkenar üçgenin merkezindedir. Üç köşeli birimler katı içindeki hidrojen bağlarıyla kuvvetlice birarada tutulurlar. Böyle üç köşeli BO_3 grubu uçucu borat esterlerinde de vardır ve bilinen Boratların yapılarının birim kısmı gibidir. Örneğin, Borik asidin ısıtılması ile iki üçgenin bir köşeyi paylaştığı bir (B-O-B) bağı oluşturacak şekilde komşu OH grupları çiftleri arasından bir molekül su ayrılır. Böyle grupların birkaçı yada daha fazlası birbirlerine bağlanabilirler ve bağlar bir tabaka üstündeki çizgi boyunca uzanabilir. Şekil (20) de, bir borat esteri, piroborat anyonu ve Boratların en önemlisi olan Boraks'ın ($Na_2B_4O_7.\ 10H_2O$) borat kısmının önerilen yapıları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil (20) Borat yapıları

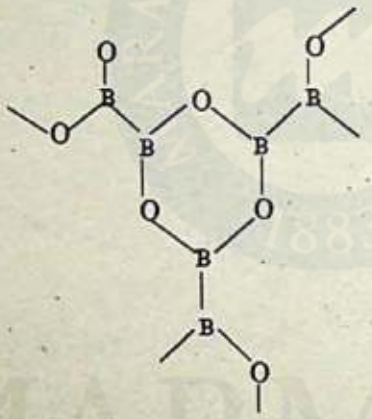
Silikatlar da triangular (üçgensel) BO_3 grupları yerine tetrahedral SiO_4 gruplarının kullanılmasıyla benzer bir şekilde oluşmaktadırlar. Ancak, sistemler arasında önemli iki fark bulunmaktadır. Silikat sistemi üç boyutta büyüyebilirken borat sistemi tabaka şeklindedir ve (B-O-B) bağları kolayca hidrolizlenebilirken (Si-O-Si) bağları kolay hidrolizlenmemektedir. Örneğin, suda çözüldüğünde Boraks yapısı bozulur.

B_2O_2 ve B_4O_5 gibi Bor ve türevlerinin daha düşük oksidleri (B-B) bağı içerirler. Bu peroksi boratlar, boratlardan çok daha az kararlıdırlar.

BOR MONOOKSİD $(BO)_x$

% 40.34 B ve : % 59.66 O içerir. Düşük basınçta, 250 °C'da, Tetrahidroksibor'un dehidratasyonu ile ele geçer. Hafif ve hacimli, nem çekici, beyaz bir katıdır.

Suyla tetrahidroksibor'a geri döner. 1300-1500 °C sıcaklıkta B_2O_2 gazı vererek buharlaşır.



(XII) BORİK ASİD ESTERLERİ $B(OR)_3$

Trialkoksi ve Triariloksi Boranlar renksiz, ısıya dayanıklı (Metil-Borat 470 °C), monomerik yapıda, çabuk hidrolizlenen, düşük kaynama-noktalı sıvı (örneğin trimetoksiboran=Metilborat, 68.5 °C) ve çok yüksek erime noktalı polimerik katılar arasında değişen hallerde bulunabilen bileşiklerdir. Yandıklarında yeşil renkli alev verirler. Genellikle organik çözücülerde çözünürler, suda çözünürlükleri yoktur.

Tersiyer alkollerin borik asid esterlerinin bozunma sıcaklığı, primer ve sekonder alkollerin esterlerinden daha düşüktür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Borik asid esterleri, kolay hidrolizlendiklerinden, atmosferdeki nemden bile etkilenerek alkol ve borik aside parçalanırlar:

$$B(OR)_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3ROH$$

Asit katalözürlü alkoliz reaksiyonunuda ortamda hiç su bulunmamalıdır.

$$R'OH + (RO)_3B \longrightarrow R'\text{-}O\text{-}B\begin{matrix}/\ OR\\ \\ \backslash\ OR\end{matrix} + ROH$$

Borik asid esterleri, Aminlerle iki şekildereaksiyon verirler:

1) Kompleks oluşumu.

$$(RO)_3B + R'NH_2 \longrightarrow (RO)_3B{=}NH_2R'$$

$$(CH_3O)_3B + NH_3 \longrightarrow (CH_3O)_3B{=}NH_3$$

2) Yerdeğiştirme reaksiyonu.

$$(RO)_3B + 3R'NH_2 \longrightarrow (R'NH)_3B + ROH$$

$$3(R'NH)_3B \longrightarrow (R'NH\text{-}B\text{-}NR')_3$$

Bu reaksiyonda aminin kaynama noktası alkolünkinden daha yüksek olmalıdır.

Aminoalkollerle, Amino Esterler oluşur:

$$3NH_2CH_2CH_2CH_2OH + (C_3H_7O)_3B \rightarrow (NH_2CH_2CH_2CH_2O)_3B + 3C_3H_7OH$$

Borik asid esterlerinin asidlere karşı davranışları da şöyle olmaktadır:

1) Karboksilik asidlerle.

$$B(OR')_3 + 3R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OH \rightarrow R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OR' + H_3BO_3$$

2) Anorganik asidlerle.

$$(C_2H_5O)_3B + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5SO_4H + 2CH_2{=}CH_2 + HBO_2 + H_2O$$

$(C_2H_5O)_3B + 3HNO_3 \longrightarrow H_3BO_3 + 3C_2H_5ONO_2$

HCl ile, primer ve sekonder alkollerden oluşan esterler reaksiyon vermez Trietoksi ve Tributoksiboran şu reaksiyonu verirler:

$B(OR)_3 + HCl \rightleftharpoons ROH + (RO)_2BCl$

$(RO)_2BCl + HCl \rightleftharpoons ROH + ROBCl$

$(RO)_3B + 3HCl \rightleftharpoons 3RCl + H_3BO_3$

HF ile, Trialkoksiborandan dialkolatlar oluşur:

$B(OR)_3 + 3HF \longrightarrow BF_3 = 2OH + ROH$

Metal alkolatlarla Tetra-alkoksi Metalborat'ları oluştururlar:

$(C_2H_5O)_3B + C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)_4BNa$

Amonyak ile Trimetoksiboran-Metanol azeotropundan Amonyum Tetrametoksi borat ele geçer:

$(CH_3O)_3B + NH_3 + CH_3OH \longrightarrow NH_4B(OCH_3)_4$

Fosforil klorür, trialkoksiboranla 100 °C' da alkilhalojenür ve Borfosfat verir:

$B(OR)_3 + POCl_3 \longrightarrow 3RCl + BPO_4$

Alkilhalojenürler ise tersinir bir reaksiyonla Trialkoksiboran verirler:

$3RCl + B(OR)_3 + B_2O_3 \rightleftharpoons 3(RO)_2BCl$

Grignard bileşiği ile eterli ortamda (B-C) bağı oluşur:

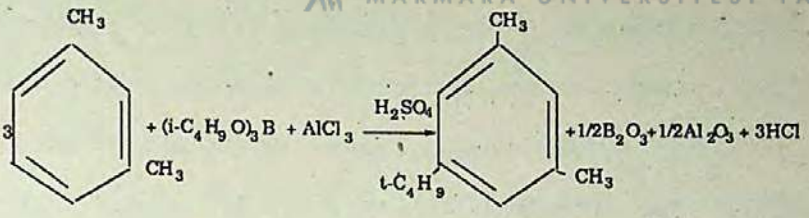
$B(RO)_3 + R'MgBr \longrightarrow R'B(OR)_2 + ROMgBr$

Hidrürler esterleri indirgeyerek Borhidrürler oluştururlar:

$(RO)_3B + 4MH \longrightarrow MBH_4 + 3MOCH_3$

Aromatik bileşiklerin alkillendirilmesinde (Friedel-Craft reaksiyonu) $AlCl_3$ ve Borik asid esteri yanında H_2SO_4 katalizörlüyle reaksiyon şu şekildedir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Borik asid esterlerinin kullanıldıkları yerler özetle şunlardır:

Organik bor bileşikleri içinde ençok kullanılanlardır. Trimetoksiboran, 250 °C'da NaH'le reaksiyona girerek $NaBHD_4$ verir.

$$(CH_3)_3B + 4NaH \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

β - naftilborat lastiklerde stabilizatör olarak, diğer bazı türevler epoksi reçinesi sertleştiricisi olarak yada polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri plastik, ahşap ve selülozik maddelerde yanma özelliğini azaltıcı olarak kullanılır (özellikle Bromlu alkil bora testerleri, ayrıca benzine vuruntu önleyici olarak katılırlar. Jet yakıtlarının özelliklerini iyileştirmede, hidrolik sıvılarda ve yağlamada korozyon önleyici, antioksidant ve ısı stabilizörü olarak, mikroorganizmalara karşı (biosit) antiseptik olarak, hidrokarbonların oksidasyonunda, Boran üretimlerinde de kullanılmaktadırlar.

BORİK ASİD ESTERLERİNİN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ:

1) Borik asidin uygun bir alkolle esterleştirilmesi.

$$B(OH)_3 + 3ROH \rightleftharpoons B(OR)_3 + 3H_2O$$

Örneğin, Trimetoksi ve Trietoksi boran eldesinde, esterler alkolleri ile düşük kaynama noktalı (55-120 °C) azeotroplar oluşturur. Alkol yada fenollerle doğrudan ve çift yönlü reaksiyonla ester eldesinde, oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için, fazla miktarda alkol veya bir çözücü (benzen, toluen gibi..) ile ikili veya üçlü azeotropik destilasyon yapılır. (Trimetoksiboran-Metanol) azeotrop %75.5-75.8 Trimetoksiboran içerir. Azeotrop karışımda mol oranı 1 : 1 dir.

$B(OH)_3 + 4CH_3OH \longrightarrow [B(OCH_3)_3 + CH_3OH] + 3H_2O$

Azeotrop zenginleştirmek için içine bir miktar Bortrioksid katılır.

$3[(CH_3O)_3B + CH_3OH] + B_2O_3 \longrightarrow 4(CH_3O)_3B + H_3BO_3$

2) Metaborik asid esterinin eldesi

$3CH_3OCH_2CH_2OH + HBO_2 \longrightarrow (CH_3OCH_2CH_2O)_3B + 2H_2O$

$3CH_3OCH_2CH_2OH + H_3BO_3 \longrightarrow (CH_3OCH_2CH_2O)_3B + 3H_2O$

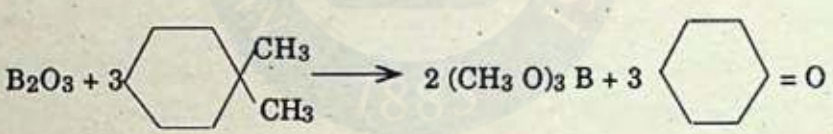
3) B_2O_3 kullanılarak ester üretimi.

$1/2\ B_2O_3 + 3ROH \longrightarrow B(OR)_3 + 3/2\ H_2O$

$1/2\ B_2O_3 + 3/2\ H_2O \longrightarrow H_3BO_3$

Toplam reak. $B_2O_3 + 3ROH \longrightarrow B(OR)_3 + H_3BO_3$

B_2O_3 ve Dimetoksi Siklohekzan'dan Trimetoksiboran eldesi.



$B_2O_3 + 6ROH \longrightarrow 2B(OR)_3 + 3H_2O$ (Reaksiyonda açığa çıkan su ikili veya üçlü azeotroplarla uzaklaştırılır)

B_2O_3, Silikat ve Alkoksitrialilsilanlarla şu reaksiyonları verir:

$2B_2O_3 + 3Si(OR)_4 \longrightarrow 4B(OR)_3 + 3SiO_2$

$B_2O_3 + 3C_2H_5OSi(CH_3)_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_3B + [(CH_3)_3SiO]_3B$

Bu reaksiyonlardan elde edilen esterler saf olduğundan azeotroplara gerek duyulmaz.

4) Boraks'tan alkoliz ile ester eldesi

$Na_2B_4O_7 + 6ROH \longrightarrow 2(RO)_3B + Na_2B_2O_4 + 3H_2O$

Örneğin Metanoliz ile,

$Na_2B_4O_7 + 14CH_3OH \longrightarrow 2(CH_3O)_3 + 2NaB(OCH_3)_4$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

$$Na_2B_4O_7 + 8CH_3OH \longrightarrow 2(CH_3O)_3B + CH_3OH + 2NaBO_2 + 3H_2O$$

azeotrop

Susuz Boraks, Metanol ve Karbondioksit reaksiyona sokulursa,

$$Na_2B_4O_7 + CO_2 + 16CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_3B + CH_3OH + Na_2CO_3 + 6H_2O$$

5) Bortrihalojenürlerin alkol ve fenolerle reaksiyonlarından,

$$BCl_3 + ROH \longrightarrow ROBCl_2 + HCl$$

$$BCl_3 + 2ROH \longrightarrow (RO)_2BCl + 2HCl$$

$$BCl_3 + 3ROH \longrightarrow (RO)_3B + 3HCl$$

Doymamış grup taşıyan alkoller bütür esterler vermezler.

Bortriiyodür ve Etileterden,

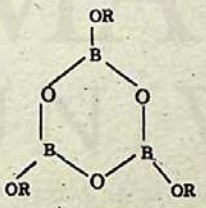
$$BI_3 + 3C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5O)_3B + 3C_2H_5I$$

6) Transesterifikasyon (alkoksi grubu değiştirilmesi) yöntemi ile.

Düşük moleküllü esterlerden, yüksek moleküllü ester eldesi amacıyla bu yönteme başvurulur.

$$B(OR)_3 + + 3R'OH \longrightarrow B(OR')_3 + 3ROH$$

7) Trialkoksiboroksinler 100 °C'ın üzerine ısıtılırsa Trialkoksiboran ve Borik asid oluşur.



$$\longrightarrow (RO)_3B + B_2O_3$$

8) Diboran'ın Metanolle reaksiyonu ile,

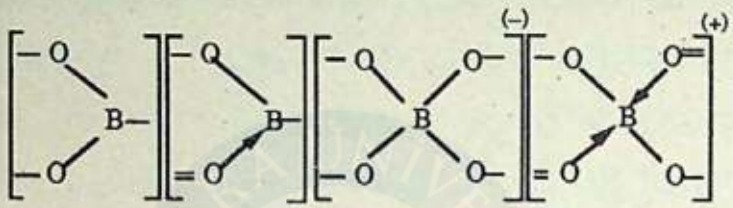
$$B_2H_6 + CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + (CH_3O)_2BH$$

9) Trialkilamino Boranın alkolizi ile,

$$(RNH)_3B + 3ROH \longrightarrow (RO)_3B + 3RNH_2$$

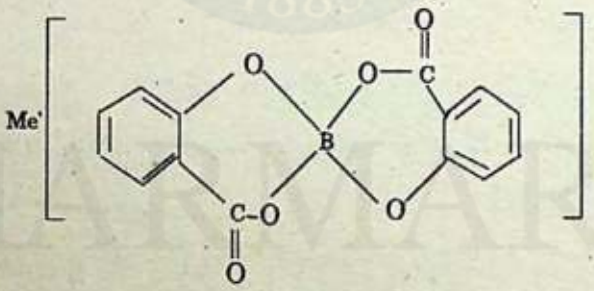
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(B-O) bağları içeren B-kelat halkaları başlıca iki yapıdadır. 1) Monokelat -tek halkalı- ve 2) Dikelat -ikihalkalı- yapılar. Kısaca şöyle gösterilebilirler:



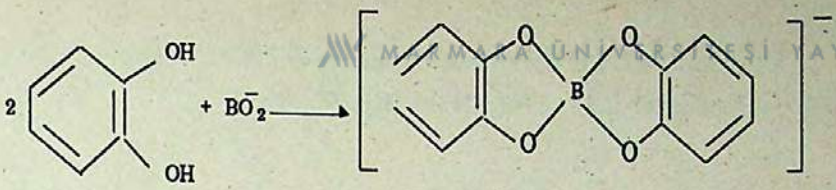
Monokelat yapısı Dikelat yapısı

Salisilik asid, Katehol gibi, tuzları şeklinde izole edilebilen, benzer bir dikelat verir.



Şekil (21)

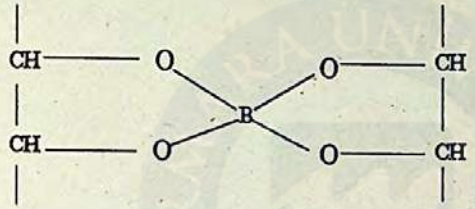
Bor'un 4 kovalent bağ yapmaya kuvvetli yatkınlığı komplekslerinde görülür. (BF_4^-) iyonu, isoelektronik BeF_4^{2-} iyonu ve CF_4 molekülüne benzer şekilde tetrahedraldir. Borhidrür iyonu da tetrahederdir. 4- kovalent bağlı Bor atomu içeren kompleks okso-anyonlar bazı cis-diol'lerle Borat'tan oluşur:



Catechol
(kateshol)

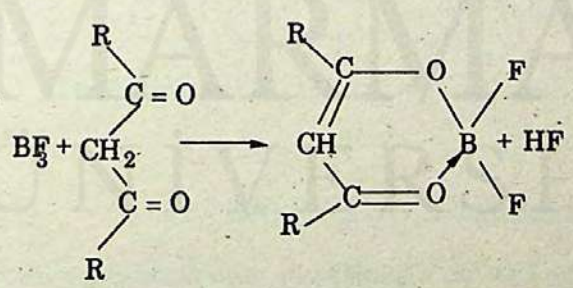
okso-anyon

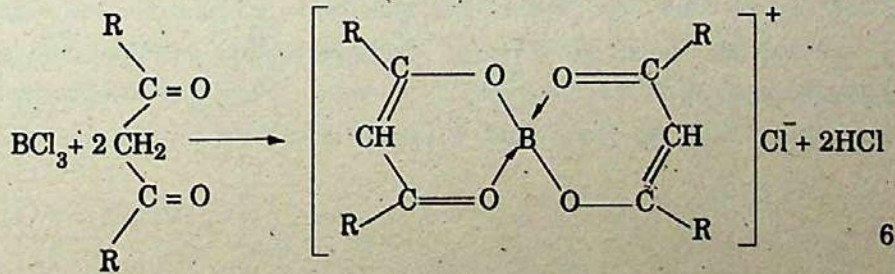
Mannitol $C_6H_8(OH)_6 + BO_2^- \longrightarrow C_6H_8(OH)_4BO_4^-$. Oluşan bu iyondaki Bor atomunun çevresi şöyle gösterilebilir:



İyonun maksimum 4 kovalent bağını Bor atomu kullandığından, iyon bir protonla birleşmez, fakat elektrostatik olarak H_3O^+ bağlar. Borik asid bu nedenle, mannitol veya gliserol varlığında NaOH'e karşı titre edilebilir.

BF_3 ve BCl_3, benzen çözeltisinde β - diketon'larla farklı reaksiyon gösterirler:

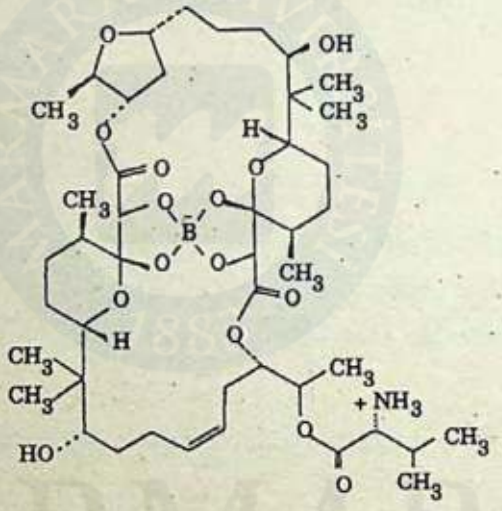




Bu kompleks, bir pozitif Boronyum iyonu'dur. Bu tür bileşiğe diğer bir örnek ($[(C_6H_5)_2B]^+ . ClO_4^-$) yanı Dipiridil'dir.

BOROMYCIN ($C_{45}H_{74}BNO_{15}$)

Bir antibiyotiktir. Dört dişli organik kompleks yapıcı bir reaktif ile Borik asidin oluşturduğu bir komplekstir ve hidrolizle D-valin, borik asid ve bir polihidroksi makrolide tipi bileşik verir. Metanolden renksiz kristaller halinde kristallenir. Erime noktası 223-228 °C'dir.

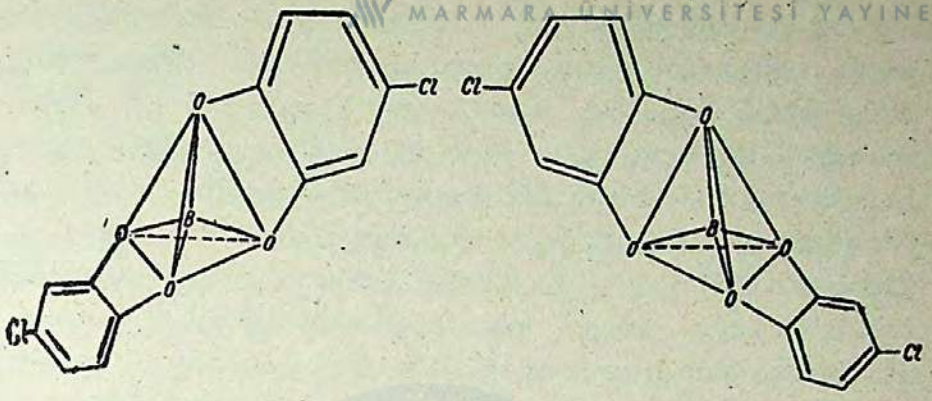


Şekil (22).Boromycin yapısı.(Dunitz et al.,Helv.Chim.Acta 54,1709(1971)

Bis- (4-KLORBRENZKATEHİN) - BOR KOMPLEKSİ

Tetrehedral yapıda olan bu kompleks optikçe aktiflik gösterir ve zehirli bir alkoloid olan Brucin ($C_{23}H_{26}N_2O_4$) ile kloroformlu çözeltiden tuzu şeklinde kristallendirilerek optikçe aktif komponentlerine ayrılabilmektedir.

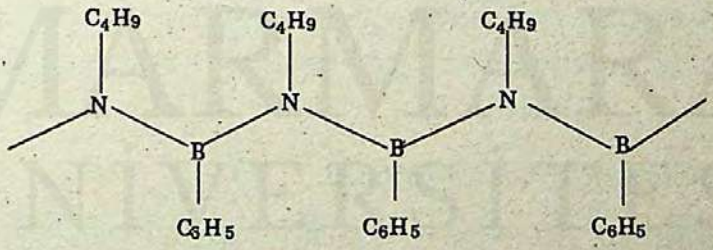
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (23). Rasemik Bor kompleksi.

(XIV) BOR POLİMERLERİ

Borat minerallerinin poliborat iyonlarında (B-O-B) düzenivardır. Bor-Azot polimerleri Borazol yapısına dayanırlar. Ancak, $C_6H_5BCl_2$ ve $C_4H_9NH_2$ gibi bileşiklerin kondenzasyonu daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna neden olur. Altı üyeli halkaların oluşumu sterik engelleme nedeniyle önlenmiştir.



Bor-fosfor polimerleri, Bor-Azot bileşiklerininkine benzer reaksiyonlarla ele geçerler. Diboran, düşük sıcaklıkta fosfin ve sübstitüe fosfinlerle katılma bileşikleri oluşturur. Isıtma, polimer oluşumu ile birlikte

hidrojen ayrılmasına yol açar. Diboranla PH_3 arasındaki 65 °C da oluşan reaksiyonda $PBH_{3,75}$ bileşiminde beyaz renkli ve çözünmez bir polimer oluşur. Bu polimerin genel formülü $(PBH_4)n$ şeklindedir. Hidrojenin daha düşük olan sayısı, $-BH_2-PH_2-$ zincirleri arasındaki çapraz bağlanmadan ileri gelmektedir. Diboran ve Dimetilfosfin'in katılma bileşiği 150 °C'a ısıtıldığında başlıca, kimyasal olarak dayanıklı ve çok kararlı olan (E.N. 86 °C) $((Me_2P.BH_2)_3$ 'ü, daha az miktarda ve daha az kararlı Tetramer'i vede eser miktarda da ısı ile trimer'e dönüşebilen daha yüksek bir polimer verir. Tetramer ve Trimer 300 °C'da herbir $Me_2P.BH_2$ birimi başına bir molekül H_3BO_3 ve bir molekül Me_2PO_2H vermek üzere yavaşça hidrolizlenirler. Burg'a göre, trimerin kararlılığının nedeni, (B-H) bağlarının elektronlarının fosforun d orbitallerine girmesi ve Bor ile fosfor arasındaki π bağıdır. (B-P) bağı bu bağ nedeniyle kuvvetlidir ve hidrojen üzerindeki elektron yoğunluğu azalmıştır. Dimetil fosfin, trietilamin içinde Me_2BBr ile kararlı ve inert bir Trimer vermek üzere $(Me_2P.BMe_2)_3$ reaksiyona girer.

Arsin'ler bağların daha zayıf olmasının dışında fosfin'lere benzerler. Arsin ve Diboran, -78 °C'da reaksiyon vermezler. Oda sıcaklığında ise, hidrojen ayrılmasıyla, çözünmez bir polimer $(AsBH_4)n$ oluşur. Sıcaklık yükseldikçe daha fazla hidrojen kaybı ile, yani $-AsH_2-BH_2-$ zincirleri arasındaki çapraz bağlanma ile, Diboran ve Dimetilarsin arasındaki reaksiyon, Me_2AsBH_2 nin trimerik, tetramerik ve uzun zincirli polimerlerinin oluştuğu Dimetil fosfin reaksiyonuna tümüyle paraleldir.

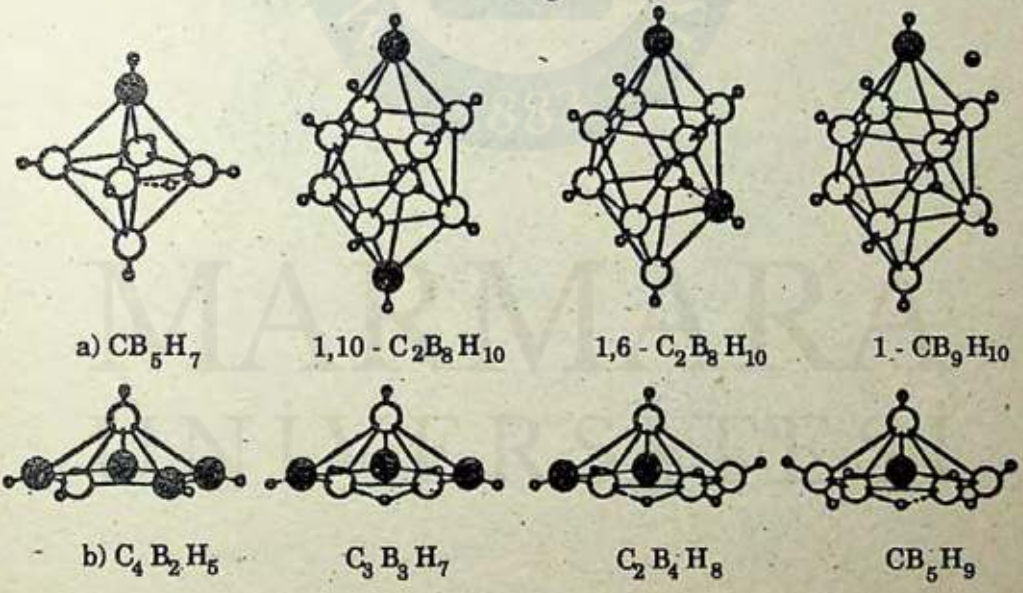
(XV) BOR-KARBON BİLEŞİKLERİ

Karboran adı ile tanınan bu bileşikler C ve B atomlarının bir poliedral yapı içinde çeşitli yerleşimleriyle oluşmaktadır. Bugün, bu bileşiklerin 5 ila 12 kafes atomu içeren önemli bir kısmı bilinmektedir.

Boran'larda, Bor atomları kovalent bağlarla, hidrojen köprüleri ile yada (B-B) çok merkezli bağlarla bağlıdırlar. Yüksek Boran'lar açık yada kapalı komplike bir ağ oluştururlar. Bu yapı içinde bir veya birkaç Bor

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

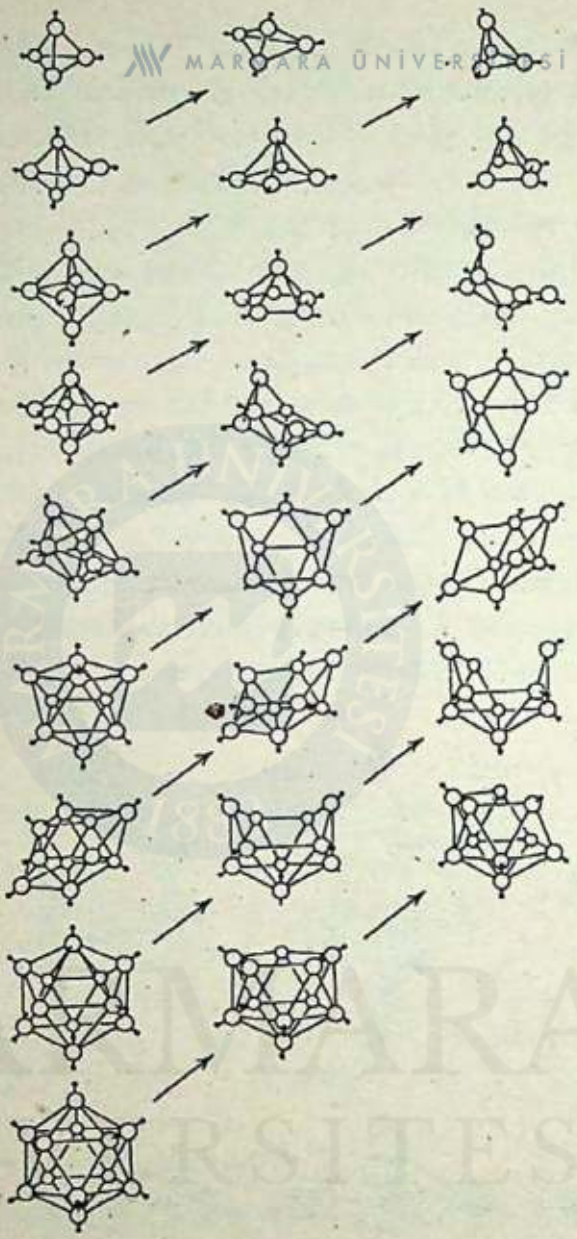
atomu yerine hetero atomlar geçebilir. Karboran da bir heteroboran'dır. Eğer Boran yapısındaki kovalent bağlı Hidrojen atomları karbon yada bir alkille yer değiştirirse "sübstitüe Boran" oluşur. Karboran'lar 11 adet kapalı konveks polieder yapı gösterirler. Kapalı kafes yapısında olanlara Closo-karboran denir ($C_{1-2}B_nH_{n+2}$) genel formülüne uyarlar. Örneğin, closo-1,5-$B_3C_2H_5$ gibi. Açık kafes veya yuva tipinde olanlara Nido-karboran denir. Genel formülü ($C_{1-4}B_nH_{n+4}$) şeklindedir. Bir yapı atomu yönünde tek açıklık bulunur. Açık örümcek ağı tipinde olan Arachno-karboranlar kristal ağlarını hemen her yönde büyütebilirler. ($C_{1-6}B_nH_{n+6}$) formülüne uyarlar. Anello-karboranlar düzlem halinde veya üstüste paralel olarak duran beşli halkalardan oluşurlar. Genellikle iyon halindedirler. Canastro-karboranlar ise, metallo karboranlardan polieder büyümesi yada bozunmasıyla oluşurlar. Saplı sepet görünümündedirler. Karboranlardan bazı yapı örnekleri Şekil (24), (25), (26), (27) , (28), (29), (30) de verilmektedir.



Şekil (24) a) closo-karboranlar

b) nido-Karboranlar

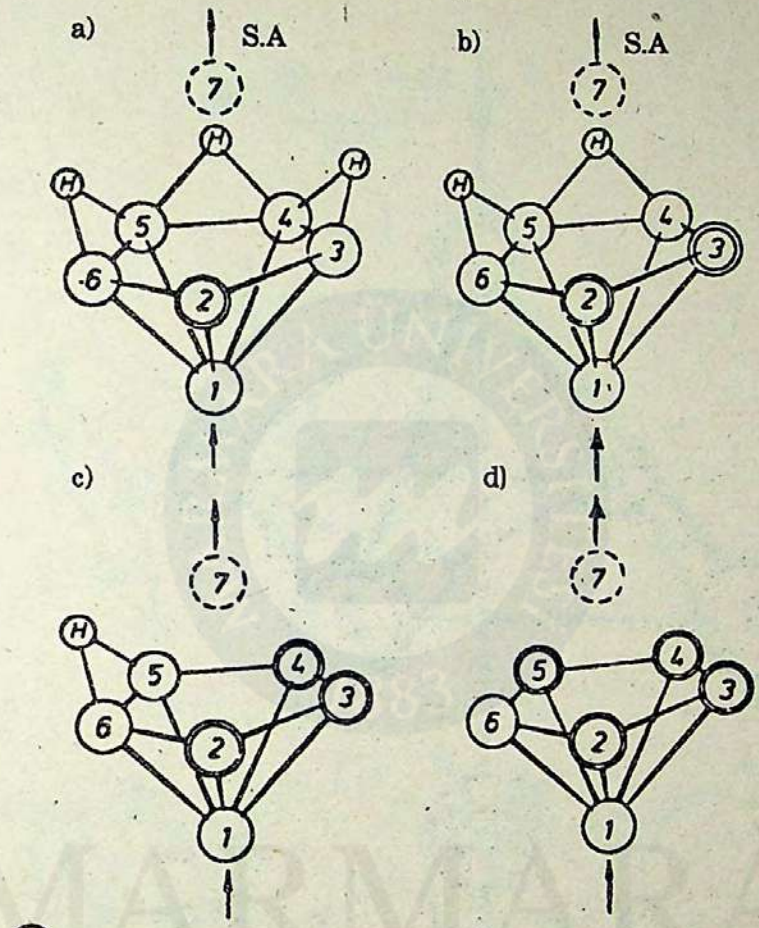
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (25)

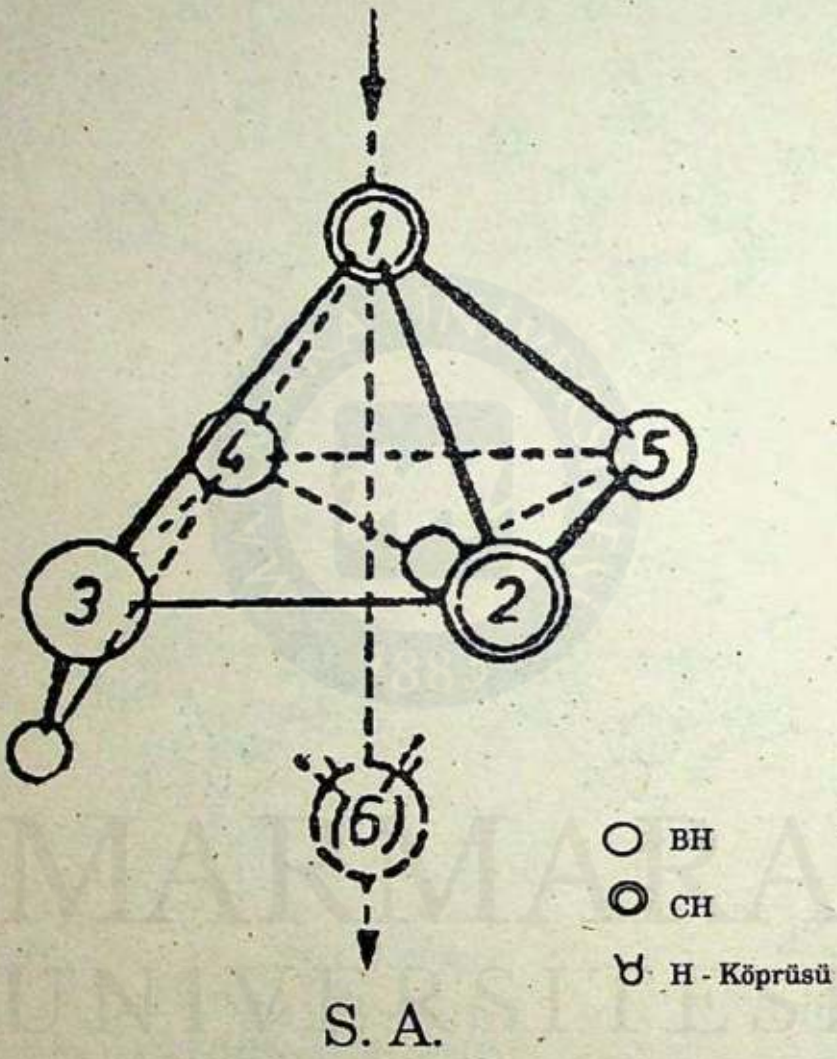
İdealleştirilmiş closo, nido ve arachno-boranlar ve heteroboranlar için polihedral B şebekeleri. Köprü hidrojenleri ve BH_2 grupları gösterilmemiştir, fakat şebekelerin açık yüzü etrafında uygun yerde bulunurlar. (R.W. Rudolph.Acc.Chem.Res., 1976, 9,446)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (26)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

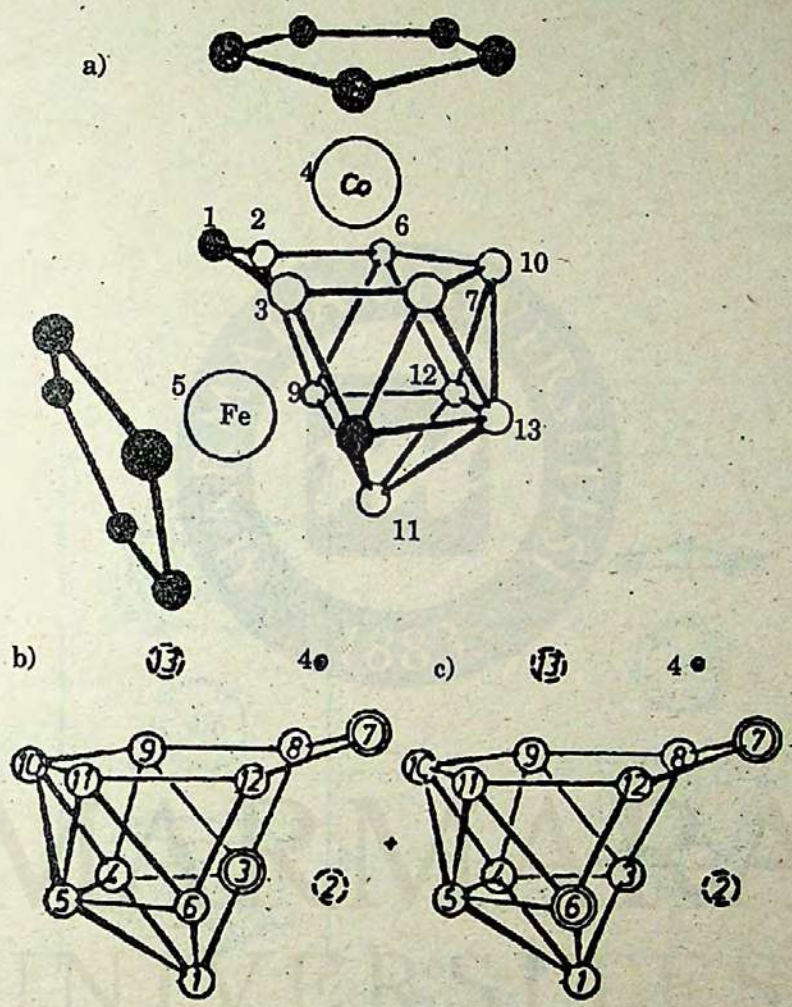


Şekil 27: Kapalı formül: nido-1,2$B_3C_2H_7$

Tip adı : 1,2-dikarba-nido-pentaboran (7)

Yapı strüktürü: 1,2-dikarba-6-debor-closo-hekzaboran

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

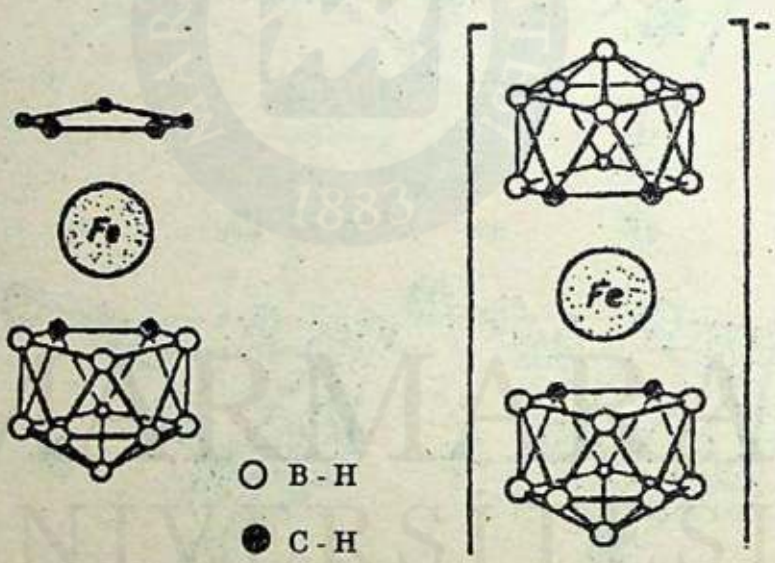


Şekil 28 a) (C_5H_5) Co (III) $(C_2B_9H_{11})$Fe (III) (C_2H_5)

b) rac-canasto-3,7-$B_9C_2H_{11}$ (1,5,6,1) (2,13-didebor)$^{4-}$ iyonu [3]

2. Enansiyomer: canasto- 6,7-$B_9C_2H_{11}$ (1,5,6,1) (2,13-didebor)$^{4-}$-iyonu

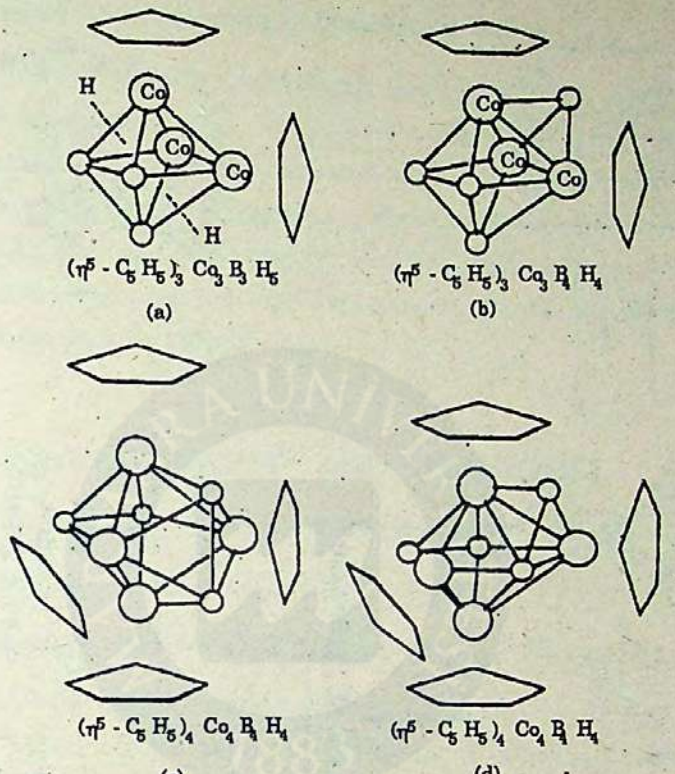
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



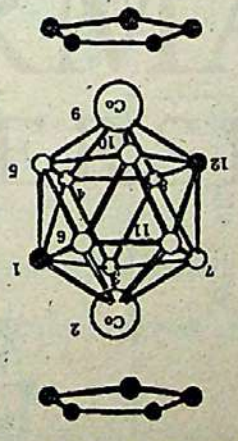
Şekil (29)

a) $(C_5H_5^-)$ FeIII (nido-7,8-$B_9C_2H_{11}^{-2}$) | b) [Fe III(nido-7,8-$B_9C_2H_{11}^{-2}$] iyonu

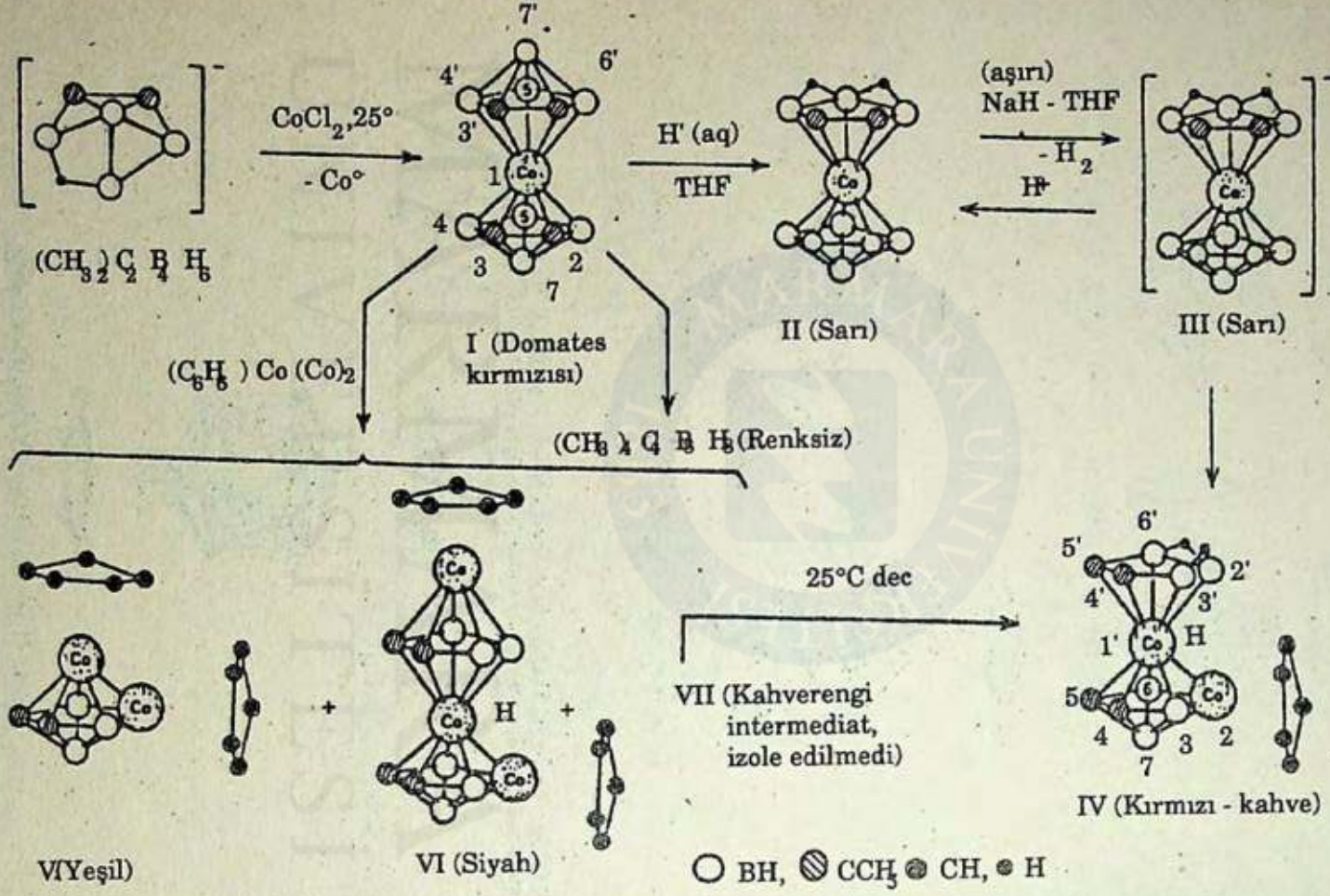
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (30). Bazı Kobaltaboran kümelerinin önerilen yapıları. (a) ve (b)'den bir siklopentadienil grubu şekil karmaşasını önlemek amacıyla gözardı edilmiştir. Boş daireler (B-H) gruplarıdır.



Şekil (31) 2,9-(n-C_5H_5)$_2$ -2,9-Co_2-1,12-$B_8C_2H_{10}$



Şekil (32). Bazı Cobaltacarboranların önerilen yapıları ve reaksiyon şeması.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Karboran ve türevlerinin kullanıldıkları yerler

Roket yakıtlarında oksidleyici, darbe önleyici, alevlenmeyi hızlandırıcı katkı maddesi olarak, polimer üretimlerinde (ısı, ışık stabilizörü ve antioksidan olarak), jeotermal kuyu donanımlarında (yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı conta, sızdırmazlık elemanları üretimi), Metilfenil karboransiloksan temelli tutkal üretiminde, tıpta tümörlerin ışınla yokedilmesinde normal dokuları koruyucu olarak, sıcağa dayanıklı kaplamalar üretiminde kullanılırlar.

KARBORANLARIN GENEL ELDE YÖNTEMLERİ

1- Nido-karboranlardan closo-karboran eldesi.

$$C_2B_nH_{n+4} \longrightarrow C_2B_nH_{n+2} + H_2$$

$$2C_2B_nH_{n+4} \longrightarrow C_2B_{n-1}H_{n+1} + C_2B_{n+1}H_{n+3} + H_2$$

Bilinen en küçük nido-karboran 2,3-$C_2B_4H_8$'dir. En yüksek dönüşüm "akışlı piroliz tekniği" kullanılarak, yaklaşık 450 °C'de sağlanır.

$$2,3\text{-}C_2B_4H_8 \longrightarrow 1,5\text{-}C_2B_3H_5 + 1,6\text{-}C_2B_4H_6 + 2,4\text{-}C_2B_5H_7$$

Closo-ürünler, karbonların farklı yerleşimli olduğu izomerler karışımıdır. Reaksiyon fotolitik olarak katalizlenirse 1,2-$C_2B_4H_6$ sentezi daha başarılıdır.

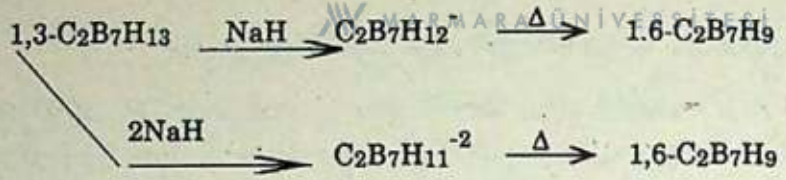
1,3-$C_2B_7H_{13}$ (arachno-karboran) pirolizlenirse, yaklaşık eşit miktarlarda 1,7-$C_2B_6H_8$ ve 1,6-$C_2B_8H_{10}$ ve az verimle 1,6-$C_2B_7H_9$ oluşur. Yani ürünlerdeki Bor sayısı eşit değildir.

$$2\ 1,3\text{-}C_2B_7H_{13} \longrightarrow 1,7\text{-}C_2B_6H_8 + 1,6\text{-}C_2B_8H_{10} + H_2$$

1,6-$C_2B_7H_{10}$' un verimini arttırmak için piroliz sürekli Diboran beslemesi ile yapılır.

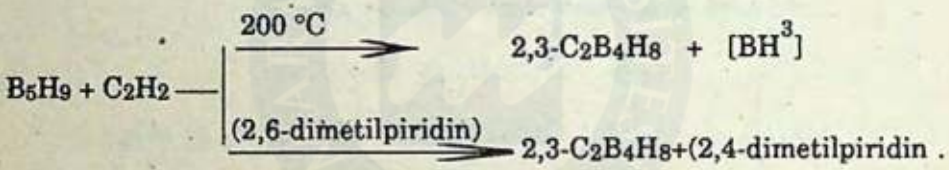
1,6-$C_2B_7H_9$ eldesinde uygulanan bir yöntemde, 1,3-$C_2B_7H_{13}$ mono veya disodyum tuzuna dönüştürülüp, 200 °C'da pirolizlenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



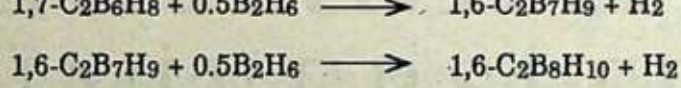
2- Boran ve Asetilenlerin Lewis bazları katalizörlüğündeki reaksiyonları

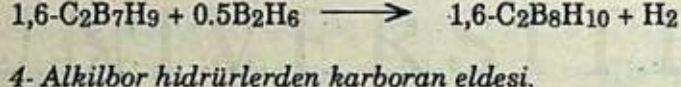
2,3-$C_2B_4H_8$ (nido-karboran)'ın eldesinde, Pentaboran ve Asetilen yaklaşık 200 °C'da reaksiyona sokulur yada oda sıcaklığında 2,6-dimetilpiridin gibi uygun bir baz katalizör kullanılarak reaksiyon oluşturulur.



3- Büyüme reaksiyonları.

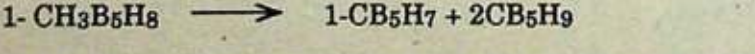
Orta büyüklükte pekçok sayıda closo-karboran diboranla reaksiyona girerek bir sonraki yüksek kapalı poliedronu oluşturur.

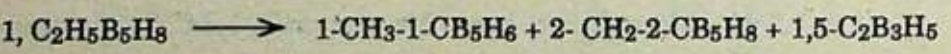




4- Alkilbor hidrürlerden karboran eldesi.

Bir poliborhidrür'e alkil ligant olarak bağlanmış C atomu, 500-600 °C sıcaklıklarda Hidrojen kaybederek, karboran sisteminin poliedral yapısına katılır.





MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5- Bazik hidroliz

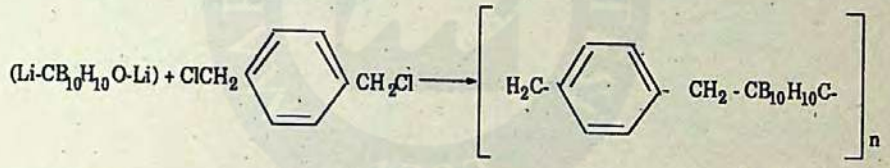
1, 6-$C_2B_8H_{10}$'u % 90 verimle $C_2B_7H_{12}^-$ iyonuna parçalar.

$$1,6\text{-}C_2B_8H_{10} \longrightarrow C_2B_7H_{12}^- + B(OH)_3$$

6- Yüksek sıcaklığa dayanıklı polimer sentezi.

Bu polimerlerde karboranlar ya polimer zincirinde yeralır yada zincire sübstitüent olarak bağlanır.

Dikarba-closo-dodekaboran'ların C atomlarına bağlı Hidrojen atomları hafif asidiktir ve bunlar Butillityum'un Lityum'u ile yer değiştirirler. Böylece oluşan Dilityumkarboranlar pekçok kondenzasyon reaksiyonu verirler.



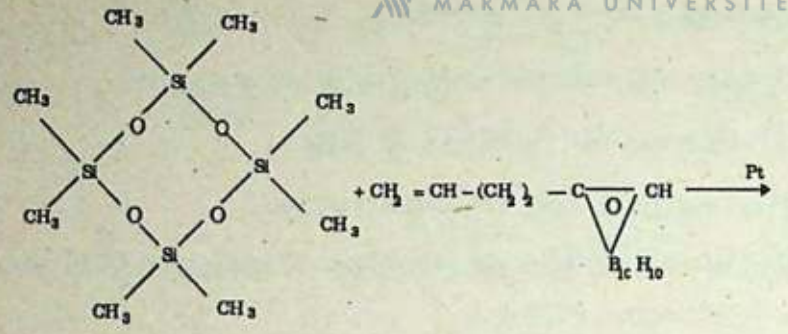
poli (p-ksililen-m-karboran)
(yumuşama noktası 200 °C)

Yüksek sıcaklığa dayanıklı lineer karboran siloksan lastikleri karborandisilanol'lerin, silandiamin'ler, üreidosilan'lar veya sililendikarbomat'larla polimerizasyonu ile oluşurlar. Bunlar, conta, sızdırmazlık elemanı, kablo izolasyonu gibi amaçlarla kullanılırlar.

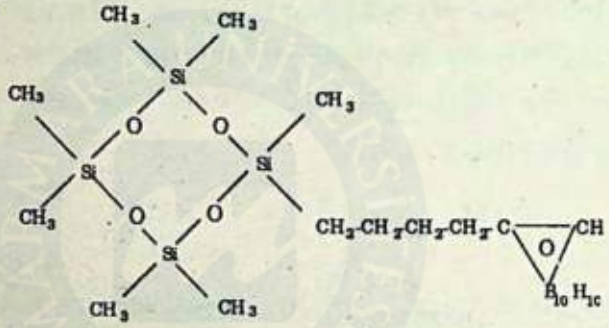
7- Elastomerler Sentezleri

Bifonksiyonel monomerlerin en önemlileri Sililkarboran'lar ve Karboransiloksan'lardır. Herbir karboran birimine karşı ikiden fazla Sililen ve Siloksil grubu içeren polimerler lastik tipi maddelerdir. Bu polimerlere SiB polimerleri denir. SiB yanına Siloksil grubunun sayısı belirtilir. Elastomer sentezine şu örnekler verilebilir:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Monohidro-heptametil siklotetrasiloksan



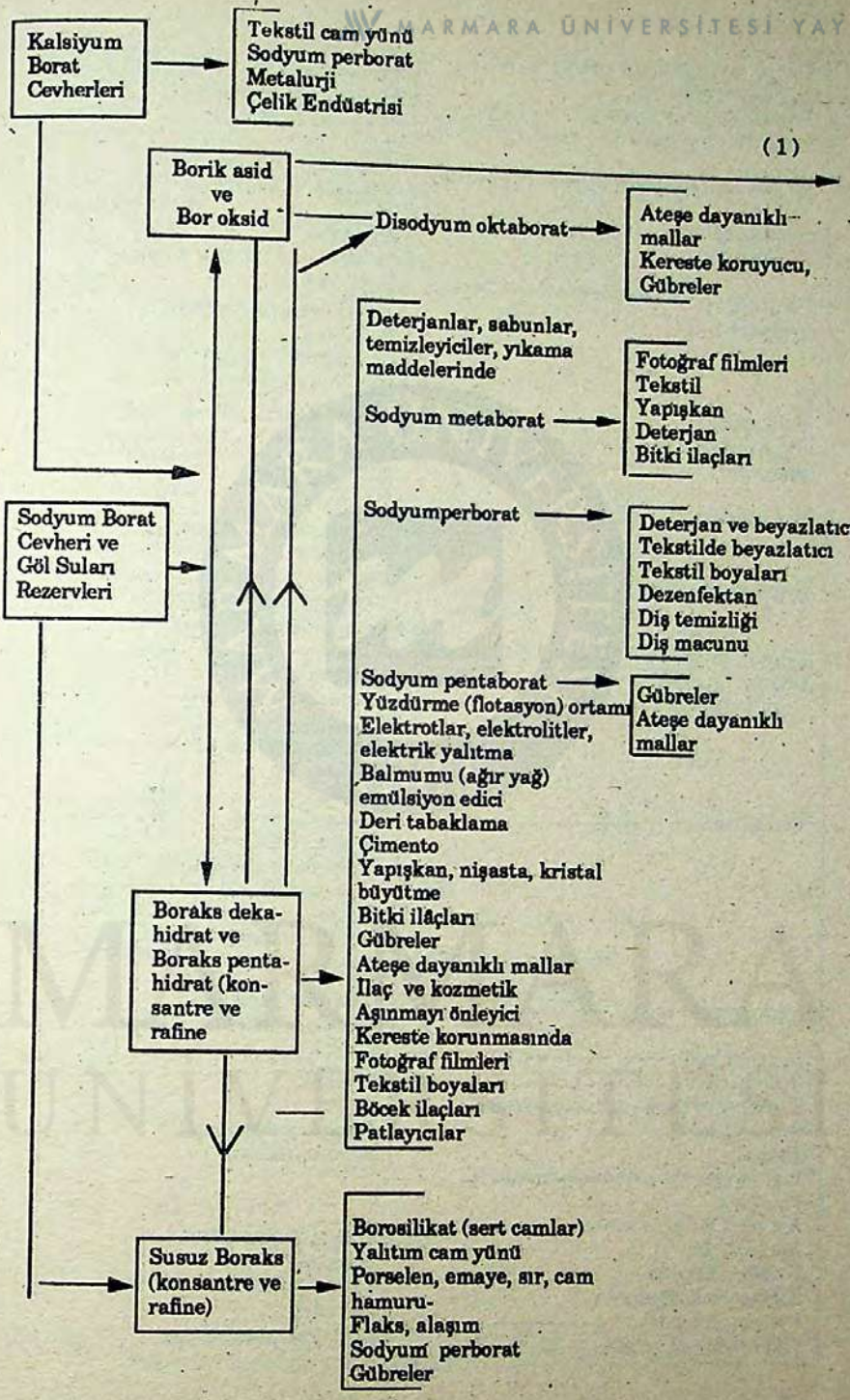
1,7- dikarba-closo-dodekaboran polimerleşmeye yatkındır. Siloksan grupları ile polimer oluşturur. ($HOR_2Si - CB_{10}H_{10}C - SiR_2OH$). Diklor ve dimetoksi bileşiği eşit miktarda $FeCl_3$ katalizliğinde ısıtılırsa polimer oluşur. Örneğin,

$$n\left[\begin{array}{c} CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ H_3CO-Si \quad CB_{10}H_{10}C-Si \quad -OCH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \end{array}\right] + n\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Cl-Si \quad -Cl \\ | \\ CH_3 \end{array}\right] \xrightarrow[\Delta]{(FeCl_3)} 2nCH_3Cl +$$

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \quad\quad\quad\quad CH_3 \quad\quad CH_3 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ -Si-CB_{10}H_{10}C-Si \quad -O-Si \quad -O- \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ CH_3 \quad\quad\quad\quad CH_3 \quad\quad CH_3 \end{array}\right]_n$$

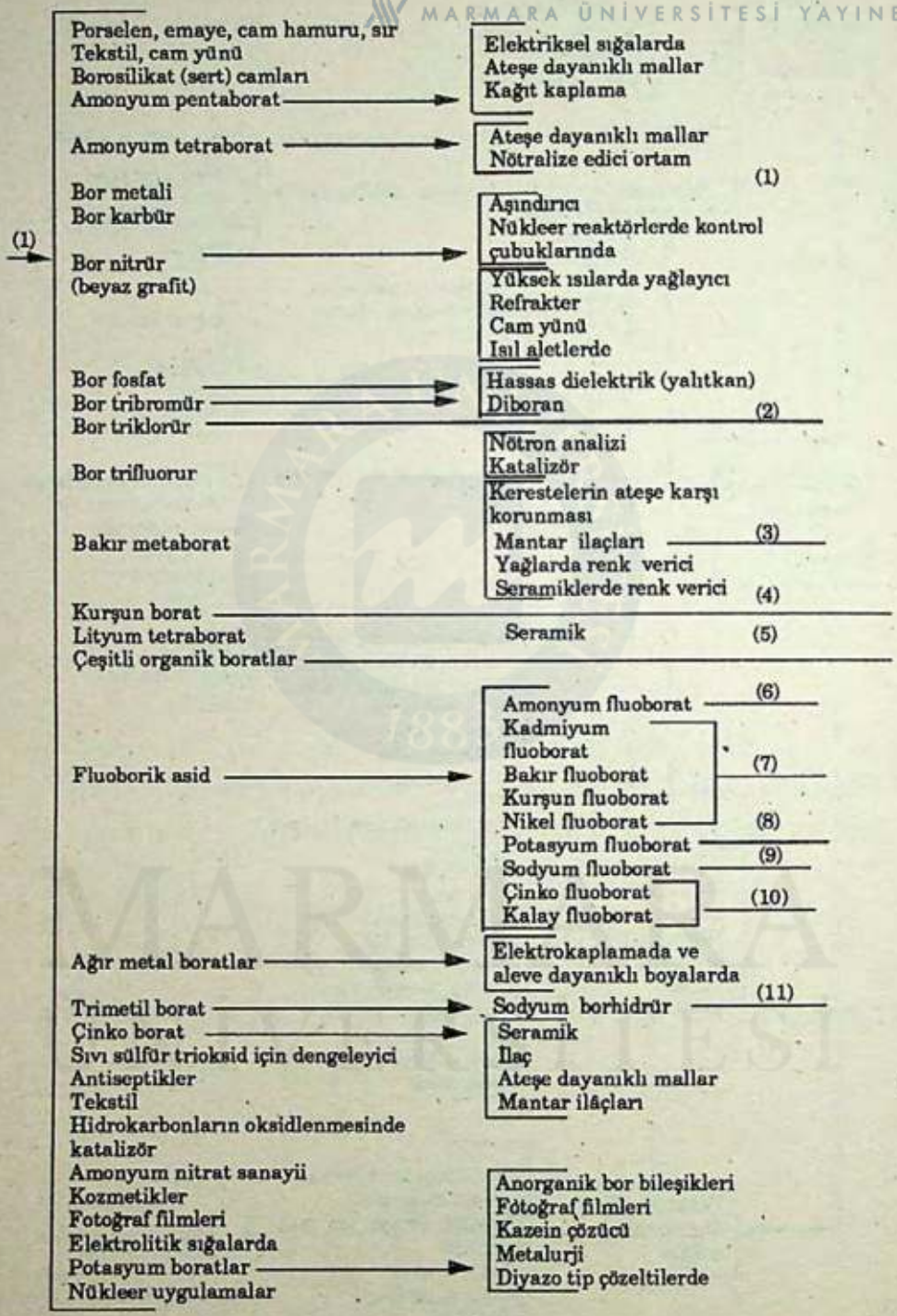
Deksil 200 (SiB-2)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



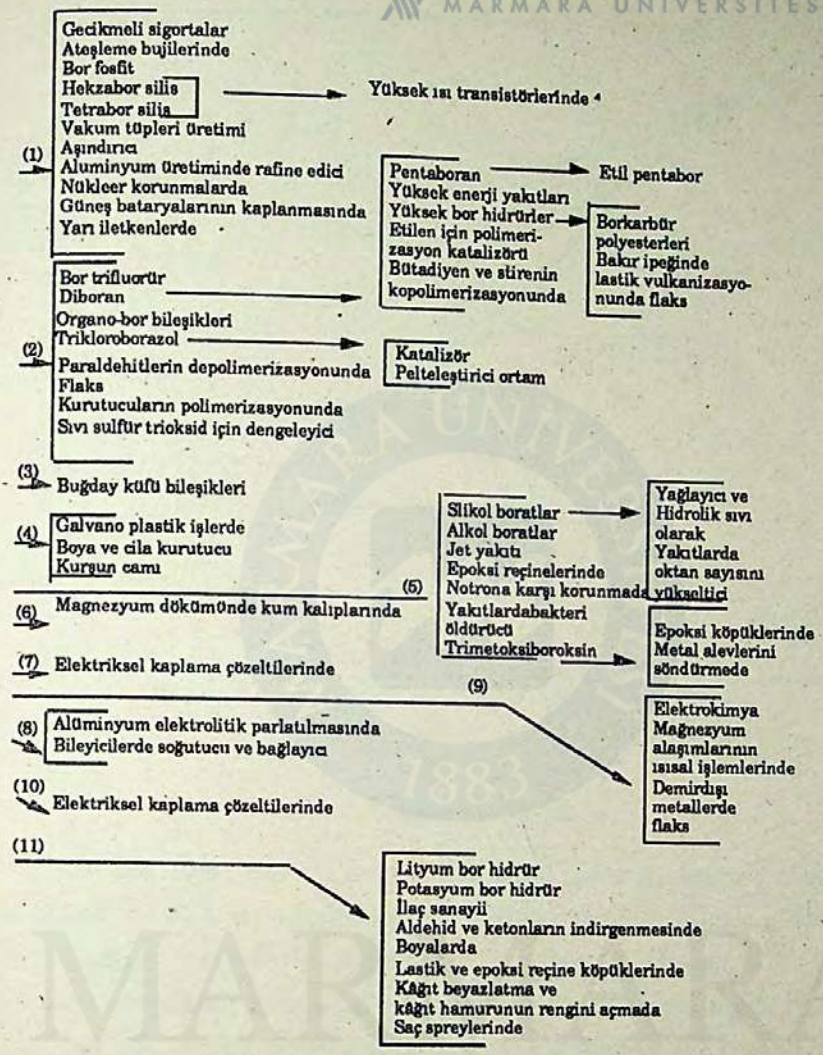
Şekil 33 - Bor Bileşikleri ve Kullanılış

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (33) Devamı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (33) Devamı

KAYNAK: Chemical Economics Handbook, "Boron Minerals and Chemcals", Stanford Research Institute, California, May - 1970 - Sayfa: 717-5011 C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

BÖLÜM II

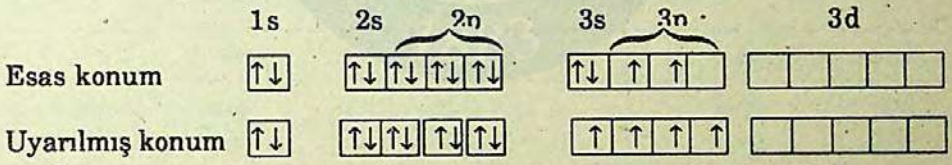
SİLİSYUM KİMYASI

GENEL

Yer kabuğunun yaklaşık % 28'ini oluşturan Silisyum, doğada Oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Serbest olarak bulunamaz; ancak SiO_2 ve pek çok çeşitli silikat ve aluminosilikat mineralleri şeklindedir. Serbest SiO_2, doğada kum, kuvars, dağ kristali vs. olarak bulunmaktadır.

Periyodik cetvelde 14 atom numaralı olan Silisyumun atom tartısı 28,5096 olup yarımetal özelliği göstermektedir. Elektron düzeni $(Ne)3s^2 3p^2$ dir. Oksidasyon sayısı (4±) dir.

Silisyumun Elektron Konfigurasyonu



Silisyum atomunun çapı 1,17 A°, iyonunun Si^{4+} çapı 0,39 A° dur. İyonlaşma potansiyelleri silisyumun karbona nazaran pozitif yüklü iyonları daha kolay oluşturabildiğini, ancak başlıca kovalent bileşikler de oluşturduğunu göstermektedir (Tablo 7).

Tablo 7. Silisyum ve Karbonun İyonlaşma Potansiyelleri

	İyonlaşma Potansiyeli			
	1 nci	2 nci	3ncü	4ncü
Silisyum (eV)	8,15	16,3	33,5	45,1
Karbon (eV)	11,3	24,4	47,9	64,5

Silisyum bileşiklerinde bulunan silisyumlu bağların kuvvetleri incelendiği zaman, Si–Si bağ kuvvetinin, Silisyumun diğer atomlarla yaptığı bağdan daha zayıf olduğu görülmektedir (Tablo 8).

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Tablo 8. Silisyum ve Karbon İçeren Bağların Enerjilerinin Karşılaştırılması (kcal/mol)

Si–Si	42,2 (1)	51,3 (2)
Si–C	69,3 (1)	75,0 (3)
C–C	83,1 (1)	84,9 (3)
Si–Cl	85,7 (1)	90,3 (2)
C–Cl	78,5 (1)	77,9 (3)
Si–O	88,2 (1)	106 (3)
C–O	84,0 (1)	80,9 (3)
Si–H	70,4 (1)	79,9 (2)
C–H	98,8 (1)	98,1 (3)

Tablo 9. Bazı Silisyum Bileşiklerinin Adlandırılmaları

Formül	Adı	Formül	Adı
SiH_4	Silan	$(R_3)H_3Si–O–SiH_3(R_3)$	Siloksan (Silikoeter)
Si_2H_6	Disilan	$H_3Si–O–SiH_2^-$	Disiloksanil radikal
Si_3H_8	Trisilan	$H_3Si–O–$	Siloksi radikal
SiH_3^-	Silil radikal	$(Si_2H_2O)n$	Siloksen
$(SiCl_3)_3N$	Trisililamin	$H_3Si–NH–$	Sililamino radikal
$SiH_2^=$	Sililen radikal	$Cl_3Si–NH–SiCl_3$	Klorosilazan
$SiH^{\equiv}$	Sililidin radikal	$H_2Si=O$	Oksosilan
$Si_2H_5^-$	Disilanil radikal	SiH_3X	Halosilan
$Si_3H_7^-$	Trisilanil radikal	SiH_2X_2	Dihalosilan
$Si(OR_4)$	Tetraalkil (aril) silikat	$SiHX_3$	Trihalosilan
SiR_4	Tetraorganosilan	$MeSi(Me_2Si)$	Silisür
$C_6H_5Si.Cl_3$	Feniltriklorosilan	R_2SiCl_2	Dialkilsilikon diklorür (halojenür)
$(CH_3)_3Si.Cl$	Trimetilklorosilan	$SiH_3OH(R_3Si–OH)$	Silanol
$Si(OH)_4$	Monosilisik asid	$(CH_3)_2–Si–(OH)_2$	Silikon (Metil)
		$(–O–SiR_2–)$	Silikon polimer birimi

Sonuç olarak, Silisyum atomlarının oluşturduğu zincirlerin uzunluğunun kısa olabildiği ve kolaylıkla kırılabildiği söylenebilir.

ELEMENTEL SİLİSYUM

Saf kristalize Silisyum, saydam olmayan koyu gri renkte, parlak, sert, kırılgan, oktaederler şeklinde, elması andıran yarı iletken bir katıdır. Atomlar arası uzaklık 2,34 A°dur. Elektrik akımını geçirgenliği artan sıcaklıkla azalır. Erime noktası 1410°C, kaynama noktası 2600°C ve özgül ağırlığı 2,33 g/cm^3 dür. Atomik hacmi 11,4'dür.

Amorf Silisyum koyu kahve renklidir ve ince dağılmış halde kolay reaksiyon verir.

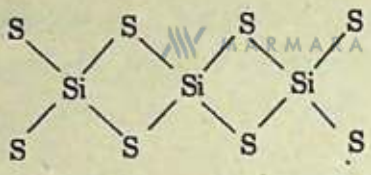
Transistörler gibi yarı iletken içeren malzemede kullanılan saf Silisyum, uçucu bir sıvı olan Silisyum, uçucu bir sıvı olan Silisyum tetraklorür'ün, $SiCl_4$ destilasyonla saflaştırılması ve Hidrojen ile elementel Silisyuma indirgenmesi ile elde edilir. Bölgesel eritme yöntemi ile yeniden saflaştırılarak kullanılır. Bu amaçla kullanılacak saf Silisyumda safsızlık oranı %10^{-7} den az olmalıdır.

Silisyum, Oksijen ile 400°C da ısı salan bir reaksiyonla Silisyum dioksid, SiO_2, verir.

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2 \qquad \Delta H = -191 \text{ kcal}$$

300°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda halojenlerin hepsi ile (Fluor hariç) doğrudan reaksiyona girer. Fluor ile oda sıcaklığında dahi reaksiyona girer ve Silisyum tetrafluorür, SiF_4, oluşturur. Elementel Kükürt buharı ile 600°C'da, elementel Azot ile 1300°C'da (Silisyum nitrür, Si_3N_4, oluşumu), elementel Karbon ile 2000°C'da (Silisyum karbür, SiC_2, oluşumu) reaksiyona girer.

Silisyum disülfür, SiS_2, ipliksi kristalin makromoleküller oluşturur. Bu moleküllerde kükürt atomları, Silisyum atomları etrafında tetraedrik olarak yeralmışlardır.



Silisyum disülfür, elementel Silisyum ile ısıtılırsa, Silisyum monosülfür, SiS, elde edilir :

$$SiS_2 + Si \longrightarrow 2\,SiS$$

Silisür'ler erimiş metallerin elementel Silisyumla elektrik fırınlarında etkileşmesinden (Ca_2Si, CaSi, $CaSi_2$, Li_3Si, FeSi, Fe_2Si, NiSi, Ni_2Si, VSi_2 gibi) oluşurlar. Yalnızca Bi, Pb ve Tl silisür oluşturmaz. Silisür'ler çelik üretiminde oksijen giderici ve alaşım bileşeni olarak ve büyük oranda da aside dayanıklı demir üretiminde kullanılır. Bu amaçlarla kullanılan Silisyum, genellikle SiO_2 ve Fe_2O_3'ün elementel karbon ile elektrokimyasal indirgenmesiyle üretilen ferrosilisyum halinde ilave edilmektedir.

Fluorür asidi dışında pratikçe asidlerde çözünmeyen Silisyum, sıcak bazlarda Hidrojen, H_2, çıkışı ile çözünerek Silikat'ları oluşturur.

$$Si + 2\,NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2\,H_2$$

Kızıl derecede (500 – 1200°C) , su buharı ile,

$$Si + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + H_2$$

reaksiyonunu verir.

ELDE EDİLİŞİ

1. Bir elektrik fırınında, yüksek sıcaklıkta SiO_2'in kok kömürü ile kızdırılarak indirgenmesiyle,

$$SiO_2\,(katı) + 2\,C\,(katı) \longrightarrow Si\,(katı) + 2\,CO\,(gaz)$$

reaksiyonuna göre elde edilir. Burada C aşırısı Karborandum SiC oluşumuna da neden olabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. SiO_2'in Karbit ya da Aluminyum ile indirgenmesiyle,

$$3\ SiO_2 + 2\ CaC_2 \longrightarrow 3\ Si + 2\ CaO + 4\ CO$$

$$3\ SiO_2 + 4\ Al \longrightarrow 2\ Al_2O_3 + 3\ Si + 162\ kcal.$$

3. Silisyum tetraklorürün bir metalik indirgen ile indirgenmesiyle

$$SiCl_4 + 2\ Zn \xrightarrow{1500°C} 2\ ZnCl_2 + Si$$

$$SiCl_4 + 4\ Na \longrightarrow 4\ NaCl + Si$$

SİLİSYUM BİLEŞİKLERİ

(I). Silisyum–Oksijen Bileşikleri

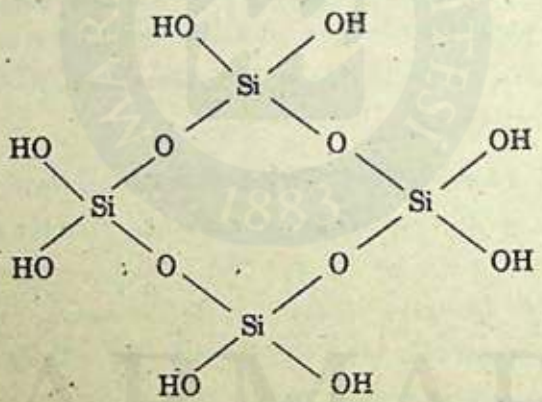
Silisyumun bilinen tek oksidi Silisyum dioksid'dir, SiO_2 ve "Silis" olarak isimlendirilir. Saf Silis, doğada ve oda sıcaklığında "kuvars" şeklinde kristal yapıdadır. Kuvars kristalleri bir çok kayacın yapı taşını oluşturur. Örneğin, granit kayası, kuvars, ortoklas ve mika kristallerini büyük oranda içermektedir.

Silisyum monoksid, SiO, SiO_2'in yüksek temperatürde elemental Si ile indirgenmesiyle oluştuğuna inanılmakta olan bir oksiddir. Oda temperatüründe varlığı ise tartışmalıdır. Kahverengi–siyah pullar şeklindedir. Kübik sistemde kristallenir. Hemen hemen Silisyum kadar serttir.Kızıl derecede bile elektriği iletmez. $Si + SiO_2 \longrightarrow 2SiO$ yüksek vakumda, süblimasyonla oluşur. Ancak, oluşan SiO, 1200°C'ın altında yeniden Si ve SiO_2'e parçalanmaktadır.

Silikajel (veya kieselgur veya kieselgel), jel halinde kütleleşmiş ortalama %4 su içeren Silis'tir. Bazı tek hücreli canlılardan artakalan son derece gözenekli bir kitledir ve adsorpsiyon yeteneği çok iyi olduğundan özellikle tehlikeli maddelerin (nitrogliserin, asidler, bazlar v.b.) taşınmasında, imalinde, katalizörlerin ve katalizör dayanaklarının üretiminde kullanılır. Örneğin, %10–13 Al_2O_3 içeren ve silikat ve alüminat çözeltilerinin asid yardımı ile jelleştirilmesiyle elde edilen Silis–Alümin jeli, petrol krakinginde katalizör olarak kullanılmıştır.

SiO_2 formül yazılışı bakımından CO_2'i andırmaktadır. Ancak, Silisyum Oksijen ile, Karbonun yaptığı gibi çift bağlar (O=C=O) oluşturamaz.

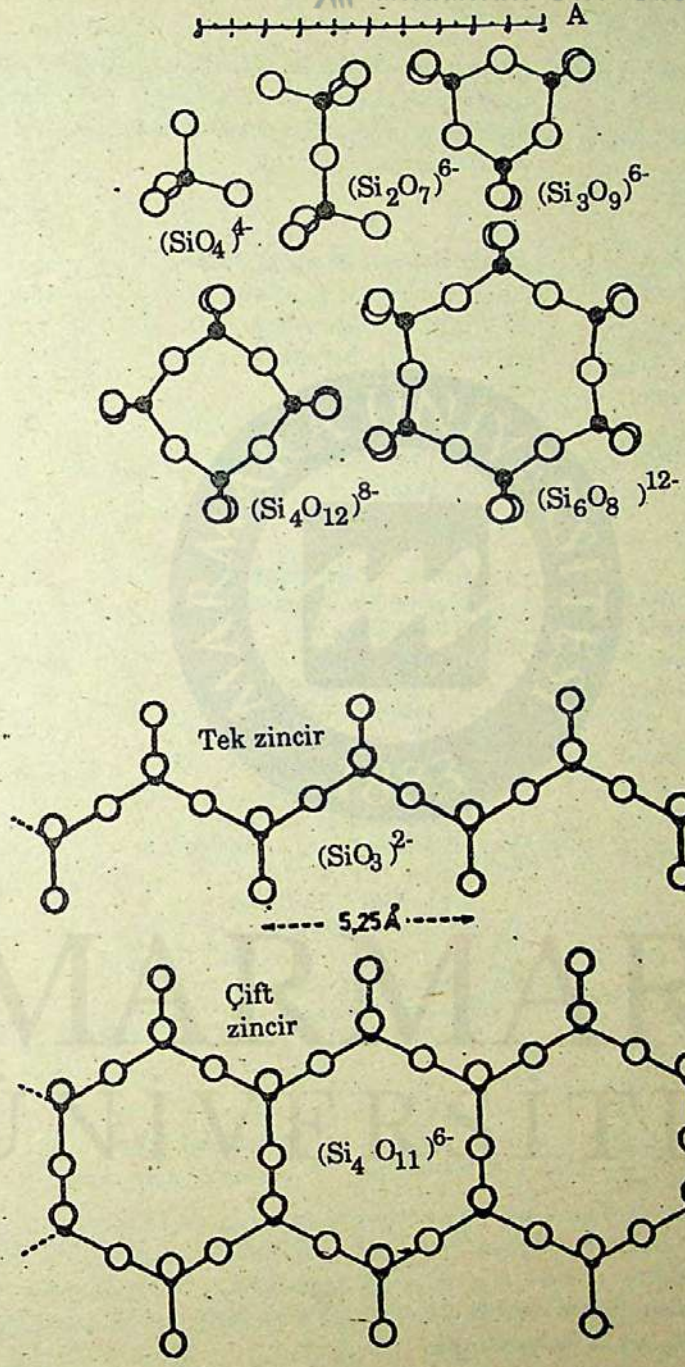
Kuvarsın yapısı, Silikat asidinin, H_4SiO_4, yapısına çok benzer. Silikat asidinde, Silisyumun koordinasyon sayısı 4'dür ve Silisyum atomu 4 Oksijen atomu tarafından bir tetraeder (dörtyüzlü) oluşturacak şekilde sarılmıştır. Çok zayıf bir asid olan Silikat asidi, çok kolaylıkla molekülleri arasından su molekülleri ayrılması ile kondansasyona uğrar ve Si–O–Si bağları herbir Silisyum atomu 4 Oksijen atomu ile koordine edilir. Bu düzen, SiO_4 Dörtyüzlüsü olarak isimlendirilir ve Oksijen atomları dörtyüzlünün köşelerini oluşturur.



Şek. 34

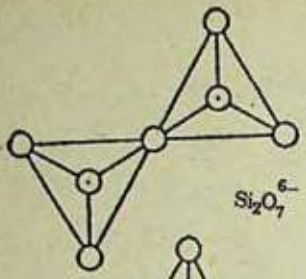
Kuvars ve diğer SiO_2 türlerinde herbir Si atomu bu şekilde 4 Oksijen atomu ile çevrilidir ve her Oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer Si atomuna bağlıdır. Silisyum atomları da yapıda altıgen oluşturacak şekilde yerleşmektedir. Kuvars yapısı –Si–O–Si–O–Si– spiral halkalarından oluşmaktadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



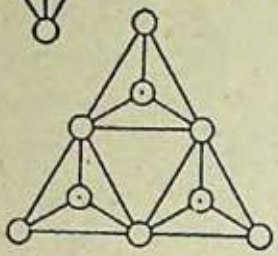
Şekil 35: Ayrık silisyum – oksijen grupları: tek, çift ve halka.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



$Si_2O_7^{6-}$

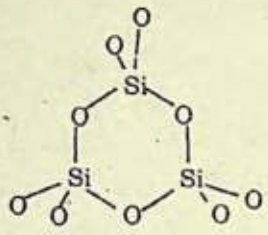
Örnek : Hemimorfit. $Zn_4(OH)_2Si_2O7.H_2O$ Çiftli silikatlardandır (SiO_4 çifti). Zn atomları Silisyum dörtyüzlülerine ait üç Oksijen ve bir hidroksil grubu tarafından dörtyüzlüsel olarak kuşatılır.

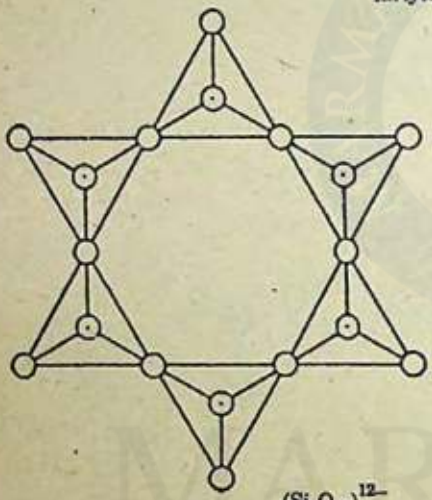


$(Si_3O_9)^{6-}$

Örnek : Benitoit. $BaTiSi_3O_9$ Halka Silikatlarındandır. Yapıda 3 Si–O dörtyüzlüsünün oluşturduğu Si_3O_9 halkaları vardır. Halkalar Ti ve Ba atomları ile bağlanırlar.

Volastonit. $Ca_3(Si_3O_9)$. Zincir Silikatlarındandır. Zincirler Ca atomlarıyla bağlanır.

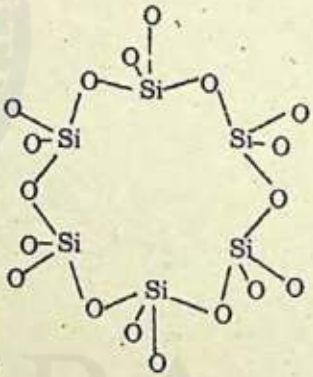


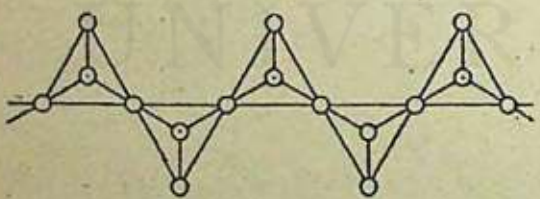


$(Si_6O_{18})^{12-}$

Örnek : Beril. $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ Altı dörtyüzlülü Halka Silikatıdır.

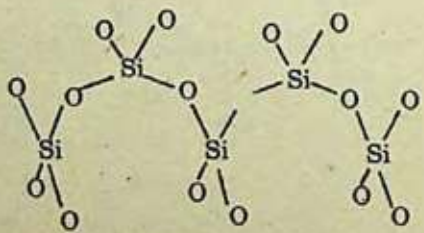
Dioptas. $Cu_6(Si_6O_{18}).6H_2O$ Hekzagonal hücrede üç Si_6O_{18} halkası vardır. Beril'inkinden farklı olarak halkalar çarpıktır. Dörtyüzlülerin tepe noktaları sıra ile alt ve üst olmak üzere farklı yönlerdedir. Halkalar birbirlerine Bakır atomları ile bağlanırlar. Cu atomları dört Oksijen ve iki su molekülü ile kuşatılır. Şekil ( ).





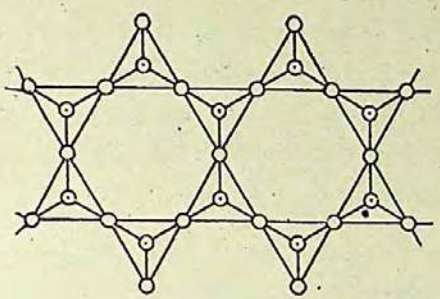
Metasilikat, tek zincir yapısı.
Örnek : Piroksen zinciri

Enstatit $Mg2(Si2O6)$, Diposit $CaMg(Si_2O_6)$, Spodümen $LiAl(Si_2O_6)$, Jadeit $NaAl(Si_2O_6)$

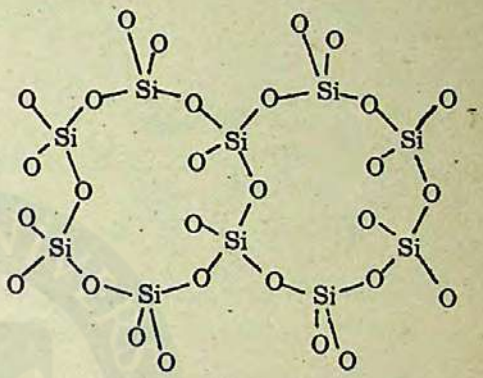


Şekil (36). (Si – O) yapılarında örnekler.

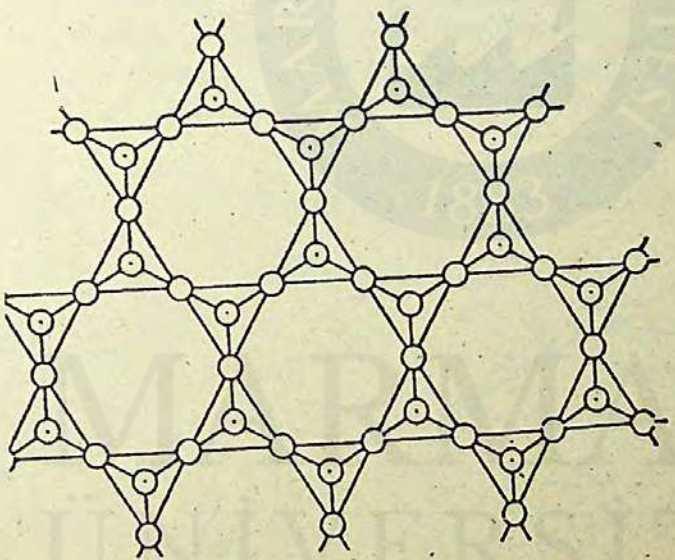
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Metatetrasilikat. Çift zincir yapısı.
Örnek : Amfibol'ler.
Tremolit. $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_4O_{11})_2.(OH)_2$



$(Si_4O_{11})_n^{6n-}$

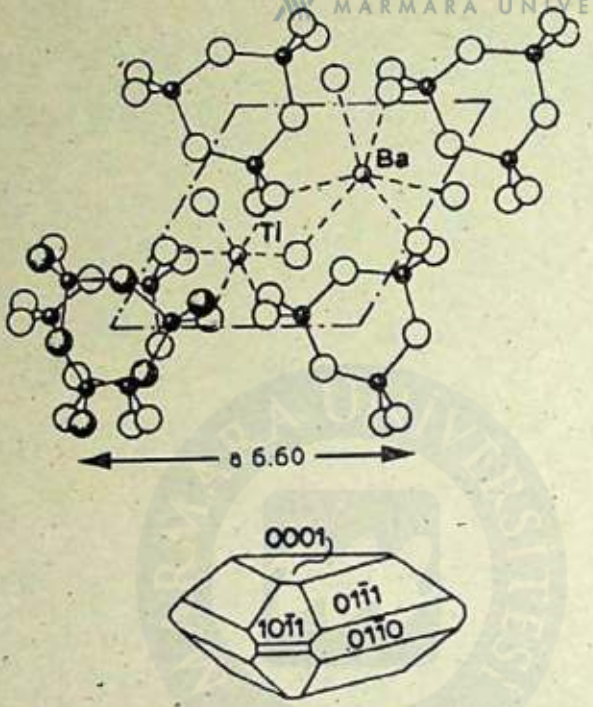


$(Si_2O_5)_n^{2n-}$

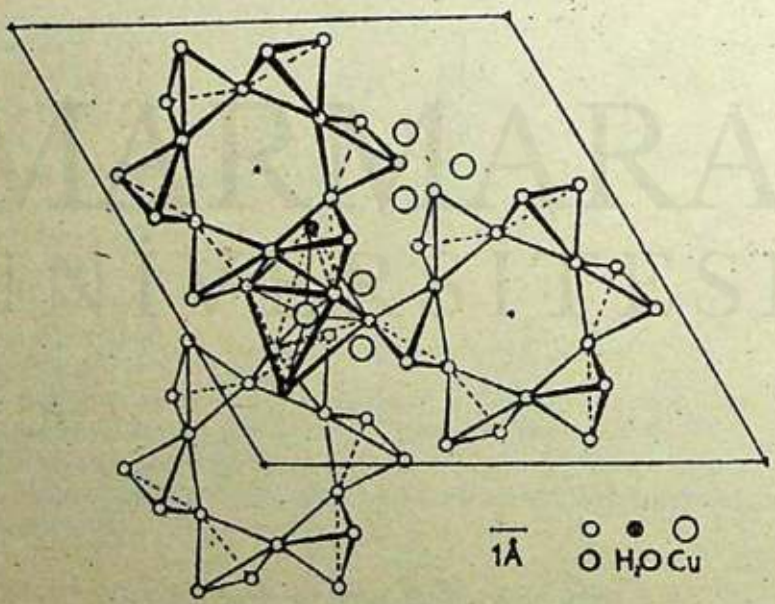
Örnek : Pirofillit. $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$
İki sekizyüzlüsel (dioktaedral) tabaka silikatı
Talk. $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
Üç sekizyüzlüsel (trioktaedral) tabaka silikatı.
Mika. $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
Mika grubu minerallerinin yapıları ya profillit veya talk tipi tabakalardan oluşur ve bu Aluminosilikat tabakaları negatif yüklüdür. Ancak bu tabakalar arasında potasyum (veya sodyum) atomları vardırve dörtyüzlüsel koordinasyona sahip Silisyum atomlarından dörtte birinin yerine Aluminyum atomları geçebilirler. Tabakalar arasındaki pozitif iyonlarla, negatif yüklü tabakalar arasındaki elektrostatik kuvvetler mikayı, kaolinit ve talktan daha sert yapar. Ayrıca OH yerine F, Mg yerine Fe ve Li atomları geçebilirler. Örneğin Zinvaldit $(KLiFe^{2+}Al_2Si_3O_{10})(OH,F)_2$ gibi.

Şekil (36) devam. (Si–O) yapılarından örnekler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 38. Benitoit'in kristal yapısı ve kristal şekli.



Şekil 39. Dioptas'ın kristal yapısının 3 ekseni boyunca izdüşümü.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A - KUARS (SiO_2) :

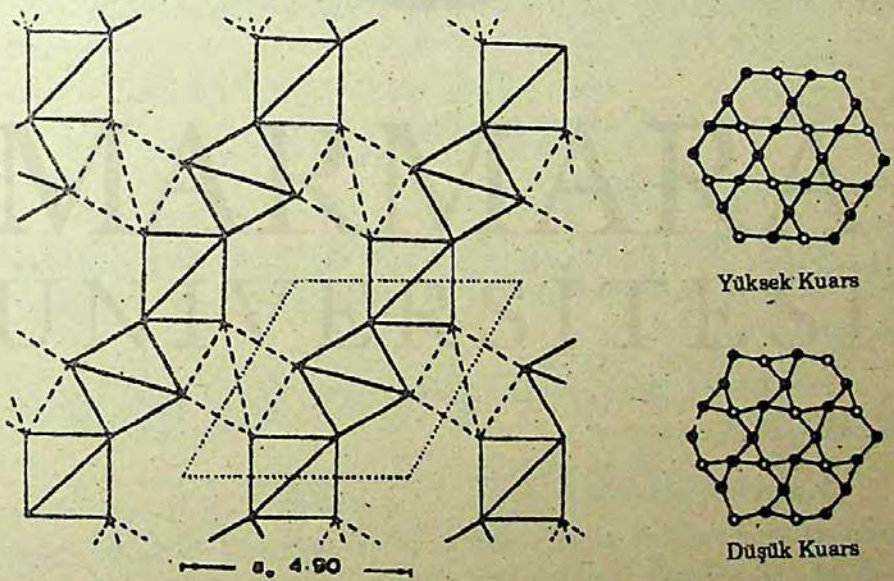
SiO_2 bileşiminde ve fakat farklı kristal yapılarında olan çeşitli mineraller vardır. Bunlar: kuars, tridimit, kristobalit, koesit ve stishovit'dir. Opal (amorf) ise su içeren ($SiO_2n:H_2O$) silisyum dioksid olup ,doğada bulunur. Kuars, tridimit ve kristobalit'in düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta oluşan polimorfları vardır.

Kuars: %46.75 Si ve % 53.25 O içerir. Doğal kuars içinde katı eriyik şeklinde bulunan başlıca elementler: Li, Na, Al, Ti, Mg,(OH), v.s. dir. Kimyasal bileşimdeki değişimler çok azdır, fakat önemlidir. Renkli olanlar gaz, sıvı ve katı safsızlıklar (kapanımlar) içerir. Bunlar, CO_2 H_2O, hidrokarbon, NaCl, $CaCO_3$, rutil, aktinot gibi bazı minerallerdir.

Kuars, üfleç alevinde erimez. HF dışında asitlerde çözünmez. Alkalilerde çözünür. Broform içinde yüzmesi onu elmastan kolayca ayırır.

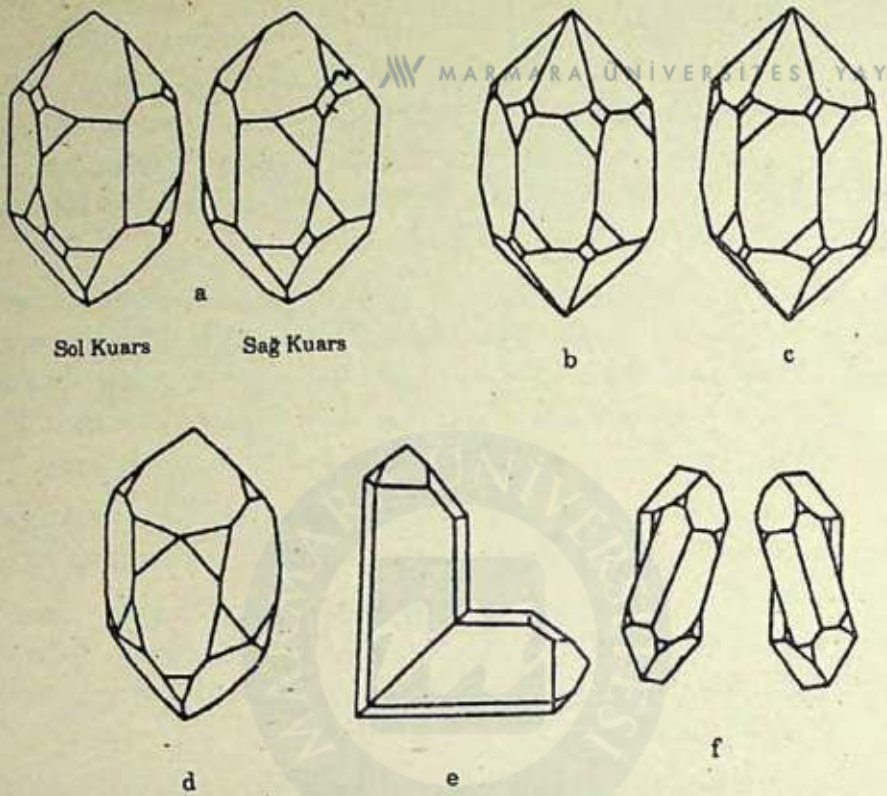
Doğada iyi gelişmiş kristallere boşluklarda ve mağaralarda rastlanır. 40 ton ağırlığında çok büyük kristaller görülmüştür. Kristal şekilleri, parlaklığı, sertliği konkoidal kırıklığı ve diliniminin bulunmaması karakteristiktir.

Kuars kayaç oluşturan önemli bir mineraldir. Magmatik, metamorfik ve tortul kayaçların pek çoğunun ana bileşenidir.



Şekil 40. Solda kuarsın kristal yapısı, sağda ise kuarsın yüksek ve düşük sıcaklık şekillerinin yapıları arasındaki iki dönümlü simetri eksenleri doğrultusundaki yer değiştirmeden ötürü meydana gelen fark görülmektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 41. Kuars kristalinin şekilleri : (a) sol ve sağ kuars, (b, c) sağ ve sol Dauphine ikizi, (d) Brezilya ikizi, (e) Japon ikizi, (f) sol ve sağ dönmüş kuars kristalleri.

Kuars çeşitleri iki kısımda incelenir :

1. İri kristalli olanlar.

Kaya kristali (renksiz, saydam, su berraklığında. Hidrotermal kökenli. Optik ve piezoelektrik özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahip.)

Süt kuars (Beyaz renkli. Rengi içerdiği sayısız küçük sıvı kapanımlardan ileri gelir)

Ametist (saydam mor renkli. Rengi içerdiği Fe_2O_3'den ileri gelir. Demir miktarına bağlı olarak morun tonları değişiktir. Nisbeten düşük sıcaklıkta oluşur.)

Mavi kuars (Opal parlaklığı verir. Rengi açık mavi, dumanlı mavi, lavanta mavisi olabilir. İğne şeklinde çok küçük rutil kapanımlar içerir.)

Pembe kuars (Saydam, açık pembe renklidir. İçerdiği Mangan'dan ileri geldiği sanılan rengi güneş ışığında solar.)

Sitrin (Saydam, sarı renkli. Dumanlı kuarsın ısıtılması ile elde edilebilir. Yapısında kolloidal sulu Ferrikoksid parçacıklarının serpilmiş olması sarı renge neden olmaktadır. Ametistle birlikte bulunur.

Dumanlı kuars (Rengi çok açık griden, koyu dumanlı kahverengiye kadar değişir. Rengi siyah olana Morion denir. Bileşiminde selbest Si ve hidrokarbon kapanımlar vardır. Doğada çok rastlanır.

Aventürin (Sarımsı–kahverengimsi–kırmızımsı renktedir. Mika, Olijis pulcukları içerir.)

2. Kriptokristalen olanlar:

Kalsedon (Kimyasal bileşimi %90–99 SiO_2'dir. Açık renkli ve süt beyazı kalsedonda bu değer daha yüksektir. Geri kalan kısım ise, H_2O, Fe_2O_3, Al_2O_3 v.b.lerdir. Mum parlaklığındadır. Boşluklarda sarkıtlar, üzüm salkımı veya düzensiz tabakalar halinde, böbreğimsi–düzensiz yuvarlak yüzey gösteren kabuk şeklinde bulunur.)

Sard (Yarı saydam kalsedon. Açık–koyu kahverengi.)

Karnelian (Kan kırmızısı–kırmızımsı kahverengi kalsedon)

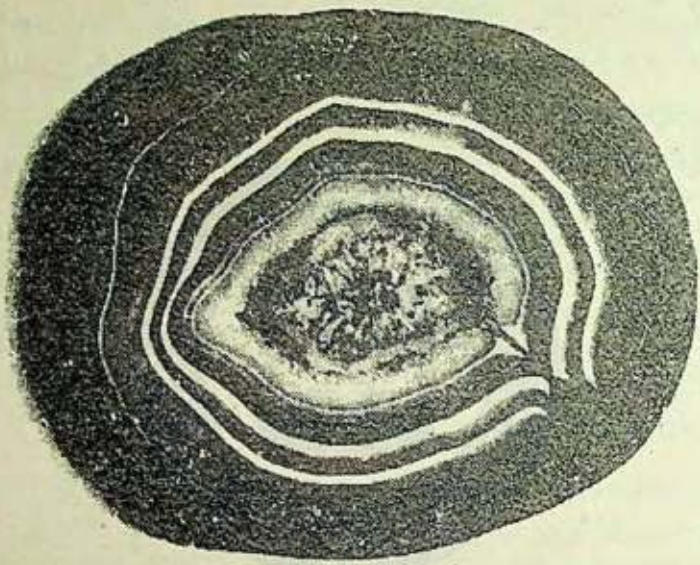
Krizopras (Elma yeşili, yarısaydam kalsedon. Renk içerdiği sulu Nikel silikat parçacıklarından ileri gelir.)

Plazmapras (Rengi yeşilin çeşitli tonlarındadır. Klorit, amfibol gibi silikat parçacıkları içerir.)

Heliotrop (Kan taşı. Kırmızı benekli yeşil kalsedon. Kırmızı benekler demir oksid yada kırmızı jasp olabilir.)

Agat (Renkçe veya saydamlık derecesinde birbirlerinden ayrılabilen bantlardan oluşan kalsedon. Genellikle boşlukları doldurur.

Boşluğun şekline göre bantlar dış yüzey ile eş merkezli (konsantrik) olup, birbirlerine paraleldir ve kalınlıklarıyla renkleri üniform olarak sürer. Renk: beyaz, gri, kahverengi. Bazik volkanik kayaçlar içindeki boşluklarda rastlanır.



Şekil 42. Eşmerkezli bantlardan oluşan agat.

Oniks (Agata benzer. Yalnız bantlaşma düzdür.)

Yosun-Agat (Yosun, dal, ağaç gibi bitkiye benzer kapanımlar içeren, gri, mavimsi veya süt beyazı kalsedon.)

Jasp (Kırmızı Kalsedon. % 20 kadar Hematit içerir. Opak. Doğada en yaygın olarak bulunan renkli Silisyum dioksid, jasp'tır. Volkanik kayaçlar içindeki damarcıklarda, kırıntı yataklarında, boşluklarda, tortul demir yataklarında bantlar halinde rastlanır.)

Flint ve **Çört** (Aralarında minerolojik olarak bir fark yoktur. Flint, en çok tebeşir taşı ve marnlı kalkerler içinde bulunan silisli nodüllerdir.

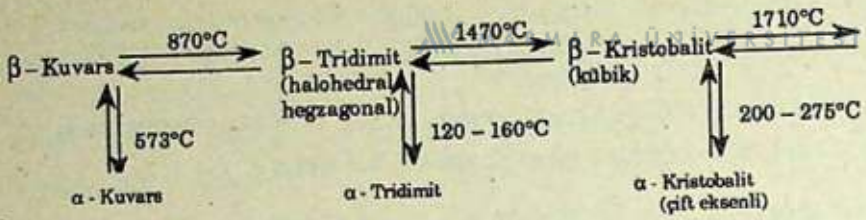
Çört ise, kalkerler içinde tabakalar halindedir. Mikroskop incelemesinde Çört tanecikleri Flintinkilerden daha büyüktür.)

Silisleşmiş Ağaç (Ağaç hücreleri yerine Kalsedon'un geçmesiyle oluşur. Ancak hücre duvarlarının yapısı hiç bozulmaz.)

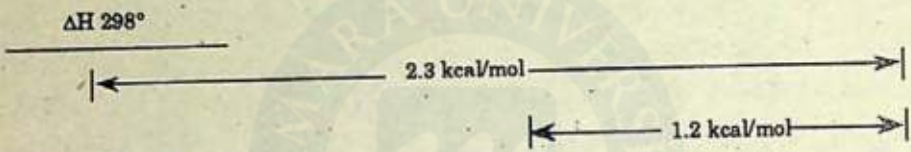
Kriptokristalen kuars çeşitlerinin bazıları (Kalsedon, Sard, Karnelia Agat) kısmen gözenekli olduklarından, yapay olarak renklendirilebilirler.

Silis, kuvarstan başka daha iki farklı kristal şeklinde de bulunabilir. Bunlar, tridimit ve kristobalittir. Bunların herbirinin düşük temperatür (α) ve yüksek temperatür (β) modifikasyonları vardır. Böylece, Silise ait dört fazdan ve üç dönüşüm noktasından sözetmek mümkündür. Kuvars, tridimit ve kristobalit formlarının her üçü de doğada bulunmaktadır; ancak, son ikisi termodinamik olarak kararlı olmayan modifikasyonlardır.

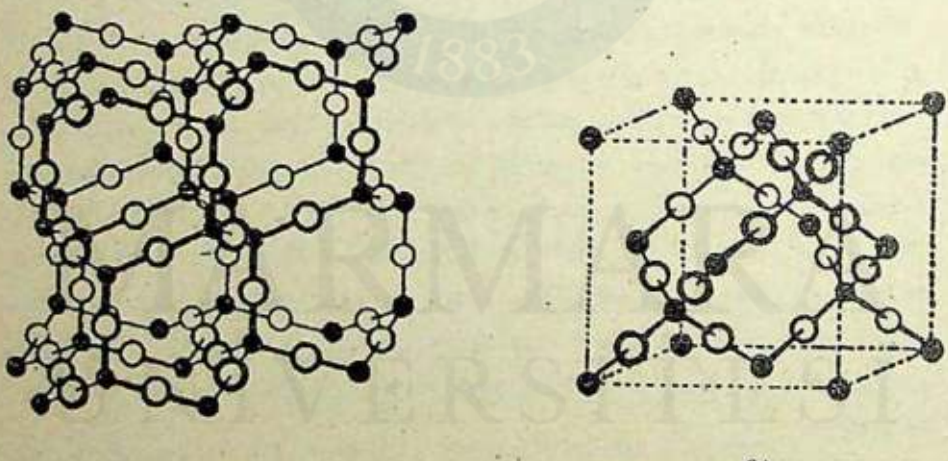
Düşük temperatürlerde ve atmosferik baskıda kararlı Silis modifikasyonu, en yüksek yoğunluğa sahip olan kuvars'tır (2,655 g (cm^3, 25°C). En yüksek temperatürde kararlı olan kristobalit ise 2,32 – 2,20 g/cm^3 gibi oldukça düşük yoğunluğa sahiptir ki, bu yoğunluk çok hızlı soğutulmuş Silisyum dioksid camı veya vitröz silika'nın yoğunluğuna çok yakındır (4). Kuvars ve kristobalit'in düşük temperatür modifikasyonlarının oluşum ısıları arasındaki fark yaklaşık 1,0 cal/mol'dür[5]. Çok ince amorf Silis ile kristobalit arasında ise 1,2 kcal/mol'lük bir oluşum ısısı farkı bulunmaktadır. Birlikte değerlendirilen bu veriler, Silis camından kuvars kristallerinin oluşum ısısının 2,2 kcal/mol olabileceğini göstermektedir. Sosman[4] tarafından bu değer 2,3 kcal/mol olarak belirlenmiştir.



Yoğunluk (25°C)			
2.655	2.26	2.32 – 2.20	2.20

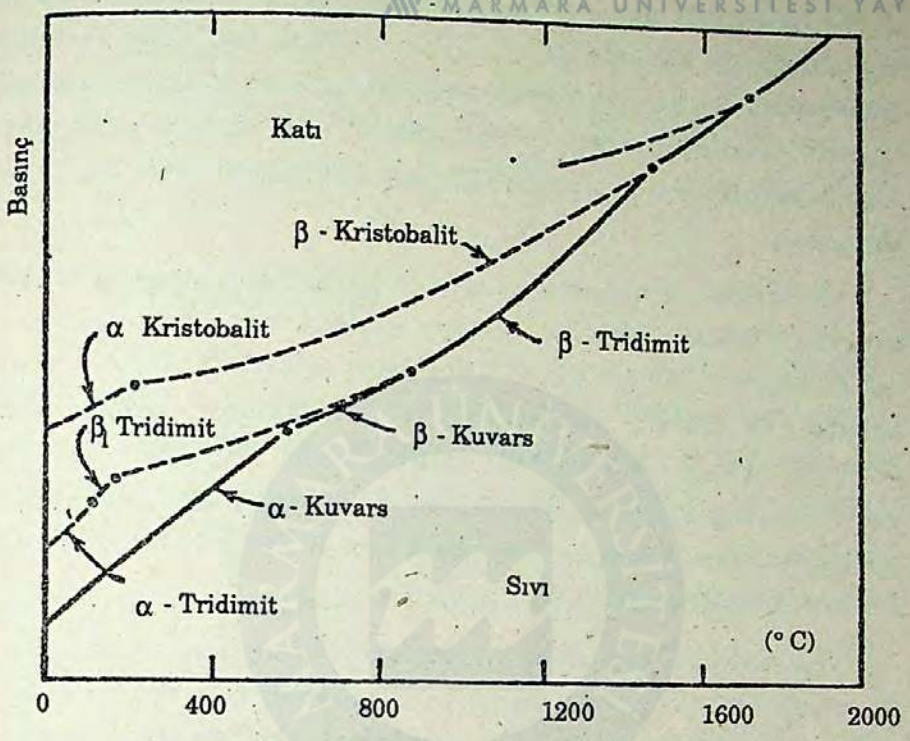


Şekil 43.



Şekil 44. β –tridimit (a) ve β –kristobalit (b)'in yapılarının şematik gösterilmesi. (• = Si atomunu göstermektedir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 45. Silisyum için faz ilişkileri.

Normal koşullardaki basınç ve sıcaklık altında kararlı olan SiO_2 poliformu kuars (α – kuars)'dır, 573°C'da kuars (β – kuars)'a dönüşür. Bu dönüşüm tersinirdir. *β – kuars* latm. basınç altında *573–870°C* arasında kararlıdır. Dönüşüm sıcaklığı yapıya yabancı atomların girmesi ile değişir. Örneğin, Si yerine Alüminyum geçmesiyle oluşan yükün dengelenmesi için yapıdaki boşluklara alkaliler girerse dönüşüm sıcaklığı düşer. Si yerine Ge geçmesi ise yükseltir. β – kuars'ın yapısı daha açıktır, α – kuarsa göre daha fazla yabancı atom içerir. *870 – 1470°C* arasında, latm. basınç altında, kararlı polimorf *Tridimit*'dir (yüksek tridimit). Yüksek kuars'tan tridimit dönüşüm, 870°C'da yapının tümüyle değişmesiyle gerçekleşir. Yüksek kuars 870°C'ın üzerinde ısıtıldığı zaman eğer mineralleştiren reaktifler veya katı maddesi (flux) yok ise, metastabil olarak kalabilir. Ancak erime noktası tam olarak bilinmemektedir. Yüksek kuarsın erimesi ile oluşan sıvı, 1723°C (E.N.)'ın

altında Kristobalit olarak kristallenir. Tridimit 870°C'ın altında hızla soğutulduğunda 163°C'da Orta Tridimit, 117°C'da ise Düşük Tridimit dönüşümlerinden geçerek normal sıcaklıklara kadar metastabil olarak dayanabilir. Aslında kararlı bir faz değildir. Doğal Tridimitin kimyasal bileşimi saf SiO_2 olmayıp, içinde katı çözelti halinde Al, alkaliler, Ca ve Mg bulunur.

Kristobalit, 1 atm. basınç altında 1470–1723°C sıcaklıklarında karalıdır. Tridimit, 1470°C'ın üzerinde ısıtıldığı zaman metastabil olarak dayanabilir. Erime noktası 1670°C'dır. Bu sıvı 1723°C'ın altında Kristobalit'e dönüşür. Kristobalit, Tridimite dönüşüm noktası olan 1470°C'ın altında metastabil olarak bulunabilir. 267°C'da veya 267–200°C arasında düşük kristobalite dönerek oda sıcaklığında metastabil şekilde rastlanır. Yani hem Kristobalit hem de Tridimit sıra ile 1470–860°C'ın altında metastabil bulunabilirler.

Kristobalit'te Si atomları, elmastaki Karbon atomları ile benzer düzene sahiptir. Yalnızca aralarında O atomları da bulunmaktadır. Kuvars ve tridimit'te ise bu düzenli yapı vida benzeri bir düzene dönüşür.

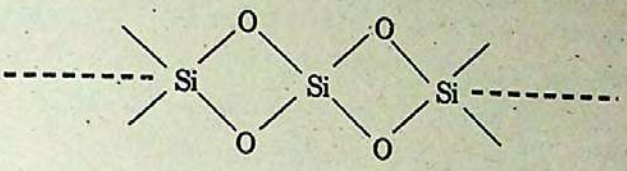
Sıvı SiO_2 1720°C altında soğutulduğu zaman büyük bir zorlukla kristalleşir ve hızla soğuyarak cam'a dönüşür. Bu cama "Kuvars Camı", "Silis Camı" veya "Löşatöliyerit" denilir.

Bu camlar genleşme katsayısı düşük olduğundan ısısal şoklara dayanıklı değillerdir. Özellikle ultraviyole ışımaya karşı olan geçirgenlikleri yüzünden prizma ve mercek yapımında ve diğer özel amaçlarla kullanılırlar.

Silis'in yeni ve daha yoğun (d = 3,01) bir modifikasyonu 35000 atm. da ve 750°C da elde edilmiştir ve bu modifikasyon Hidrofluorik asidde çözünmemektedir[6].

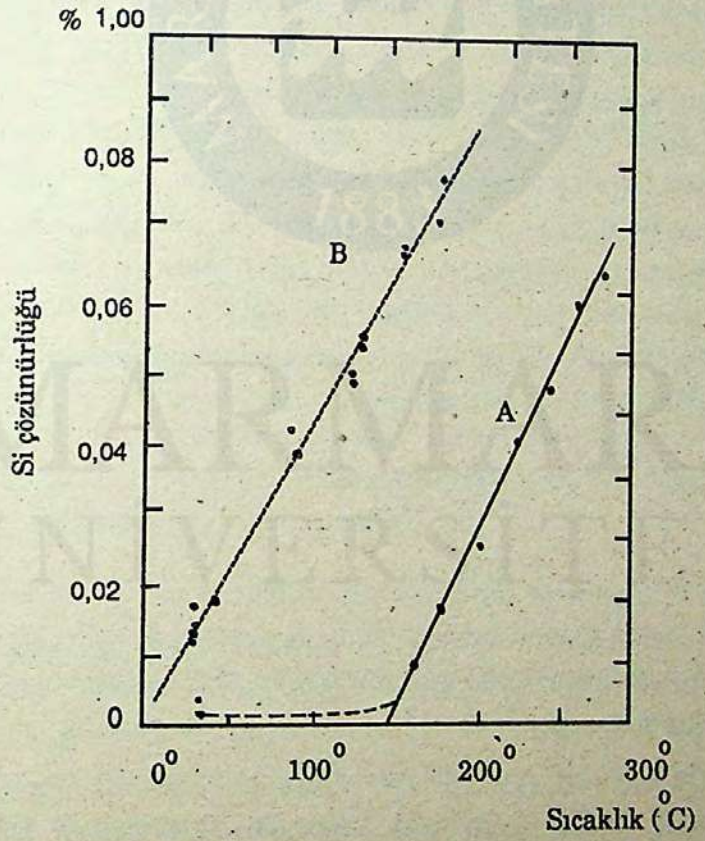
Silisyum monoksidin, SiO, 1200–1400°C da oksidasyonu ile ele geçen yeni bir tür Silis, ipliksi bir yapıya sahip olup, kristalleri ortorombiktir ve muhtemelen Silisyum disülfür SiS_2 ve Silisyum diselenür'e $SiSe_2$, benzer olarak sonsuz siloksan zincirine sahiptir[7].

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Kuvarsın Çözünürlüğü

Kuvarsın geniş bir temperatür ve baskı aralığında sudaki çözünürlüğü üzerinde çok çalışılmıştır[8]. Kendiliğinden oluşan baskı altında ve 150°C'ın altında kuvars suda tamamen çözünmezdir; fakat, bu temperatürün üzerinde çözünürlük temperatür ile doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 46)



Şekil 46. Kuvars (A) ve amorf Silisyumun (B), farklı sıcaklıklarda çözünürlüğü.

Silikajel halindeki amorf Silis'in çözünürlüğü ise, 94°C da yaklaşık % 0,04'dür ve pH 8 veya 9'un üzerine çıkarsa hızla artmaktadır. Alkali çözeltilerde ise iyonlaşmamış çözünmüş Silis yanında silikat iyonları da bulunmaktadır. Oda temperatüründe en yaygın çözünürlük değeri % 0,01–0,015'dir[9]. Amorf Silis'in (yoğunluğu = 2,2) sudaki çözünürlüğü kuvarstan (yoğunluğu = 2,65) daha yüksektir.

Tanecik boyutu da çözünürlük üzerine etki yapar. Basitleştirilmiş Ostwald–Freundlich denkleminin Dundon ve Mack tarafından düzeltilmiş şekli bu amaçla kullanılabilir :

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2 E V}{R T r}$$

Bu denklemde S, büyük taneciğin çözünürlüğü, S_r , r yarıçaplı taneciğin çözünürlüğü; E, erg/cm^2 olarak yüzey enerjisi; V, cm^3 cinsinden molar hacim; R, gaz sabiti 8,31x10^7 erg/mol. derece ve T, mutlak temperatürdür. Kristal kuvars için V = 60:2,655 = 22,6 cm^3'tür. Denklemdeki yüzey enerjisi hava ile tamasta olan katı fazın yüzey enerjisi değil, kuvars ve su arasındaki arayüzeyin enerjisidir. Bu enerji, havadaki katı fazın yüzey enerjisinden ıslatma ısısının çıkarılması ile bulunabilir ve kuvarsın yüzey enerjisi 980 erg/cm^2 [10], Silis'in (kuvars kumunun) ıslanma ısısı 564± 16 erg/cm^2 [11] olduğuna göre ıslanan yüzeyin enerjisi 416 erg/cm^2'dir. 27°C da, ve r milimikron olarak yarıçap ise,

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{7,57}{r}$$

yazılabilir. Bu denkleme göre, kuvarsın çözünürlüğünün tanecik çapının 10 milimikronun altına düşmesi ile hızla artacağı görülmektedir. 10 milimikron çaplı bir taneciğin çözünürlüğü (r = 5) büyük bir tanecikten 5 defa fazla olacaktır.

Amorf Silis için V, 29 cm^3 'tür, fakat E bilinmemektedir. Sadece amorf Silisin 10–20 milimikron çaplı tanecikler içeren kolloidal çözeltilerinin çok kararlı olması ve tanecik büyümesinin gözlenmemesi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bu küçük tanecik büyüklüğünün bile çözünürlüğü bağımlı kılmadığını göstermektedir [12].

Silis, suda monosilikat asidi H_4SiO_4 ($Si(OH)_4$) halinde hidrate monomer halinde, eğer pH yeterli derecede yüksekse silikat iyonu halinde bulunabilir. Kolloidal Silis değil, fakat "Çözünen Silis" molibdat asidi ile sarı renkli silikomolibdat vermektedir [13] [14]. Bu durum Silisin iyonik halde olduğunu göstermektedir [15]. Monomer hidrate Silis, Molibdat asidi ile 20°C da 75 saniyede, Disilikat asidi 10 dakikada ve daha yüksek Polisilikat asidi ise daha uzun sürede reaksiyona girmektedir. Böylece, katı haldeki Silis ile dengedeki "Çözünen Silis" mono- veya di- silikat asidi şeklinde olmalıdır [16].

Toplam çözünen Silis'te özellikle pH 9'un üzerinde çözünürlüğün hızla artması, çözeltideki $Si(OH)_4$ konsantrasyonunun değişmediğini kabul ederek,

$$Si(OH)_4 + H_2O + OH^- \rightleftharpoons (H_2O)(Si(OH)_5)^-$$

dengesi için,

$$\frac{\left[(H_2O)Si(OH)_5^-\right]}{\left[OH^-\right]\left[Si(OH)_4\right]} = 1{,}85 \times 10^4$$

ifadesi ile gösterilebilir.

Katı Silis'in sudaki çözünmesi, hidratlaşma ve polimer açılması ile aynı anda yürür ve bu çözünmenin bazlar ve bazı tuzlarla (NaCl, Na_2CO_3) katalizlendiği bilinmektedir [13].

$$(SiO_2)_n + 2n\,(H_2O) \rightleftharpoons n\ Si(OH)_4$$

Silisin çözeltiden çöktürülmesi en bilinen jeolojik proseslerden biridir. Amorf Silisce doymuş bir çözelti buharlaştırıldığı zaman, aşırı doymuş hale gelir. Ancak, aşırı doymuş bir monosilikat asidi çözeltisi, monosilikat asidi polimerleştiğinden ve kolloidal Silis veya Silikajel verdiğinden bu şartlar altında uzun süre kalamaz. Bununla birlikte, buharlaştırma yavaş ve bir katı yüzey üzerinde yapılırsa, Silis, susuz

SiO_2'in sürekli ve yoğun bir tabakası halinde çözeltinin aşırı doymuş hale gelmesine fırsat vermeyecek şekilde yüzey üzerinde ayrılabilir.

Silis'in çöktürülmesinde pH değiştirilmesi uygulanan bir diğer yöntemdir.

Aşırı doygunluk soğutma yolu ile de sağlanabilir. Gayzerlerdeki su genellikle yüksek temperatür ve baskı altında Silis ile doymuştur. Böylece, 150°C da doymuş bir çözelti %0,06 SiO_2 içerir ve 100°C'a soğutulduğunda %0,02 oranında aşırı doymuş çözelti ele geçer (100°C'daki çözünürlük % 0,04'dür). Çökeltideki Silisin türü, temperatürün düşme hızına ve ortamdaki Silis yüzeylerini varlığına bağlıdır. Macaristan ve Avustralya'da bulunan ateş opallerinde, Silis sert, berrak fakat normal mikroskopla dahi farkedilmeyen kesiklikler içeren ve böylece ışığı içyansımaya uğratarak interferans renkleri oluşturan amorf Silis halinde çökelmiştir. Bu ateş opalleri sentetik olarak üretilememiştir.

Sentetik Kuvars Kristalleri

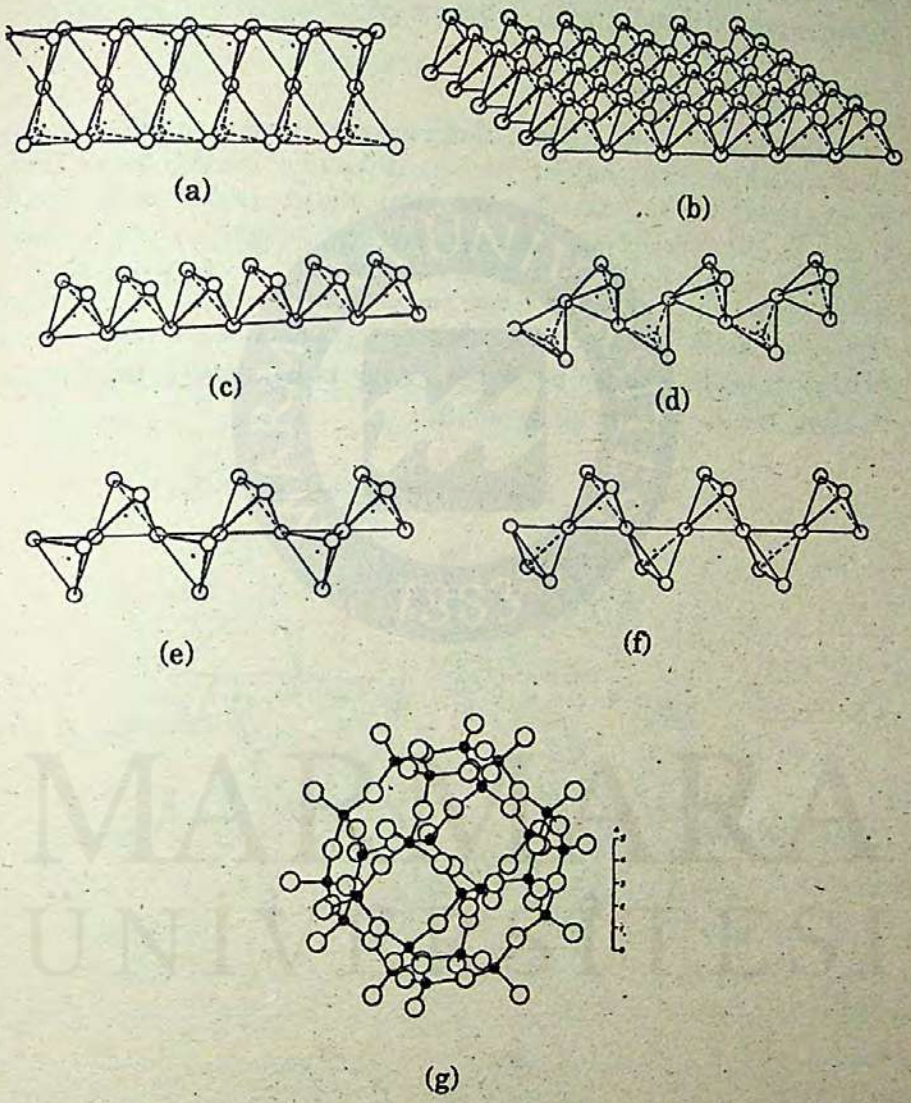
Bu kristaller, 1N NaOH'deki aşırı doymuş SiO_2'i kristal kuvars aşı parçacıklarıyla, 2050 atm. basınç ve yaklaşık 400°C'da 3 hafta süre ile tutarak hidrotermik bir prosesle büyütülürler. Elektriksel ısıtma sistemli iki bölümlü özel otoklavlarda çalışılır. Daha yüksek sıcaklıklardaki çözündürme bölümünde ufak kuvars parçacıkları çözündürülür ve yaklaşık 40°C daha düşük sıcaklıktaki diğer bölümde hazırlanmış kuvars aşı tabakalarının üzerinde büyümeye bırakılır. Madencilik yöntemleriyle çıkarılan kuvarstan daha ucuz bir ürün elde edilir.

Bu tip kuvars kristalleri radar, sonar, radyo ve televizyon vericileri ve telefon haberleşmeleri için çok gerekli ve önemlidir. Tek bir telefon telinin aynı anda yüzlerce mesajı taşıması, bunları düzene sokan kuvars kristal filtrelerle gerçekleştirilmektedir.

B - SİLİKAT ASİDİ ve SİLİKATLAR

Silikatların temel elementi Silisyum'dur. Si'un doğada bulunuşu her zaman Oksijen'le birleşik olaraktır. Yalnızca demirli gök taşlarında bulunan Moissanit (SiC) minerali Oksijen'sizdir. Silikat yapılarında Si, dört Oksijen tarafından dörtyüzlüsel olarak çevrelenir. $(SiO_4)^{4-}$, silikatların yapısında temel birimdir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



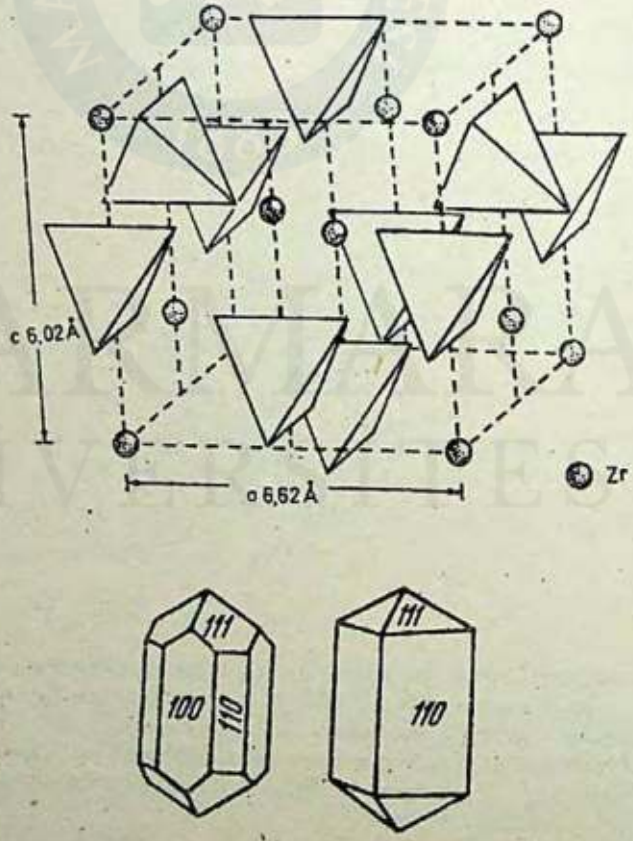
Şekil 47. a) $(Si_2O_5)_n^{2-}$ bandı. İki tekli zincirin kondensasyon ürünü (yalnızca Sillimanit'te, $(SiAlO_5)_n^{3n-}$ anyonu şeklinde bilinir. b) $(SiO_2)_n$ tabakaları, iki tekli zincirin kondensasyon ürünü (gerçekleşemez) c) SiO_4 tetraederlerinden oluşmuş tekli zincir, $(SiO_3)_n^{2n-}$ d) Zig–zag şeklinde çift zincir. Trans şeklinin bükülmesiyle oluşur. (Na ve Li metasilikat anyonları) e) Çift zincir, $(Si_2O_6)_n^{4n-}$, (Piroksen) f) Çift zincir trans şekli, silikatlarda gözlenmez g) Üç boyutlu Silisyum–Oksijen çerçevesi.

Si–O dörtyüzlüsünün oluşturduğu yapı şekillerine göre silikatlar altı sınıfa ayrılırlar:

1- ADA SİLİKATLARI : SiO_4 dörtyüzlüleri birbirleri ile değil, metalik katyonlara bağlanırlar. Her Oksijenin yükünün yarısı Silisyum, diğer yarısı ise metalik katyonlarla dengelenir. Bunları Ortosilikatlar da denir. Örnek : Zirkon ($ZrSiO_4$) , Forsterit (Mg_2SiO_4)

ZİRKON $ZrSiO_4$

Bir Zirkonyum cevheridir. Saydam, renksiz, açık sarı, kahverengi–kırmızı renklerde bulunabilir. Bir ada silikatıdır. İçerdiği Th ve U'dan dolayı çoğunlukla radyoaktiftir. Gri, yeşil, eflatun renklerde de olabilir. Doğal Zirkon ısıtıldığında saydam mavi bir renge dönüşür ki buda mücevher olarak kullanılır. Tetragonal yapıdadır. Zr atomu sekiz oksijen ile çevrelenir. Prizmatik kristaller piramitlerle kapanırlar. En çok rastlanan şekiller tetragonal prizma ve tetragonal dipiramiddir. Saydam güzel renkli olanlar mücevher olarak kullanılmaktadır. Örneğin Hyazint, sarı–kırmızı renkli ve şeffaftır.



Şekil 48. Zirkonun kristal yapısı ve en fazla rastlanan kristalleri.

2 - ÇİFTLİ SİLİKATLAR : İki SiO_4 dörtyüzlüsü bir Oksijen paylaşarak birleşirler ve $(Si_2O_7)^{6-}$ bileşiminde bir topluluk oluştururlar. Paylaşılan Oksijen elektrostatik olarak asaldır. Diğer Oksijenler bir Silisyum'a bağlandıklarından (1–) yüklüdürler. Grubun aktif noktalarını oluştururlar, katyonlar onlara bağlanır. Bu grup minerallerine Sorosilikatlar yada Dionto silikatlar denir.

Örnek : Hemimorfit, $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_7.H_2O$

3 - HALKA SİLİKATLARI : Üç, dört, altı veya oniki SiO_4 dörtyüzlüsü iki köşelerini paylaşarak kapalı halkalar yaparlar. Bileşimleri sıra ile, $(Si_3O_9)^{6-}$ $(Si_4O_{12})^{8-}$, $(Si_6O_{18})^{12-}$, $(Si_{12}O_{30})^{12-}$ dir. Ayrıca bazı nadir silikatlarda sekiz ve dokuz dörtyüzlüden oluşan halkalar da bulunmuştur. Bunlara Siklosilikatlar denir.

Örnek : Üç dörtyüzlülü halka, Benitoit ($BaTiSi_3O_9$)

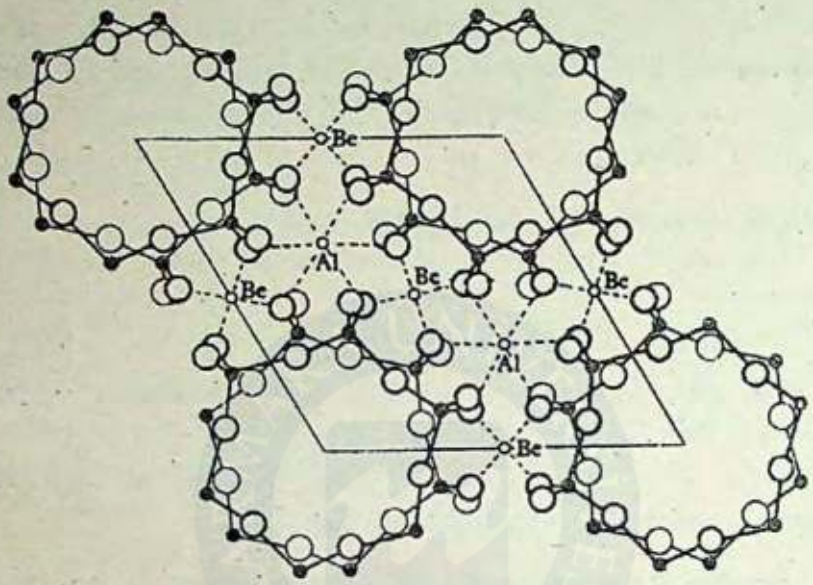
Dört " " , Aksinit $(Ca, Mn, Fe)_3.Al_2BO_3Si_4O_{12}.OH$

Altı " " , Milarit $KCa_2AlBe_2Si_{12}O_{30}$

BERİL $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$

Halka silikatlarındandır. Altı dörtyüzlülü halka içerir. Cam parlaklığında, mavimsi–yeşil, açık sarı, pembe, beyaz, koyu zümrüt yeşili, renksiz olabilir. Yapısında Na, Li, Cs, F, OH bulunabilir. Al altı oksijen, Be dört oksijen ile çevrelenir. Kristalleri prizmatik veya çubuk şeklindedir. Bulanık ve şeffaf olmayan Beril'in dışında diğerleri şeffaf ve güzel renkli olduğundan mücevher olarak kullanılır. Örneğin Zümrüt, koyu parlak yeşil renkli Berildir. Rengi içerdiği az orandaki Cr_2O_3'den ileri gelir. Kolombiya ve Ural'da bulunur. Akuamarin, saydam, denizsuyu rengindedir. Ural ve Brezilya'da bulunur. Heliodor, sarı renklidir, rengi içerdiği az miktardaki demiroksidden ileri gelir. Sezyum içeren Morganit pembe renklidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 49. Beril'in kristal yapısı.

4 – ZİNCİR SİLİKATLARI : SiO_4 dörtyüzlüleri birer Oksijen paylaşarak sonsuz bir dizi yaparlar. Bir, iki, üç, dört, beş diziden oluşan zincirler vardır. En fazla tek ve çift zincirli yapılara rastlanır. Tek zincirlerde ikidörtyüzlü tarafından paylaşılan Oksijen asaldır, diğer ikisi ise aktiftir. Bileşim ve yük $(n(SiO_3)^{2-})$ olup, burada $n = \infty$ dur ve polimerleşmeyi ifade eder.

Piroksen'ler, tek zincir yapısına sahiptirler. Tekrarlanan birim iki dört yüzlüden oluşur.

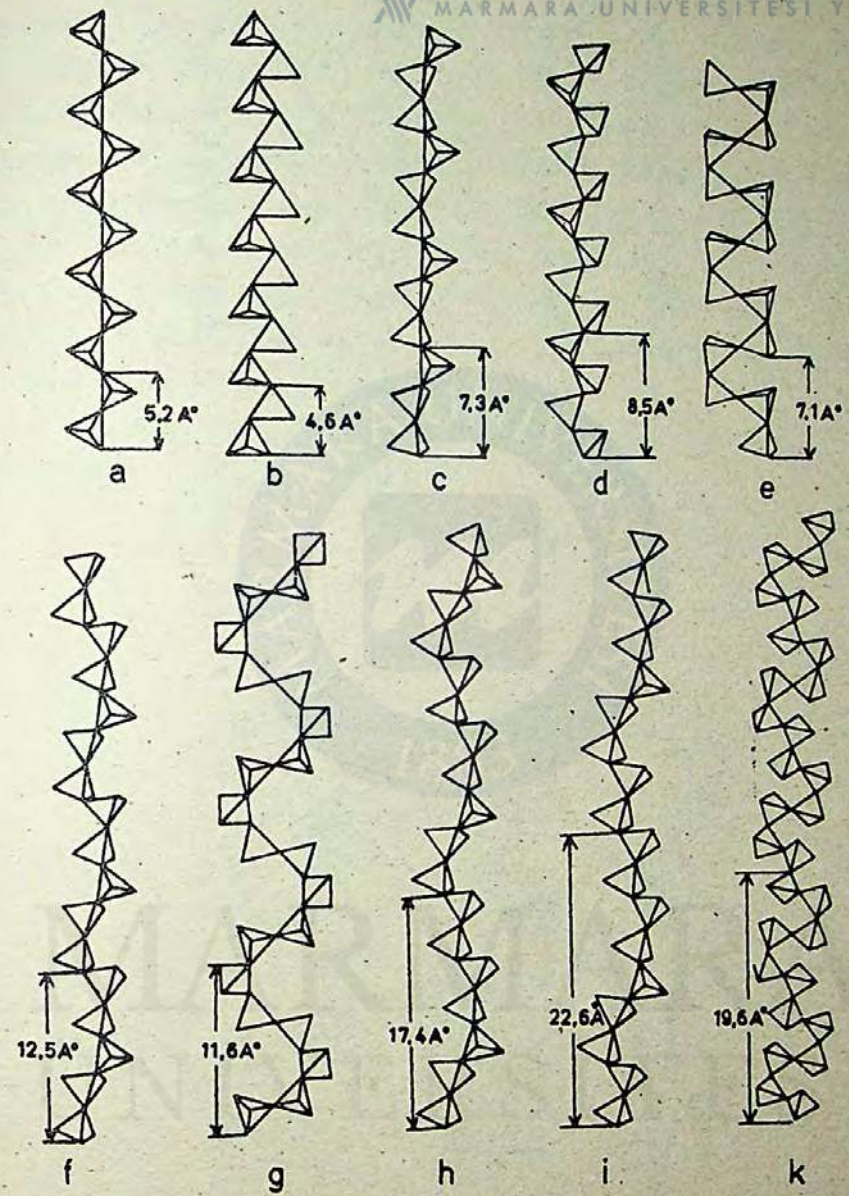
Zincir yapılı diğer silikat minerallerinde tekrarlanan birimin 3,4,5,6,7,9,12 dörtyüzlü içerdiği görülmüştür.

Amfibol'lerdeki zincir, iki piroksen zincirinin belirli Oksijenleri paylaşmaları ile oluşur. Bileşim ve yük $(n(Si_4O_{11})^{6-})$ şeklinde gösterilebilir. Burada $n = \infty$ dur.

Çift zincirli yapılarda tekrarlanan birimin 2,3,4,6 dörtyüzlüden oluştuğu mineraller saptanmıştır.

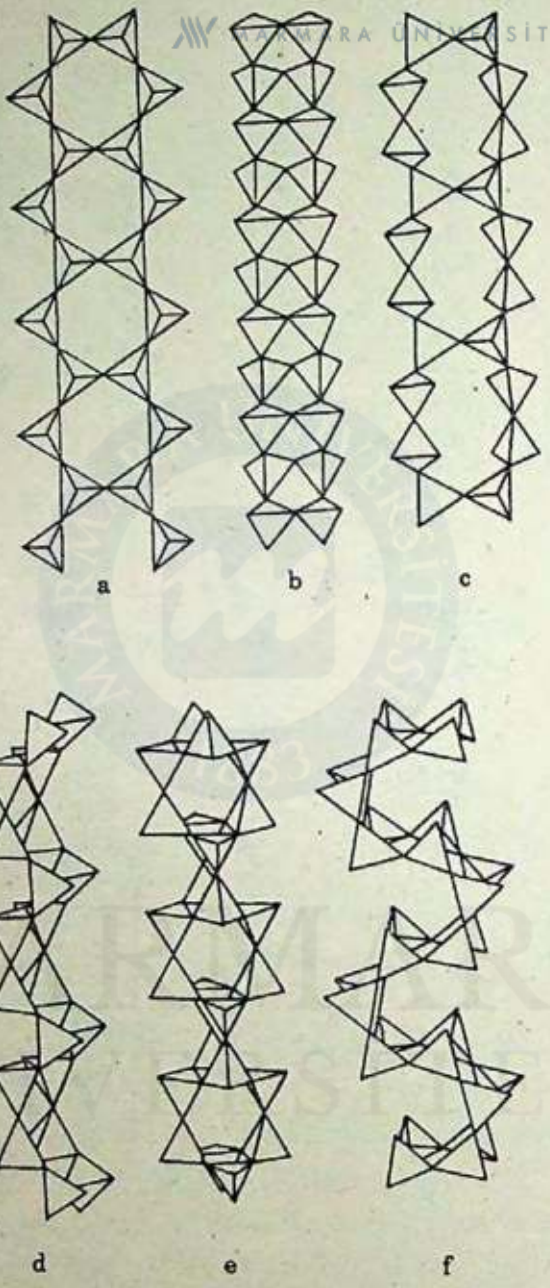
Zincir yapısına sahip silikatlara İnosilikatlar veya Metasilikatlar denir. Bu silikatlar lifsel görünüm verirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



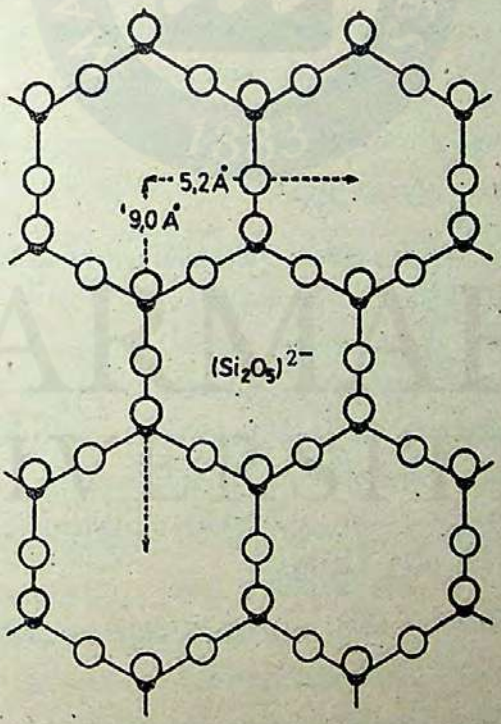
Şekil 50–a. Silikatlarda görülen tek zincir tipleri:
a) Piroksenler, $A_2(Si_2O_6)$, b) Yüksek sıcaklık $Ba_2(Si_2O_6)$, c) Volastonit, $Ca_3(Si_3O_9)$, d) Krauskopfit, $Ba_2[Si_4O_8(OH)_4] \cdot 4H_2O$, e) Haradait $Sr_2(VO)_2(Si_4O_{12})$, f) Rodonit, $(Mn, Ca)_5(Si_5O_{15})$, g) Stokesit, $Ca_2Sn_2(Si_6O_{18}) \cdot 4H_2O$, h) Piroksiferroit, $(Fe, Ca)_7(Si_7O_{21})$, i) Ferrosilit III, (yüksek – basınç) $Fe_9(Si_9O_{27})$, k) Alamosit, $Pb_{12}(Si_{12}O_{36})$.

ANKARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 50–b. Silikatlarda görülen çift zincir tipleri:
a) (İkili çift zincir) Amfiboller, $A_2B_5(Si_4O_{11})_2 \cdot (OH)_2$, b) (İkili çift zincir) $Li_4(SiGe_3O_{10})$, c) (Üçlü çift zincir) Ksonotlit, $Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$, d) (Üçlü çift zincir) Epididimit, $Na_2Be_2H(Si_6O_{15})OH_2$, e) (Dörtlü çift zincir) Narsarsukit, $Na_4(TiO)_2(Si_3O_{20})$, f) (Altılı çift zincir), Tuhualit $(Na, K)_2 Fe_2^{2+} Fe_2^{3+} (Si_{12}O_{30}) \cdot H_2O$

5 – TABAKA SİLİKATLARI : Her SiO_4 dörtyüzlüsü üç Oksijenini komşu dört yüzlülerle paylaşarak iki boyutta sonsuz altıgen şekilli bir ağ oluşturur. Dört yüzlülerin üç Oksijeni paylaşılmakta, dördüncüsü ise serbest kalmaktadır. Tabakanın bileşimi ve yükü $n^2(Si_2O_5)^{2-}$ şeklinde yazılabilir. n^2 iki doğrultuda yer alan polimerleşmeyi gösterir. Tabakalar yapısal olarak eşdeğer olan diğer tabakalara aktif Oksijen iyonları ve metalik katyonlarla bağlanırlar. Bu silikatlar mikasal görünüm verirler ve tek doğrultuda mükemmel dilinimleri vardır. Örnek : mikalar, kloritler, talk gibi. Tabakalar tek veya çift dörtyüzlü tabakalarından oluşabilirler. Daha çok tek tabakalı yapıya sahip olan mineraller vardır. Tabakalı yapı gösteren silikatlara Fillosilikatlar veya Dimetasilikatlar denir.



Şekil 51. Silisyum–Oksijen tabakası. $(Si_2O_5)^{2-}$

6 - ÇERÇEVE SİLİKATLARI : SiO_4 dörtyüzlüleri bütün Oksijenlerini diğer dörtyüzlülerle paylaşarak üç boyutlu bir çerçeve oluştururlar. Her Oksijen atomu iki Silisyum atomu ile birleşerek iki dörtyüzlüyü bağlar. Yapıda aktif Oksijen yoktur. Elektrostatik olarak nötrdür. $(SiO_2)^\circ$. Örnek : Kuars. Ancak bazı Si^{4+} iyonlarının yerine ayni koordinasyon sayısı ile Al^{3+} geçebilir. O zaman yapının genel formülü $(Si_{n-x}Al_xO_{2n})^{x-}$ şeklini alır. Silisyumun yerine Aluminyumun geçmesi ile negatif yük oluşur. Bu yük yapıya Na, Ca gibi katyonların girmesi ile dengelenir. Örnek: Albit. $(NaAlSi_3O_8)$; Analsim $(NaAlSi_2O_6.H_2O)$, Feldspar $(KAlSi_3O_8)$ $(AlSi_3O_8)^{\infty}_{-}$ = tetra edral çatı

Çerçeve yapısındaki silikatlara Tekto–silikatlar denir.

Yapıda Al bulunduğunda Si/Al oranı 3/1, veya 1/1 dir. Kompleks iyonlar: Si_3AlO_8 veya $SiAlO_4$, $(Si_2Al_2O_8)$ şeklindedir.

(Si + Al)/O oranı daima 1/2 dir. Bu nedenle kuarsa çok yakındırlar. Bu gruptaki minerallerde koordinasyon sayısı altı olan Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} gibi katyonlar bulunmaz.

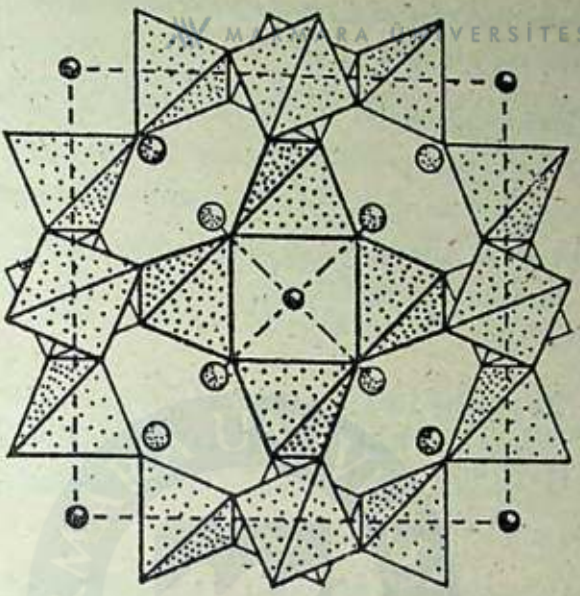
SODALİT $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$

Çerçeve silikatlarındandır. Feldspatoid grubuna girer. Kübik kristalde 4 ve 6 dörtyüzlüden oluşan halkalar vardır. Na^+ iyonları Cl^- iyonlarını dörtyüzlüsel olarak kuşatır. Dörtlü halkalar küp yüzlerinde, altılı halkalar üçdönümlü –simetri eksenlerine dik olarak bulunurlar. Kristaller dodekaeder şeklindedir. Camımsı yada yağlı parlaklıkta, mavi, beyaz veya pembe renklerdedir. Sodalit'in yapısı $Na_4(Si_3Al_3O_{12})S_2$ formüllü Ultramarin'in yapısındaki polisülfür iyonunun Klorür iyonuyla yerdeğiştirmesi ile oluşmaktadır.

Çerçeve Sililatlarının yapısına giren diğer iyonlar : OH^-, F^-, Cl^-, CO_3^{2-}

Topluluğun önemli mineralleri : Feldspatlar, Feldspatoidler, Zeolitler'dir. Zeolitler, Ca, Na, ve bazen K, Ba içeren Aluminosilikatlardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 52. Sodalit'in kristal yapısı.

Bileşimleri Feldspatlarınkine benzer ancak, (Si, Al) dörtyüzlülerinden oluşan çerçevenin boşluklarında katyonlar ve su molekülleri bulunur. Su molekülleri yapıda bir değişme olmadan dışarı çıkarılabilirler ve zayıf bağlı olan katyonlar da değiştirilebilirler. Kristal yapılarında birbirine bağlı büyük boşluklar yada tüneller vardır. Suyunu kaybetmiş olan zeolitlerin yapısına herhangi bir çözeltideki maddeler difüze olur ve atomlar veya moleküller absorbe edilirler. Yapıdaki dörtyüzlüsel halkaların çapına bağlı olarak ancak belirli boyuttaki gruplar yapıya girebilir ve zeolitler bir elek görevi görürler. Suların yumuşatılması işlemlerinde, Zeolitler (xNa_2O, yAl_2O_3, $zSiO_2$, nH_2O), doğal zeolitler ve Sentetik jel zeolitler şeklinde katyon iyon değiştiricileri olarak kullanılmaktadırlar. Doğal zeolitler, çöktürülmüş sentetik jel zeolitlere nazaran kimyasal bakımdan daha dayanıklı ve dirençleri yüksek olmakla birlikte, gözenekleri daha az olduğundan değiştirme kapasiteleri daha azdır. Bulanıklık, demir ve diğer yabancı maddelerden daha az etkilenirler. Çerçeve minerallerinin çoğu ya AlO_6 oktahedrası ile yada

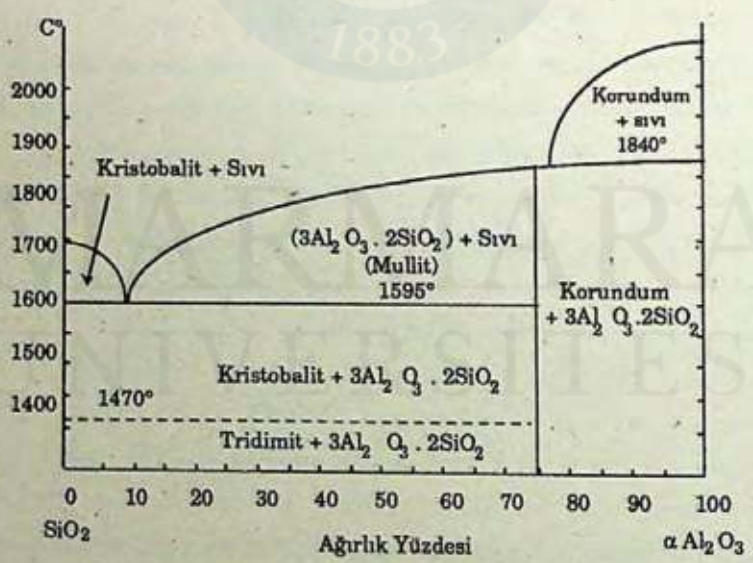
diğer katyonlarca oluşturulmuş oktaedralarla kondanse olmuş SiO_4 tetraedra çatıları içermektedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Silikatların çoğunda Al yapı içinde önemli rol oynar. Aluminyum dört ve altı koordinasyon sayısı gösterebilir. Ayni yapı içinde her iki koordinasyonu da gösterdiği mineraller vardır. Örneğin Aluminyumun koordinasyon sayısı Albit'te ($Na(Si_3AlO_8)$), dört, kaloende ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_4$) altı, Hornblend'te $(CaNa)_{2-3}(Mg, Al)_5(Si,Al)_4O_{11})_2 (O, OH)_2$ hem dört hem de altıdır.

SiO_4 dörtyüzlüsünün yükü (4–), AlO_4 dörtyüzlüsünün yükü (5–) dir. Yapıda AlO_4 dörtyüzlüleri çoğaldıkça elektrostatik dengeyi katyonlarla sağlamak gerekir. (Al/Si) oranının tam sayı olması gerekmez, ancak 1/3 değerini nadiren aşmaktadır.

Silikat minerallerinin çoğu serttir, öyle ki, üfleç ve sertlik testleri yapılamaz ve asidde çözünme testleri ise çok sınırlıdır. Genellikle saydam olduklarından tanınmalarında optik özellikleri önem taşımaktadır.



Şekil 53. $Al_2O_3.SiO_2$ sisteminin faz diyagramı.

2- SİLİSYUM - HİDROJEN BİLEŞİKLERİ:

(Si_nH_{2n+2}) genel formülü ile gösterilen SİLAN'lar, formül olarak Al-

kanlara (C_nH_{2n+2}) benzemekle birlikte, Alkanların yapısında Karbon atomu sayısı istenildiği kadar arttırılabilmekle birlikte Silan'larda Si atomu sayısı sınırlıdır ve en fazla 6 Si atomluları elde edilebilmektedir.

Silan'lar hava ve neme karşı son derece duyarlıdırlar ve havada kendiliklerinden alev alabilirler, SiO_2 verirler:

$$2Si_2H_6\,(g) + 7O_2\,(g) \longrightarrow 4SiO_2(k) + 6H_2O$$

Bu kararsızlığa neden (Si - H) bağının (Si - Si) bağına nazaran daha zayıf olmasındandır.

Silan'lar, Silisyum halojenürlerin Lityum - Aluminyum Hidrür ($LiAlH_4$) ile veya metal silisürlerin asidlerle reaksiyona sokulmasıyla elde ediiirler:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiAlCl_4$$

$$Mg_2Si + 4\,HCl \longrightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

Homolog bir sıra oluşturan bu bileşikler, genel olarak Monosilan, Disilan, Trisilan v.s. adlar alırlar.

$$SiH_4 + 2KOH + H_2O \longrightarrow K_2SiO_3 + 4H_4$$

Silanlar bir C radikali ile substitüe olabilirler. Örneğin:

$$SiH_3Cl + RCl + 2Na \longrightarrow 2NaCl + SiH_3R\ (\text{alkil Silan})$$

Halojenli Silanlar, silanların halojenlerle reaksiyonundan elde edilirler. Klor basamaklı olarak reaksiyona girer:

SiH_3Cl, SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, $SiCl_4$ gibi.

Silikokloroform ($SiHCl_3$), alkollerle Ortosilikoform asidi esteri'ni ($HSi(OR)_3$) verir. $HSiCl_3$'ün hidrolizi ile HSiOOH oluşmaktadır.

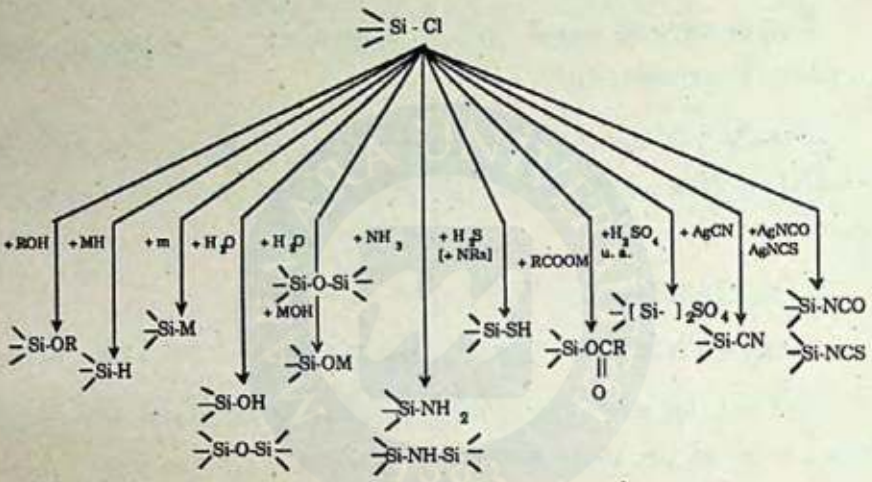
Monohalojenli silanların hidrolizi ile önce Silanol (SiH_3OH) oluşur. bu da derhal Disiloksan'ı verir:

$$2SiH_3Cl + H_2O \longrightarrow 2HCl + (SiH_3 - O - SiH_3)\ (\text{Disiloksan})$$

Organohalosilan'lar R_nSiX_{4-n} genel formülü ile ifade edilebilir. Si -

Cl - Si - OR ($R\text{-}C_2H_5$) ve Si-H bağına sahip silanlar sınaide diğer bazı maddelerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanıldıklarından yüksek saflıkta olmaları gerekir. Diğer Si-X bağı içerenler, Silisyum fonksiyonu gösteren dönüşümlere ait kimyasal reaksiyonlarda kullanılırlar.

Bir organoklorsilan'ın verebileceği kimyasal reaksiyonlardan bazıları Şekil (54) de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil (54)

3- (Si - HALOJEN) BİLEŞİKLERİ:

Silisyum, halojenlerle (Si_nX_{2n-2}) genel formülüne uyan seri bileşikler vermektedir. Örneğin: $SiCl_4$, Si_2Cl_2, Si_3Cl_8 vb. gibi Böyle serilerin ilk üyeleri bileşiklerinden doğrudan doğruya elde edilir. SiF_4 gaz, $SiCl_4$ ve $SiBr_4$ sıvı, SiI_4 katı bileşiklerdir. Silisin, Fluorür sdi ile reaksiyonundan SiF_4 ele geçer.

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

SiF_4, renksiz - havada sis oluşturan bir gazdır. Soğutulmakla katı hale geçebilir. Fluour asidi ile, Fluorosilikat asidi'ni verir:

$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2SiF_6$$

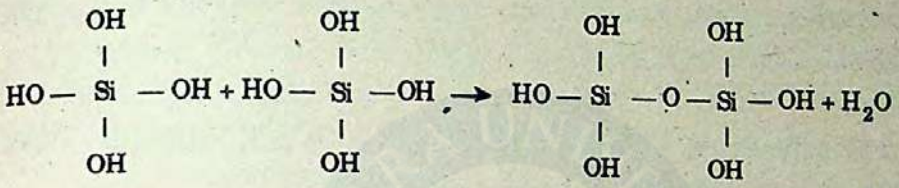
Süblimasyon sıcaklığı - 95, 7°C ve erime noktası (basınçta) - 90,2°C dir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

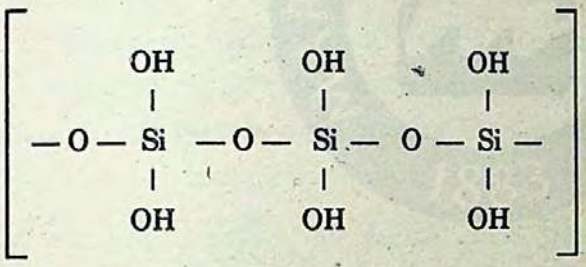
(SiX_4) tipinde bir bileşik su ile hidrolizlenirse, primer ortosilikat asidi oluşur.

$$SiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$$

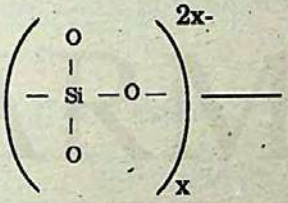
Bu asid yalnız PH: 3,2'de bir süre için dayanıklıdır. Diğer PH'larda su kaybederek çeşitli kondensasyon ürünleri verir. Örneğin Ortodisilikat asidi.



ve $(H_2SiO_3)_n$ kaba formülünde olan MetaSilikat asidi:



n: 3, 4, 5... olabilir.

Metasilikat anyonu:  şeklinde gösterilebilir.

Kuarts kumu ile metal karbonatların eritilmesinden alkali silikatlar elde edilir.

$$2SiO_2 + 4Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_4SiO_4 + 4CO_2$$

$$2SiO_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow Na_6Si_2O_7 + 3CO_2$$

$$2SiO_2 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2SiO_3 + 2CO_2$$

$$2SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2Si_2O_5 + CO_2$$

SU CAMI Orto silisik asidin (H_4SiO_4), Na ve K tuzları suda çözünebilir. Bu alkali Silikat tuzları, Silisyum'u, içinde yavaşça çözündüğü, bir NaOH yada KOH çözeltisiyle kaynatarak elde edilebilirler. Böylece ele geçen Na veya K'un sulu konsantre çözeltisine ticari ad olarak Su camı denir. Na_2O: $3.3SiO_2$ oranına sahiptir. Bu madde yaklaşık % 28 SiO_2 içeren kıvamlı bir sıvı şeklinde satılır ve tahta ve kumaşların yanmaya karşı korunması, yanmaz boya üretimi, yapıştırıcı, su arıtılması, yumurtaların korunması, Silikajel üretimi gibi alanlarda kullanılır. Bu çözelti Na_4SiO_4 (Sodyum ortosilikat) değildir. $H_6Si_2O_7$, $H_4Si_3O_8$ ve $(H_2SiO_3)_x$ gibi asidlerin alkali tuzlarının karışımıdır. Örneğin; $Na_2Si_2O_5$,Na_2SiO_3, K_2SiO_3 ve $K_2Si_2O_5$ gibi. Alkali silikatların dışında çoğu silikatlar suda çözünmez.

Su camı asidlendirilirse, içinde fazlaca su bulunan bir Silis jeli ($SiO_2.xH_2O$) ayrılır. Her yönden birden başlayan bu ayrılmada arada kalan çözelti arı su ile değiştirilebilir. Oluşan Silis-hidrat'ların suyu uçurulursa Silikajel adı verilen bir madde elde edilir. silikajel, çok gözeneklidir ve adsorbsiyon özelliği fazladır. Nem ve renk giderici olarak kullanılır.

Fluorosilikat asidi saf susuz olarak elde edilememiştir. Baryum fluoro silikatın H_2SO_4 ile reaksiyonundan ele geçerse de, çabucak bileşenlerine bölünür.

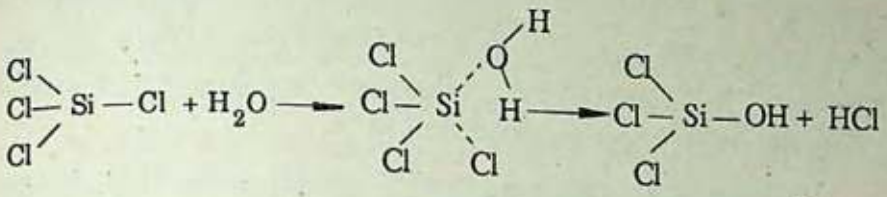
$$BaSiF_6 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2SiF_6$$

$$H_2SiF_6 \longrightarrow SiF_4 + 2HF$$

Fluoro silikat asidi kuvvetli bir asiddir. Hidroksid ve karbonatlarla Fluorosilikatları oluşturur. Fluorosilikat asidi ve tuzları kuvvetli zehirlerdir.

SiX_4 gibi bir halojen bileşiğinin su ile hidrolizinde, Si atomunun büyüklüğünün su moleküllerinin etkilerine nisbeten daha açık bir durum göstermesi rol oynamaktadır. Ayrıca Si atomunda düşük enerjili 3d yörüngelerinin bulunuşu, H_2O molekülünün HCl ayrılmadan önce geçici olarak Si atomuna tutunmasını sağlamaktadır. Reaksiyon böyle bir

prensiple, sırasıyla $Si(OH)_4$ ve sonuçta su kaybıyla SiO_2 vererek sonuçlanmaktadır.



$SiCl_4$, renksiz, dumanlı sıvıdır. Boğucu bir kokusu vardır. Elementlerinden elde edilir. E. N.: - 70°C, K.N.: 59°C'dır. Saf Silisyum eldesinde ve savaşlarda gaz maskesi üretiminde kullanılır.

$SiBr_4$, renksiz dumanlı sıvıdır. E.N. 5°C, K.N.: 153°C. Suyla, ısı veren bir reaksiyonla Silikat asidi ve HBr'e parçalanır.

Süperfosfatların üretiminde uygulanan yaş proseste, Silisyum tetrafluorür, Fluorür asidi ve Fluorosilikat asidi gibi fluor bileşiklerini içeren zehirli bir gaz karışımı oluşmaktadır. Bu karışım, sulu absorbsiyon kulelerinden geçirilerek, Fluorosilikat asidi ve bir Silisyumdioksid çökeltisi elde edilir. H_2SiF_6 çözeltisi devrettirilerek yada destillenerek % 30-35'lik ticari konsantrasyonlara derişiklendirilir. Fluorosilikat asidinin en önemli kullanım alanları: Şehir içme sularının Fluorlandırılması, Bira endüstrisinde kullanılan bakır ve pirinç kapların dezenfeksiyonu, elektrolitik kaplamalarda koruyucu, beton sertleştirici olarak ve Fluorosilikat tuzlarının üretimidir.

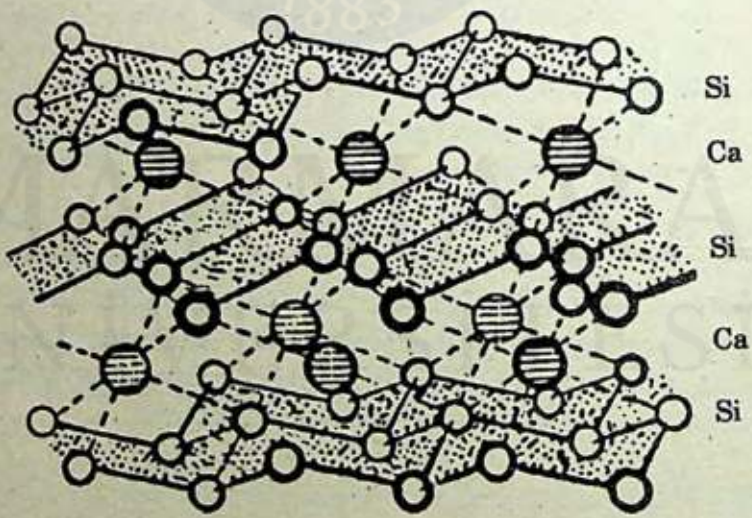
Fluorosilikat asidinin en yaygın tuzu olan Sodyumfluorosilikat (Na_2SiF_6), H_2SiF_6'ya NaCl yada Na_2CO_3 etki ettirilerek elde edilir. Böcek öldürücü, eritme ve opaklaştırma maddesi ve hafif metallerin dökümünde koruma maddesi olarak kullanılmaktadır. Amonyum, Mağnezyum, Çinko, Bakır ve Baryum gibi diğer tuzları da nötralleştirme ile elde edilirler ve çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

IV) SİLİSÜRLER

Erimiş metallerin Silisyum ile etkileşmesinden oluşmaktadırlar. Örneğin, $CaSi_2$, Mg_2Si, Li_3Si, FeSi, Fe_2Si, NiSi, Ni_2Si, VSi_2, CoSi gibi. Kalsiyum silisür, $CaSi_2$, bir elektrik fırınında kireç, Si ve C'un birlikte

ısıtılmasıyla elde edilir. Kuvvetli indirgendir. Çelik üretiminde Oksijen giderici olarak kullanılır. Silisür'lerin bazıları hidrolizlenerek Silan'ları verir: Mg_2Si (k) + $4H_2O$ $\longrightarrow$ $2Mg(OH)_2$ (sulu) + SiH_4 (g). Silisyumlu alaşımların en bilineni Ferro-Silisyum olup (FeSi) asidlere dayanıklı malzeme (% 15 Si içeren Duriron) ve manyetik özelliğinden yararlanarak transformatör saçlarının yapımında kullanılır.

$CaSi_2$'ün kristal yapısında, Ca ve Si atomları birbirini izleyen ayrı ayrı tabakalarda yerleşiktir. Bir Silisyum tabakası büzülmüş bir grafit tabakası veya elmas yapısındaki oktahedral düzleme (III) paralel bir kesit olarak tanımlanablir. Burda herbir Si atomu 2.48 A° uzaklıkta ve normal tetrahedral bağ açısında üç komşu atoma sahiptir. Ca atomları 6 komşu Silisyum atomuyla bu tabakalar arasında uzanır. (Ca — Si., 2.99 A°)



Şekil (55). $CaSi_2$'ün kristal yapısı.

(V) SİLİKON POLİMERLERİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

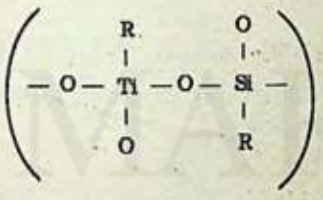
Silikat mineralleri anyonlarda (- Si - O - Si -) bağları içerir. Alkil ve Aril gruplarıyla çevrelenmiş benzer Si - O iskeletine sahiptirler. $SiCl_4$'ün düşük sıcaklıklardaki kısmi hidrolizi n'in 6'ya kadar olduğu kondanse siloksanların bir karışımını verir ($Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$). Bunlar fraksiyonlama ile ayrılabilecek yağlı sıvılardır. Reaksiyon, HCl ayrılmasıyla, ardışık kondenzasyonlar veren Klorosilanol üzerinden yürür.

$$SiCl_4 + H_2O \longrightarrow Cl_3SiOH + HCl$$

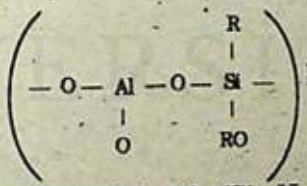
$$Cl_3SiOH + ClSiCl_3 \longrightarrow Cl_3SiOSiCl_3 + HCl$$

$$Cl_3SiOSiCl_3 + HOSiCl_3 \longrightarrow Cl_3SiOSiCl_2OSiCl_3 + HCl$$

Hidroliz Dietileter içinde gerçekleştirildiğinden açığa çıkan HCl, $Et_2O.HCl$ şeklinde tutulur. Klorosiloksan'lar ve karşılığı olan Brom bileşikleri, Si üzerinden 700°C da bir Oksijen-Halojen karışımı geçirilerek elde edilebilirler. Yan ürün olarak kristalin siklik bir tetramer olan $(SiOX_2)_4$ oluşur. Karakteristik (- Si - O - Si - O -) yapısındaki Si atomlarından bazılarının yerlerine bazı III. ve IV grup elementleri (Ti ve Al gibi) sokulabilmektedir. Örneğin, $RTiCl_3$ ve $RSiCl_3$'ün karışımlarının kontrollü hidrolizi,



birimli çapraz bağlı sistemler oluşturur. $AlCl_3$ ve $RSiCl_3$ hidrolizlenirse,



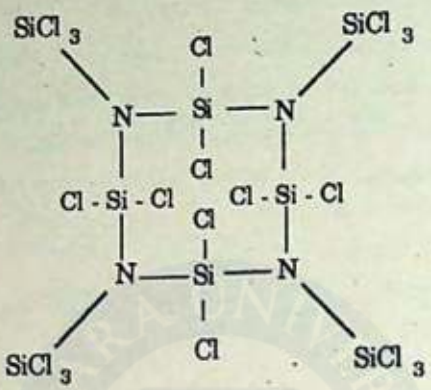
birimli polimer oluşur.

$SiCl_4$ ve N_2 arasındaki reaksiyonla (Si - N-) bağı içeren polimerler elde edilir. Önce tümüyle klorlanmış trisilylamin elegeçer, ancak $SiCl_4$ kaybıyla $(Si_2NCl_5)_n$ formüllü polimerlere dönüşür.

$SiCl_4$, 825°C' da buhar fazında, NH_3 ile reaksiyona girerek ($Cl_3SiNH.SiCl_3$) gibi düşük molekül ağırlıklı Klorosilazon'lar verir. Şekil

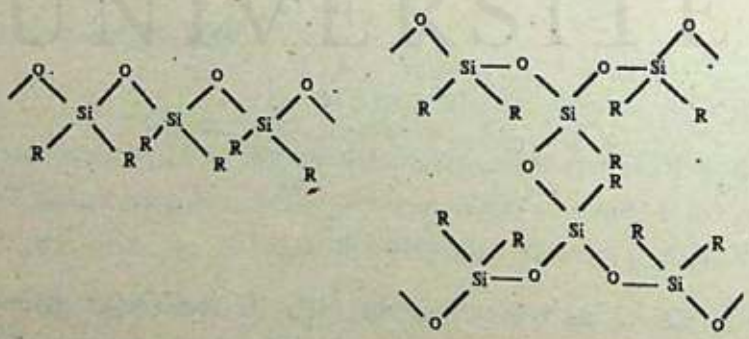
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(56) bir siklik ürünü göstermektedir.



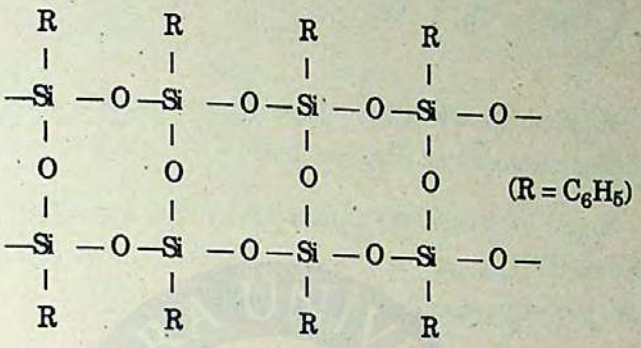
CH_3MgBr gibi bir Grignard reaktifinin uygun bir miktarı ile $SiCl_4$ reaksiyona, bir yada daha fazla klor atomu ($-CH_3$) gibi organik gruplarla yer değiştirebilir. Uygun organik klorürün silikonla ısıtılmasıyla da R_2SiCl_2 yapısında bileşikler ele geçer. R_3SiCl yapısındaki klorürlerin hidrolizi R_3Si - OH yapısındaki Silanol'leri verir. Ancak bunlara ısıtma ile bir siloksan veya silikoeter (R_3Si - O - SiR_3) vermek üzere hemen dehidrate olurlar. Dialkilsilikon dihalojenür'lerin (R_2SiCl_2) hidroliz ürünleri çok kullanılmaktadır.

Silikon polimerleri (- O - SiR_2 -) birimlerinden oluşur. Şekil (57-1) Ancak, eğer R_2SiCl_2 ve $RSiCl_3$ yapısındaki klorürlerin bir karışımı hidrolizlenirse oluşan polimer çapraz bağlı olur. (şekil (57 - II).



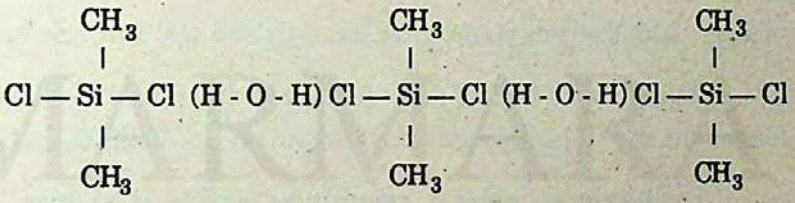
(I) Şekil (57) (II)

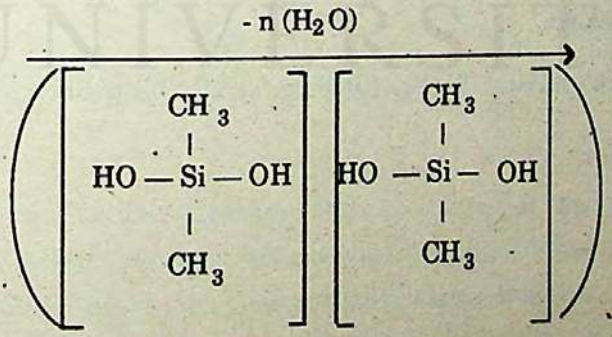
Feniltriklorosilan'ın ($C_6H_5SiCl_3$) hidrolizlendikten sonra bir baz varlığında dikkatle ısıtılmasıyla bir merdivene benzeyen yapıda silikon oluşmaktadır. Şekil (58).



Silikon'lar, Silisyum'un C ve H içeren alkil grupları ile Si atomlarını bağlayan Oksijen köprüleri içeren bileşikleridir. Genellikle alkil-aril sübstitüe silisyum halojen bileşiklerinin hidrolizlenmesinden oluşurlar. Örneğin, Dimetil Diklorsilan su ile hidrolizlenirse, Metil Silikon elde edilir.

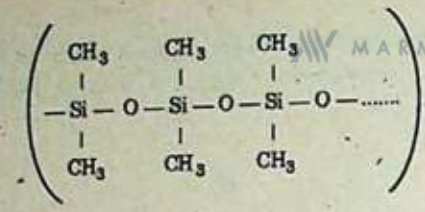
$(CH_3)_2\ SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow (CH_3)_2\ Si(OH)_2\ (sulu) + 2H^+\ (sulu) + 2Cl^-\ (sulu)$





(kararsız ara ürün n molü polimerleşir)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

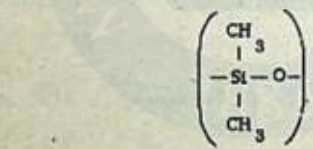


Bu maddelere köklerine göre isim verilmekte olduğundan yukardaki bileşiğe metilsilikon denilmektedir.

Kısa zincir şeklinde olan silikonlar kaydırıcı yağ olarak kullanılırlar. Silikon polimeri uçucu olmayan viskoz bir yağdır ve petrol ürünü olan yağlardan daha dayanıklıdır.

En önemli özellikleri sıcaklık değişimlerinin viskoziteleri üzerinde çok az etkin olmasıdır. Bu nedenle, özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılırlar.

Uzun zincirli silikonlar kauçuk özelliği gösterirler.



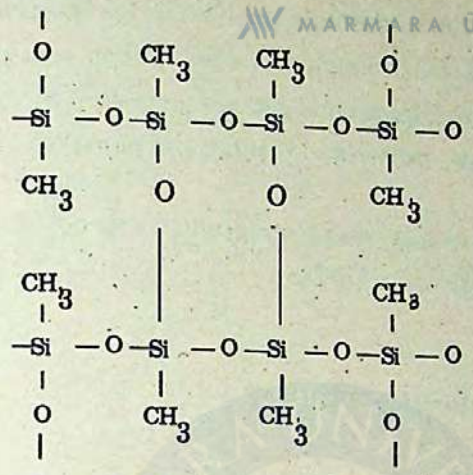
birimi 1800-2000 kez yinelenerek uzun zincirli molekül elde edilebilir.

Bu polimer, kauçuk gibi vulkanize edilebilir ve Silikon kauçuğu adını alır. Bu silikonlar elektrik yalıtkanı olarak da kullanılabilir.

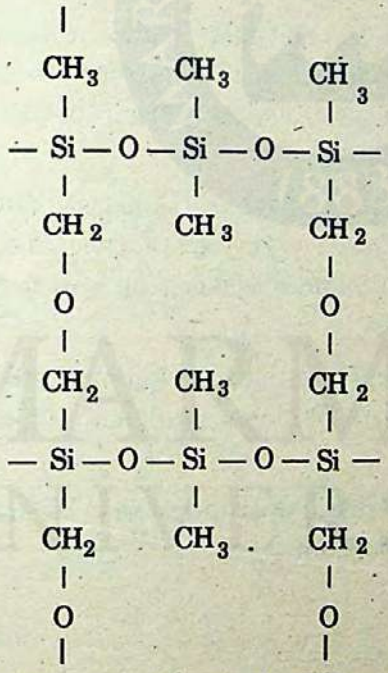
Silikonların Metil grupları, Etil grupları ile yer değiştirebilmektedir.

Metil Triklorsilan hidrolizlenirse iki boyutlu bir polimer vermektedir. (Şekil 59)

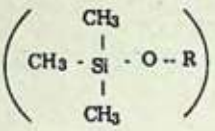
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Silikonlar H_2O_2 ile reaksiyona sokulduklarında yeni bir makromolekül oluşmaktadır. Şekil (60).



Silikonlar, kimyasal etkilere dayanıklı maddeler olduklarından aparatların korunmalarında, yapımlarında, mumumsu maddelerde ve cilalarda v.b. kullanıldıkları gibi, laboratuvarda, çok ince tabakalar şeklinde cam yüzeylerini hidrofobik (su tutmaz) yapmak gerektiğinde kullanılmaktadırlar. Polimerlerin (-Si-0-) kısımları, cam yüzeyindeki

benzer yapıdaki silikat zincirleri üzerine, su moleküllerinin geçemeyeceği bir hidrokarbonumsu engel oluşturmak üzere ve silikonların organik kısımları dış yöne doğru uzanacak şekilde sıkıca oturmaktadır. Ayrıca 1-2sn kadar Trimetilklorsilan buharına tutulan bir pamuklu kumaş, hidroksil gruplarının selülozla olan reaksiyonlarıyla  gruplarından oluşan bir tabaka ile kaplanır.

$$(CH_3)_3\,SiCl + HOR \longrightarrow (CH_3)_3\,SiOR + HCl$$

Açıktaki metil grupları suyu iterler. Kağıt, yün ipek, cam, porselen ve özellikle seramik yalıtkanlar için bu uygulama kullanılabilmektedir.

Çapraz bağlı moleküller şeklindeki silikonlar, bunlar reçinemsi silikonlardır, özellikle elektriksel yalıtım için kullanılırlar. Dielektrik özellikleri çok iyidir ve organik izolasyon malzemelerinin hızla bozunduğu çalışma sıcaklıklarında kararlıdırlar.

Silikon yağlarının viskoziteleri sıcaklıkla çok az değişir. Örneğin, 100°F'den -35°F'a soğutmakla yalnızca 7 katı artar. Oysa, 100°F'da ayni viskozitedeki bir hidrokarbon yağının viskozitesi aynı derecede soğutmakla yaklaşık 1800 katı artar.

Kaydırıcı yağ olarak yada hidrolik sistemlerde kullanılacak bir silikon yağı molekül başına yaklaşık 10 Si atomu ortalamalı moleküller içerir.

Şekil (61) a) Silikat asidi camı b) Silikon reçinesi ve c) Silikon yağı yapılarının şematik olarak karşılaştırılması.

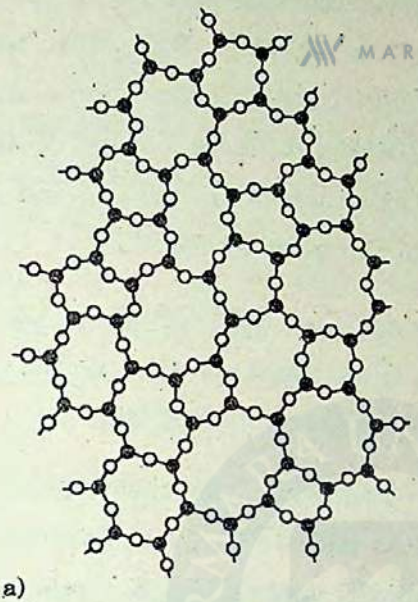
○ : Oksijen

● : Silisyum

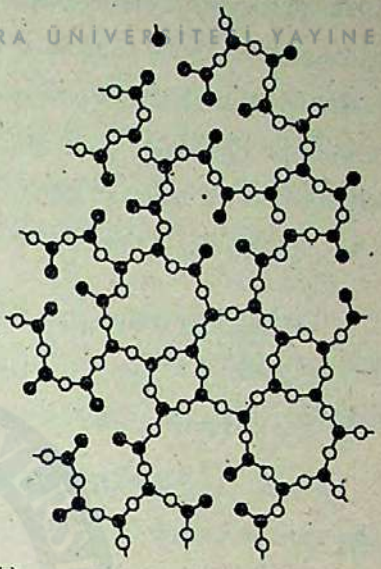
⊘ : Alkil (aril) grubu

6- SİLİKAT ÇİMENTOLARI: Çimento, büyük oranda CaO içeren bir Ca-Al-Silikattır. Yaş ve kuru proseslerle üretim yapılır.

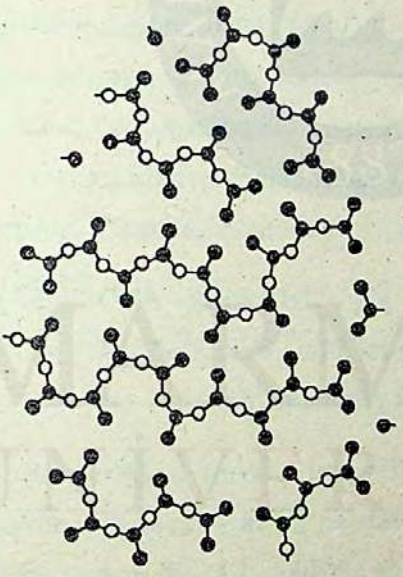
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



a)



b)



c)

(Şekil 61) a) Silikat asidi camı b) Silikon reçinesi ve c) Silikon yağı yapılarının şematik olarak karşılaştırılması.

○ : Oksijen
● : Silisyum
⊘ : Alkil (aril) grubu

Kuru proseste, kalker (kireç taşı ve kil (yada marn) kırıcı ve değirmenlerde belli tanecik büyüklüğüne öğütülür. Elde edilen ham madde karışımı (Farin) ısı değiştiricilerden geçirilerek döner fırına verilir ve burada 1400-1450°C'da pişirilir. Oluşan maddeye Klinker denilir. Soğutuculardan geçirilen klinkere, donma süresini ayarlamak amacı ile, % 4-5 alçı taşı (Jips) katılarak çimento değirmeninde öğütülür.

Portland çimentosunun bileşiminde, $CaO.SiO_2$, $CaO.SiO_2$. Al_2O_3, $CaO.SiO_2.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ve $CaO.SiO_2$. Al_2O_3. MgO gibi sistemler bulunmaktadır. $3CaO.SiO_2$ çimentonun aktif komponentlerindendir.

Portland çimentosu ekonomik olmadığı gibi, korozif şartların pek çoğu için de uygun olmamaktadır. Bu nedenle bazı özel çimentolar geliştirilmiştir. Yapıştırıcılar adı verilenler organik plastik üzerine dayalıdır. Tiokol ile plastikleştirilmiş, SiO_2 ile dolgulandırılmış Kükürt çimentoları, tuğlaları, fayansları ve döküm demir boruların yapıştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak kükürdün yapısının 93°C'de kristal değişimine uğraması kullanım alanını sınırlamaktadır. Ayrıca alkaliler, yağlar, gresler veya çözücüler varlığında da kullanılamazlar.

Çimentolarda hidrolik modül yani $CaO/(SiO_2+ Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ağırlık % leri oranı 1.8- 2,2 ve silikat modülü yani $SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ oranı 2.0 - 2,5 olmalıdır ve bu oranlar çok önemlidir.

Silisyum-Dioksid dolgulu kimyasal olarak bağlanan Silikat çimentoları ise, diğer özel çimentolardan daha yüksek bir sıcaklığa çıkabilmektedir (540°C). Üretimlerinde ağırlıkça 1 kısım Sodyum Silikat (35-40°Be) için, 2 kısım çok ince öğütülmüş SiO_2 tozu kullanılır. Silikat çimentoları, Fluorür asidi (HF) dışında her konsantrasyondaki bütün anorganik asidlere karşı dayanıklıdırlar. Ancak PH: 7nin üzerinde ve kristal oluşturan sistemler varlığında uygun değildirler. Uygulanma alanlarına örnek olarak, Kromik asid reaksiyon tanklarındaki ve alüm

(şap) tanklarındaki tuğlaların birbirine bağlanması verilebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7- MAĞNEZYUM SİLİKATLARI: En önemlileri, doğal olarak yaygın şekilde bulunabilen, Asbest ve Talk'tır. Asbest, değişik miktarlarda Demir ve Kalsiyum silikatları ile karışık bir Mağnezyum silikattır. $(Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2\ (OH)_2)_x$. $(Si4O_{11})^{6-}$ anyonu, nisbeten paralel uzun anyon zincirleri oluşturduğundan, lifli bir yapısı vardır ve dolgu maddesi olarak kullanılır. Aynı zamanda ateşe dayanıklı olup, yanmadığından, yanmayan ve ısı yalıtımı yapan pek çok malzemenin üretiminde kullanılır. Ancak, karsinojen bir madde (kanser yapıcı) olduğundan, solunması yada yiyeceklere karışması tehlikelidir. Zincir silikatlarındandır.

Talk, $(Mg_3\ (Si_4O_{10})\ (OH)_2$, tabaka silikatlarındandır. Asidlerde çözünmez. Üfleç alevinde zorlukla erir. Kapalı tüpte çok ısıtılırsa su verir. Ultra-bazik kayaçların hidrotermal ayrışması veya silisli dolomitlerin düşük sıcaklıklardaki metamorfizması ile oluşmaktadır. Kağıt sanayiinde, plastiklerde, pudra olarak kozmetiklerde ve tuvalet malzemelerinde, dolgu maddesi olarak, elektrik anahtarlarında izolatör olarak vs. kullanılmaktadır. Tabakalar arası çekim kuvvetlerinin zayıf olmasından dolayı kaygan özellik göstermektedir.

Sentetik Mağnezyum silikat, Na_2SiO_3 ve $Mg\ (OH)_2$'den hazırlanabilir.

8- CAM: Alkali ve toprak alkali silikatlardan oluşan kompleks bir üründür. Belirli bir erime noktası olmayıp, aşırı soğutulmuş bir sıvı durumundadır ve vizkozitesi (10^{13} poise'den daha büyük) kristallenmesini engelleyecek kadar büyüktür. Yapısal olarak, gelişigüzel sıralanmış SiO_4 tetraeder'lerinden oluşan bir şebekeye sahiptir. Başlıca üç oksid-

den oluşur: CaO, SiO_2 ve Na_2O. Bu bileşenler cam yapımında başlangıç maddesi olarak Kireçtaşı ($CaCO_3$), cam kumu (beyaz kum, SiO_2), soda (Na_2CO_3) kullanılır. Susuz soda, teknik Na_2SO_4 (% 90-98) kireçtaşı veya kireç, cam kumunun eritilmesinde kullanılırlar.

Kullanılacak kum, hemen hemen saf kuvars şeklinde olmalıdır. İçerebileceği Demir miktarı mutfak eşyaları için % 0.045'i, optik camlar için, ise % 0.015'i geçmemelidir. Aksi durumda camın rengine olumsuz etki yapacaktır ($FeSiO_3$, Yeşil). Bu ana maddelerin dışında cama değişik amaçlarla pek çok katkı maddeleri katılmaktadır. Örneğin Feldspat'lar, R_2O (R:Na veya K). Al_2O_3. $6SiO_2$ genel formülündedirler. Al_2O_3 yanında Na_2O, K_2O ve SiO_2 in de bir kısmını sağladıkları ve ucuz oldukları için kullanılırlar. Al_2O_3 erime noktasının düşürülmesine ve camsı durumun bozulması (devitrifikasyon) olayının geciktirilmesine yardımcıdır.

Boraks, hem sodalı (Na_2O), hem de B_2O_3'lü camların yapımında kullanılır. Pencere ve düz camlarda çok az kullanılmakla birlikte, bazı cam kaplar için çokça kullanım alanı vardır. Ayrıca kırılma indisi yüksek olan Borat camları Optik cam olarak kullanılırlar. Boraks, yüksek eritici özelliğe sahip olup, kimyasal dayanıklılığı arttırmakta ve genleşme katsayısını düşürmektedir. Az miktarda alkali istenen durumlarda, boraks yerine borik asid de kullanılabilir, ancak, iki misli fiatlıdır.

Cam kırıkları, bozuk-atık camların kırılmasıyla elde edilirler ve atık camların değerlendirilmiş olmasının yanında erimeyi kolaylaştırmalarından yararlanılmış olur. % 10-80 arasında katılabilirler.

Renk vericiler, $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2, Kriyolit ($3NaF.\ AlF_3$), Fe_2O_3, CaO, CuO, NiO, CdO gibi maddelerdir. KNO_3 veya K_2CO_3, iyi kaliteli mutfak camları, dekoratif ve optik camların yapımında kullanılmaktadır. Optik camların ışığı kırma yeteneğinin fazla olması is-

tendiğinden bunlar PbO'de içerirler (% 44.5) Değişik amaçlarla yapılan renkli camlara şu örnekler verilebilir: Kırmızı camlar altın tuzu çözeltisi, portakal renkli olanlar Selenyum, pembe veya mor olanlar Nikel veya Mangan silikat içerirler. Sarı olanlar kolloidal kükürt, koyu mavi camlar kobalt oksid, beyaz opal camlar ise Fluorür veya Feldspat içerir.

Cam endüstrisi yukarda özetlenen ham maddelerin yüksek sıcaklıkta homojen bir şekilde eritilmesi ve erimiş camın şekillendirilmesi için uygulanan mekanik işlemlerden oluşmaktadır. Reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:

$$Na_2CO_3 + aSiO_2 \longrightarrow Na_2O.aSiO_2 + CO_2$$

$$CaCO_3 + bSiO_2 \longrightarrow CaO.\ bSiO_2 + CO_2$$

$$Na_2SO_4 + cSiO_2 + C \longrightarrow Na_2O.\ cSiO_2 + SO_2 + CO$$

($Na_2O.\ cSiO_2$) şu şekilde de oluşabilir:

$$Na_2SO_4 + C \longrightarrow Na_2SO_3 + CO$$

$$2Na_2SO_4 + C \longrightarrow 2Na_2SO_3 + CO_2$$

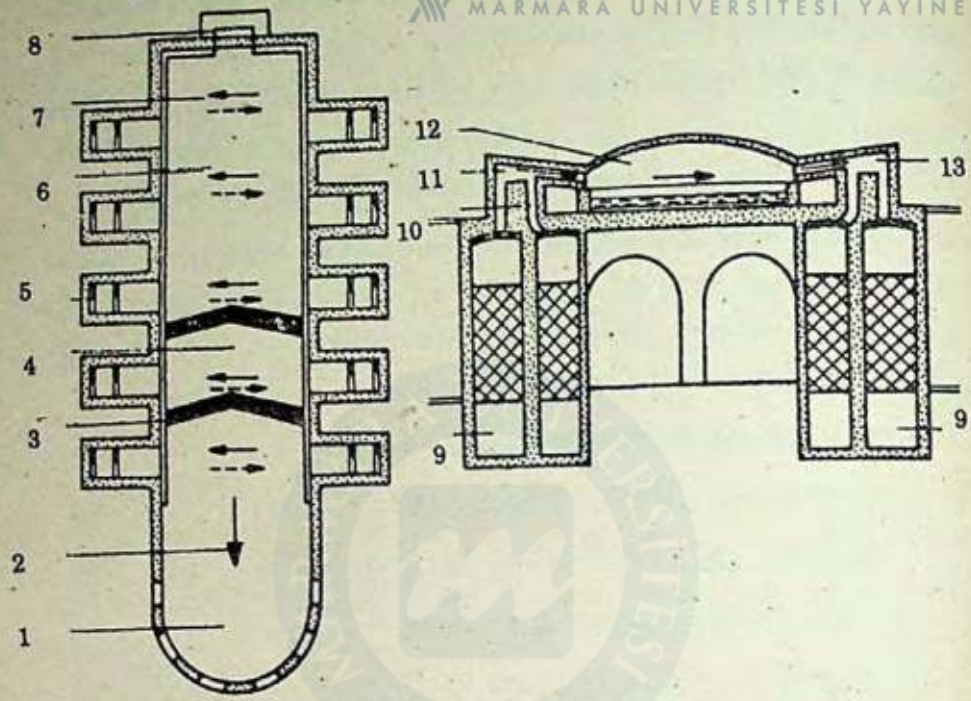
$$Na_2SO_3 + cSiO_2 \longrightarrow Na_2O.cSiO_2 + SO_2$$

Normal pencere camında molar oranlar yaklaşık olarak, 2 mol Na_2O, 1molCaO ve 5 mol SiO_2 şeklinde olmaktadır. Diğer camlarda oranlar çok farklıdır.

Cam üretimi başlıca dört aşamadan oluşur: 1) Eritme, 2) Şekillendirme, 3) Tavlama ve 4) Bitirme.

ERİTME: Başlıca iki tip fırın bu amaçla kullanılmaktadır. Pota fırınları ve Tank fırınları. Pota fırınlar ufak çaplı üretimler için kesikli olarak, üstü açık yada kapaklı olarak, kullanılırlar. Potalar 1 kısım ham kil ve 1 kısım pişirilmiş kilden yapılırlar. 400-800 kg cam kapasitesine sahiptirler. Avantajları, farklı tipteki camların farklı potalarda aynı anda eritilebilmesi ve erimiş camın yanma ürünlerinden korunmasıdır. Potalar ateşe dayanıklı şamot tuğlalı Siemens tipi rejeneratif yakma işlemi uygulanan fırınlarda ısıtılırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil (62) - Çapraz yakımlı cam tank fırını.

Rejeneratif fırınlarda, ki bunlar gaz yakıtla ısıtılan fırınlardır, alev gazları erimiş cam içeren potaları bir baştan bir başa geçtikten sonra büyük miktarda ısıyı açık bulunan kafes tuğla örgüsüne bırakırlar. Bu tuğlalı kamaraya girerken 1540°C olan gaz sıcaklığı çıkışta 650°C olmaktadır. Diğer yandan aynı anda hava, gazların ısıttığı bu kamaradan geçirilerek bir ön ısıtmaya sokulur ve bu önceden ısıtılmış şekliyle yakılacak gaz ile karıştırılır. Hava zaten belli bir sıcaklığa ısıtılmış olduğundan, yakıtın bu havayla yakılmasından oluşan yanma gazlarının sıcaklığı, ısıtılmamış hava kullanılması durumundakinden, oldukça yüksektir. 20-30 dakikalık periodik aralıklarla hava-yakıt karışımı yön değiştirmektedir. bu yöntemle büyük miktarda ısı kazanılmakta ve daha yüksek sıcaklıklara erişilmektedir.

Kesiksiz olarak çalışan tank fırınlarında cam harmanı üst

kısımdan geçirilen alevlerle eritilir. Karışım fırının üst ucundan sürekli olarak yüklenir, eriyerek aşağı doğru akar ve durultma (arıtma) bölümüne gelir. Burada yüksek sıcaklık nedeniyle son derece akışkan bir duruma gelerek çalışma bölgesine geçer. Çalışma bölgesinde camın işlenip şekillendirilebileceği bir sıcaklığa kadar soğutulur. Böyle bir cam tankının kapasitesi 1500 ton erimiş camdır.

Her iki fırın tipinde de ısıtma jeneratör gazı veya kok fırını gazı yada doğal gaz veya petrol yakılarak yapılmaktadır. 1-10 ton erimiş cam olarak günlük gereksinimi karşılayan küçük tip tanklara günlük tank denilmektedir. Gaz veya elektrikle ısıtılırlar. Elektrotermik ısıtmada, indirekt direnç ısıtması (silite çubuklar) ile veya direkt direnç ısıtması (erimiş karışım bir direnç olarak) vasıtası ile yapılır. (1-2 kw saat/kg cam)

Fırınların bütün tiplerinde en fazla önem taşıyan konu fırın refrakterleridir. Zira sıcak cam oldukça koroziftir. Cam endüstrisi için özel refrakter blokları geliştirilmiştir. Bunlar sinterleşmiş Zirkon, Alumina, Mullite, Mullite-Alumina, zirkonia-alumina-Silika (elektrokast), Krom-Alumina gibi.. Alkali toz ve buharlar nedeniyle bazik refrakterler tercih edilir.

Cam fırını çalışma süresince 1200°C da tutulmalıdır. Isının büyük kısmı ışıma yolu ile kaybolacağından cam eritmede ancak az bir kısmı kullanılabilir. Ancak, fırın duvarlarının ışıma ile soğuması engellenirse de bu kere sıcaklık çok yükseleceğinden erimiş cam duvarlar için şiddetli korozif olur ve refrakterleri hızla aşındırır ve çözer. Erimiş camın bu etkisini önlemek amacıyla fırın duvarları içinden soğutma boruları geçirilir.

Erimiş camın şekillendirilmesi makine veya el kalıplaması ile yapılır. Pencere camı, levha, elektrik ampulü, şişe, boru, laboratuvar gereçleri v.s. Şekillendirme aşamasından sonra, her tür cam eşya, gerginlikleri azaltmak amacı ile (sürekli band tavlama fırınında) tavlanır. Tavlama başlıca iki işlemden oluşur: a) Cam kütlesi, belirli bir max. gerginliğe düşebileceği yeterli bir süre belirli bir kritik sıcaklığın üzerinde tutulur b) Sonra bu cam kütlesi, max. gerilmenin altında tutulmaya ye-

tecek şeklide, oda sıcaklığına kadar yavaş yavaş soğutulur. Böylece gerginliğin yol açacağı kırılganlık uygun bir tavlama ile belirli değere getirilir.

Tavlanan cam ürüne son olarak bitirme işlemleri uygulanır. Bunlar, temizleme, yüzey silme ve parlatma, kesme, kum püskürtme, emayeleme ve sınıflandırma-ölçme gibi işlemledir.

Bazı camların kimyasal bileşimlerine şu örnekler verilebilir:

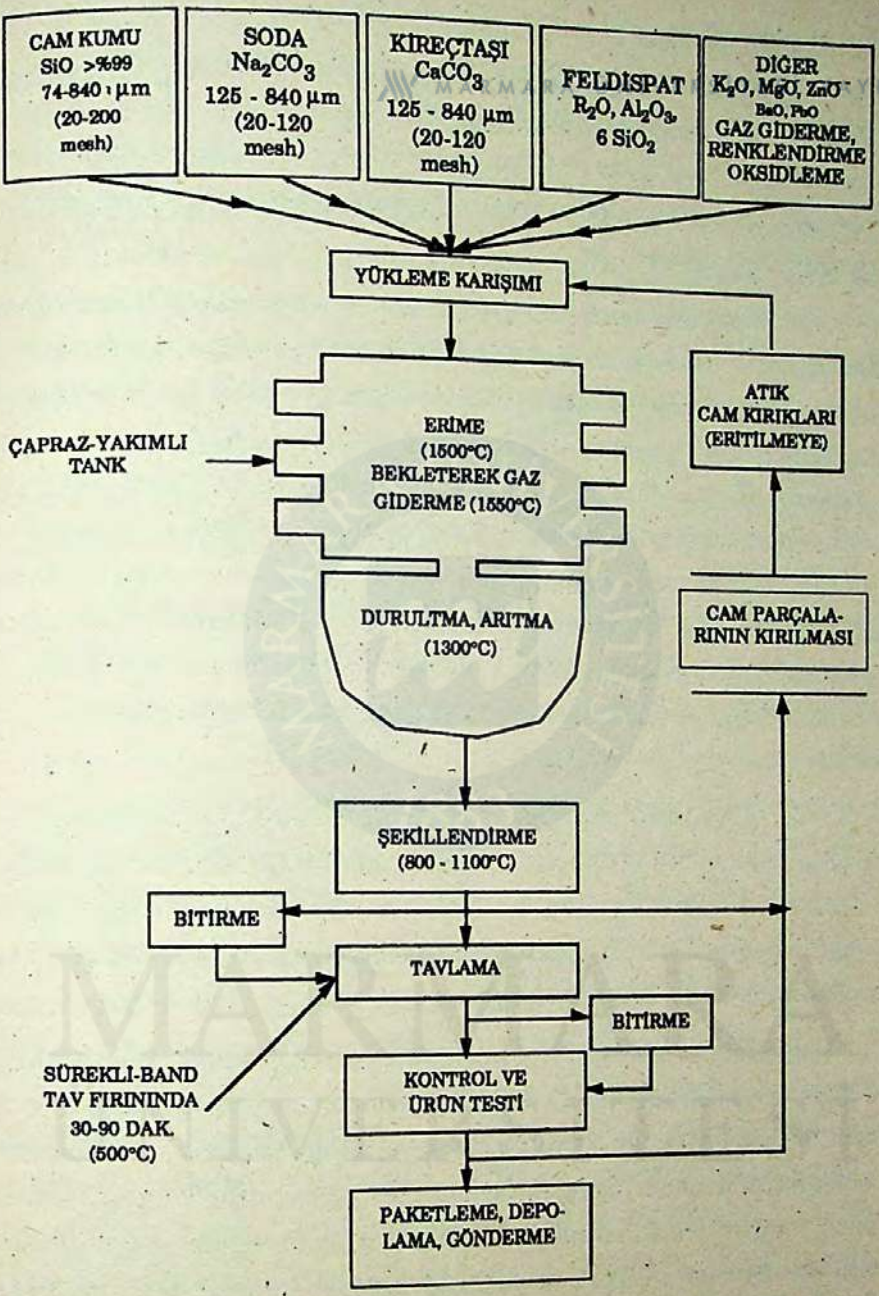
Kireç kristal sofra takımı: % 74.2 SiO_2, $0.4B_2O_3$, $0.2As_2O_3$, $4.3CaO$, $3.2MgO$, $17.7Na_2O$.

Kurşun kristal sofra takımı: % $67.2SiO_2$, $0.5As_2O_3$, $0.9CaO$, $9.5Na_2O$, $7.1K_2O$, $14.7PbO$.

Laboratuvar için Pyrex: % $80.5SiO_2$, $12.9B_2O_3$, $2.2Al_2O_3$, $3.8Na_2O$, $0.4K_2O$.

Laboratuvar Jena camı: % $64.7SiO_2$, $10.6B_2O_3$, $4.2Al_2O_3$, $0.6CaO$, $7.8Na_2O$, $0.3K_2O$, $10.9ZnO$.

Erimiş silika (silika camı): % $70.3SiO_2$, $7.15Al_2O_3$, $0.47Fe_2O_3$, $12.75Na_2O$, $1.97K_2O$.



Şekil (63) Normal Soda-Kireç camı üretimi basitleştirilmiş akış şeması

CAM TÜRLERİ:

1- Soda - Kireç camları: Bileşimleri % 70-74 SiO_2, %10-13 CaO, %13-16 Na_2O sınırları arasındadır. Her çeşit cam kap, düz cam, otomobil camı, pencere, levha, telli ve şekil verilmiş cam, bardak, çeşitli mutfak eşyaları bu tür camdan yapılır. Erimek için çok yüksek sıcaklıklara gereksinim göstermezler.

2- Kurşun camları: Bileşimleri % 92'ye varan miktarda Pb içerebilir. Özellikle kırılma indisleri yüksek olduğundan, optik alanında önemlidirler. Kesme cam tabir edilen parlaklığı kurşun içeren bileşimine bağlıdır. Optik camların eritilmesinde defalarca kullanılabilen platin potalar kullanılır. Bunlar hiç aşınmaz ve kirlenmezler. T şeklinde ve sıvı cam içersine daldırılmış elektrodlarla ısıtılarak eritilirler. Homogen ve berrak bir duruma geldiğinde optik ve gözlük camı olarak şekillendirilebilir. Kurşunlu camlar, elektrik dirençlerinin yüksek olması nedeniyle, elektrik ampullerinin, neon reklam ışıklarının yapımında da kullanılırlar. Ayrıca nükleonik ışımalara karşı koruyucu özelliklere de sahiptirler.

3- Eritilmiş Silika: Kuartsın, 1700°C'da eritilmesi ile üretildiğinden, yanlış olarak Kuvartz camı da denilir. Genleşme katsayısı çok küçüktür ($0.5.10^{-5}$) Yüksek ısıl direnci olduğundan, sıcaklık değişikliklerinden etkilenip çatlamaz. Suya metal oksidleri vermez, suda hiç çözünmez. Ultraviole ışığı geçirir.

Saf SiO_2'in eritilmesiyle yapıldığında ürün genellikle kabarcıklıdır. bugün, Silisyum tetraklorür'ün buhar fazında yüksek sıcaklık pirolizi ile üretilmektedir. Reaksiyonun yüksek sıcaklığı içindeki safsızlıkların uzaklaştırılmasında kolaylık sağlar. Ele geçen ürün 100 milyonda 1 kısım yabancı madde içerebilir. Eritilmiş silika camı, en düşük ultrasonik absorbsiyona sahip olan maddedir. Düşük ısıl genleşmesi nedeniyle teleskop aynalarının yapımında da kullanılır.

4- Alkali silikatlar: Çözelti şeklinde kullanılan, suda çözünür camlardır. Kum ve soda birlikte eritilirlerse Sodyum silikatlar olarak bilinen $Na_2O.SiO_2$-$Na_2O.4SiO_2$ bileşim dizisine sahip bir ürün ele geçer. Soda-

silikat çözeltisi Sucamı olarak da bilinir. Kağıt yapıştırıcı (oluklu mukavva kutularda ateşe dayanıklı malzemeler yapımı, yumurta korunması gibi amaçlarla kullanılır. Yüksek alkali olanları deterjan ve sabun üretiminde kullanılırlar.

5- Borosilikat camları: Genellikle % 13-28 B_2O_3 ve % 80-87 Silikadan oluşurlar. Düşük genleşme katsayısı, yüksek elektrik direnci, çok iyi kimyasal dayanıklılık ve şoklara karşı üstün bir dirence sahiptirler. Cam tencereler, laboratuvar malzemeleri, borular, yüksek voltaj yalıtkanları ve yıkayıcılar uygulanmaları arasındadır.

6- Yüksek silikalı camlar: Vycor olarak da bilinir. % 96 Silika, % $3B_2O_3$, geri kalanı ise Aluminyum ve Alkalidir. Bileşim ve özellikler bakımından eritilmiş silikaya yakındır.

7- Alumino-Silika camları: Yüksek sıcaklıklar için % 20 veya daha fazla Alumina kullanılarak yapılan camlardır.

8- Cam elyaf (fiberglass): Son derece ince (0.012-0.005 mm) liflere sahiptir. İplik şeklinde bükülebilir, hasır gibi örülebilir, yalıtım malzemesi, band veya hava filtreleri yapılabilir. Plastik bir bağlayıcı yardımı ile boru v.s. malzemeler şekline de getirilebilir. Tekstil ve sağlamlaştırma için kullanılır.

9- Emniyet camları (dağılmaz cam): Dağılmaz camların iki genel sınıfta toplanması mümkündür. a-Çok katlı dağılmaz camlar b- Isıl işlem görmüş (tavlanmış veya sulanmış) camlar. Telli camlar da dağılmaz camlardan kabul edilebilirler. *Çok katlı dağılmaz camlar* her biri 3mm kalınlığında iki ince cam levha ve bunlar arasında plastik bir maddeden yapılmış kırılmayan bir başka levhadan oluşurlar. Kullanılan cam normal pencere camının fiziksel özelliklerine sahiptir. Dağılmaz özelliği yalnızca aradaki plastik tabakasından kaynaklanır. Cam kırılırsa, bu tabaka dağılmasını önler. Plastik olarak selüloz nitrat, selüloz asetat yada çoğunlukla polivinil butiral reçinesi kullanılır. Polivinil butiral reçinesi her türlü kullanım şartı altında saydam ve renksizliğini korur. Selüloz asetattan daha esnektir. Güneş ışınlarından

etkilenmez ve üretiminde yapıştırıcıya veya suya dayanıklı maddeye gerek göstermez. İki cam arasına yerleştirilirken önce cam yıkanır. Gerekirse üzerine bir yapıştırıcı sürülür. Cam ve plastik levhalar orta derecede bir sıcaklıkta birlikte sıkıştırılırlar. İç tabakaları çok yakın bir temasa getirebilmek için cama, bir otoklav içerisinde, yüksek sıcaklık ve hidrolik basınç etkisine bırakılır. Üç katlı levhanın kenarları suya dayanıklı bir bileşik tarafından kapatılır.

Tavlanmış veya güçlendirilmiş cam: Otomobil camlarında, kapılarda, cam boru yapımında kullanılırlar. Çok sağlam ve dayanıklıdırlar. Kırılırken, kenarları keskin olmayan pek çok sayıda küçük parçalara ayrılırlar. Basınçlara dayanıklılıkları yüksektir ama iç gerginlikleri fazla olduğundan düşük gerilmelerden bile zarar görürler. Kontrollü olarak yapılan tavlamanın amacı düzgün, düşük düzeyli gerilim kazanmaktır. İki yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel tavlama ve kimyasal tavlama. **Fiziksel tavlama:** Yeni şekillendirilmiş cam kap veya levha camın yumuşama noktasının hemen altında bir sıcaklığa (430°C gibi) ısıtıldıktan sonra, havayla yada erimiş tuz veya yağa daldırılarak tavlanır.

Böylece camın dış kısmı ve yüzeyi hızla sğuyarak sertleşirken, iç kısım daha yavaş soğuyacağından dış kısım sertleşince çekme oluşur. Yani iç kısım, dış yüzeyi kendine doğru çekerek sıkıştırır. Böylece kendikendini düzenleyen bir gerilim oluşurken, sağlamlıkta üç kat kadar artar.

Kimyasal tavlama: Bu yöntemle tavlanan ürünler, fiziksel yöntemle tavlananlardan üç-beş kat daha sağlam olmaktadır. Bu yöntemde, örneğin, Sodyum camı erimiş Lityum tuzu banyosuna daldırılır ve camın dış yüzeyinde bir iyon değişimi sözkonusudur. Yani camın dış yüzeyi Lityum camı, iç yüzeyi Sodyum camı şeklini alır. Lityum camı, Sodyum camından daha düşük bir genleşme katsayısına sahiptir. Bu nedenle, soğumanın oluşturduğu çekme, içteki sodyum camınınkinden daha azdır. Yüzeyi basınç altında, eğilip-bükülebilir bir ürün elegeçer. Böyle kimyasal olarak tavlanmış ve sağlamlaştırılmış

camlara CHEMCOR denilir. Örneğin Centura adıyla satılmakta olan sofra takımları, normal sofra takımlarına oranla daha hafif ve üç kat daha sağlamdır.

10- Fotoform cam: Potasyum oksid ve Aluminyum oksid tarafından modifie edilmiş (değişmeyle iyileştirilmiş) bir Lityum silikattır. Işığa duyarlı (fotosensitiv) bir camdır. Işığa duyarlılığını içerdiği az miktarlardaki Seryum ve Gümüş bileşikleri sağlar. Morötesi ışıkla karşılaşınca, Seryum tarafından duyarlı kılınmış Gümüş, önce bir çekirdekçik ve sonra bunun çevresinde bir Lityum Metasilikat görüntüsü oluşturur. Görüntü 600°C civarında yapılan bir ısıl işlem sonunda oluşur. Asidde çözünebilen Lityum Metasilikat % 10'luk HF tarafından uzaklaştırılabilir. Işık düşürülmesi, bir negatiften geçirilerek yapılırsa sonuçta şeklin bir cam kopyası (reprodüksiyon) ele geçer. Bu kopya dayanıklı ve tam benzerdir. Bu prosese camın kimyasal işlenmesi denilir.

11- Fotokromik Silikat camları: İçerisinde mikroskobik büyüklükten daha küçük gümüş halojenürler içeren camlardır. Morötesinden görünür spektruma kadar ışıkta optik koyulaşma, karanlıkta optik ağarma veya renk atma, yüksek sıcaklıkta ısıl ağarma gibi özellikleri vardır. Bu özellikler tersinir (geri dönüşlü) olup bozulmazlar. Bu cam türleri, davranışlarında herhangi bir bozulma olmaksızın, binlerce çevrime uğrayabilirler.

12- Cam-Seramik. (veya Pyroceram): Sıcak ve soğuğa dayanıklı mutfak eşyaları yapımında kullanılır. Camdan üretilen seramiklerin özellikleri seramiklerin özelliklerine camınkilerden daha fazla benzerdir. Ancak, cam seramikler daha üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip, daha sağlam, daha yüksek bükülebilme direncine sahip, gözeneksiz, ufak taneli, mikro kristal yapılıdırlar. Düşük ısıl genleşme formülasyonları ısıl şokların oluşturduğu kırılmalara karşı çok dayanıklıdır. Arzulanan çok değişik şekil ve büyüklüklerde, çok az boyutsal pay bırakılarak üretilebilirler.

Seramikler genellikle yüksek eriyen, kristal yapısında tanecikler-den oluşurlar. Bu tanecikler, tanecik sınırlarında oluşan erime veya

camsı bir gömülme (matriks) vasıtasıyla birarada tutulurlar. Camsı gömülme, ham madde ve kristal yapısındaki cam oluşturucular içerisinde bulunanlar dahil, az miktardaki eritkenler arasında oluşan kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Cam seramikler, cam halinde iken makina ile şekillendirilirler ve sonra, ısıl işlem yoluyla az miktarda bulunan fakat önemli olan TiO_2 gibi bir yapıcı çevresinde katalitik bir çekirdekleşme oluşur. Bundan sonra kristaller cam sıcaklığının, bileşimin özel devitrifikasyon (camsı durumun kaybolması) aralığına yükseltilmesiyle, çekirdekler üzerinde büyümeye başlarlar. Bu kristaller, alışılmış seramiklerdekinden çok daha küçük ve çok daha düzgündür.

Cam seramikler, radar başlıklarında, güdümlü mermilerde, çeşitli elektronik cihazlarda da kullanılırlar.

9- PORSELEN: Beyaz, gözeneksiz, camsılaştırılmış yarı saydam, orta derecede sert veya sert bir sır ile kaplanmış, aşınmaya karşı maksimum bir direnç gösteren sert bir seramik ürünüdür. Beyaz rengi başlangıç maddelerinin çok saf olmasından iler gelir. Kullanılan kuvars veya Silikanın çok ince toz halinde öğütülmüş olması nedeniyle yarı saydam, hamurun pişme sırasında kısmen camsılaşması nedeniyle de gözeneksiz olmaktadır. Başlıca iki cins porselen vardır:

a) Sert porselen: Bileşimlerindeki Alumina ve silika fazlalığına göre Aluminalı veya silikalı porselenler elde edilir. Başlangıç maddelerine bazen tebeşir tozu da katılabilir. Aluminalı porselenler, % 28-30 Al_2O_3, % 60-64 SiO_2, % 2-3 CaO bileşimindedirler. Ünlü çin, fransız, Japon porselenleri de silikalı ürünlerdir. Bileşimleri: % 23-25 Al_2O_3, % 68-74 SiO_2, %1 CaO şeklindedir. Bu porselenler 1450°C'da pişirilirler.

b) Yumuşak porselenler: % 35 Kaolin, % 25 kuvars, % 40 Feldspat bileşimindedirler. Feldspat erime sıcaklığını düşürdüğünden 1280°C'lık pişirme sıcaklığı yeterli olabilir. Ayrıca ürün şekil değiştirmeden 1400°C'a kadar da ısıtılabilir. Pişirme sıcaklıkları nisbeten düşük olduğundan sert porselenlere yapılamayan süslemeler bunlara yapılabilir.

Porselen Üretimi:

Üç üretim yöntemi vardır: 1-Yaş proses porselen, 2- Kuru proses porselen ve 3-Döküm porseleni.

Yaş Proses Üretimi: İstenen özelliklere sahip başlangıç ham maddeler (çini kili, topak kil, feldspat, çakmak taşı kumu v.s.) belirli oranlarda tartılır. Bir çamur karma makinasında (kil-su karıştırıcısı) su ile karıştırılır, bir manyetik ayırıcıdan sonra elenir ve depolanır. İçerdiği suyun önemli kısmı filtrepreslerle, hava ise bir kil yuğurma makinasında, vakumda dilimleme bıçakları kullanarak uzaklaştırılır. Böylece daha yoğun ve daha sağlam bir porselen elde edilir. Hazırlanan kil, bir hidrolik preste taslak parçalar şekline getirildikten sonra uygun kalıplarda sıcak presleme ile istenen şekil verilir. Tümüyle kurutulduktan sonra, sırlanarak pişirilirler. Gövde ve sır aynı zamanda ve bir arada pişirilmiş olur. Porselen parçalar satış için depolanmadan önce elektrik testlerinden geçirilirler.

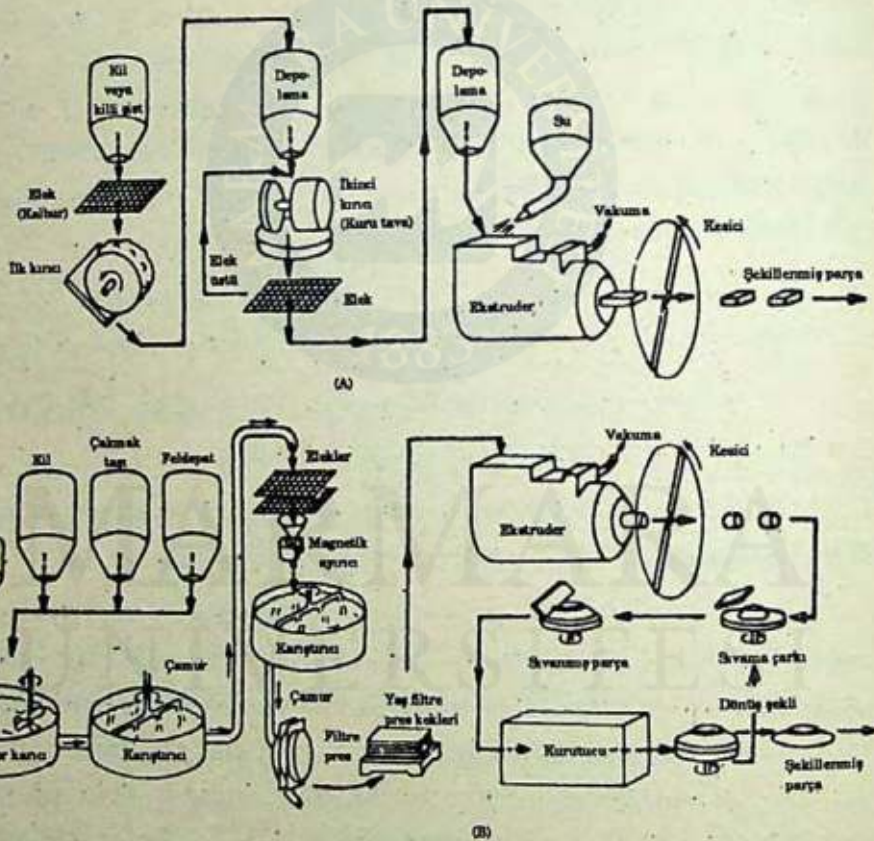
Yaş proses porselen, çok ince taneli olan ve yüksek voltaj işlerinde kullanılan yüksek derecede sırlanmiş izolatörlerin üretimi için kullanılır.

Kuru proses porselen, daha açık yapılı olan düşük voltaj parçalarının hızlı bir şekilde üretiminde kullanılır.

Döküm porseleni, diğer iki yöntem için çok fazla büyük yada çok fazla karışık şekilli olan parçaların yapımında kullanılır.

Sırlama (glazür) işlemi: Beyaz ürünlerde ve özellikle sofra takımlarında önem taşır. Sırlama, az veya çok gözenekli olan seramik yüzeyinin, eritilmiş ince bir cam kaplama ile örtülmesi işlemidir. Bunlar, iki farklı tipteki maddelerin değişik oranlarda karıştırılmaları ile elde edilirler. Bunlardan biri, refrakter maddeler (feldspat, silika, çini kili (kaolin) gibi..), diğeri ise eritici maddelerdir. (Na_2CO_3, K_2CO_3, Fluorspat ve Boraks gibi...) İstenilen kalite ve yapıdaki sırlamayı elde edebilmek için, bu maddelerden uygun olanları değişik oranlarda karıştırılırlar ve karşılık olan belirli sırlanma sıcaklıklarına sahiptirler. Ancak seçilen sırın genleşme katsayısı, örttüğü maddenin genleşme katsayısına yakın

olmalıdır. Böylece sır çatlağı ve parçalanma gibi kusurlar oluşmaz. Bir cins bazalt taşı olan Nepheline syenit ise pişmenin daha düşük bir sıcaklıkta yapılabilmesini sağladığından kullanılmaktadır. Sırlama işlemi başlıca dört şekilde yapılır: daldırma, püskürtme, dökme (akıtma) ve fırça ile sürme. Toprak kaplar için sırlama sıcaklığı 1050-1100°C, çanak çömlek ürünleri için 1250-1300°C arasındadır. Porselen malzemenin dekorasyonu sır altı veya sır üstü şekillerinde yapılabilmektedir.



Şekil (64)

10- Silika Tuğlası: Refrakter bir malzemedir. % 95-96 SiO_2 içerir. İçine katılan % 2 kireç bağlanmayı sağlar. Kristalize silika içerisinde sürekli oluşan allotropik dönüşümler nedeniyle bu tuğlalar pişme sırasında sürekli genleşirler. Tuğla yeniden ısıtıldığında % 1.5 kadar bir genleşme olsada, soğuduğunda yeniden eski hacmine döner. Az gözenekli ve homogen yapılıdırlar. Hava kabarcığı ve kalıplama bozukluklarından arıtılmışlardır. Güçlü bir presleme ile değişik standart büyüklüklerde üretilirler. Cürufa karşı dirençleri yüksektir. Fiziksel sağlamlıkları da çok iyi olduğundan özellikle büyük fırınların kemer kısımlarında kullanılırlar. Bu malzemeyi kullanan fırınlarda, çatlama ve pullanmayı en aza indirebilmek için, kademeli olarak ısıtılıp soğutulurlar. Süper silika tuğlaları ise normal silikalardan daha üstün refrakter özelliklerine sahiptirler ve gazlara karşı daha az geçirgendirler. Isı iletkenlikleri yüksek olduğundan silika tuğlaları yan-ürün kok fırınlarında ve gaz fırınlarında kullanılırlar.

11- Silisyum Karbür (SiC) Üstün, süper refrakterlerdendir. Ani sıcaklık değişikliklerine ve kimyasallara karşı dayançları yüksektir. SİC tuğlaları, ısıya son derece dayanıklıdırlar ve ısı iletkenlikleri yüksek, genleşmeleri düşük, aşınma ve pullanma dirençleri fazladır. 1650°C'a kadar olan fırın içi sıcaklıklarda yüklenmeye dayanıklıdırlar. Isı iletkenlikleri yüksek olduğundan, özellikle potalarda, hızlı ısı absorblama ve bırakma özellikleri ve periodik sıcaklık değişikliklerinde pullanmaya karşı gösterdikleri direnç nedeniyle de reküperatörlerde (ısı değerlendirici) kullanılırlar.

SiC refrakterlerin üretiminde, ham SİC öğütülür ve içine bağlayıcı olarak, % 10 dan az miktarda seramik, yada kil veya ince öğütülmüş SiC'ün kendisi katılır.

SiC ÜRETİMİ: Başlangıç ham maddeleri başlıca kum ve karbondur. % 98-99.5' SiO_2 içeren kum ve karbon kaynağı olarak kok, antrasit, zift koku veya petrol koku kullanılır. Üretim reaksiyonları şöyle gösterilebilir:

$$SiO_2(Krist.) + 2C\ (amorf) \longrightarrow Si\ (krist.) + 2CO\ (g) \qquad \Delta H = +\ 144.8\ kcal$$

$$Si\ (Krist.) + C\ (amorf) \longrightarrow SiC(krist.) \qquad \Delta H = -\ 30.5\ kcal$$

Toplam reaksiyon:

$$SiO_2(Krist.) + 3C\ (amorf) \longrightarrow SiC\ (krist.) + 2CO\ (g) \qquad \Delta H = +\ 144.3\ kcal$$

Reaksiyon, Acheson Karborundum elektrik fırınında yapılır. Dirençli bir fırındır. A teknesi ateş tuğlası döşelidir. B refrakter tuğla duvarlardır. C direnci karbon tanelerinden oluşur ve E elektrodlarını birbirine bağlar.

Kum ve karbon (kok), 1/3 molar oranda karıştırılırlar ve ısıtıcı görevi görecek olan C direncinin etrafına yüklenirler. Karışıma odun talaşı (testere tozu) katılırsa, gözenekliliği arttırarak karışımı gevşek tutar böylece buhar ve oluşan gazların (CO) çıkışı kolaylaşır. Erimeyi kolaylaştırmak için ve aynı zamanda karışımdaki demir ve alüminyumu klorürleri şekline getirerek buharlaştırıp uzaklaştırabilmek amacı ile, bir miktar da tuz katılır. 2000-2200°C'lık bir sıcaklıkta çalışılır. Karbon dirençteki sıcaklık 2200°C'dır. Sıcaklık çok yükseltilirse, Si uçarak grafit oluşumu başlayacağından SiC bozunur (yapay grafit eldesi). Kimyasal dönüşüm % 80, enerji verimliliği ise % 50 kadardır.

Reaksiyon süresi yaklaşık 60 saattir ve bunun 36 saati ısıtma, 24 saati ise soğutma içindir.

Fırının duvarları, bağlanmadan demir dökümlere dayandırılmış ateş tuğlalarından yapılmıştır. Ürün dışarıya alınacağı zaman kaldırılırlar.

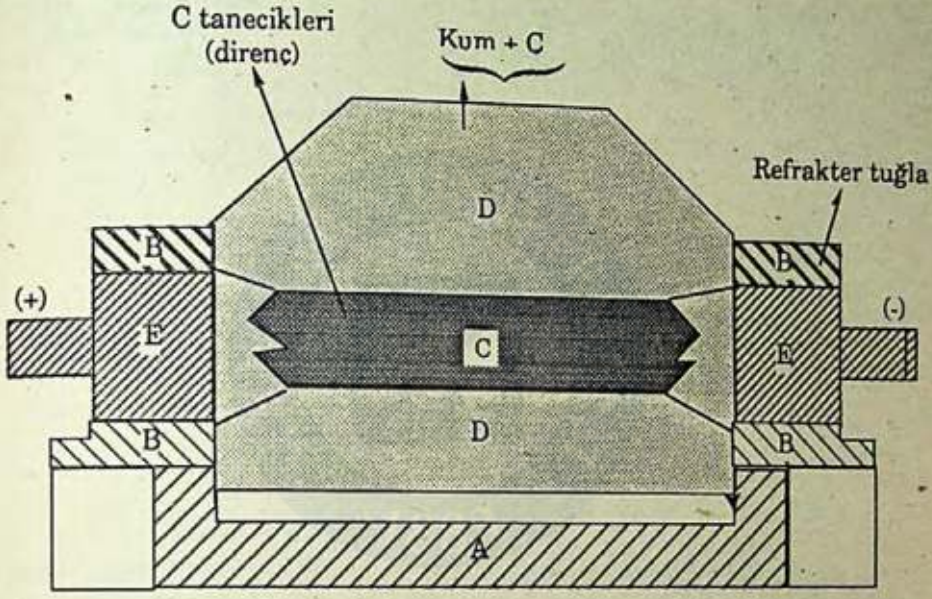
Fırının iç yüzeylerine yakın kısımlarındaki reaksiyona girmemiş karışım bir yalıtkan gibi davrandığından fırındaki aşırı ısı kaybını önler.

10-15m uzunluktaki bir fırında elektrodlar arasında başlangıç akımı 230 volt, 6000 amper, son akım ise 75 volt ve 20000 amperdir. Bu voltaj değişikliği, reaksiyon ilerlerken fırın yükünün direncinin gitgide azalması nedeniyledir.

Soğutma işleminin sonunda, her fırından yaklaşık 6-8 ton kadar SiC kristalleri alınır. Büyük parçalı kristaller kırılır, öğütülür ve H_2SO_4 ve NaOH ile uygulanan kimyasal işlemlerle yıkanarak temizlenir. Kristaller hidrolik olarak sınıflandırılır, kurutulur ve elenir. Son ürün, 3.3 mm'den ince toz şeklinde bir büyüklüğe sahip, siyahımtrak mor renkli,

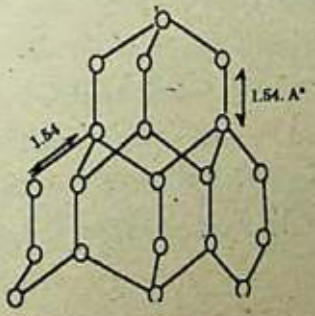
çok sert ve güç eriyen kristaller şeklindedir. yükleme bölgesinde, dış kısımda kaldığı için (dirence uzak) reaksiyona girmemiş şarj kısmı, fırına yüklenecek olan yeni şarja karıştırılır.

Direnç olarak kullanılan kok grafit yapımı için elverişli ise, reaksiyon sonunda SiC'den ayrılarak istenilen biçimlerde şekillendirilebilir.



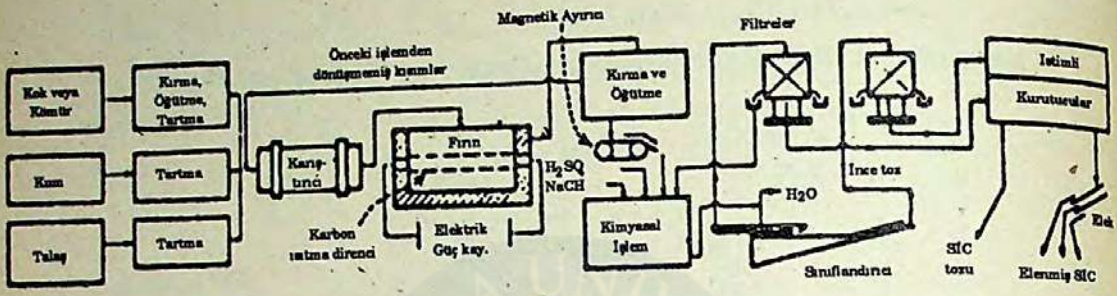
Şekil. 65 Karborundum fırını. (Acheson)

Silisyum Karbür'ün yapısı elmasınkine benzer. Herbir Karbon atomu Si atomlarının bir tetrahedronu ile, herbir Si atomu da C atomlarının bir tetrahedronu ile çevrelenmiştir. Bu yapıdaki bütün atomları birleştiren kovalent bağlar SiC'ü çok sert bir madde yapar.



Şekil (66)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

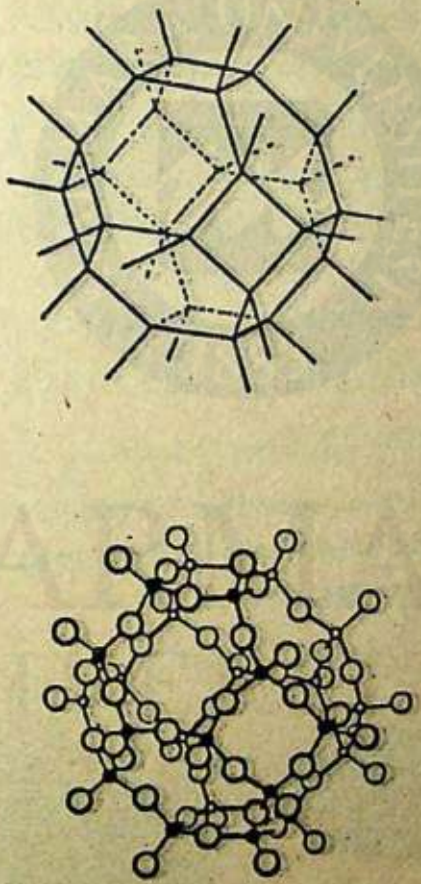


Şekil. 67. Silisyum karbür üretim akış şeması

XII. ULTRAMARİN (ÇİVİT)

Lazurit bir çerçeve silikatıdır. Lapis-Lazuli ise, kalsit, pirit, renksiz piroksen gibi mineralleri içeren Lazuritçe zengin bir kayaça verilen addır. Ultramarin, Na iyonları ve S_x^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} şeklinde kükürt içeren bir Sodyum Aluminasilikat çatısından oluşur. Yaklaşık formülü $Na_4(Si_3Al_3O_{12})S_2$ şeklindedir. Çok güzel mavi rengi nedeniyle değerli bir süstaşı olarak da kullanılır. Pigmentin rengi içerdiği polisülfit iyonlarından ileri gelir. S yerine Se, Na yerine de başka katyonlar sokularak farklı renkli pigmentler de elde edilebilir. Toz halde, düşük örtme gücü nedeniyle ancak ucuz sulu ve yağlı boyaların yapımında kullanılır. Serbest Kükürt miktarı düşük olan özel bir tipi mürekkep üretiminde kullanılır. Ayrıca, keten ve pamuklu kumaşlardaki sarımsı rengi gidermek amacıyla çamaşır yıkamada ve kağıt-şeker endüstrilerinde de çivit olarak kullanılır. Üretiminde genellikle kaolin, sileks, Na_2CO_3 ve kükürt, yada kaolin, sileks, Na_2SO_4' ve Kömürden oluşan karışımlar mufla fırınlarında ısıtılırlar.

Kükürt'ün Na_2CO_3'a etkimeden uçmasını önlemek için sıcaklık yavaş yavaş yükseltilir ve indirgen atmosferde karışım 15-20 saat 700°C'da tutulur. Sonra fırına hava girmesine izin verilerek, oluşmuş olan yeşil maddenin yükseltgen atmosfer etkisi ile mavileşmesi sağlanır. Isıtma sırasında sıcaklığın 750°C'ı geçmemesi gerekir. Geçerse önce pembe ve sonra beyaz bir madde ele geçer. Elde edilen ultramarin, fazla sodyum sülfit'i uzaklaştırmak amacıyla suyla yıkanıp öğütülür ve saf su ile sınıflandırılarak değişik kalite ve renklerde ürünlere ayrılır.



Şekil 68. Ultramarin yapısının temelini oluşturan SiO_4 tetrahedrasıyla bağlı sepet şeklinde iskelet. Silisyum atomları polihedronun köşelerinde yer alır ve Si-O iskeleti üç boyutta sınırları belirsiz şekilde uzanır.

(XIII). PERLİT (İNCİ TAŞI)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

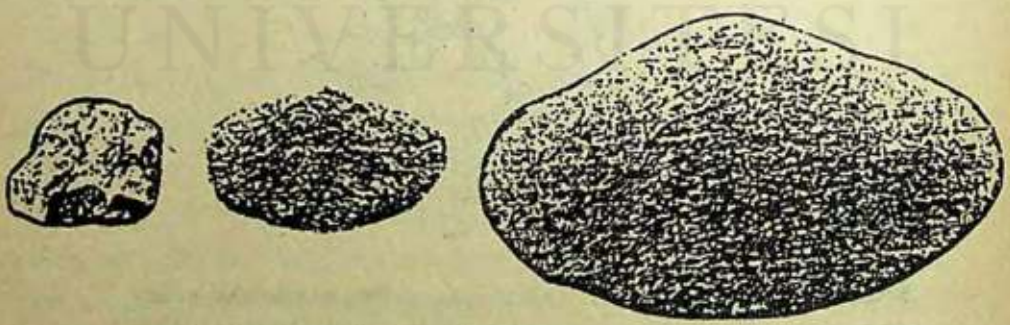
Ham Perlit, bir potasyum-sodyum-alumina silikat olup, grinin tonlarından siyaha kadar değişen renklerde, camsı volkanik bir kayadır. Yapısında % 2-7 kadar ince dağılmış su içerir. Kırılıp sınıflandırıldıktan sonra (0,0-2,0mm), yüksek sıcaklıkta (850-1150°C) ısıtılarak genleştirilir. Perlit 350-500°C arası sıcaklıklarda yapıya zayıf bağlı zeolitik su, 750-1200°C da kuvvetli bağlı suyunu kaybeder. Hacmi patlamayla 4-20 katı artar.

Genleşmiş Perlit, olağanüstü ısı ve ses yalıtkanıdır. Isı iletkenliği 0.034-0.045 Kcal/mh°C, ses yutuculuğu 125Hz'de 18db'dır. Erime noktası 1300°C, rengi beyaz, birim hacminin ağırlığı 32.200 kg/m^3'dür.

Kimyasal olarak pasiftir, reaksiyon vermez. Bu nedenle suda erimez, çürümez, bozuşmaz. Yanmaz ve yüksek ısıda bozunmaz. Yangının sıçramasını ve dağılmasını önler. Genleştirilmiş Perlit'in % bileşimi yaklaşık olarak şu şekildedir:

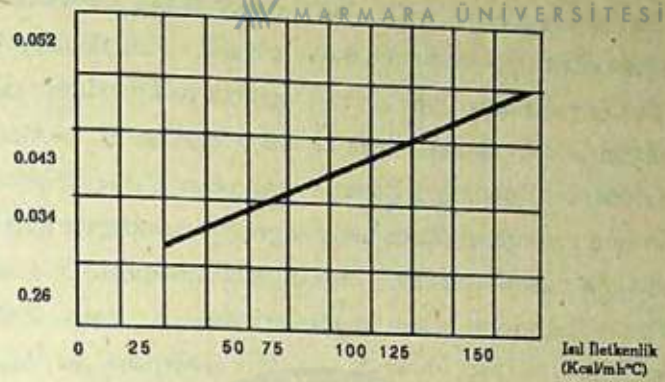
%71-75 SiO_2	%12.5-16 Al_2O_3	%2.9-4.0 Na_2O	%4.0-5.0 K_2O
%0.5-5.0 Fe_2O_3	%0.2-0.5 CaO	%3.05-5.16 H_2O	%0.03-0.5 MgO
%0.03-0.2 TiO_2	%0.0-0.1 MnO_2		

Genleşmiş Perlit'in yoğunluk-ısıl iletkenlik ilişkisi Şekil (65) de gösterilmektedir. Kullanıma hazır Perlit istenen tanecik boyutu ve yoğunluğunda üretilebilmektedir.



Şekil (69) Belirli bir tartıdaki perlitin,
a) Ham, b) Öğütülerek sınıflandırılmış ve c) Genleştirilmiş durumda görünüşü.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Şekil 70. Perlitin yoğunluk- ısıl iletkenlik ilişkisi.

Genleşmiş Perlit, yanmayan, hafif, steril, ısı ve ses geçirmeyen bir malzeme olduğundan pekçok alanda kullanılmaktadır. Ençok kullanıldığı alan inşaat sektörüdür. Alçılı yada çimentolu perlit sıvaları, betonları, blok ve panoları şeklinde kullanılır. Perlit aynı zamanda nem tutucu özelliği nedeniyle binalarda terlemeyi de önler. Perlitle yapılmış 2.5 cm'lik bir iç sıva 25cm kalınlığındaki tuğlanın ısı izolasyonunu sağlamaktadır. 2cm. lik perlit sıvasına yaklaşık ısı yalıtımı yapan diğer bazı malzemelerin eşdeğer kalınlıklarının karşılaştırılması Tablo (10) da verilmektedir.

Tablo: 10. 2cm kalınlığındaki perlitli sıvaya eşit ısı yalıtımı sağlayan diğer malzemelerin eşdeğer kalınlıklarının karşılaştırılması.

Malzeme	Yoğunluk Kg/m3	Isı iletkenliği λKcal/Mh°C	Kalınlık cm.
Perlitli sıva	350-400	0.10-0.12	2
Gaz beton duvar	400-800	0.17-0.25	4.2
Bims betonundan duv.	500-1200	0.25-0.46	7
Delikli tuğla duvar	1200	0.43	8.5
Kerpiç duvar (Sıvalı)	1700	0.60	12
Dolu tuğla duvar	1800	0.70	14
Çimento kireç harcı	1800	0.75	15
Taş Duvar	1600-2000	1.20	24
Beton Duvarı	2200	1.50	30

Genleşmiş Perlit, gıda, ilaç ve bazı diğer kimyasal maddelerin üretiminde süzme yardımcı maddesi (alkollü ve alkolsüz içkilerin filtrasyonu, biokimya laboratuvarlarında vasatların hazırlanmasında, ambalaj sanayiinde v.b.) olarak, tarla ve bahçe tarımında (seracılık, fidecilik ve çimlendirmede) toprağın havalanarak yeterli oksijen almasını sağlar, bitkinin su kullanımını düzenler ve toprağın sıcaklığını korur. Zararlı ot üremesini ve hastalıkları engellemesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Refrakter tuğla, seramik cam üretimlerinde, çift cidarlı oksijen ve etilen tanklarında yalıtkan olarak ve metallurjide de (çelik, pirinç dökümcülüğünde yüzey kalitesini iyileştirici ve kalıp kullanım süresini uzatıcı olarak, erimiş metallerin havayla oksidasyonunu önlemek için perlitli yapay cüruf oluşturulmasında...) kullanılmaktadır.

(XIV) BENTONİT

Tabaka silikatlarından olup, Montmorillonit grubuna girer. İçinde en az % 85 oranında Montmorillonit bulunan bir kildir.

Montmorillonit'in genel formulü: 0.33 M $(Al, Mg)_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2.nH_2O$ yada daha genel olarak $Al_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2.nH_2O$ şeklindedir. Yapıdaki sekizyüzlüsel yerlerde Al, Mg, Fe farklı oranlarda bulunabilirler. Dörtyüzlüsel yerlerde bulunan bazı Si atomları Aluminyum atomlarıyla yer değiştirebilir. Tabakalar arasına giren K, Na, Ca gibi katyonlar elektriksel nötralleşmeyi sağlar. Montmorillonit yapısı Pirofillit $(Al_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2)$ tabaklarından oluşur ve bu tabakalar arasında su moleküllerinden oluşan tabakalar ve değişebilen katyonlar yer alır. Yapısal tabakalar arasına su yerine organik sıvılar da girebilir. Bu sıvılar (ve su) yapının şişmesine neden olur.

Montmorillonit mineralleri Mika ve Feldspat gibi Aluminasilikat'ların bozunma ürünüdür. Asidik çözeltilerden Kaolenit $(Al_4 (Si_4O_{10}) (OH)_8)$ ve alkali çözeltilerden ise Montmorillonit'ler oluşur. Volkanik küllerin ve tüflerin ayrışması ve bozunması ile oluşan Montmorillonitlerin oluşturduğu kayaç tipine Bentonit denilmektedir.

Bentonitin cevher analizinin değerleri şöyledir:

% 55-60 SiO_2	% 12-13 H_2O
% 17-22 Al_2O_3	% 0.3-0.5 TiO_2
% 3-4 Fe_2O_2	% 0.6-3.0 CaO
% 1.5-2.0 Na_2O	% 0.04-0.07 S
% 0.3-1.0 K_2O	% 0.8-2.5 CO_2

Bentonit yapısındaki katyonun cinsine göre sınıflanır. En önemlileri Sodyum bentonit ve Kalsiyum bentonit'tir. Sodyum bentonit sulu ortamlarda hacimce 15-20 katı genişler ve jelleşir. Kalsiyum bentonitte bu özellik bulunmamaktadır.

Bentonitin kullanıldığı yerler: Sodyum bentonit, petrol sondaj çamuru ve döküm kumu hazırlanmasında, özellikle demir metallurjisinde cevher peletleme işlemlerinde, Kalsiyum bentonit ise üstün ağartma ve emme özelliğine sahip olduğundan, hayvansal ve madensel yağların, şeker ve meyva sularının temizlenmesinde kullanılır. Bentonitin diğer kullanım alanları şunlardır:

Orman yangınlarının söndürülmesi, seramik sanayiinde plastikleştirici olarak, deterjan olarak, kağıt sanayiinde ve sulama kanalı, havuz, baraj gibi yerlerde dolgu maddesi olarak, refrakter malzeme yapımında bağlayıcı olarak, kükürt ve diğer kimyasallarla tarım ilacı üretiminde, sert suların yumuşatılmasında, matbaa mürekkebi üretiminde.

(XV). Si_3N_4 (SİLİSYUM NİTRÜR)

Isıl dayanıklılığı yüksek oksidsiz seramik malzemesidir. Saf silisyumun doğrudan nitrürasyonuyla üretilir. Silisyum Diimid'in ($Si(NH_2)_2$) pirolizi ile de hazırlanır. İki kristal şekli vardır: α - Si_3N_4 ve β- Si_3N_4. α-şekli, toz edilmiş Si_3N_4'ün 1200°C'da 4 saat ısıtılmasıyla, β- şekli 1450°C'dan yüksek sıcaklığa kadar 2 saat tutulmasıyla elde edilir. Ge-

nelde kahverengi yada siyah toz halinde olmakla birlikte çok saf iken beyazdır. Süblimasyon sıcaklığı 2173°K'dir. Gaz türbinleri dizel makinelerinde yüksek sıcaklıklarda kullanılan bir malzemedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

(XVI) KOLLOİDAL SİLİS

Kolloid bilim dalının orjinini özetleyen Bungenberg de Jong (17a), Graham'ın, şeker ve tuzlarla karşılaştırıldığı zaman çözelti içinde çok yavaş difüzyon hızı gösteren maddeler için "kolloid" terimini kullandığını belirtir. Kolloidlerin bu alışılmamış davranışı, alışılmamış ölçüde düşük osmotik baskı hiç veya çok az donma noktası inmesine neden olmaları gibi özellikleri,

1- Çok yüksek molekül tartılı olan çözünen maddenin gerçek bir çözelti içinde bulunması,

2- Maddenin çok küçük, fakat moleküler büyüklükten büyük taneciklèr halinde olmasına ve "sol" olarak adlandırılan sıvı içinde ince dağılmış çok moleküllü taneciklerin bulunmasına bağlanmaktadır.

Bugün, kolloid kimya, kolloidal boyutlardaki fazlardan birinin diğer faz içinde ince dağılmış olduğu iki fazlı sistemlerle ilgilenmektedir. Kolloidal boyutlar 10-10^3A° arasında tanımlanan sınır büyüklüklerle belirlidir.

"Kolloidal Silis" veya "Silis Sol'ü, bir sıvı ortam içinde kolloidal tanecik büyüklüğüne sahip Silis'in dispersiyonu ile ele geçen iki fazlı sistem olarak tanımlanmaktadır.

Eski literatürlerde, düşük molekül tartılı Polisilikat asidleri, yüksek molekül tartılı polimerize silikat asidleri ve amorf kolloidal boyutlardaki SiO_2'in ayrı tanecikleri arasında bir farklılandırma yapılmamıştır. Polisilikat asidleri ve kolloidal Silika'nın yapı ve davranışları farklıdır. Monosilikat asidinin Silanol grupları arasından su ayrılması ve hidrate Polisilikat asidi molekülleri vermek üzere polimerleşmesi ile susuz SiO_2'in moleküllerinin kolloidal SiO_2 tanecikleri

vermek üzere birleşmeleri gibi tezler karşı karşıya olmakla birlikte, her iki tezin de dayandığı esasların olduğu muhakkaktır. Polisilikat asidlerinin ve kolloidal Silis'lerin çözeltilerinde yüksek oranda hidrate ve kolloidal boyutlardaki üç boyutlu Polisilikat asidi molekülleri bulunmakta ve ayrıca kolloidal Silis'ler gözenekli olanlardan daha yoğun olmaları ve hidrate olmamış olmaları ile göze çarpan amorf Silis tanecikleri içermektedirler.

Yüksek konsantrasyonda olmasına rağmen, jelleşmeyen veya depolama sırasında çökelmeyen sol üretimi gerçekleşene kadar kolloidal Silis yaygın kullanım alanı bulamadı. Kontrol altında tutulacak değişkenler, tanecik boyutu, pH ve safsızlıklardır. Pratikte kararlı derişik sollerin hazırlanması yeni preparatif tekniklerin gelişmesi ile mümkün olmuştur. Böylece tartıca % 30 SiO_2 içeren kararlı soller hazırlanabilmektedir.

SU İÇEREN SİLİS SOL'LERİNİN HAZIRLANMASI

1- Diyaliz

Saf Silis sollerinin hazırlanması için önce Sodyum silikat çözeltisinin nötralleşmesini takiben yarı geçirgen zarlardan diyalizi gerçekleştirilir. Elde edilmesi için asidlendirildiği zaman, taze Silikat asidinin çoğu tuzlarla birlikte zardan geçer. Asidlenen çözelti diyalizden önce bekletilirse, Silis kısmen polimerleşir ve Silis kaybı enaza iner (17b). Jelleşme noktasına ancak erişmiş pH'ı 7 olan bir solde, Silis'in önemli bir kısmı hala jelden difüzlenip, zardan geçebilmektedir. Bu durum Jel yapısı oluşsa dahi Silis'in bir kısmının kütleleşmediğini göstermektedir.

2- Elektrodiyaliz

Diyaliz yavaş bir işlem olduğundan, elektrodiyaliz yardımı ile sodyum Silikattan sodyumu uzaklaştırarak, düşük molekül tartılı Silikat

asidi çözeltisi elde edilmektedir. (17b) Katoddan bir yarı geçirgen zarla ayrılmış anod bölmesindeki % 5-10'luk Sodyum Silikat çözeltisinin elektrolizi ile düşük konsantrasyonda kararlı soller elde edilebilmektedir.(18) Döner anod kullanılmasının Silis çökelmesinin azalmasına faydası vardır. Böylece, % 30'a kadar SiO_2 içerebilen çözeltiler özel zarlar kullanarak hazırlanabilmektedir. Fakat, ürünler kararsızdır. Taze solde gözlenen molekül tartısı, monosilikat asidine ait iken, % 10'luk bir çözeltide 6 hafta sonra molekül tartısı 60000'e erişmekte ve Silis ayrılmaktadır.

3- Sodyum Silikat'ın asidlerle reaksiyonu

Sodyum Silikat asid ile nötralleştirilirse, asidik veya bazik soller elde edilebilir.

Asidik Soller: Sodyum silikat'ın asidle reaksiyonundan elde edilen soller oldukça kararsızdır. Silikat asidini, elektrolitten ayırmak için organik çözücü kullanan iki yöntem bulunmaktadır. Etanol veya aseton gibi suda çözünen bir organik çözücü katılması ile Silikat ve Sülfat asidinin reaksiyonuyla hazırlanan solden Sodyum Sülfat çöktürülmektedir. Çöken tuz süzülmekte, sol ile seyreltilerek, organik çözücü tercihan vakumda destilasyonla uzaklaştırılmaktadır (19). Tanecik büyüklüğü bilinmemekte ve ürün polisilikat asidi'nin çözeltisi olarak sınıflandırılmaktadır.

Bazik soller: Oldukça tek boyutlu kolloidal Silis taneciklerinin seyreltik solleri dikkatlice kontrol edilen koşullarda asid ve Silikat'ın reaksiyonu ile elde edilmektedir. Seyreltik Sodyum Silikat çözeltisi 60-100°C'de pH:8 ve 10,7 arasında oluncaya kadar asid katılması ile nötralleştirilmekte, silikat ile asid fazlası aynı oranda, çözelti aynı pH aralığında kalmak üzere aynı anda katılmaktadır. Böylece, 10-150 mμ çaplı uniform kolloidal tanecikler elde edilmektedir. silis konsantrasyonu % 0.4-4; Na^+ konsantrasyonu 0.3N'in altındadır. Böylece çökelme veya jelleşme engellenmektedir. (20) Kararlı ve derişik sol elde etmek

için bu seyreltik üründen Sodyum tuzları uzaklaştırılmalıdır. Kolloidal Silis az miktarda Kalsiyum veya Baryum klorür katılarak kaogüle edilmekte; çökelti süzülerek ayrılmakta, çökeltiyi bir iyon değiştirici reçine ile karıştırarak çöktürücü metal iyonları uzaklaştırılmakta ve Silis solü yeniden oluşturulmaktadır.(21)

4- Jellerin yüksek sıcaklıkta peptizasyonu

Islak jellerin baskı altında ve çok az alkali varlığında ısıtılması ile çözeltiye alınması mümkündür. Jel şeklindeki Silikat asidi 1 kısım NaOH, 200 kısım SiO_2'e karşılık olmak üzere 100°C'da 60 dakika tutulursa sol oluşmaktadır. 300°C'a kadar baskı altında çalışmak ta mümkündür.. Baz olarak, NH_3 kullanarak Silikajel'den 100°C'da ısıtmakla % 15 SiO_2 içerebilen soller elde edilebilmektedir.(23) % 20 SiO_2 içeren soller, yıkanmış Silikajel'in ısıya karşı kararlı bir bazik Silis solü içinde dağıtılması ve karışımın 125°C'ın üzerinde ısıtılması ile üretilebilmektedir.(24)

5- İyon değiştirme

Sodyum Silikat çözeltisinden Sodyum'u uzaklaştırmak için iyon değiştiricilerin kullanılması ile Silikat asidi çözeltisi elde edilebilir. Asidik sol eğer biraz alkali katılarak kararlandırılmazsa birkaç saat içinde jelleşir. Eklenecek alkali, çözelti % 20 SiO_2 içerene kadar buharlaştırılırsa, % 0.37 Na_2O'e eşdeğer olmalıdır.(25)

% 30 SiO_2 içerebilen çok kararlı sol elde etmek için(26), iyon değiştiriciden çıkan alkali ile kararlı kılınmış çözeltinin (SiO_2/Na_2O oranı: 60: 1-130: 1 aralığında) bir kısmı 60°C'ın üzerinde daha büyük tanecikler oluşturmak üzere ısıtılır ve çözeltinin geri kalan kısmı, eklenen Silis bu büyük tanecikler üzerinde (çekirdekler üzerinde) polimerleşir.

6- Elementel Silisyumun Çözülmesi

% 35 SiO_2 içerebilen ve alkali metal iyonları bulunmayan kararlı Silis solleri, elementel Silisyumun NH_3 veya bir Amin'ın sulu çözeltisinde çözülmesi ile hazırlanabilir.(22, 27)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kolloidal Silis taneciklerinin özellikleri X-ışını ve elektron kırınım yöntemleri ile araştırılmış ve taneciklerin amorf veya camsı özellikte olduğu, taze hazırlanmış Silikajel'de kristallere ait kolloidal boyutlardaki merkezlerin bulunduğu gözlenmiştir.

Verilen bu konsantrasyondaki solün vizkozitesi, önemli bir değişkendir ve tanecikler küresel ise Einstein denklemine göre, dispers sistemin viskozite katsayısı,

$\eta_s = \eta_0 (1 + kQ)$ denklemi ile belirlenebilir. Burada, η_o, içinde dağıtılan sıvının viskozite katsayısı, Q ince dağılmış taneciklerin işgal ettiği hacimsel fonksiyon, k küresel taneciklerin seyreltik bir dispersiyonu şeklinde yaklaşık 2.5 olan bir sabittir.[27]

Kolloidal Silikat asidi tanecikleri, SiO_2 taneciklerinin iyonize Silikat asidi ile katılım bileşikleri olarak kabul edilmektedir.[28] Amorf olduklarından, Silis tanecikleri küresel kabul edilirler. $SiCl_4$'ün pH 6.8' de hidrolizi ile elde edilen çok saf sollerde 200 mμ gibi büyük çaplı küresel tanecikler bulunmaktadır.[29]

Silis'in isoelektrik noktası tartışmalıdır. Elektroforezle SiO_2 konsantrasyonuna bağımlı olarak pH 2-3 arasında bulunmuştur.[30] Hidrate Silis solünün isoelektrik noktası kaymaktadır. Sol yaşlandıkça tanecikler daha negatif yüklü olmaya yatkın olmaktadırlar. (Not: kolloidal çözeltilerdeki kolloidal tanecikler belirli pH değerlerinde eşit değerde negatif ve pozitif yük taşırlar. Bu nedenle tanecik yüzeyindeki toplam yük sıfır olur. Bu noktaya Hardy tarafından isoelektrik nokta denilmiştir ve bu noktada zeta potansiyeli ve mobilite sıfırdır. Yani isoelektrik noktaya karşılık olan pH değerinde tanecikler doğru bir elektrik akımının etkisinde göç etmezler. Pekçok kolloid bu noktada çöker yada çökmeye yatkındır ve alkolle kolayca çöktürülebilirler. Örneğin sütteki kazein de isoelektrik noktada çökmektedir gibi.)

Asidik çözeltide kolloidal Silis katılan tuzlardan etkilenmez ancak pH 4 ve 5' in üzerinde sol giderek kararsızlaşır ve elektrolit katıldıkça

daha hızla jelleşir. Elektrolitler varlığında jelleşmeye veya yığışıma giden soller "hidrofobik sol" olarak adlandırılır.

Asidik çözeltide Silis solünün jelleşme hızı üzerine bütün alkoller geciktirici etki yaparlar. Alkali çözeltide ise yalnızca gliserin gibi yüksek çok değerli alkoller aynı etkiyi gösterirler[31, 32].

Asidik çözeltide Silis tanecikleri yüklü olmadıklarından tuz etkisi çok azdır. pH 5'in üzerinde ise tanecikler üzerindeki negatif yük, elektrolit katılarak azaltılır ve jelleşme hızlanır.

Çözünen Sodyum tuzlarını içeren bir solü kararlı kılmak için, Silis yüzeylerinde ilave Hidroksil iyonlarını sağlamak üzere daha fazla NaOH eklenmelidir. Böylece, tanecik üzerindeki toplam negatif yük yeniden sağlanır. Ancak katyonların adsorpsiyonu, Hidroksil iyonlarının adsorpsiyonundan fazla olursa Silis taneciklerinin yükü negatiften pozitife dönüşür. Bu durum özellikle çok zayıfça bazik veya nötral yada hafifçe asidik çözeltilerde katyona bağlı olarak ortaya çıkabilir. Lityum, son derece kuvvetli bir kararlandırıcıdır. Kolloidal Silis içinde az oranda LiOH bulunması dahi çözeltiyi alkol gibi suda çözünen organik çözücülerle jelleşmeden korur. Amonyum ve sübstitüe Amonyum iyonları da kararlı sol hazırlamak için kullanılırlar.[33] Çok değerli metal katyonları, Aluminyum ve Toryum, çok düşük konsantrasyonlarda bile silis solünün yükünü değiştirecek kadar kuvvetle adsorbe edilirler. Aluminyum tuzları iyon değiştirici ile elde edilen seyreltik Silis solünü kararlı kılarlar.

15-30 mμ tanecik boyutlu sol'ler saflaştırılıp, belirli bazı azotlu organik bazlarla (tetrametil amonyumhidroksid gibi.) kararlı kılındıktan sonra buharlaştırılır ve kuru toz şeklinde elde edilen Silis, suda sol vermek üzere yeniden çözülebilir.[34]

Silis solleri iki yolla kararsızlaşabilir: Sol jele dönüşür veya tanecikler çözeltiden yavaşça ayrılacak kadar büyüktür (150-200 mμ gibi.)

SULU SOL'LERİN KULLANIM YERLERİ

Seyreltik sodyum silikatın asidle nötralleşmesinden elde edilen "aktif Silis solü", çeşitli türde sellüloz pulpları ile karıştırılıp, elyaf retensiyonu ve koagülasyon özellikleri iyileştirilir. Kağıt emprenyesi, baskı ile yapışan filmler, ışığa duyarlı kağıtlar diğer kullanım alanlarıdır.

Kendinden cilalı mumların (emülsiyon tipi) üretiminde, tekstil endüstrisinde organik polimer bileşimlerinde (özellikle elastomerlerde ve reçine yapıştırıcılarında), atıksu arıtım tesislerinde (atıksudan Flor uzaklaştırılması gibi.), bağlayıcı olarak kum kalıplarda, luminesant ekranlarda, yapışkanlarda kullanılır.

% 5-30 oranında SiO_2 içeren PVC, Polimetil metakrilat ve polietil metakrilat, Polivinilasetat bileşimlerinde SiO_2 içeriği tartıca % 70 kadar çıkarılabilir ve ürüne döküm yolu ile şekil verilebilir. Ürün, iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bu amaçla organik bir çözücü içinde çözülmüş Silis solü kullanılır.

AMORF SİLİKAJEL

$Si(OH)_4$'in kondansasyon polimerleşmesinin sonunda Siloksan zincirli üç boyutlu polimer ağı oluşumu, Silikat asidi çözeltisinin jelleşmesinin mekanizması olarak ele alınmıştır. Ancak, 15-20mμ çaplı katı SiO_2 taneciklerini içeren sollerin varlığı (SiO_4) dörtyüzlüsünden başka ayrı taneciklerden yapılan Silikagel ağlarının oluşabildiğini göstermektedir.

Silikagel'deki taneciklerin boyutları büyüdükçe daha anizotropik hale gelmektedirler ve yığışma ile kütleleşmektedirler., bir başka deyişle, aynı jel hacmi içinde taneciklerin sayısı azalmakta fakat boyutları büyümektedir.(35) Bu yüzden (Si - O - Si) basit bağlanmalarının olduğu Silikagel ağları bulunmaktadır.(36)

Küçük açılı X-ışını saçınım çalışmaları ile Silikagel'in en iyi bir şekilde ayrı tanecikler şeklinde bulunduğunu göstermektedir. İlk oluşan

taneciklerin küresel kabul edilebileceği ve ortalama tanecik boyutunun 30-60°A olduğu bulunmuştur.[37, 38] Sonuç olarak, Silikajel'lerde birkaç Silisyum atomlu Polisilikat asidi birimlerinde oluşan tanecik veya misel zincirlerinden ve binlerce Silisyum atomu içeren kolloidal SiO_2 tanecikleri-nden birlikte oluşmuş üç boyutlu ağ yapısı bulunmaktadır.

Silikajel'in $SiCl_4$ veya Silikat esterlerinden üretimi özellikle çok saf Silis istenmedikçe çok pahalı yöntemlerdir. Fakat çözünen silikatlardan asidler yardımı ile jel elde edilebilir. 3,3 oranlı Sodyum Silikat aşırı HCl ile etkileştirilip jelleşmeye bırakılır, yıkanır ve yavaşça kurumaya ter-kedilir. Silikajellerde istenen özellikler, mekanik dayanıklılığın olması, gözenekliliğin ve adsorpsiyon özelliklerinin yüksek olmasıdır. Çoğu jelle-rin spesifik yüzey alanları 200-800 m^2/g arasında değişmektedir.

Silis sol'leri içinde bulunan kararlaştırma vasıtası olan alkaliyi asid katıp nötralleştirerek pH'ı 5.5'a getirmekle jelleştirilebilir.

Bir SiO_2 jelinin tanecikleri arasındaki boşlukların ortalama çapı yaklaşık 5 mμ'dur. Bu boşluklar kapiler görevi görür ve bu kapilerdeki sıvı, indirgenmiş buhar baskısına sahiptir, buharlaşma yolu ile silikajel kolaylıkla kurutulabilir. Suda çözünen organik sıvıların (alkol ve keton-lar) kullanılması ve atmosfer baskısında kurutma ile düşük yoğunluklu çok ince jel tozu elde edilebilir. Su ile azeotrop yapan organik çözücüler de kullanılabilir.

"Aerojeller", bir jeldeki sıvı fazın gaz fazı ile yerdeğiştirmesi ile hazırlanırlar. Silis aerojelleri, jel içindeki suyun çoğunun alkol ile yer değiştirmesi, jelin otoklavda alkolün kritik sıcaklığının üzerinde ısıtılmasıyla buharlar uzaklaştırılarak hazırlanır. Aerojel yapısı, ıslak jel yapısına benzemektedir. Ürün, iyi bir ısı yalıtıcısıdır. Azot, butan v.b. gazların Silis aerojeli üzerinde adsorpsiyonu mümkündür.

Silis'in belirli hidratları da jel yapısını gösterirler. $Na_2SiO_4 . 4H_2O$ üzerine (- 25°C')da kuru HCl etkisi ile $SiO_2 . 2H_2O$, $SiO_2 . 2.5H_2O$ ve $SiO_2 . H_2O$ gibi hidratlar ele geçer. Bu ürünler 10 mm baskıda artan sıcaklıkla kurutulurlar.[39] Susuz SiO_2 90°C'da elde edilir. Hidrate silis-

leri, Etil silikat gibi esterlerin hidrolizi ile de hazırlamak mümkündür. Mineral silikatların asidlendirilmesiyle de elde edilebilirler.

Silis'in süngerimsi yapıda olan gözenekli bir türü bazı Borosilikat camlarından başlayarak hazırlanabilmektedir.[40] Spesifik yüzey alanı 120-350m^2/g olabilmektedir.

İNCE SİLİS TOZLARI

Kumun, en iyi öğütme araçları ile öğütülmesi bile boyutta 1μ un altına veya spesifik yüzeyinde gram başına birkaç m^2'nin üzerine çıkılmasını sağlayamaz. Volkanik küller gibi doğal oluşumlar dışında mikron mertebesinde büyüklüğe sahip kaynak yoktur. Silis'in kolloidal olarak ince dağılımına esas olacak büyüklüğü 0.1μ un altında, yüzey alanı 25m^2/g'ın üzerinde olmalıdır.

Diatome toprağı veya Diatomit denilen biyolojik artıklar bu özelliklere yaklaşan değerlere sahiptirler. Çaplar birkaç mikron'dur ve yüzey alanı 20m^2/g kadardır. Daha ince taneli Silis isteniyorsa (elastomerlere destek dolgu maddesi veya yağlama greslerini kalınlaştırıcı madde), sentetik üretim gereklidir. Kumun uçucu veya çözünen bir Silisyum bileşiğine ($SiCl_4$ veya Na_2SiO_3) dönüştürülerek, SiO_2 veya Silikat asidi üretimi ve kolloidal taneciklerin oluşturulması bir yöntem olduğu gibi, bir aerojelin pulverize edilmesi de bir yöntemdir. Yüksek sıcaklıklarda (2000°C) SiO_2 dumanının üretilmesi de bir başka yoldur. SiO yolu ile üretim daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. (1250-1450°C).

HİDROFOBİK SİLİKAJEL'LER VE TOZLARI

Silis'in organik ortamda dağılabilirliği ve adsorpsiyon karakteristikleri Hidrofilik Silanol yüzeyinin bir hidrofobik organik madde ile kaplanmasıyla modifie edilebilir. Böylece, adsorpsiyon ısısı ve adsorbatın sıvı fazı ile kapiler duvarlar arasındaki temas açısı değişir ve adsorp-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

siyon isotermlerinin şekli iyileştirilebilir.

Bu yolla Silis tozunu hidrofob kılarak onun yağa olan ilgisini arttırmak ve suya dayanıklı gres üretiminde kullanmak mümkündür. Diğer kullanım alanları lastik ve plastiklerdir.

Üretim için Silis aerojelinin su-itici bir silikon ile kaplanır. Dimetildiklorsilan yada aminosilan'larla ince Silis tozu, suyu sevmez şekle getirilebilir. Polistiren, ketenyağı modifie alkid reçinesi gibi kullanılan başka kaplayıcılar da vardır.

(XVII) SİLİKAT ASİDİ

MONOSİLİKAT ASİDİ'NİN ÜRETİMİ

Amorf saf SiO_2 , su ile oda sıcaklığında kendi halinde reaksiyona girdiği zaman 0.01 SiO_2 içerecek şekilde doymuş bir çözelti verir. monosilikat asidi'nin aşırı doymuş çözeltileri, bileşiklerinden başlamak üzere kontrollu şartlar altında, düşük pH ve düşük sıcaklıkta elde edilebilir. Örneğin, 0.1 M konsantrasyonunda (% 0.6 SiO_2) Monosilikat asidi çözeltileri, pH 3 ve 0°C'da, Silisyum Tetraklorür veya Metil Ortosilikat gibi monomer yapıdaki Silisyum bileşiklerinin hidrolizi ile hazırlanır. Sodyum veya Mağnezyum ortosilikat'lar veya hidrate kristalin Sodyum Metasilikat gibi monomer yapıdaki Silikat'lar da soğuk seyreltik asid ile Monosilikatasidi verirler.

Seyreltik bir Sodyum Silikat çözeltisi nötralletirildiği zaman düşük molekül tartılı Silikat asidi başlıca üründür. Düşük olan molekül tartısı, membranlardan hemen geçmesi, önemli ölçüde donma noktası indirmesi ile anlaşılmaktadır. Mono-Silikatasidi en fazla pH: 2-3 arasında kararlıdır.

Aşırı doymuş Monosilikat asidi çözeltisi bekletilirse, katı bir amorf Silis fazı oluşur. Bu oluşum, jel, çökelti veya kolloidal tanecik şeklinde olabilir. Monosilikat asidi'nin polimerleşmesi, Silanol gruplarının kondensasyonu ile,

$$n\,(Si(OH)_4) \rightleftharpoons (SiO_2)_n + 2nH_2O$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

denklemi ile gösterilebilir. Monosilikat asidi'nin bu polimerleşmesi OH^- iyonu ve HF tarafından katalizlenmektedir.(41) (42) Önerilen mekanizmaya göre, koordinasyon sayısının

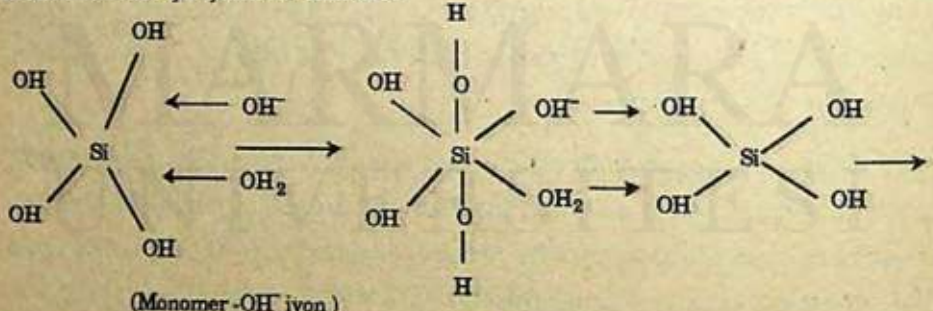
$$Si(OH)_4 + OH^- + Si(OH)_4 \rightleftharpoons (OH)_5Si^{(-)} \leftarrow O_{(+)}-\overset{H}{Si}(OH)_3$$

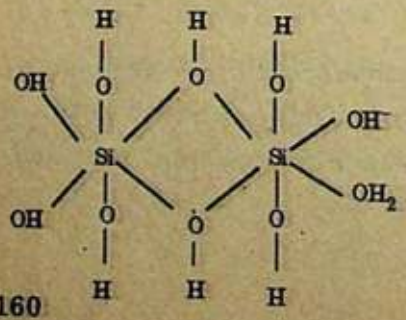
$$\rightleftharpoons (OH)_3\,SiOSi\,(OH)_3 + OH^- + H_2O$$

arada 4'den 6'ya çıkması sözkonusudur. Şekil (71).

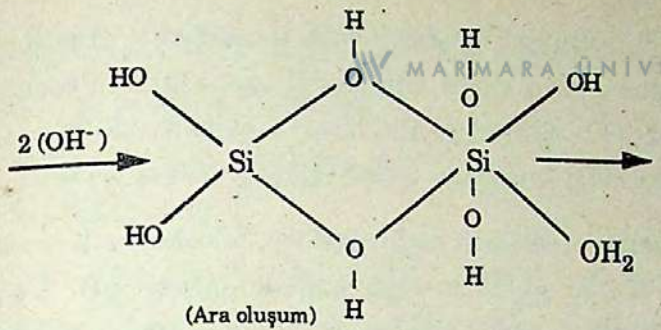
Herbir Oksijen'in iki Si'a bağlandığı SiO_4 tetraederleri düşünülürse, yüzeyde tetraederlerin eksik kalacağı bölgeler olacaktır ve bunlar Silis'in yüzeyinde OH gruplarının oluşumu ile (su etkisi gibi etkilerle) tamamlanacaktır. (O-H) bağı (Si-O) bağına göre daha zayıf olduğundan Kolloidal Silis'in yüzeyini zayıfça asidik kılacak şekilde iyonizasyon olacaktır. Kolloidal Silis'in yüzeyi, hidratasyonu ölçebilecek kadar büyüktür ve kabaca (Kolloidal Hidrate Silis"ten ve bu hidratasyonun derecesinden sözedilebilir.(43)

Monosilikat asidinin, (OH^-) iyonu katalizliğinde polimerizasyon mekanizması şu şekilde olabilir:

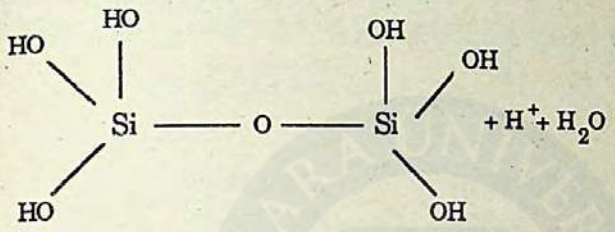




MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

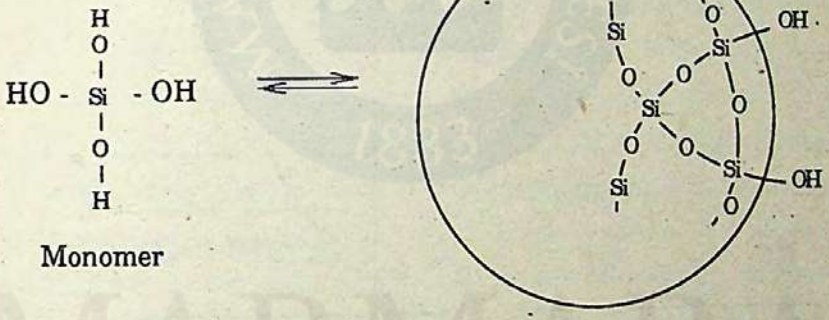


(Ara oluşum)



(Disilikat asidi)

Şekil (71)



Monomer

Polimerik Silis taneciği

Şekil (72) Monomer Silikatasidi ve Kolloidal Silis Dengesi.

Kolloidal taneciklerin ve jellerin oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$Si(OH)_4$ —Polimerleşme→ Kolloidal Tanecikler —Yığışma→ Tanecik Ağı

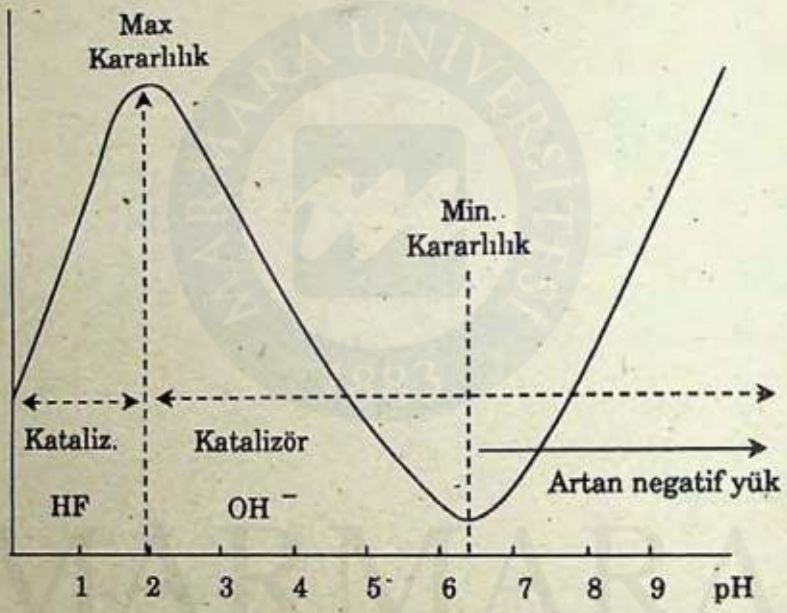
Seyreltik Sol —Yığışma→ Zayıf jel veya çökelti

Derişik Sol —Yığışma→ Kuvvetli, sıkı jel

Islak jel —Kurutma→ Kuru jel, jelde tanecik yüzeyinde SiOH grupları bulunmaktadır.

Polisilikat asidi molekülleri veya kolloidal taneciklerde negatif yük olduğu zaman yığışma en aza inmektedir. Yükü enaza indiren koşullar yığışmayı sağlamaktadır. Silikat asidinin veya kolloidal Silis'in kararlılığının pH'a bağımlılığı jelleşmeye göre Şekil (73) de gösterilmiştir.

pH: 6-7'nin üzerinde, çözünen tuzlar yok ise, Silis kuvvetli negatif yüklüdür ve jel oluşumu yavaştır veya engellenmiştir. pH: 5-6'da jelleşme hılıdır. pH:2-5'de yük enazdır. pH:2'nin altında ise polimerleşme veya jelleşme artan asidlik ile artar.



Şekil (73) Sol kararlılığı: log (jelleşme süresi) ile pH arasındaki ilgi.

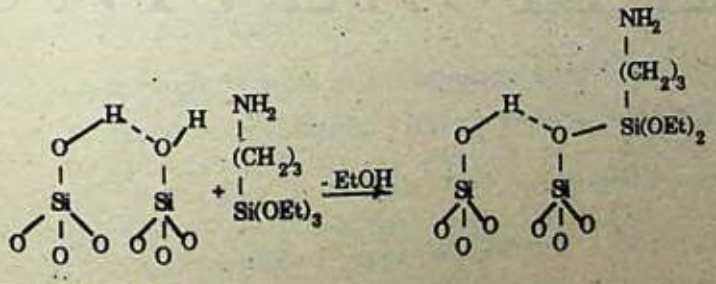
Silikat asidi, H- köprüsü yapabilen bileşiklerle kompleksler oluşturur. Kompleks NaCl ile doyurulan çözeltiden izole edilebilir. Trietil fosfat, Dietilen glikol, Etileter, Tetraetil üre, Dimetoksi Tetraetilen glikol, N, Ni bis (metoksimetil) uron gibi bileşiklerle kompleksler verir. Silikat asidi, jelatin ve albumini de pH:6'nın altında çöktürür. Komplekslerin yapısı, katılan bileşiğe göre değişebilir. Polisilikat asidi veya kolloidal Silis oluşumundan sonra yüzeydeki Silanol grupları ile etkileşim (Hidrojen köprüsü oluşumu ile elele yürüyen adsorpsiyon) olabi-

leceği gibi, bazı durumlarda (Uron türevi halinde olduğu gibi) bir kopolimerleşme de söz konusu olabilir.

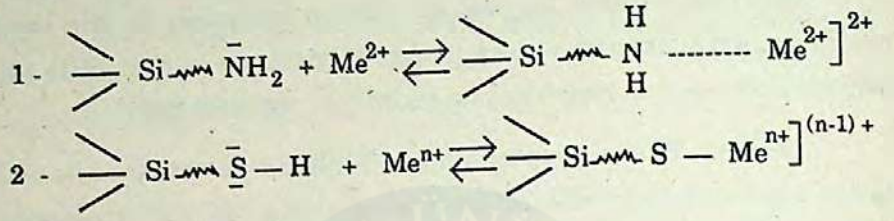
Bu nedenle teknik kullanımlar için birçok organik polimer Silis ile modifie edilmişlerdir.

Polisilikat asidine bir metal tuzunun katılması ile bir kompleksleşme, pH'a bağımlı olarak gözlenebilmektedir. Artan Silis polimerleşme derecesi, kompleksleşme etkinliğini azaltmaktadır.

Yüzeydeki Silanol gruplarının bazı Sililleştirme vasıtaları ile reaksiyona sokulmaları ile elde edilen Sililleştirilmiş Silikajel örneklerinin çok değişik kompleksleştirme ve adsorpsiyon özellikleri vardır.[141-44] Örneğin, derişik HCl ile (50 60°C) sıcaklıkta 15 dak karıştırarak, oda sıcaklığında üzerinde hiç klorür kalmayıncaya kadar yıkanan silis jeli, 150°C'da 24 saat tutulduktan sonra, 3-aminopropyltriethoxysilane [$(Et0)_3$ $Si(CH_2)_3NH_2$] ve 3 - trimethoxysily-1-propanethiol [(CH_3) Si $(CH_2)_3SH$] veya (3 - merkaptopropyl) trimethoxysilane kullanılarak amino- ve thiol- modifie şekline dönüştürerek, bazı metal iyonlarının (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+}..) modifie Silikajel yüzeyinde adsorpsiyonları incelenmiştir. Silikajelin modifikasyonu fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bazı değişiklikler yapmaktadır. Gözenek yapısı ve yüzey parametreleri ile birlikte adsorpsiyon ve kompleks oluşturma özellikleri değişmektedir. Amino-modifie silikajel'i, işlem görmemiş Silikajelinden daha az etkin yüzeye sahip olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Benzer durum thiolmodifie silikajel için de geçerlidir. Susuz Silikajel'e amino grubu şu şekilde girer:



Metal iyonları modifie Silikajel üzerinde kuvvetle adsorplanmaktadırlar. Adsorplanan metal iyonları miktarına karşılık olan pH değerleri de belirlidir. Kompleks oluşturmak üzere Metal iyonunun bağlanması şu şekilde olabilir:



(XV) ÇÖZÜNEN SİLİKATLAR

Çözünen Silikat'lar, yapıştırıcılar, seramikler, televizyon tüpleri, gibi endüstriyel ürünler yanında, Silikagel, Silissolü ve kraking katalizörünü de içeren birçok ticari Silis türlerinin başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Sulu Çözeltide Silikat iyonlarının Oluşumu

Silis suda zayıfça çözündüğünden ve çözünen Silis Silikat iyonları vermek üzere Hidroksil iyonuyla reaksiyon verdiğinden, Silis'in Silikata tam dönüşümü aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$(SiO_2)_{katı} + 2H_2O \longrightarrow Si(OH)_4$$

$$Si(OH)_4 + H_2O + OH^- \longrightarrow (H_2O)Si(OH)_5^-$$

$$(H_2O)Si(OH)_5^- + OH^- \longrightarrow Si(OH)_6^{2-} + H_2O$$

Formüldeki Silikat iyonundaki Si'in koordinasyon sayısı 6'dır. 4 koordinasyon sayılı Si' göstermek için şu formüller kullanılır:

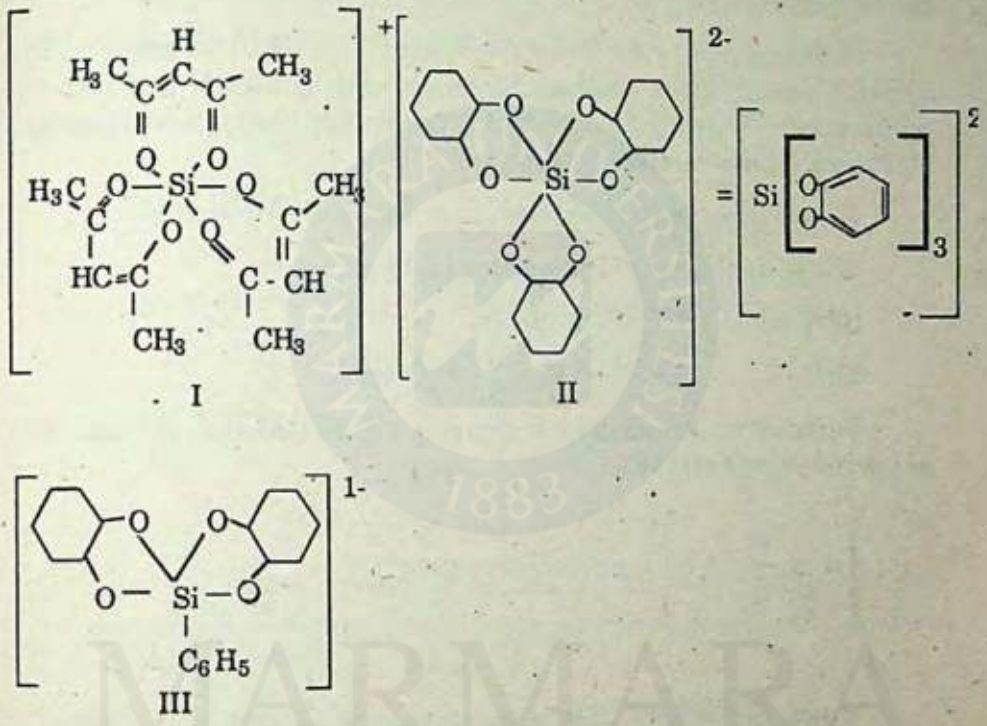
$$(SiO_2)_{katı} + 2H_2O \longrightarrow Si(OH)_4$$

$$Si(OH)_4 + OH^- \longrightarrow (HSiO_3)^- + H_2O$$

$$(HSiO_3)^- + OH^- \longrightarrow (SiO_4)^{2-} + H_2O$$

Weyl'e (44) göre, alkali çözeltilerde Silisyum'un polimerizasyonu nedeniyle Silisyum 6 koordinasyon sayılıdır.

Aynen $(SiF_6)^{2-}$ kompleksinde olduğu gibi $[Si(OH)_6]^{2-}$ kompleksinde de Si, 6 koordinasyon sayılıdır. Aynı şekilde Silisyum fosfatda (45), her Si atomu 6 Oksijen atomu ile sarılıdır. 3 mol pirokatehol ile Silisyum kararlı bir, suda çözünen, kompleks vermektedir. (46) Şekil (69).



Şekil (74). 1) Asetilaseton kompleksi 2) Brenzkatehin kompleksi 3) Fenil sübstitüe Si atomunu içeren ve Si'un 5 koordinasyon sayılı olduğu Brenzkatehin kompleksi.

Çözünen silikat camları, cam kumu ile Sodyum ve Potasyum karbonat'ın veya, bazı durumlarda, Karbon ile reaksiyon ortamında indirgenen Sodyum Sülfat'ın eritilmesi ile elde edilirler. M, bir alkali metal olmak üzere, bu camlardaki M_2O: SiO_2 oranı çok geniş bir aralıkta olabilir. Ancak, 1 Na_2O:4SiO_2 oranından daha az oranda SiO_2 içeren camlar suda çözünebilirler. Sudaki çözünürlük üzerine camdaki eser miktarda çok değerli metallerin varlığı da etkilidir. Bu yüzden kesin bir sınır Na_2O:SiO_2 oranı yoktur. Ancak, eğer Si: Na oranı kritik bir değeri aşarsa, suyun Na iyonlarını uzaklaştırması ile çözünmeyen Silis'e ait sonsuz ağ şebeke geride kalabilir.

Ticarette kullanılan çözünen Silikatlar arasında Ortosilikat (Na_4SiO_4), Metasilikat (Na_2SiO_3), Disilikat ($Na_2Si_2O_5$) ve daha yüksek Silis oranlı silikatlar sayılabilir.

Silis, pH 10.5-11'i aştığı zaman alkalilerde çözünür. Çözünme olayı muhtemelen, hidratlaşma, polimer çözülmesi yolu ile $Si(OH)_4$ ve bunu izleyerek Silikat iyonu oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir. Öte yandan, çözünen bir silikat çözeltisi asid ile yaklaşık pH 10.7'ye nötralleştirilirse, Silikat iyonları, Silikat asidi vermek üzere daha sonra polimerleşmektedir.

Silikat asidinin $10^{-9.7}$ ve 10^{-12} dolayında iki disosiasyon sabiti vardır.[47] pH 13.6'nın üzerinde monomere karşılık olan Metasilikat iyonu kararlıdır[48] ve pH 13.6 ile 10.9 arasında Disilikat iyonu ortamdaki en yüksek oranda bulunan anyondur.[49]

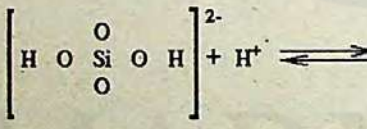
Silikat iyonunun polimerleşmesi çeşitli yollarla gösterilebilir.

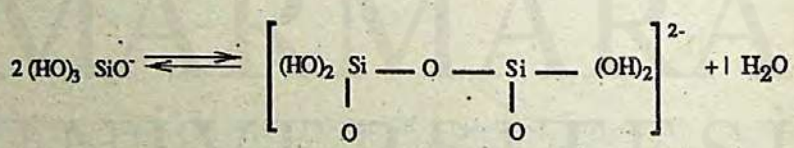
Bunlardan birisi; hidratlaşmayı göstermeksizin,

$$SiO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSiO_3^-$$

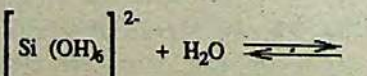
$$2HSiO_3^- \rightleftharpoons Si_2O_5^{2-} + H_2O \text{ veya,}$$

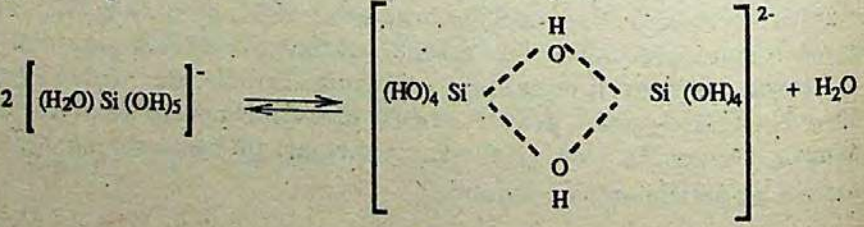
Silisyum'un koordinasyon sayısını 4 kabul ederek, Silikat asidi anyonundan başlayarak,





Koordinasyon sayısı 6 kabul edilirse,





Silikajelin $Si(OH)_4$ yapısına sahip olması, son mekanizmayı düşündürtmektedir. Yukarıda ayrılmış olarak gösterilen su, yapıdaki koordinasyon suyu olarak da gösterilebilir:

$$2\,[(H_2O)\,Si\,(OH)_5]^- \rightleftarrows [(H_2O)\,(OH)_4\,Si - O - Si\,(OH)_4\,(H_2O)]^{2-} + H_2O$$

Bir alkali Silikat çözeltisi (0.1 M Na_2SiO_3)'nin pH'ı 10.9'un hemen altına indirilirse, yüksek molekül tartılı Silis yığışımları oluşur. Bu olay, Metasilikat mol başına 1.5 mol asid eşdeğeri eklendiğinde gerçekleşir. Silikat iyonunun bu şekilde nötralleşmesi, aşağıdaki dengelerle oluşur: (50)

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[(HSiO_3)^-}{[H_2SiO_3]} = 10^{-9.8} \qquad K_2 = \frac{[H^+]\,[(SiO_3)]^{2-}}{[HSiO_3]^-} = 10^{-12.8}$$

$$K_{II} = \frac{H\,(Si_2O_5)^{2-}}{[(HSi_2O_5]^-} = 10^{-9.8} \qquad K_{III} = \frac{[H^+]\,[(HSi_2O_5)^{2-}}{[(Si_2O_5)^{2-}]} = 10^{-12.8}$$

$$K_s = \frac{[(Si_2O_5)^{2-}]}{[(HSiO_3^-)]^2} = 2200$$

Bu denklemler, monomerik ve dimer Silikat iyonlarına ait dengeleri hesaplamada kullanılır. Ancak, daha yüksek molekül tartılı iyonların oluşumuna ait bilgileri vermezler.

K_2 ve K_s sabitlerini, ve su sabitini kullanarak,

$$\frac{\left[(Si_2O_5)^{2-}\right]\left[(OH)^-\right]^2}{\left[(SiO_3)^{2-}\right]^2} = 10^{-0.34}$$ bulunur. Bu denkleme göre,

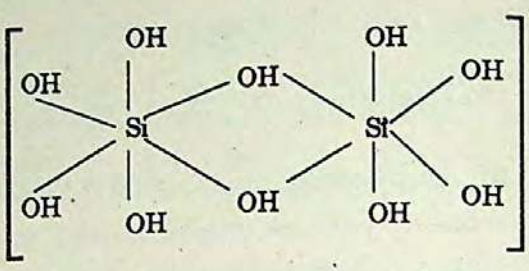
SiO_2 açısından 1.0 M olan Silikat çözeltilerinde Silikat iyonları pH: 13,83'de eşit oranda monomer ve dimer şeklinde olmalıdır. pH 13.5'da, 1M SiO_2 içeren çözeltide, Silis'in % 97'si Disilikat şeklinde olmalıdır.

Daha yüksek polisilikat iyonları, Metasilikat ve Disilikat anyonları ile dengede olmalıdır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

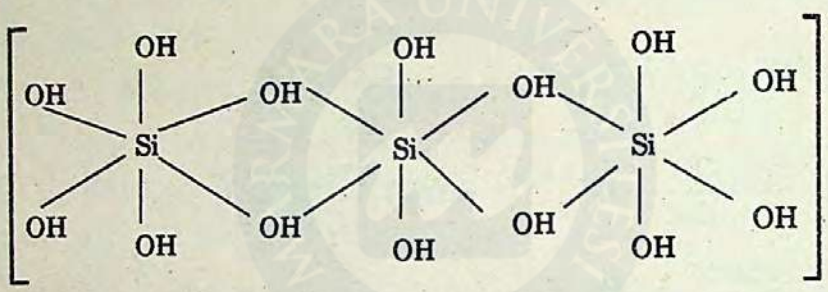
$$Si_2O_5^{2-} + SiO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows Si_3O_7^{2-} + 2OH^-$$

$$2\,[Si(OH)_6^{2-}] \rightleftharpoons$$



$$+ 2OH^-$$

$$[Si(OH)_{10}]^{2-} + [Si(OH)_8]^{2-} \rightleftharpoons$$



$$+ 2OH^-$$

Böylece daha yüksek polimerler de oluşabilirler:

$$[Si(OH)_5 . (Si(OH)_4)_n . Si(OH)_5]^{2-} + Si(OH)_6^{2} \rightleftharpoons 2OH^- +$$

$$[Si(OH)_5 . (Si(OH)_4)_{n+1} . Si(OH)_5]^{2-}$$

Ortada nötral bir kısmın olması sürekli bir lineer konfigurasyona izin vermeyebilir ve $Si(OH)_4$ birimlerinde Silisyum 6 koordinasyon sayısını koruyamayabilir. Ayrıca, birbirinden tümüyle ayrı parçacıkların oluşumu, ortadaki nötral birimlerin kendi aralarında kondansasyona uğrayarak 4 koordinasyon sayılı Silisyum içeren SiO_2 çekirdeklerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu durumda, sözü geçen polimer,

$[Si(OH)_5 . (SiO_2)_{n+1} . Si(OH)_5]^{2-}$ şeklinde yazılabilir.

Polisilikat iyonlarında yüklü oktaedral birimlerin ve yüksüz tetraedral birimlerin hangi düzen içinde olduğu tartışmalıdır. Polisilikat anyonunun İso-poliasidlerin veya Heteropoli-asid'lerin anyonlarına ben-

zediğini ileri sürenler bulunmaktadır.(51)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ancak, iso- ve hetero- poliamid'lere analog olan Polisilikat'larda düşük SiO_2:Na_2O oranı gerekmektedir. Dolayısiyle, Polisilikat iyonlarının, İsopoli-asidlerin karakteristiği olan son derece düzenli yapıya sahip olmamaları mümkündür.

Polisilikat anyonundan tetraedrik olarak koordine edilmiş SiO_2'in oluşumu, aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşebilir:

$(H_2O)\,Si(OH)_5^- \rightleftharpoons Si(OH)_4 + OH^- + H_2O$ veya

$HSiO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + OH^-$ veya kısaca,

$HSiO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SiO_3$

Denge sabiti K_1,

$$K_1 = \frac{(H^+)\,(HSiO_3)^-}{(H_2SiO_3)} = 10^{-9.8} \text{ dir.}$$

$Si_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HSiO_3^-$ reaksiyonunun sabiti K_s,

$\frac{(Si_2O_5)^{2-}}{\left[(HSiO_3)^-\right]^2} = 2200$ alarak, pH'ın düşmesi ile Disilikat anyonu'nun tümüyle yokolduğu pH hesaplanabilir:

$$\frac{(H^+)\left[(Si_2O_5)^{2-}\right]^{0.5}}{H_2SiO_3\,(2200)^{0.5}} = 10.^{-9.8} \qquad \log_{10}\frac{\left[(Si_2O_5)^{2-}\right]^{0.5}}{[H_2SiO_3]} = (pH = 8.1)$$

Bu denklemlere göre H_2SiO_3 (veya $Si(OH)_4$ sulu çözeltide kararlı olsa idi,

1M Silikat çözeltisinin pH'ı Disilikat iyonlarının % 95'ini serbest, iyonize olmamış aside dönüştürmek için 7.5'a kadar düşürülmesi gerekecekti. Ancak, $Si(OH)_4$ polimerleşmesi çok hızlıdır, çözeltideki konsantrasyonu hızla azalır; bu yüzden Disilikat anyonu da daha yüksek pH'da ortadan kalkar.

$$[Si(OH)_6]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [(H_2O)Si(OH)_5]^- + OH^- \quad (pH: 13.8)$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$\frac{1}{2}[Si_2(OH)_5]^{2-} + H_2O$$

$$(H_2O)Si(OH)_5^- \rightleftarrows Si(OH)_4 + OH^- + H_2O \quad (pH: 10,9)$$

$$\uparrow\downarrow$$

$$\frac{1}{x} \quad (SiO_2)x + H_2O$$

Sodyum silikat'ın sudaki çözeltisi, iletkenlik, aktivite katsayısı, hidroliz, osmotik aktivite, donma noktası verileri, faz bağıntıları ve difüzyon denemeleri ile incelendiğinde, yalnızca iki basit silikatın, Na_2SiO_3 ve $NaHSiO_3$, varlığı (bu bileşimler mono- ve di- silikatlara karşılıktır) gözlenmiştir. (52) SiO_2: Na_2O oranı 2:1 den 4:1'e gittikçe, Silikat'lar giderek "kolloidal" hale gelmekte veya polianyon içermektedirler. 2:1 oranının üstünde kolloidal Polisilikat iyonlarının yığışımı olmakta[53]; 3:1 oranında kısmen Silis kolloidal halde bulunmaktadır.[54]

Molar oran (SiO_2:Na_2O)	Çözeltideki Molekül Tartısı
0.48:1	60
1.01:1	70
2.03:1	150
3.32:1	325
3.90:1	400

Tablo. 11

KRİSTALİN ALKALİ METAL SİLİKATLARI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ortosilikat'lar

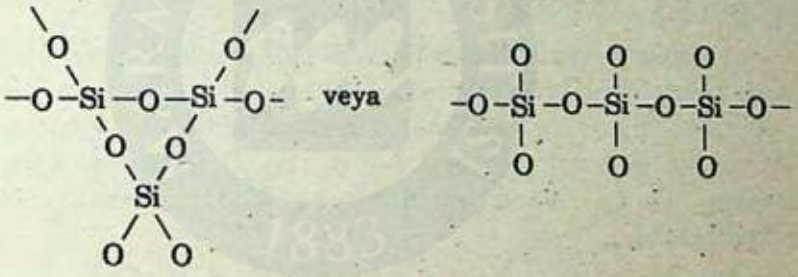
Sodyum ortosilikat, Na_4SiO_4, kristalin SiO_4 grupları içerir. Susuz toz, suda çözülürken hidrate olur.

$$Na_4SiO_4 + H_2O \rightleftharpoons 4Na^+ + Si(OH)_6^{2-} + 2OH$$

Olivin gibi suda çözünmeyen bir Ortosilikat, Mg_2SiO_4, düşük sıcaklıkta seyreltik asid ile etkileşince, Monosilikat asidi oluşur.

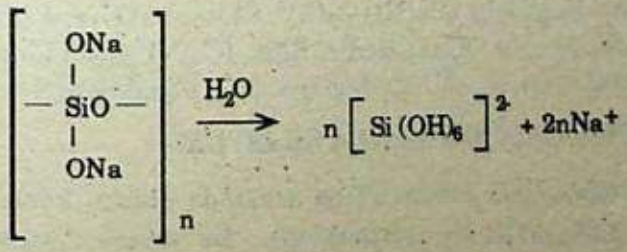
Metasilikat'lar

Susuz Metasilikat'lar polimer yapıdadır. Kristalin Na_2SiO_3 ve $CaSiO_3$, Siloksan (Si-O-Si) bağlarının zincir veya halkalarını içermektedir.



Wollasonit, $CaSiO_3$, Trisilikat halkası oluşturur ve asidle etkileştiğinde suda çözünen Polisilikat asidi ve az miktarda Monosilikat asidi verir. Susuz Sodyum Metasilikat yapısı azçok ipliksidir ve $(Si_2O_6)^{4-}$ birimlerine sahiptir, bu zincirler Oksijeni koordine eden, Na atomları ile birarada tutulurlar.[55]

Polimer yapısında olmasına rağmen kristalin susuz Na_2SiO_3 suda çözüldüğünde polimer çözülür ve sulu çözeltiye Metasilikat iyonları verir:



Böyle bir çözeltinin buharlaştırılması ile çeşitli tipte hidrate Metasilikat'lar ele geçer: $Na_2SiO_3 . 9H_2O$, $Na_2SiO_3 . 6H_2O$, $Na_2SiO_3 . 5H_2O$ gibi.

Kristalin hidrate Sodyum Metasilikat, $Na_2SiO_3 . 9H_2O$, ince öğütülmüş kristaller, düşük sıcaklıkta seyreltik asidle çözüldüğü zaman Monosilikat asidi vermez. Bu özellik yüksek hidrate kristalin polimer yapıda veya Siloksan bağlı Silis içermediğini, fakat $Si(OH)_6^{2-}$ iyonu içerdiğini gösterir.

DİSİLİKATLAR

Susuz Sodyum Silikat, $Na_2Si_2O_5$ ve özellikle $K_2Si_2O_5$ tabakalaşma gösterir ve bu kristaller asid ile etkileşince yalnızca yüksek molekül tartılı Silikat asidi verirler. Suda çözündükleri zaman ise polimer çözülmesi gerçekleşir ve çözeltide Disilikat iyonları bulunur. Susuz $Na_2Si_2O_5$, 70°C'deki çözeltiden kristallenebilir.

POLİSİLİKATLAR

Kristalin Sodyum Tetrasilikat $3Na_2O.13SiO_2.11H_2O$[51], ve daha yüksek kristalin polisilikat'lar özel yöntemlerle elde edilmişlerdir.[56] Örneğin, 15 kısım Silikajel'in 3.6 kısım NaOH ve 30 kısım su ile 100°C'de bir ay ısıtılmasıyla 4.6 SiO_2: Na_2O oranlı bir karışım ele geçmekte ve bu kristaller 9.4:1 ve 11.1:1 oranlı kristallere ayrılabilmektedir.

ÇÖZÜNEN DİĞER SİLİKATLAR

1- KUARTERNER AMONYUM SİLİKATLAR

Silikajel'in serbest organik bazlarla öğütülmesi ile suda çözünebilen kuarterner Amonyum Silikat'lar elde edilmektedir.[57] Silis'in kuvvetli organik bazlarda çözünürlüğü NaOH içindeki çözünmesine benzemektedir. Bununla birlikte, ürünlerin tümü Disilikat'tır. $[(CH_3)_4N]HSiO_3 . 5H_2O$ gibi.

2- KOMPLEKS BAZLARIN SİLİKAT'LARI

Kobalt gibi metallerin kompleksleri, silikatlarla reaksiyon vermektedirler. Örneğin, Na_2SiO_3, $[Co(NH_3)_5Cl]^+$ Cl ile reaksiyona girdiği zaman $Co(NH_3)_3 ClSi_4O_9$ elde edilmektedir. Eğer, $[Co(NH_3)_6]Cl$ ile reaksiyon gerçekleştirilirse, ürün, $[Co(NH_3)_4 Si_3O_7]_2 . SiO_3$ olmaktadır.[58]

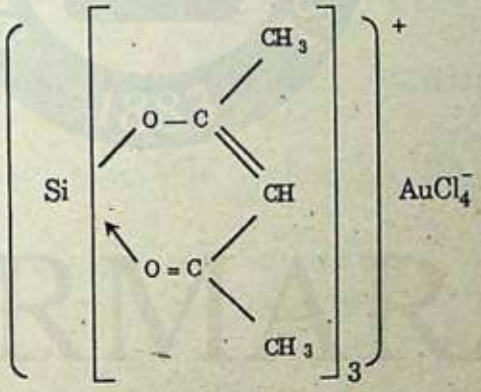
3- KOMPLEKS ANYON YAPISINDA SİLİSYUM

Katehol ile (veya asetil aseton) Silis arasında oluşan kompleks anyon 6 koordinasyon sayılı Si içermektedir. Bu anyon, tuz suda

çözülmekle bozunmamaktadır. Taze çöktürülmüş Silis, havasız ortamda Pirokatehol'ün amonyaklı çözeltisi ile reaksiyona sokularak, kompleks anyon oluşturulmakta ve Amonyum tuzu elde edilmektedir.

4- KATYONİK SİLİSYUM BİLEŞİKLERİ

Silisyum içeren iyonlar genellikle negatif yüklü olduklarından, Silisyum içeren katyonik bir yapının varlığını varsaymak bile ilginç gelebilir. Ancak, basit katyonlar kural dışı olmakla birlikte, kompleks yapılarda var olabilmektedir. Örneğin Asetil-aseton gibi bazı β- diketonlarla Si kompleks yapabilir ve koordinasyon sayısı 6 olduğundan 3 asetil aseton molekülü ile reaksiyona girer. (şekil 74). Fakat Silisyum'un oksidasyon sayısı 4+ olduğundan (1+) yük nötralleşmeden kalır. Bu artan yük koordinasyon küresinin dışındaki bir iyonik grup tarafından nötralleştirilmelidir. Örnek olarak pekçok tuz bileşiğinin yanında, Tetrakloroaurat (III) ile oluşturduğu bileşiğinin yapısı verilebilir.



Şekil 75

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KAYNAKLAR

(1) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Conell Univ. Press. İthaca, (N.Y.), 3. Baskı, 1960.

(2) H.A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 41 (1945) 645.

(3) H. Gilman ve G.E. Dunn, Chem. Rev., 52 (1953) 77.

(4) R.B. Sosman, "The Properties of Silica" (Ab.C.S. Monografları, No. 37, N.Y. Chemical Catalog Co., 1927, 289.

(5) G.L. Humprey ve E.G.King, J.Am.Chem.Soc., 74 (1952) 2041.

(7) A. Weiss ve A. Weiss, Naturwissenschaften, 41 (1954) 12.

(8) G.C. Kennedy, Econ. Geol., 45 (1959) 629–653.

(9) W, Klemm, FIAT Review of German Science, 1939–1946, 1.Kısım. "Inorganic Chemistry" (Washington D.C.), 1948, 265.

(10) J.N. Axelson ve E.L. Piret, İnd.Eng.Chem., 42 (1950) 765–670.

(11) A.C. Zettlemoyer, G.J. Young, J.J. Chessick ve F.H. Healey, J.Phys. Chem., 57 (1953) 649–652.

(12) M.F. Bechtold ve O.e. Synder, U.S. Patent 2,574,902 (du Pont, 1951).

(13) F.Dienert ve F. Wandenbulcke, Comp. Rend., 176 (1923) 146, 1478–1480).

(14) R.W. Harman, J.Phys.Chem., 31 (1927) 616–625.

(15) T.Okura, J.Chem.Soc.Japan, Pure Chem. Sec., 72 (1951) 99227–930.

(16) E.Neitz, H, Franck ve M. Schuchard, Chem. Ztg., 74 (1950) 256–257.

(17a) H.G. Bungenberg de Song in H.R. Kruyt, ed., Colloid Science (New-York Elsevier publishing Co., 1949, II, 1-5

(17b) Gesellschaft für Elektro-osmose, B. Patent, 9.237 (1914)

(18) B. Schwerin, U.S. Patent, 1, 132, 394 (1915)

(19) J.F. White U.S. Patent 2,285, 477 (monsanto Chem. Co; 1942)

(20) G.B. Alexander, R.K.Iler, F.J.Wolter, U.S. Patent 2,601,235 (du-Pont, 1952)

(21) U.S. Patent 2,605, 228 (du Pont, 1952)
(22) V.I. Montenyohl ve C.M. Olson, U.S. Patent, 2, 6, 14, 993 (du Pont, 1952)
(23) B. Patent 294, 264 (1927)
(24) H.S. Trail, U.S. Patent 2, 572, 578 (Monsanto 1951)
(25) P.G. Bird U.S. Patent 2, 244, 325 (National Aluminate Co, 1941
(26) M.F. Bechtold ve O.E. Snyder, U.S. Patent 2, 574, 902 (du Pont, 1951)
(27) J.H. Balthis, U.S. Patent 2, 614, 994 - 2, 614, 995 (du Pont, 1952)
(28) W. Pauli ve E. Valko, Kolloid, Z., 36 (1925) 325
(29) O.E. Radezewski ve H.Richter, Kolloid Z., 96 (1941) 1-6
(30) O. Losenbeck, Kolloidchem. Beithefte 16 (1922) 27-46
(31) L.A. Munro, J.A. Pearce, Can. J. Research 17B (1939) 266-280
(32) K.C. Bryant, S. Baxter, J. Chem. Soc., (1952) 3024-3027
(33) S.C. Horning, C.W. Shay, U.S. Patent 2, 601, 291 (duPont, 1952)
(34) F.J. Wolter, U.S. Patent 2, 601, 352 (duPont, 1952)
(35) J.G.Vail, "Soluble Silicates" vol I, Reinhold., 1952, 175.
(36) R. Signer, H. Egli, Rec. Trav. chim., 69 (1950) 45-58
(37) I. Shapiro, I.M. kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 770
(38) P.B. Elkins, C.G. Shull, L.C. Roess, Ind, Eng. Chem., 37 (1945) 327
(39) H. Simon, P. Rath, 2. anorg. u. allgem, Chem, 202 (1931) (191-199)
(40) H.P. Hood, M.E. Nordberg U.S. Pat. 2, 106, 744 (1938)
(41) W. Flemming, 2. Physik. Chem. 41 (1902) 427-457
(42) R.K. Iler, J. Phys. Chem., 56 (1952) 680-83
(43) P.C. Carman, Trans-Faraday Soc., 36 (1940) 964-973
(44) W.A. Weyl, "A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis" (mineral Industries Exp. Sta. Bull. No.57, State College, Pennsylvania, 1951), 47
(45) G.R. Levi ve G. Peyronel, Z. Krist., 92 (19357190)
(46) A. Rosenheim, B. Raibmann ve G.Schendel, Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 196 (1931) 160-170
(47) F.L. Hahn ve R. Klockmann. Z. PhysikChem., (A) 146 (1930) 373
(48) W.D. Treadwell ve W.Wieland, Helv. Chim. Acta, 13 (1930) 842-864

(49) G. Jander ve W. Heukeshoven, Z. anorg. U. Allgem. Chem., 201 (1931) 301
(50) P.S. Roller ve G. Ervin, Jr., J. am. Chem. Soc., 62 (1940) 461-471
(51) C.L. Baker, L.R. Jue ve J.H. Wills, J.Am. Chem. Soc., 72 (1950) 5369
(52) R.W. Harman J. Phys. Chem., 30 (1926) 535-561
(53) V.R. Main, J. Phys. Chem., 30 (1926) 535-561
(54) G. hagg, Z. anorg. U. Allgem. Chem., 155(1926)21-44
(55) A. Grund ve M.M. Piyzy, Acta Gryst., 5 (1952) 837-840
(56) L. Mc Culloch, J. Am. Chem. Soc, 74 (1952) 2453
(57) R.C. Merrill ve R.W. Spencer, J. Phys., Colloid Chem., 55 (1951) 187-195
(58) R.Schwarz ve H. Bausch, Der, 54 (1921) 802-813
(59) S. Gould Edwin. "Inorganic Reactions and Structire". Stanford Research Institute, Holt, Rinehart and Winston, Newyork, 1962
(60) R.B. Heslop ve R.L. Robinson "Inorganic Chemistry, Lectures in Chemistry", The Manchester College of Science and Technology. Elvevier Publishing Company, 1963
(61) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 3. üncü baskı. Oxford, Clarendon Press 1967
(62) Therald Moeller, "Inorganic Chemistry", John Wiley and sons, Inc. New York, 1955
(63) L. Pauling, "General Chemistry". W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1959
(64) R.K. Iler, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates". Cornell University Press, Ithaca, NewYork 1955
(65) Işık kumbasar, "Silikat Mineralleri". İ.T.Ü. Maden Fak. Sayı 1098, 1977
(66) W.Noll, "Chemie und Technologie der Silicone". Verlag Chemie GMBH Weinheim/Bergstr, 1968
(67) Fikret Baykut, "Modern Genel Anorganik Kimya". İ.Ü. Kimya Fak. No.41, 1979
(68) Ünal Sanıgök, "Anorganik Endüstriyel Kimya". İ.Ü. Müh.Fak. No.71,1987

(69) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2.nci baskı, Vol 3, John Wiley and Sons, Inc, USA, 1967
(70) Kirk-Othmer., "Enc. of chem. Technology". 3.ncü baskı. Vol.4, John Wiley and Sons, 1978
(71) R.M. Adams. "Boron Metallo-Boron Compounds and Boranes", Interscience Publishers, USA., 1964
(72) H.I. Schlesinger and H.C. Brown, J.Am. Chem. Soc. 75, 219 (19537
(73) W.V. Hough, L.J. Edwards, Advan Chem. Ser. 32, 184-194, (1961)
(74) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J. Am. Chem. Soc. 75, 205, (1953)
(75) D. Goerring, Ger Pat 1078 098, Appl. Aug 9, 1958
(76) F. Schubert, K. Lang, Angew. Chem 72, 994, (1960)
(77) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hoekstra, E.K. Hyde, J. Am. Chem. Soc. 75, 215, (1953)
(78) V.L. Hansley, E.H. Pryde, U.S. Pat 2, 934 401, App June 24, (1952)
(79) B.H. Cooper, u.S.P. 3 734 842, May 5, 1971
580) W. H. Rapson, U.S. Pat. 3 017 316, Jan 16, 1962
(81) R.R. Kindron, L.P. Cartsunis U.S. Pat 3 284 283, Nov 8, 1966
(82) L.D. Lindemuth, D.K. Whitehead, C. Fronczek U.S. Pat 3 860 520, Jan 14, 1975
(83) E.A. Sullivan U.S. Pat. 2 942 990, June 28, 1960
(84) K.D. Baker, U.S. Pat. 3 917 885, Nov 4, 1975
(85) H. Bogaty, A.E. Brown, U.S. Pat. 2 766 760, Oct 16, 1956
(86) G.M. Cragg. "Organoboron in Organic Synthesis". Vol. 1., Marcel Dekker Inc., N. Y. 1973
(87) D.K. Eads, "High Pressure Reaction of Diborane and Ethylene", U.S. Pat. 3 057 924, Oct. 9, 1962
(88) N.L. Zutty, "Union Carbide Corp. "U.S.Pat., 3 051 689, 28 Aug 1962
(89) R.Köster, "Studiengesellschaft Kohle m.b.H. "U.S.Pat., 3 049 407, 14, 1962
(90) R.M. Washburn, E. Levens, C.F. Albright, F.A. Billing and E.S. Cer-

nak "Metal-Organic Compounds"; Adv. in Chem. Series no.23, Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1959
(91) E. Frankland, Proc. Roy. Soc. 10, 165, (1876)
(92) E. Khotınsky, M. Melamed, Ber. 42, 3090, (1909)
(93) G. Witting, G. Keicher, A. Rücket, P. Raff, Ann., 563, 110, (1949)
(94) F. Challenger, O.V. Richards, J. Chem. Soc. 405, (1934)
(95) J. R. Johnson, M.G. Van Campen, O.. Grummit, J. Am. Chem. Soc., 60, 111, (1938)
(96) A. Michaelis, E. Richter, Ann. 315, 26, (1901)
(97) B.M.Mikhailov, F.B. Tutorskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR Othel. Khim. Nauk, 1127, (1959)
(98) H.D. Kaesz, S.L. Stafford, F.G. A. Stone, J.Am. Chem. Soc. 81, 6336, (1959)
(99) R.L. Letsinger, S.H. Dandegaonker, J. Am. Chem. Soc. 81, 498, (1959)
(100) A.N. Nesmejanov, V.a. Sazonova, V.A. Drozd, L.A. Nikonova, Doklady Akad. Nauk SSSR, 131. 1088, (1960)
(101) A.H. Soloway, P.J. Szabady, J. Org. Chem. 25, 1983, (1960)
(102) J.M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc. 191, (1960
(103) K. Torssell, Acta Chem. Scand., 16, 87. (1962)
(104) E. Rothstein, R.W. Saville, J. Chem. Soc. 2987, (1952)
(105) C.S. Rondenstvedt, R.M. Scribner, C.E. Wulfman, J.Org. Chem. 20, 9, (1955)
(106) B.M. Mikhailov, F.B. Tutorskaya, Izvest. akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1158, (1961)
(107) E. Wiberg, K. Hertwig, Z. Anorg. Chem. 256, 177, (1948)
(108) K. Torssell, Physiol, Plantarum, 16, 92, (1963)
(109) S.J. Groszos, C.S. Scanley, "Gasoline Containing Dialkanolamine Boronik acid Bis-Ester" Can. Patent 648, 925, (1962)
(110) W.D. English, R.J. Brotherton, "U.S.Borax and Chemical Corp. "Belg. Pat. 609 522, April 24 1962
(111) S.J. Groszos, "American Cyanamid Co."U.S. Pat. 3 029 211, Aprill 0, 1962

(112) R. Merten, "Farbenfabriken Bayer A.G. and Mobay Chem. Co. "U.S. Pat. 3 027 399, Mar. 27, 1962
(113) H.Steinberg, "Organoboran Chemistry", Vol.1, "Bor-Oxygen and Sulfur Compounds", Interscience Publishers, NewYork, 1964
(114) G.T. Perkins, T.I. Crowell, J.Am. Chem. Soc., 786013, (1956)
(115) N.V. Sidgwick, "Chemical Elements and their Compounds", Vol.1, Üni. Press. Oxford (1951)
(116) S. Soloveichik, U.S. Patent, 2 617 821, (1952)
(117) E. Cherbuliez J.P. Leber, A.M. Ulrich, Helv. Chim. Acta, 36, 910, (1953)
(118) W. Gerrard, M.F. Lappert, H.B. Silver, J. Chem. Soc., 1947, (1957)
(119) W.H. Schechter, Callery Chemical Co., U.S. Pat. 2 889 370, (1959)
(120) L.J. Governale, A.F. Limper, J.R. Magham, F.L. Padgitt, Ethly Corropation, U.S. Pat. 3 002 806, (1961)
(121) G. Balitrand, "Societe des Usines Chimiques Rhone-Poulenc "Fran. Pat. 1 486 471, June 20 1976
(122) G.O. Cash, H.W. Coover, "Process of olefin polymerization with Catalists Containing Tetraphenylborates", U.S. Pat. 3 004 017, Oct 10,1981
(123) H.A. Cyba, "Synergistic Boron Compound-Containing Mixtures as Polymer Stabilizers U.S. Pat. 3 644 217, 22 Feb., 1972
(124) H. Mayerhoefer, W. Mueller, u. Sollberger, "Sandoz Ltd.", Ger. Pat., 2 238 243, Feb 15 1973
(125) S.J. Groszos, C.S. Scanley, "Gazoline containing Dialkanolamine Boronic acid bis-ester" Can. Pat., 648 925, Sept. 18, 1962
(126) R.J. Brotherton, H.Steinberg, "Progress in Boron Chem. Vol.3, Oxidation of Organic Substrates in the presence of Boron compounds" Pergamon Press., NewYork, 1970
(127) W.W. Reynolds, H.Low, "Lubricating oil composition", U.S. Pat. 3 014 870, Dec 26, 1961
(128) J.P. Madacsi, J.P. Neumeyer, N.P. Knoepfler, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., 15,71, (1976)

(129) G.M.L. Cragg, "Organoboranes in Organic synthesis", Vol.1, Marcel Dekker Inc. NewYork 1973

(130) R.Koester, P.Binger, W.V.Dahlholf, "Conventient Preparation of Trimethylborane and Triethylborane", Syn.Inorg.Metal-org.chem., 3(4), 359-67,C.A.80(3), 14979q, 1974

(131) Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, 8.Aufl., Erganzungswerk, Band 15, Borverbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg NewYork, 1974

(132) C.J.Jones, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 12 608/610 (1973)

(133) H.A. Schroeder, U.S. Pat. 3, 395, 182, July 30, 1968

(134) Ulmann, Encyc. of Ind. Chem. Vol. 4A, 5.inci baskı, 1985

(135) S. Kougpricha, H.A. Schroeder, S, Papetti, U.S.Pat. 3 562 212, Feb 9, 1971

(136) K.A. Andrianov, B.A. Izmailov. V.N. Kalinin, et al., U.S.S.R. 690021, 5Oct, 1979

(137) S.Schwartz, D.Basivlis, R. Leyden, A.Landis, Energy res. Abstr. 5 (8) 1980

(138) W.S. Coblenz, G.H. Wiseman, P.B. Davis, R.W.Rice, Mater. Sci. Res. 17 (1984)

(139) T.L. Heying, S. Papetti, U.S. Pat. 3440265 April 22, 1969

(140) R.A. Spryshkova, V.A. Bratsev, T.L. Sherman, V.I. Stanko, Med. Radiol. 26 (7) (1981)

(141) Ü. Köklü. chim. Acta. Turc., 12 (1984) 265

(142) S. Taşcıoğlu and Ü. Köklü, Chim. Acta Turc., 14 (1986) 387

(143) A.Aydın, Ü. Köklü and S.Taşcıoğlu, Chim. Acta Turc., 15 (1987) 91

(144) Ü. Köklü and S. Toaşcıoğlu, Chim. Acta Turc., 16 (1988) 284

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

ISBN: 975 - 400 - 063-8

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
TEKNİK EĞİTİM FAKÜLTESİ
DÖNER SERMAYE İŞLETMESİ
MATBAA BİRİMİNDE BASILMIŞTIR.

İstanbul, 1992