

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATMAN YAPILI KİL MINERALLERİNDE  
SORPSİYONUN YAPIDAKİ ETKİSİNİN  
KİMYASAL VE FİZİKSEL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

**Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ  
DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
Konya, 1997**

62338

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATMAN YAPILI KİL MINERALLERİNDE SORPSİYONUN  
YAPIDAKİ ETKİSİNİN KİMYASAL VE FİZİKSEL YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ**

Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ

DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 19/09/1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyuçokluğ ile kabul edilmiştir.



Jüri (Başkan)  
Prof.Dr.  
Ali DEMİRTAŞ



Jüri (Üye)  
Prof.Dr.  
Nizamettin ARMAĞAN  
Danışman



Jüri (Üye)  
Yrd.Doç.Dr.  
Ayhan ÖZMEN

## **ÖZET**

### **Doktora Tezi**

### **KATMAN YAPILI KİL MINERALLERİNDE SORPSİYONUN YAPIDAKİ ETKİSİNİN KİMYASAL VE FİZİKSEL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ**  
Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

**Danışman : Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN**  
**1997, 116 Sayfa**

**Juri : Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN**  
**Prof. Dr. Ali DEMİRTAŞ**  
**Yrd. Doç. Dr. Ayhan ÖZMEN**

Bu çalışmada kullanılan kil örneği Enez-Edirne bölgesinden temin edilmiştir. Kil boyutu olan  $2 \mu\text{m}$  ve altı sedimentasyon tekniği ile elde edilmiş ve kil, yapısında bulunan kum, karbonat, organik madde ve amorf demir gibi sasızlıklardan kimyasal yöntemler kullanılarak arındırılmıştır. Kilin kimyasal analiz sonuçları kullanılarak, kilin birim hücre formülü ile katman yükü hesaplanmış ve kilin Ca-montmorillonit türünde olduğu bulunmuştur.

Kile metilamin ve metilamin hidroklorür sulu çözeltilerinden adsorplanmış ve adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Her iki organik bileşigin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorplanmamış kil ile kil-organik komplekslerinin XRD desenlerinin bazal aralıkları ( $d_{001}$ ) karşılaştırılarak, metilamin molekülü ve metilamonyum katyonunun montmorillonitin katmanları arasındaki yönelimi belirlenmiştir. IR spektrumlarının karşılaştırılmasından metilamin molekülü ile metilamonyum katyonunun kil yüzeyine bağlanma mekanizmaları tartışılmıştır. Organik maddelerin kilin DTA-TG eğrilerinde neden olduğu değişimler incelenmiştir. Deneysel ve teorik XRD desenleri arasında uyum sağlanılarak C ve N atomlarının kil-organik kompleksleri içindeki z-konumları bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler :** kil-organik kompleksleri, adsorpsiyon izotermi, x-ışımı kırımı, infrared spektroskopisi, DTA-TG eğrileri.

## **ABSTRACT**

### **PhD Thesis**

### **THE STUDY OF THE EFFECT OF SORPTION ON THE STRUCTURE OF THE LAYERED CLAYS BY USING CHEMICAL AND PHYSICAL METHODS**

**Hayrettin KÜÇÜKÇELEBİ**

**Selçuk University**

**Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics**

**Supervisor : Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN  
1997, 116 Pages**

**Jury : Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN  
Prof. Dr. Ali DEMİRTAŞ  
Assist. Prof. Dr. Ayhan ÖZMEN**

The clay sample used this work was obtained from Enez-Edirne. The smaller than 2  $\mu\text{m}$  fraction of the clay was separated by sedimentation and soil, carbonate, organic materials and amorphous ferrium are removed from the clay samples by chemical methods. The structural formula of the clay had been calculated from the chemical analysis and found that the clay is Ca-montmorillonite type.

Methylamine and methylamine hydrochloride were adsorbed from aqueous solutions on the clay and the adsorption isotherms were determined. It was deduced that the adsorption process of both organic compounds agrees with Langmuir isotherm. Orientations of methylamine molecule and methylammonium cation between the layers of montmorillonite were determined by comparing the basal spacings ( $d_{001}$ ) of XRD patterns of the nonadsorbed clay and clay-organic complexes. The binding mechanisms of methylamine molecule and methylammonium cation on the clay surface were discussed by comparing the IR spectra. The changes caused by the organic matters in the DTA-TG curves of the clay were analyzed. The z-positions of C and N atoms in clay-organic complexes were determined by fitting a theoretical model to the experimental XRD patterns.

**Key Words :** clay-organic complexes, adsorption isotherms, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, DTA-TG curves.

## **ÖNSÖZ**

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin alımı ve adsorpsiyon işleminde kullanılan organik maddelerin yurtdışından ithali Selçuk Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından mali olarak desteklenmiştir.

Bu çalışmada yalnızca kullanılan numunelerin IR analizleri S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmış olup, diğer bütün analiz ve deneysel işlemler kurum dışı imkanlarla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmayı öneren, maddi ve manevi desteğini gördüğüm danışmanım Prof. Dr. Nizamettin ARMAĞAN'a (Ege Üniversitesi Fen Fakültesi), kimyasal konularda yardımlarını esirgemeyen ve deneylerin yapılması için uygun ortamı sağlayan Prof. Dr. Çetin GÜLER'e (Ege Üniversitesi Fen Fakültesi), kıl örneklerinin temini ile jeolojik konulardaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Muazzez ÇELİK'e (Selçuk Üniversitesi Müh-Mim. Fakültesi) teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. IR analizlerinin yapılmasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mustafa YILMAZ'a (Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi), adsorpsiyon işleminin ne ölçüde başarılı olduğunun tespitinde kullanılan XRD analizlerinin ve kıl örneğinin kimyasal analizinin yapılmasını sağlayan Doç. Dr. Uğur KÖKTÜRK ile arkadaşım Uzman Hatice YILMAZ'a (9 Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), adsorpsiyon deneylerinin yapılmasında kimyasal donanımı sağlayan ve kimyasal bilgilerinden büyük ölçüde

yararlandığım Yüksek Kimya Mühendisi Cem ÇETİNGÖR a (Ege Üniversitesi Fen Fakültesi), XRD ve DTA-TG analizlerinin yapılması sağlayan Semih GÜRSU'ya (MTA-Ankara), XRF analizlerinin yapılması sağlayan Kimyager Tülin KÖSELECI'ye (Konya Çimento Fabrikası) teşekkürlerimi sunarım. Profil analizlerinde kullandığım bilgisayar programlarını yazan çalışma arkadaşım Arş. Grv. Mehmet TAŞER'e, bu çalışmanın yazımına kadar olan her aşamasında yardımları bulunan Fizik Bölümü'ndeki arkadaşlara ve bu çalışmaya katkıları olup da unuttuğum herkese teşekkürlerimi sunarım.



## **İÇİNDEKİLER**

<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERİYAL ve METOT .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Kil ve Organik Maddelerin Temin Edilmesi.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Kil Minerallerinin Yapısı ve Özellikleri.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1. Genel Yapı ve Özellikler .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2. Smektitler .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. Adsorplanan Organik Maddelerin Yapısı ve Özellikleri.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.1. Genel Yapı ve Özellikler .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.2. Metilamin .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.3. Metilamin Hidroklorür.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4. Yapılan Analizler .....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.1. X-Işınları Difraksiyonu (XRD).....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.2. İnfraled Spektroskopisi (IR).....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetri (TG).....</b>	<b>18</b>
<b>2.5. Saf Kil Kısmının Elde Edilmesi .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5.1. Örneğin Kil Tane Boyutuna İndirilmesi .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5.2. Karbonatın Uzaklaştırılması .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.3. Organik Maddelerin Uzaklaştırılması.....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.4. Demir Oksitlerin Uzaklaştırılması.....</b>	<b>21</b>
<b>2.6. Adsorpsiyon İşlemi .....</b>	<b>25</b>

2.6.1. Sorpsiyon, Absorpsiyon, Adsorpsiyon .....	25
2.6.2. Adsorpsiyon İzotermleri .....	26
2.6.2.1. Freundlich İzotermi.....	27
2.6.2.2. Langmuir İzotermi.....	27
2.7. Katman Yapılı Kristallerden Kırımım .....	29
2.7.1. Yapısal İncelemelerde X-Işınları Kırımmının Önemi .....	29
2.7.2. Kırımmının Genel Özellikleri.....	29
2.7.2.1. Üç Boyutlu Periyodik Kristallerde Yük Yoğunluğu .....	30
2.7.3. Katman Yapılı Kil Kristallerinden Kırımım.....	31
2.7.3.1. Benzer (Özdeş) Katmanlı Yığın Durumu.....	34
2.7.3.2. İdeal Bir Toz Örneğinden Kırımım .....	35
2.7.3.3. Toz Kristallerin (00ℓ) Yansımaları.....	37
2.7.3.4. Katmanların Kalınlık Dağılım Fonksiyonunun Hesaplanması.....	40
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI .....	43
3.1. Maksimum Adsorpsiyon Konsantrasyonunun ve Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi.....	43
3.1.1. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu.....	43
3.1.1.1. Adsorpsiyon İşlemi .....	43
3.1.1.2. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu İzotermlerinin Hesabı.....	48
3.1.2. Metilamin Adsorpsiyonu .....	53
3.1.2.1. Adsorpsiyon İşlemi .....	53
3.1.2.2. Metilamin Adsorpsiyonu İzotermlerinin Hesabı .....	54
3.2. Saf Kilin Birim Hücre Formülünün Hesabı.....	57
3.3. Kilin saflaştırma İşlemi.....	60
3.4. Saflaştırılmış Kil, Organik Maddeler ve Kil-Organik Komplekslerinin XRD Desenleri.....	61

<b>3.5. Saflaştırılmış Kil, Organik Maddeler ve Kil-Organik Komplekslerinin IR Spektrumu .....</b>	<b>66</b>
<b>3.5.1. Metilamonyum-Montmorillonit Kompleksi .....</b>	<b>70</b>
<b>3.5.2. Metilamin-Montmorillonit Kompleksi .....</b>	<b>70</b>
<b>3.6. Killerin Termal Analizi.....</b>	<b>71</b>
<b>3.6.1. Saflaştırılan Kilin DTA-TG Eğrileri.....</b>	<b>73</b>
<b>3.6.2. Kil-Organik Komplekslerinin Termal Analizi.....</b>	<b>73</b>
<b>3.6.2.1. Metilamonyum-Montmorillonitin DTA-TG Eğrileri .....</b>	<b>74</b>
<b>3.6.2.2. Metilamin -Montmorillonitin DTA-TG Eğrileri .....</b>	<b>77</b>
<b>3.7. Kil-Organik Komplekslerinin Oluşum Mekanizmaları.....</b>	<b>77</b>
<b>3.7.1. Katyonik Bağlanma .....</b>	<b>77</b>
<b>3.7.1.1. İyon Değiştokuşu.....</b>	<b>78</b>
<b>3.7.1.2. Organik Moleküllerin Kil Yüzeylerinde Protonasyonu.....</b>	<b>78</b>
<b>3.7.1.3. Yarı-Tuz (Hemisalt) Oluşumu.....</b>	<b>80</b>
<b>3.7.2. İyon-Dipol ve Koordinasyon.....</b>	<b>80</b>
<b>3.7.3. Hidrojen Bağlanması.....</b>	<b>81</b>
<b>3.7.3.1. Su Köprüsü.....</b>	<b>81</b>
<b>3.7.3.2. Organik-Organik Hidrojen Bağlanması.....</b>	<b>81</b>
<b>3.7.3.3. Kil Mineral Oksijenleri ve Hidroksilleri.....</b>	<b>82</b>
<b>3.7.4. Van der Waals Kuvvetleri.....</b>	<b>82</b>
<b>3.7.5. Anyonik Bağlanma .....</b>	<b>83</b>
<b>3.7.6. Metilamonyum-Montmorillonitin Bağlanma Mekanizması.....</b>	<b>83</b>
<b>3.7.7. Metilamin-Montmorillonitin Bağlanma Mekanizması.....</b>	<b>84</b>
<b>3.8. Kil ve Kil-Organik Komplekslerinin (001) Piklerinin Profil Analizi.....</b>	<b>84</b>

3.8.1. Adsorplanmamış Kilin (Monmorillonit) (001) Pikinin Profil Analizi.....	85
3.8.2. Metilamin Hidroklorür Adsorplanmış Kilin (001) Pikinin Profil Analizi .....	89
3.8.2.1. Organik Katyonların $\text{Ca}^{2+}$ Katyonu ile Yerdeğiştirdiğinin Varsayılmaması ..	89
3.8.2.2. Organik Katyonların $\text{Na}^{1+}$ ve $\text{K}^{1+}$ Katyonları ile Yerdeğiştirdiğinin Varsayılmaması .....	94
3.8.3. Metilamin Adsorplanmış Kilin (001) Pikinin Profil Analizi.....	97
4. TARTIŞMA.....	103
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	105
6. KAYNAKLAR .....	106

## 1. GİRİŞ

Killer, ince taneli ( $0,2\text{-}2 \mu\text{m}$ ) katılar olup, birçok özelliği bundan kaynaklanır. Toprağın çok önemli bir kısmını oluşturan kıl mineralleri gözenekli yapıları nedeniyle, su ve suda çözünen bir takım tuzları bünyelerinde depolayarak bitkilerin beslenmesi amacıyla kullanırlar. Bitkilerin topraktan aldığı besin elementlerinden Ca, Mg, K vb. genellikle kıl minerallerinin katmanları arasında bulunurlar. Killerin adsorpladığı su, katmanlar arasına genellikle tabakalı yapıda yerleşir. Bu nedenle suyun kilden ayrılması güçleştiğinden toprağın nemliliği uzun süre korunabilir. Bu ve benzeri özellikleri killerin doğal kullanılışlarına birer örnektir.

Killer çok sayıda organik bileşikle, kararlılıklarını ve özellikleri değişen kompleksler oluşturarak etkileşir. Bu etkileşimlerin doğadaki ve endüstrideki önemi büyüktür. Toprak ve kayalarındaki killer organik maddelerle sıkı bir ilişki içerisindeidir. Killer ile organik maddelerin bu birlikteliğinin, oluşturdukları yapının fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde kendini gösteren farklı sonuçları vardır. Örneğin, toprakta bazı organik bileşikler bitki ve hayvan artıklarından ortaya çıkar. Bu artıkların ayışma ürünleri kıl mineralleri tarafından kuvvetlice adsorplanır. Killerle olan bu etkileşimde, bazı tür bileşikler oldukça kararlı topluluklar oluşturarak komşu kıl parçacıkları arasında bir köprü meydana getirebilir. Bu kararlılıkta toprağın neminin ve havayla temasındaki büyük etkisi vardır. Killerin adsorpsiyon özelliklerinden dolayı çok değişik kullanım alanları bulunmaktadır. Kağıt ve kozmetik sanayiinde kullanılmasının yanı sıra, gıda maddelerinde renk ve koku giderme, kimyasal reaksiyonlarda katalizör etkisi, seramik endüstrisinde kullanılan süspansiyonların akıcılık özelliğinin ayarlanması, ilaç sanayiinde taşıyıcı madde olarak kullanılması bunlardan bazlarıdır. Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan katmanlı kıl minerallerinde adsorpsiyonun etkisinin incelenmesinin, adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması açısından büyük önemi vardır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması endüstriyel işlemleri kolaylaşdıracak, işlemlerin ekonomik ve sağlıklı yapılmasını sağlayacaktır.

Kil-organik komplekslerinin yapısı, 1930'lardan bu yana araştırma konusu olmuştur (Smith 1934). Bu konudaki çalışmalar, organik maddelerin bileşimlerinin tam olarak bilinmemesi nedeniyle güçleşmiştir. Çünkü bu bilgi, bu komplekslerin anlaşılması için gerekli olan temel bilgidir. Kil-organik komplekslerinin incelenmesinde iki farklı yaklaşım yapılmaktadır (Mortland 1970). Birinci yaklaşımında, organik madde ve bunun değişik türevleri killerle reaksiyona sokularak sonuçta oluşan kompleksin özellikleri incelenir. İkinci yaklaşım ise, bileşimi ve yapısı bilinen organik maddeler kullanılır ve bu bilinen özelliklerden killerle etkileşmelerinin yapısı ortaya çıkarılır. Bu yaklaşımda, organik maddelerin değişik fonksiyonel grupları ile kil mineral yüzeyleri arasında söz konusu olan bağlanma mekanizmaları hakkında bilgi edinilir.

1960'lara kadar, genişleyen 2:1 tipi katman silikatlar ile organik bileşikler arasında oluşan komplekslerin yapısının incelenmesinde en çok X-Işını Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. Bu tür minerallerin katmanları arasında organik molekülün düzeni ve oluşumu hakkında bu yöntem çok yararlı bilgiler vermesine rağmen, adsorbe olan bileşiğin yapısında varolabilen değişimlerin incelenmesindeki kullanılabilirliği sınırlıdır. Gelişen numune hazırlama yöntemleriyle birlikte infrared (IR) spektroskopisinin de geliştirilmesi, moleküler ölçekteki yapısal değişimlerin gözlenmesine de olanak vermiş ve böylece kil-organik bağın yapısı hakkında da bilgi edinilmiştir (Little 1966).

Infrared absorpsiyonu (IR), X-Işını kırınımı (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve diğer fiziksel-kimyasal teknikler ile birlikte, kil-organik komplekslerinin incelenmesine önemli bir yaklaşım getirmiştir. İnfrared tekniğinin en iyi olduğu durum, kil-organik çalışmalarında bileşimi bilinen ve infrared soğurma spektrumları iyi anlaşılmış bileşiklerin kullanıldığı durumdur. Yapısı ve spektrumları daha az bilinen bileşikleri içeren araştırmalara uygulandığında çok daha az yararlıdır.

Bu çalışmada, killerin organik maddelerle oluşturduğu komplekslerin adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesinde profil analizi kullanılmıştır. Profil analizinde, incelenen örneğin deneysel XRD deseni ile teorik formül yardımıyla hesaplanan desen arasında en iyi uyum sağlanarak yapının açıklanması amaçlanır.

Bu çalışmada, kiliin organik maddeyle adsorpsiyonu sonucunda elde edilen komplekslerin profil analizi gerektiğinden, öncelikle saf kiliin yapısının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla ilk önce adsorpsiyon işlemi yapılmayan saf kiliin deneysel ve teorik

desenleri arasında uyum sağlanmıştır. Saf kılın katmanlararası katyonlarının (Na, Ca, K vb.) z-konumları, deneysel ve teorik 001 yansımaları kullanılarak bulunmuştur. Bu konumlar tespit edildikten sonra, adsorpsiyonlu kıl örneklerinin deneysel ve teorik 001 yansımaları arasında uyum sağlanarak adsorplanan organik maddelerin kılın katmanları arasındaki konumları saptanmıştır. IR spektrumları ve DTA-TG eğrileri de işin içine katılarak kılın adsorpsiyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada organik maddeler olarak metilamin ve bunun tuzu olan metilamin hidroklorür kullanılmıştır. Bu organik maddelerin bileşimi, yapıları ve spektrumları oldukça iyi bilinmektedir (Structure Reports 1945-46).

## 2. MATERİYAL VE METOT

### 2.1. Kil ve Organik Maddelerin Temin Edilmesi

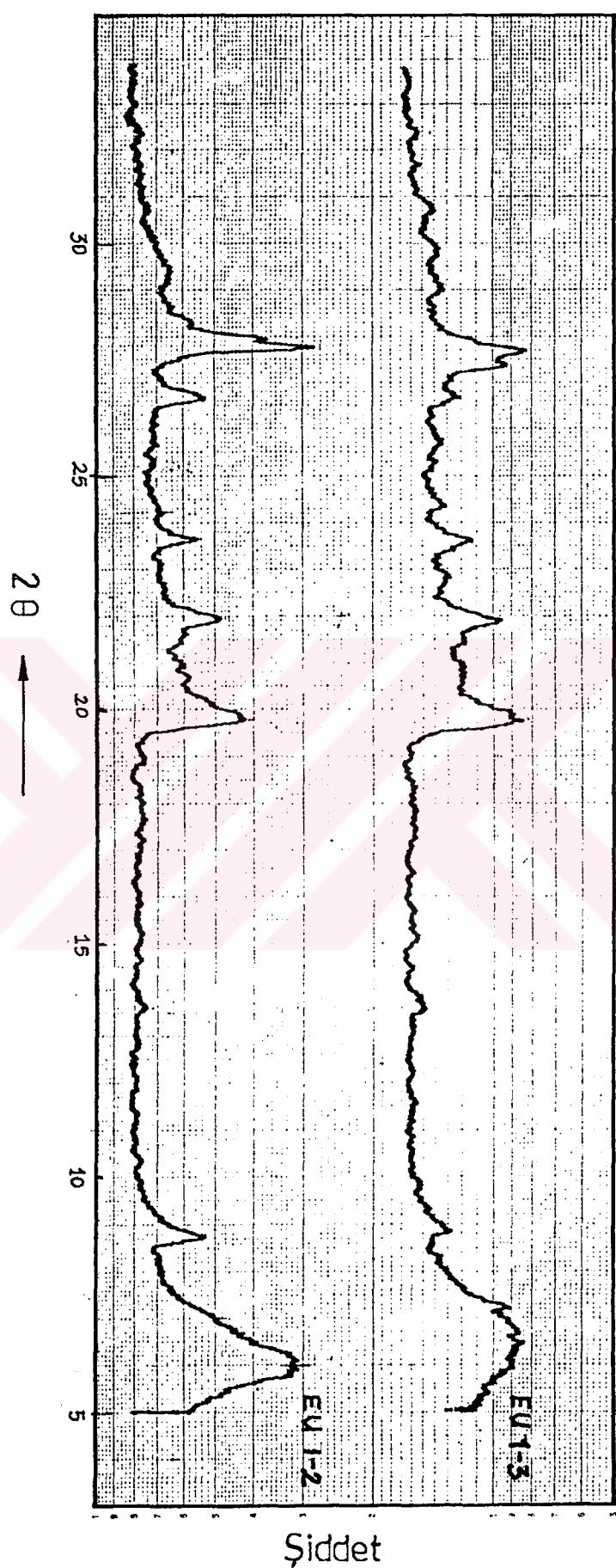
Adsorban olarak kullanılan kil örneği, bir jeolog eşliğinde Enez (Edirne) bölgesinden bizzat gidilerek alınmıştır. Bu bölgedeki kil yataklarının dokuz farklı yerinden örnekler alınmış ve böylece, alman kil örneklerinin bölgeyi tam olarak temsil etmesi sağlanmıştır. Enez ilçesi, Çavuşköy ve Umurbey köyleri civarından alınan bu dokuz numunenin hangi tür killerden oluştugunun belirlenmesi amacıyla, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde XRD desenleri alınmıştır (Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3). Bu örneklerin yapısında bulunan oksit miktarlarının saptanması için ise X-Işınları Fluoresansı (XRF) analizleri Konya Çimento Fabrikası'nda yapılmıştır (Çizelge 2.1).

Kullanılan organik maddeler olan metilamin ve metilamin hidroklorür, Fluka firmasından ithal edilmiştir. Firma güvenilirliği içinde bu bileşiklerin yeterince saf olması nedeniyle, herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

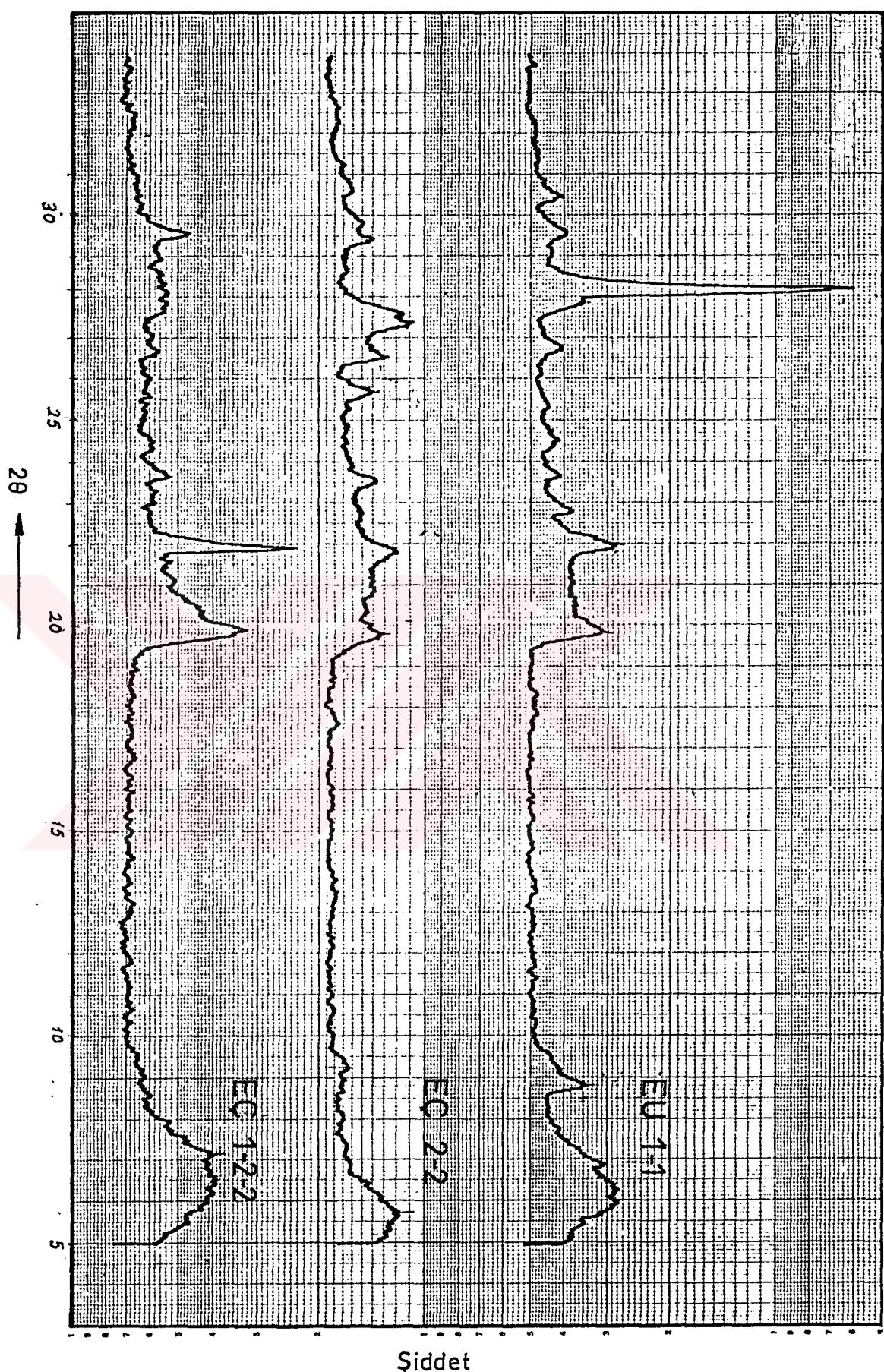
Bölgemin dokuz farklı yerinden alınan kil örneklerinin XRD desenlerine ve XRF analizlerindeki oksit miktarlarına bakılarak, oksit bakımından ve kil içeriği (piklerin az veya çok belirli olmasına göre) bakımından en uygun olan altı tanesi birbirile karıştırılmıştır. Bu karıştırılmış örnek, Çizelge 2.1 de \* ile gösterilen satırlardaki kil numunelerinin bir karışımı olup, yine Konya Çimento Fabrikasında yapılan XRF analizi aynı çizelgede verilmiştir. Çizelge 2.1 de ayrıca

$$(Oksit \%)_{karışım} = \frac{\sum_{i=1}^6 (Oksit \%)_i \times M_i}{\sum_{i=1}^6 (M_i)}$$

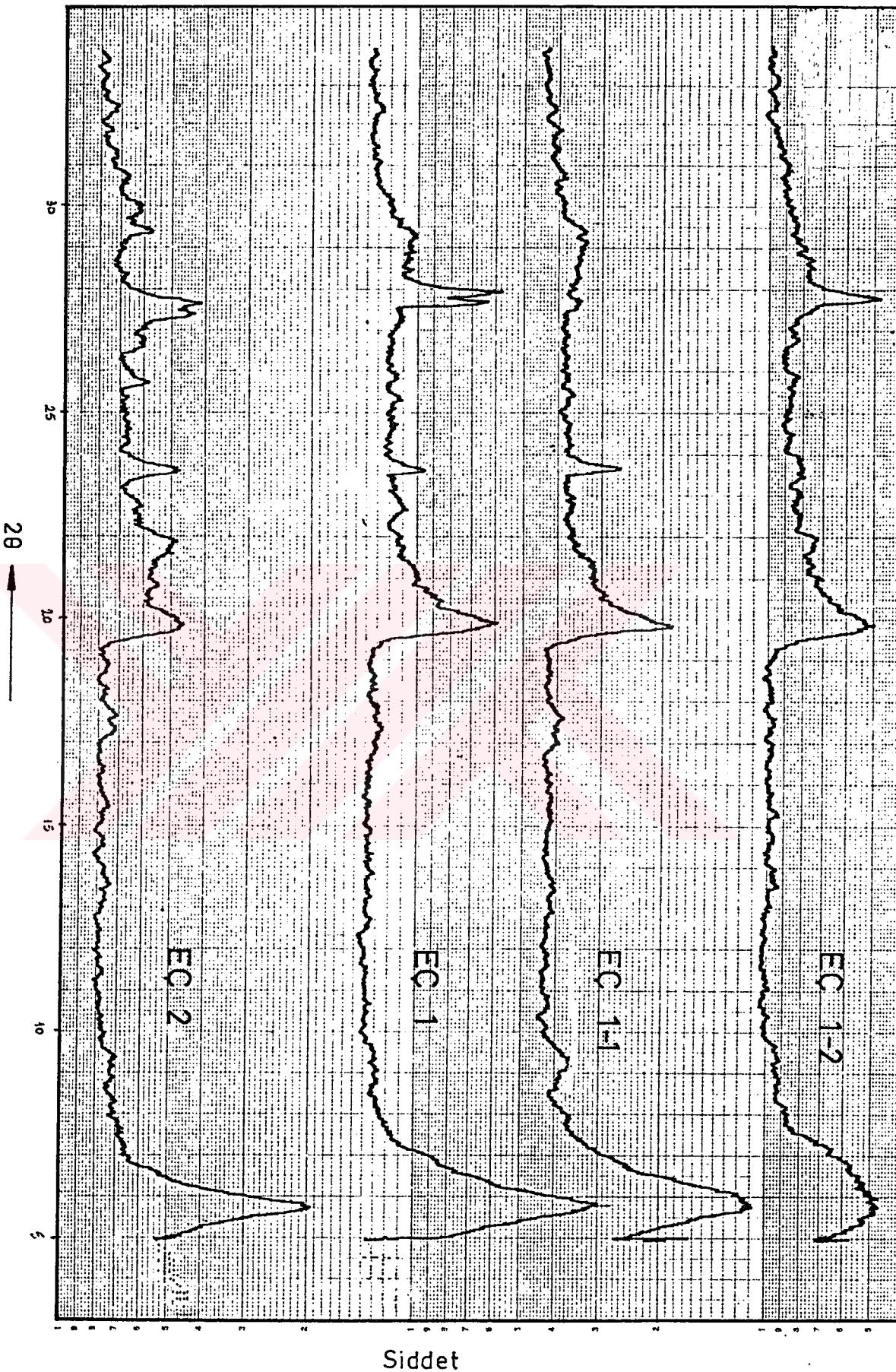
formülünden hesaplanan oksit ağırlıklı ortalamaları da verilmiştir. Bu çizelgedeki EÇ ve EU kısaltmaları sırasıyla Enez ilçesi Çavuşköy ve Enez ilçesi Umurbey anlamındadır. Karıştırılmış örneğin XRD si Ankara MTA da çekilmiştir (Şekil 2.4). Karışımın XRF sonuçları ile ağırlıklı ortalamalardan elde edilen oksit yüzdeleri blok şema olarak Şekil 2.5 de gösterilmiştir.



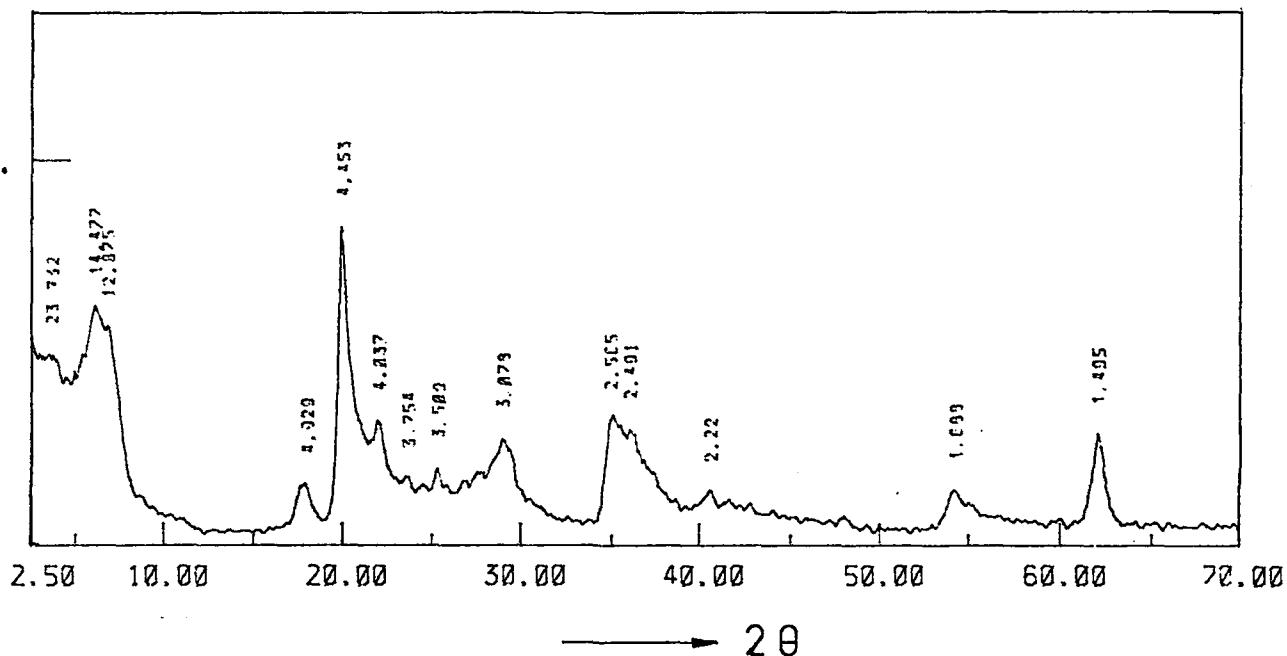
Şekil 2.1. Enez-Ulmurbeş bölgelerinden alınan EU1-2 ve EU1-3 örneklerinin XRD desenleri



Sekil 2.2. Enez-Umurbeý ve Enez-Cavuşkoy bölgelerinden alınan EU1-1, EC2-2 ve EC1-2-2 örmeklerinin XRD desenleri

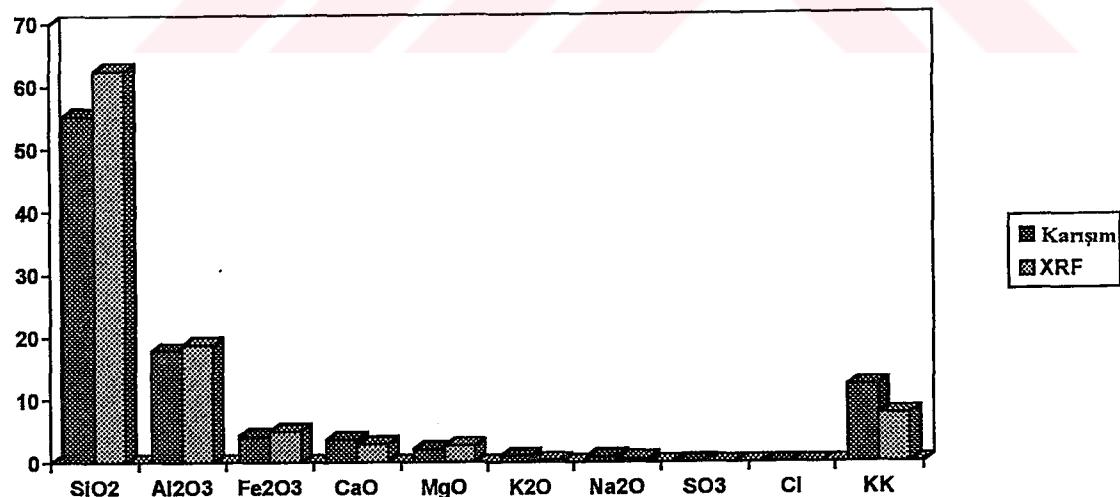


Şekil 2.3. Enez-Çavuşkoy bölgelerinden alınan EQ1, EQ2, EQ1-1 ve EQ1-2 örneklerinin XRD desenleri



**Şekil 2.4.** Enez bölgesinin farklı yerinden alınan örneklerin karıştırılmasıyla elde edilen numunenin XRD deseni

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	KK
Karışım	55,29	17,85	4,28	3,65	2,19	1,07	0,91	0,14	0,038	12,2
XRF	62,46	18,78	5,05	3,01	2,72	0,32	0,59	0,05	0,007	7,66



**Şekil 2.5.** Karışım haline getirilen örneğin, oksitlerin ağırlıklı yüzdelерinden hesaplanan oksit miktarları ile XRF analizinden elde edilen oksit miktarları

### Çizelge 2.1. Edirne-Enez Bölgesi Killerinin XRF Analizi Sonuçları

		<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>Cl</b>	<b>KK</b>	<b>Top.</b>	<b>M(g)</b>
1*	EÇ1	55,43	18,39	4,26	2,48	2,66	0,82	0,63	0,12	0,077	16,20	101,07	787,96
2*	EÇ2	56,94	15,91	4,32	3,37	1,88	2,51	0,63	0,25	0,028	12,57	98,41	574,41
3*	EÇ1-1	54,78	18,08	4,05	2,62	2,57	1,05	0,65	0,11	0,084	14,31	98,30	1319,0
4*	EÇ1-2	55,78	17,16	6,22	2,80	2,20	1,03	0,95	0,07	0,004	12,05	98,26	621,28
5	EÇ1-2-2	53,35	16,95	6,43	4,23	2,18	0,64	0,84	0,05	0,000	12,40	97,07	-
6	EÇ2-2	56,50	15,19	4,28	3,71	1,84	2,78	0,48	0,21	0,000	12,43	97,42	-
7*	EU1-1	54,48	17,78	3,38	6,44	1,59	0,53	1,47	0,07	0,000	8,94	94,68	916,13
8*	EU 1-2	55,35	18,71	4,21	4,08	2,09	1,00	1,10	0,14	0,014	9,30	95,99	1040,18
9	EU 1-3	58,37	17,54	3,92	2,98	1,66	1,94	1,10	0,10	0,036	9,17	96,82	-
(*)	Karışım	55,29	17,85	4,28	3,65	2,19	1,07	0,91	0,14	0,038	12,20	97,63	5258,96
	XRF	62,46	18,78	5,05	3,01	2,72	0,32	0,59	0,05	0,007	7,66	100,66	

KK : Kızdırma kaybı

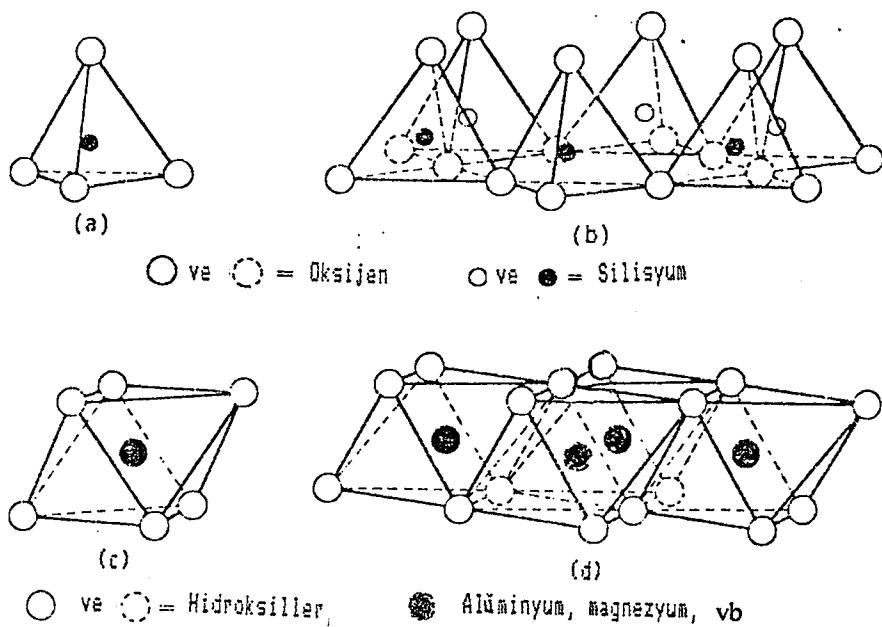
Karışım : \* ile işaretlenen örnekler ait oksitlerin ağırlıklı ortalamasıdır.

## 2.2. Kil Minerallerinin Yapısı ve Özellikleri

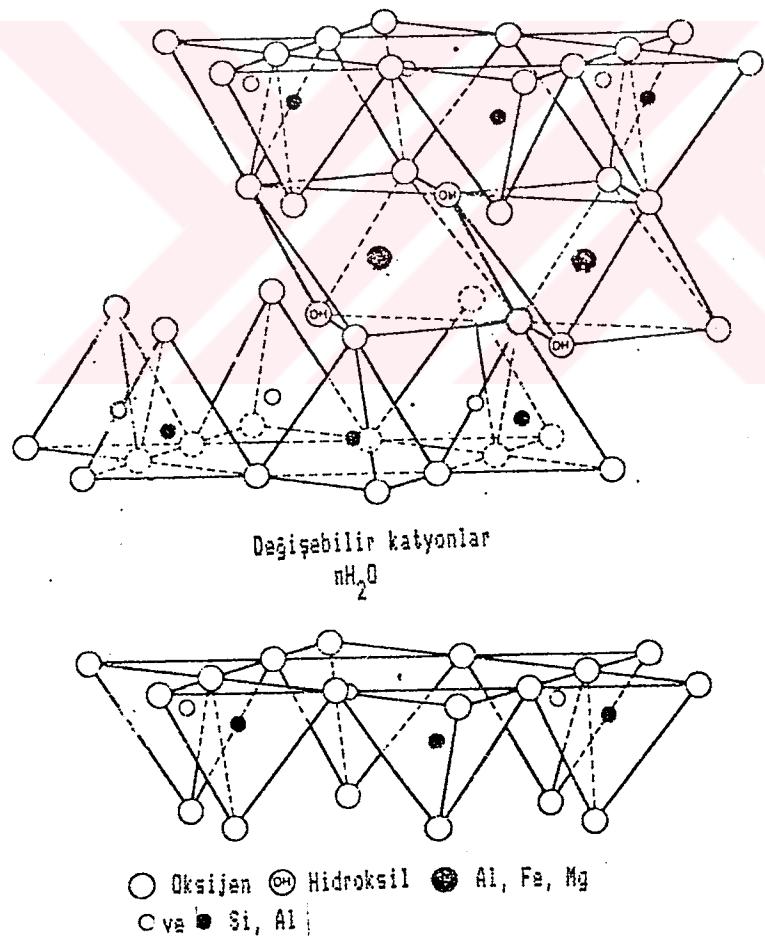
### 2.2.1. Genel Yapı ve Özellikler

Kil mineralleri filosilikat ailesine ait olup  $T_2O_5$  ( $T= Si, Al, Fe^{+3}, ...$ ) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içerir. Tetrahedronlar (Şekil 2.6a), paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şekil 2.6b) oluştururlar. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktahedronların (Şekil 2.6c) oluşturduğu oktahdral tabakalara (Şekil 2.6d) ve katyonlara bağlıdır (Şekil 2.7). İki türlü oktahdral tabaka bulunmaktadır. Bunlara oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral adı verilir.

Bir oktahdral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla 1:1 olarak adlandırılan katman oluşur. Bu katmanın oktahdral tabakasının açıkta kalan yüzeyini OH grupları oluşturur. Oktahdral tabaka iki taraftan tetrahedral tabakalar ile bağlanırsa 2:1 katmanı oluşur. Bu katmanın her iki yüzünde tetrahedral taban oksijenlerinin hezagonal örgüsü bulunmaktadır.



**Şekil 2.6.** (a) Tetrahedron. (b) Tetrahedral tabaka. (c) Oktahedron.  
(d) Oktahederal tabaka



**Şekil 2.7.** Tetrahedral ve oktahederal tabakalardan oluşan 2:1 katmanı (smektit)

**Çizelge 2.2. Kil Mineralleri ve İlgili Filosilikatların Sınıflandırılması**

Yapı Tipi	Grup	Yük
1:1 katmanı	serpentin-kaolin	0
2:1 katmanı	talk-pyrophyllit	0
	smektit	0,2-0,6
	vermikülit	0,6-0,9
	mika	1,0
	ufalanan mika	2,0
	klorit	değişken
2:1 ters dönmüş şeritler	sepiolit-paligorskit	değişken

1:1 veya 2:1 katmanlarının elektriksel nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi, katmanlar arasına mika grubundaki gibi katyonların; vermekülit ve smektitlerdeki gibi su bağlı katyonların veya kloritteki gibi hidroksillerle oktaedral olarak koordineli katyonların girmesiyle sağlanır. Bu katman ile katmanlararası giren katyonlar bir yapı birimini oluşturur. Düzlem, tabaka, katman ve yapı birimi, katmanlı yapılarda gittikçe artan kalınlıklı kısımları belirleyen anlamda kullanılır.

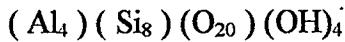
Filosilikatlar, katman tipine (2:1 veya 1:1), katman yüküne ve katmanlar arasında neyin bulunduğuna göre sınıflandırılabilirler (Çizelge 2.2). Alt sınıflandırma, oktaedral tabakaların dioktaedral ve trioktaedral olmasına göre; yapı birimlerinin kristal oluşturmak üzere istifleniş şecline göre ve kimyasal bileşimine dayanarak yapılabilir.

Katman silikatların yapı formülleri, minerallerin kristal kimyası bakımından birçok bilgi verir. Yapı formülünde farklı koordinasyonlu konumlardaki katyonlar, tür ve oranları belirtilerek birarada verilir ve ayrıca birim hücredeki anyonlar belirtilir. Katman silikatlarda anyonlar çoğunlukla O ve OH tır. Örneğin, pyrophyllit ve muscovit 2:1 katmanlı mineraller olup, aynı anyon yapısındadırlar. Pyrophyllitin yapı birimindeki atom düzlemleri:

$$\text{eksi yük (anyonlar)} = 6\langle \text{O} \rangle : 12 ; 4\langle \text{O} \rangle + 2\langle \text{OH} \rangle : 10 ; 4\langle \text{O} \rangle + 2\langle \text{OH} \rangle : 10 ; \\ 6\langle \text{O} \rangle : 12 .$$

$$\text{arti yük (katyonlar)} = 4\langle \text{Si} \rangle : 16 ; 4\langle \text{Al} \rangle : 12 ; 4\langle \text{Si} \rangle : 16 .$$

Katmanda artı 44 ve eksi 44 yük bulunmaktadır. Böylece 2:1 katmanındaki yük dengelendiğinden, katmanlararası birşey girmesine gerek yoktur. Buna göre pyrophyllitin yapı formülü

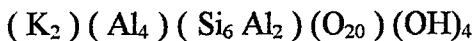


olur. Muscovitin atom düzlemleri ise:

$$\begin{aligned}\text{eksi yük (anyonlar)} &= 6<\text{O}> : 12 ; 4<\text{O}> + 2<\text{OH}> : 10 ; 4<\text{O}> + 2<\text{OH}> : 10 ; \\ &6<\text{O}> : 12 .\end{aligned}$$

$$\text{arti yük (katyonlar)} = 3<\text{Si}> + <\text{Al}> : 15 ; 4<\text{Al}> : 12 ; 3<\text{Si}> + <\text{Al}> : 15 .$$

Katmanda artı 42 ve eksi 44 yük bulunmaktadır. 2:1 katmanında net eksi yük  $2<\text{K}^+>$  iyonu ile dengelenirse yapı formülü



olur. Katman silikatlarda yapı biriminin hacmi :

$$V = (\text{katman düzlemine dik tekraralama uzaklıği}) \cdot (C \text{ merkezi ortogonal hücrenin taban alanı})$$

Kloritler dışında 2:1 katmanlı minerallerde ideal yapı biriminin anyon içeriği  $(\text{O}_{20}) (\text{OH})_4$ ; 1:1 katmanlılar için ise  $(\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$  dir. Bu yapı birimleri yüz merkezli olduğundan çoğunlukla yapı formülü 2:1 katmanlı için  $(\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$ ; 1:1 katmanlı için ise  $(\text{O}_5) (\text{OH})_4$  ile verilir.

## 2.2.2. Smektitler

Bu çalışmada kullanılan kil örneği smektit türü kil minerallerinin bir alt grubu olan montmorillonittir.

Smektitler,  $(\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$  formül birimi başına 0,2 - 0,6 katman yüklü 2:1 katmanlı yapıda olup, katmanlar arasında su veya diğer maddeleri alarak şebebilirler. Katmanlararası katyonlar, çözeltiler yardımıyla bu maddelerle kolayca yer değiştirebilirler (Şekil 2.7).

Trioktaedral ve dioktaedral smektitlerin bileşimleri çok değişik olabilir (Çizelge 2.3). Katman yükleri, tetrahedronlar ile oktahedronlardaki katyon değişimlerinden kaynaklanır. Dioktaedral ideal montmorillonitlerde yalnız oktaedral, beidellit ve nontronitte ise yalnız tetrahedral katyon değişimi vardır.

**Çizelge 2.3.** Bazı Smektit Grubu Minerallerin İdeal Yapı Formülleri

Katyonlar			Anyonlar	
katmanasInstanceOf	oktaedral	tetrahedral		
trioktahedral altgrup				
saponit	$X_{0,5}^{+1}$	Mg <sub>3</sub>	(Si <sub>3,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
hektorit	$X_{0,3}^{+1}$	(Mg <sub>2,7</sub> Li <sub>0,3</sub> )	Si <sub>4</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
dioktahedral altgrup				
montmorillonit	$X_{0,35}^{+1}$	(Al <sub>1,65</sub> Mg <sub>0,35</sub> )	Si <sub>4</sub>	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
beidellit	$X_{0,4}^{+1}$	Al <sub>2</sub>	(Si <sub>3,6</sub> Al <sub>0,4</sub> )	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
nontronit	$X_{0,4}^{+1}$	Fe <sub>2</sub> <sup>+3</sup>	[Si <sub>3,6</sub> (Al, Fe <sup>+3</sup> ) <sub>0,4</sub> ]	O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>

Birçok dioktahedral smektitte hem oktaedral hem de tetrahedral katyon değişimi birlikte vardır. Lityumu az trioktahedral smektit olan saponitte tetrahedral katyon değişimi daha baskındır. Oysa lityumca zengin trioktahedral hektoritte yük, iki değerlikli oktaedral Mg<sup>+2</sup> katyonlarının lityumla yerdeğiştirmesinden ileri gelir. Trioktahedral stevensitte ideal oktaedral katyon sayısı üçten biraz azdır ve tetrahedral Si yerine Al yerdeğiştirmesi ya çok az ya da hiç olmamaktadır. Oktaedral katyon eksikliği katmanlara ekşi yük kazandırır.

Smektitlerin çoğunda katman istiflenmesi rastgele olup, komşu katmanların ab düzlemindeki konumlarında ya çok az bir ilişki vardır ya da hiç ilişki yoktur. Bazı saponit ve beidellitte, özellikle çok katman yüklü olanlarında uygun hidratasyon ve katmanlararası katyonların bulunması durumunda katman istiflenmesinde bir ölçüde düzen görülür.

Smektitlerin suda şişmeleri, katmanlararası katyona su bağlanmasıından (hidratasyon) ileri gelir. Şişme miktarı esas olarak, bağlı nem ile katmanlararası katyonun türüne bağlı olur. Katmanlararası katyon Na ise, bir, iki veya üç katmanlı su molekülleri ile su bağlanması oluşur ve bağlı nemin aşırı derecede artması halinde 2:1 katmanları birbirlerinden ayrılarak dağılır. Katmanlararası katyon Ca ise, katmanlararası uzaklığın 9 Å olduğu üç-su katmanlıya kadar şişme sınırlı olmaktadır.

İki-su katmanlı hidratasyon oldukça geniş bağıl nem bölgesinde (0,3 - 0,98) kararlıdır. Tek-su katmanlı hidratasyona düşük bağıl nemde rastlanır.

Smektitlerde ideal olmayan durumlarda oktaedral tabakadaki Al yerine birden fazla farklı katyon (Mg, Fe, Cu vb.) geçebilir. Ayrıca katmanlar arasında birden fazla farklı katyon (Ca, Na, K vb.) bulunabilir (Bailey 1980b).

## **2.3. Adsorplanan Organik Maddelerin Yapısı ve Özellikleri**

### **2.3.1. Genel Yapı ve Özellikler**

Bu çalışmada kullanılan organik maddeler alkilamin grubu bileşikler olup, doymuş hidrokarbonlar grubuna aittir. Doymuş hidrokarbonlarda her bir karbon atomu diğer atomlarla dört kovalent bağ oluşturur. Karbonlar birbirlerine tek bağlarla bağlanmış olup, moleküle yeni atom veya atom gruplarının bağlanması olanaklı değildir. Bu nedenle kimyasal etkileşmelere ilgisizdirler (Karaca 1987). Çalışmada kullanılan alkilamin grubu alifatik bileşikler sınıfına aittirler. Alifatik bileşikler, dallı ya da dalsız zincir bileşiklerdir.

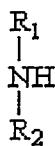
Alkil grupları türündüğü alkan adının sonundaki -an eki kaldırılıp yerine -il eki getirilerek, metil ( $\text{CH}_3$ ), etil ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) biçiminde adlandırılır. Alkan grubu bileşikler doymuş hidrokarbonlar grubuna ait olup, genel formülleri  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  şeklindedir. Metan ( $\text{CH}_4$ ), etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) biçiminde isimlendirilir. Alkanlardan bir hidrojen atomu çıkarıldığında geriye kalan kısma alkil kökü (alkil radikali) adı verilir ve R ile gösterilir. Genel formülleri  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ile verilir.

Alkilaminler organik azot bileşikleri olup, amonyağın hidrojenleri yerine alkil gruplarının girmesiyle türeyen bileşiklerdir. Alkil grubunun sayısı ve adına amin sözcüğü eklenerek adlandırılır. Dört gruba ayrırlırlar:

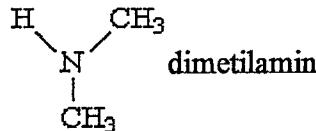
1- Primer aminler ;  $\text{R}_1\text{—NH}_2$

Örnek :  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$  , metilamin

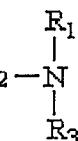
2- Sekonder aminler ;



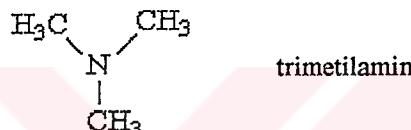
Örnek :



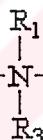
3- Tersiyer aminler ;



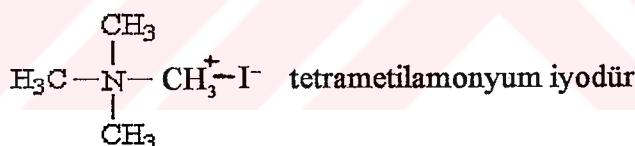
Örnek :



4- Kvaterner (dördüncü) amonyum bileşikleri ;

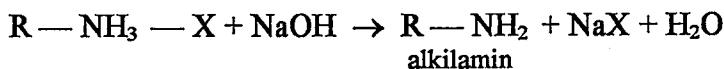
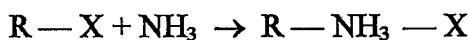


Örnek :

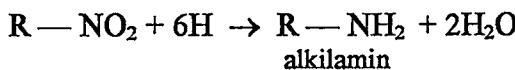


Aminler iki biçimde elde edilir :

1- Alkil halojenürlerin önce amonyak sonra alkali hidroksitlerle tepkimesinden  
elde edilir.

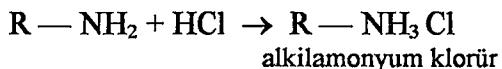


2- Doymamış azot bileşiklerinin indirgenmesiyle elde edilir.

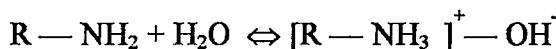


Aminlerin genel kimyasal özellikleri:

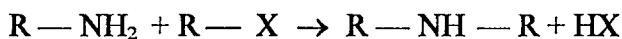
1- Azot atomundaki yalnız elektron aminlere bazik (nükleofil) bir karakter verir. Bir baz olarak kolaylıkla bir asidin protonıyla birleşip tuz meydana getirirler. Dimetilamin, aminler içinde en kuvvetli baz özelliği gösterendir. Amonyaktan kuvvetli baz özelliği taşır.



2- Sudaki çözeltilerinde alkilamonyum hidroksit halinde çözünürler.

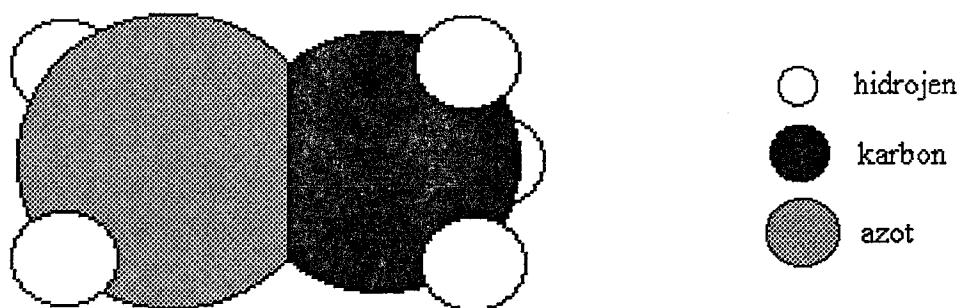


3- Aminlere alkil grupları eklenebilir.



### 2.3.2. Metilamin

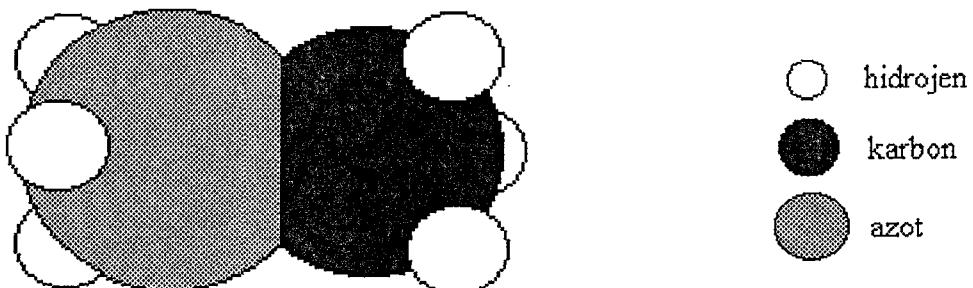
Metilamin ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), amonyaktaki bir hidrojenin yerine bir metil grubunun bağlanmasımdan oluşur (Şekil 2.8). Bazik karakterde olup, gaz halindedir. Kaynama noktası (bp)  $48^\circ\text{C}$  dir. Herhangi bir katyon oluşturmadığından moleküler formda adsorplanır.



Şekil 2.8. Metilamin molekülü

### 2.3.3. Metilamin Hidroklorür

Metilamin hidroklorür ise, metilamin molekülünde bulunan azot atomuna hidroklorik asitin hidrojeninin bağlanmasıyla oluşan tuzdur (Şekil 2.9). Katı halde olup, erime noktası (mp) 228-232 °C dir. Katyonik formda adsorplanır.



Şekil 2.9. Metilamonyum katyonu

### 2.4. Yapılan Analizler

#### 2.4.1. X-Işınları Difraksiyonu (XRD)

X-işınları difraksiyonunda, üzerine belli bir  $\theta$  açısında gönderilen X-işınları demetinin numuneden yansyan (veya geçen) şiddeti ölçülür. X-işınları difraktogramları yansyan (veya geçen) bu şiddetin  $2\theta$  ya karşı çizilen grafiğinden oluşur. Bazı durumlarda ise, şiddet d katman kalınlığıma göre ifade edilir:

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Burada;

$\theta$  : demetin numune üzerine gönderilme açısı (Bragg açısı)

$\lambda$  : x-işınlarının dalgaboyu

d : katman kalınlığı.

X-ışınları difraktogramlarından, numunenin hangi tür maddelerden oluştuğu belirlenir. Her kristalli maddenin kendine özgü pikleri vardır ve bu pikler belli konumlarda ( $2\theta$  veya  $d$  değeri) bulunur. Bu konumlara göre numunenin hangi maddelerden oluştuğu bulunabilir.

#### **2.4.2. İnfra kırmızı Spektroskopisi (IR)**

İnfra kırmızı ışık bir maddeden geçirildiği zaman bazı frekansları absorbe edilir, diğer frekansları ise absorbe edilmeksiz geçirilir. Absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi frekansa karşı bir grafiğe geçirilirse bir infrared spektrumu elde edilir. İnfrared ışık absorpsiyonu bir molekülün titreşim ve dönme hareketlerinde değişiklikler meydana getirir. Bir sistem titreşiyorken dipol moment değişimine uğrayorsa, aynı enerjideki diğer bir titreşim kaynağından gelen enerjileri maksimum şekilde soğurur. İnfrared spektroskopisinin temel ilkesi bu prensibe dayanır. Bu değişiklikler için gerekli enerji düşük olup, titreşim değişiklikleri yakın infrared ve infrared bölgede, dönme değişiklikleri ise uzak infrared ve mikrodalga bölgesinde oluşur. Her molekülün titreşim ve dönme hareketi farklı olduğundan, infrared spektrumundan bir molekülün hangi molekül olduğu ya da moleküldeki hangi bağın titreşimi veya dönmesi olduğu anlaşılabılır.

#### **2.4.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetri (TG)**

Bir maddenin ısıtılması veya soğutulması sırasında oluşan fiziksel veya kimyasal değişimlerin zaman ve/veya sıcaklıkla değişiminin ölçülmesi termoanalitik yöntemlerin esasını teşkil eder. Isıtma ve soğutma sırasında maddedede oluşan bozunma, dehidrasyon, erime, kristalleşme, faz dönüşümü gibi olaylar sırasında sıcaklığın herhangi bir referans maddeye göre zamanla ya da sıcaklıkla ölçülmesi DTA'nın temel ilkesidir. DTA'da ölçülen fiziksel parametre, numune ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı  $\Delta T$  dir.  $\Delta T$ 'nin ölçülmesinde ısil-eş (thermocouple) kullanılır. Bu ölçümde, hem numune hem de referans maddesi kontrollü bir sıcaklık altında tutulur. Deneyel kayıda DTA eğrisi adı verilir. Bu eğride  $\Delta T$  düşey eksene çizilir ve endotermik pikler aşağıya doğru yönelikken, ekzotermik pikler yukarıya doğru yönelik. Yatay eksende ise, referans maddesinin veya numunenin zaman ya da sıcaklık değeri soldan sağa artacak biçimde kaydedilir.

Termogravimetrede ise, ölçülen parametre, numunenin kütlesi dir. TG eğrisi kaydedilirken, düşey eksen aşağıya doğru azalacak biçimde numune kütlesi alınır. Yatay eksende ise, soldan sağa artan biçimde zaman veya sıcaklık alınır.

## 2.5. Saf Kil Kısımının Elde Edilmesi

Adsorpsiyon işleminin ve profil analizi sonuçlarının daha sağlıklı olması için, örnekteki saf kil kısmının kazanılması gereklidir. Bu amaçla örneğin kil tane boyutuna indirilmesi ve kum, karbonat, organik maddeler ile amorf demirin ömekten uzaklaştırılması zorunludur.

### 2.5.1. Örneğin Kil Tane Boyutuna İndirilmesi

Örnek içinde değişik boydaki ince taneli fraksiyonların daha sonra kum malzemesinden ayrılması için, örnek yaklaşık yarınl kilo ağırlığındaki el havanı ile çok fazla ezmeden yaklaşık 1 mm tane boyutuna indirilmiştir. Daha sonra örnek saf su ile ıslatılarak süspansiyon haline getirilmiş ve 140 meshlik ( $105 \mu\text{m} = 0,105 \text{ mm}$ ) elekten geçirilmiştir. Böylece elekten geçen parçacıklar  $105 \mu\text{m}$  ve bunun altındaki bir büyülüklükte olurlar.

Kil tane boyutu olan  $2 \mu\text{m}$  ve altının elde edilmesi için önce sedimentasyon (çökeltme) işlemi ve ardından santrifüjleme yapılmıştır. Bütün sedimentasyon yöntemlerinde parçacık büyülüğünün hesabında Stokes yasası kullanılır. Parçacıkların çapı bu yasa kullanılarak hesaplanır. Parçacık büyülüüğü

$$D = \sqrt{\frac{307h}{(d-1)t_{\text{dak}}}}$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

D: çap (mikrometre)

h: süspansiyonun üst kısmından aşağıya doğru ölçülen sifonlama uzaklığı (cm)

t: zaman (dakika)

d: parçacık yoğunluğu.

Elekten geçirilen örnekler, büyük beherler içeresine yaklaşık 0,5 kg konularak, beherin içine bir karıştırıcı yerleştirilmiş ve karıştırıcı çalışırken örnek üzerine 2 lt saf su yavaş yavaş katılmıştır. Karıştırma işlemine örnek parçacıklarının çamurlaşması bitinceye kadar yani örneğin saf su içeresine homojen dağılımı sağlanıncaya kadar devam edilmiştir (yaklaşık 1 saat). Ardından karıştırıcı beherin içinden çıkarılmış ve çökelme işlemi için beklemeye bırakılmıştır. Bekleme süresince beherin hiç hareket ettilmemesi gereklidir. Yoksa çökelme işleminin işleyışı bozulabilir. Bekleme süresinin tespiti yukarıdaki bağıntıdan belirlenmiştir. Bu bağıntıda  $D=2\mu$  (kil tane boyutu),  $d=2,65$  (kilin yoğunluğu) ve  $h=10$  cm alırsa  $t_{dak}=465$  dk=7 saat 45 dakika bulunur. Böylece örnek beher içerisinde bu kadar süre bekletildikten sonra, beher içindeki süspansiyonun üst kısmından aşağıya doğru ölçülen 10 cm lik kısmı bir sifonlama düzeneği ile sifonlanmıştır. Bu işlem sifonlama düzeneği süspansiyon içeresine yavaşça sokup çıkarılarak yapılır. Yoksa 10 cm nin altına çökelen  $2\mu$  dan büyük parçacıklar da sifonlanabilir. Karıştırma işleminden başlamak üzere bu işlem, süspansiyonun üstten 10 cm lik kısmı berraklaşınca kadar yani bu kısımda sudan başka hiçbir şey kalmayınca kadar tekrar edilir. Bu çalışmada bu işlem 6 kez tekrar edilmiştir.

Sifonlama ile alınan süspansiyondan kil kısmının ayrılması için santrifüjleme yapılır. Bunun için örnekler 50 mm lik bir seri santrifüj tüpleri içine konulur. Santrifüjleme süresi,  $2\mu$  luk parçacıkların elde edilmesi için oda sıcaklığında ( $20^\circ C$ ) 1 dak. 48 saniyelik sürenin %50 fazlası ile örnek santrifüj edilir (Yılmaz 1983). Yani, 1 dak 48 saniye +  $50 \cdot (1\text{dak. } 48\text{ s}/100)=2$  dak. 42 s süre ile 2500 devir/dak da santrifüj yapılmıştır. Santrifüjden arta kalan su çok dikkatlice sifonlanmıştır. Her tüpün tabanında kalan tortu bir beher içine alınmış ve sifonlanan süspansiyona saf su ilave edilerek üstteki sıvı iyice temiz görünunceye kadar önceki belirtilen zaman süresi kadar yeniden santrifüj edilmiştir. Bu işlem 5 kez tekrar edilmiştir. Daha sonra tüp diplerinde çökelen örnekler (kil tane boyutunda)  $105^\circ C$  de kurutulup daha sonraki analizler için saklanmıştır.

### **2.5.2. Karbonatın Uzaklaştırılması**

Kurutulan örnek yeniden havanda dövülüp toz haline getirilerek 0,5 N asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) çözeltisi, örnek üzerine damlatılarak tepkime olup olmadığı kontrol edilmiştir. Tepkime görüldüğünden örnek içerisinde karbonatın olduğu ortaya çıkmıştır. 3 lt lik beher içeresine konan örnek üzerine 200 ml saf su ilave edilmiş ve ıslak örnek üzerine 2 lt 0,5 N asetik asit sürekli karıştırılarak dökülmüştür. Çözelti belli aralıklarla karıştırılmış,  $\text{CO}_2$  çıkışı bitinceye kadar bu işlem sürdürmüştür (yaklaşık 12 saat). Bu süre örnekteki karbonat miktarına göre değişebilir.  $\text{CO}_2$  çıkışının bitmesiyle son karıştırma işlemi yapılmış ve süspansiyon filtre edilmiştir. Filtre kâğıdının örneği alta geçirmeyecek gözenek büyülüğünde olması gereklidir (Yılmaz 1983).

### **2.5.3. Organik Maddelerin Uzaklaştırılması**

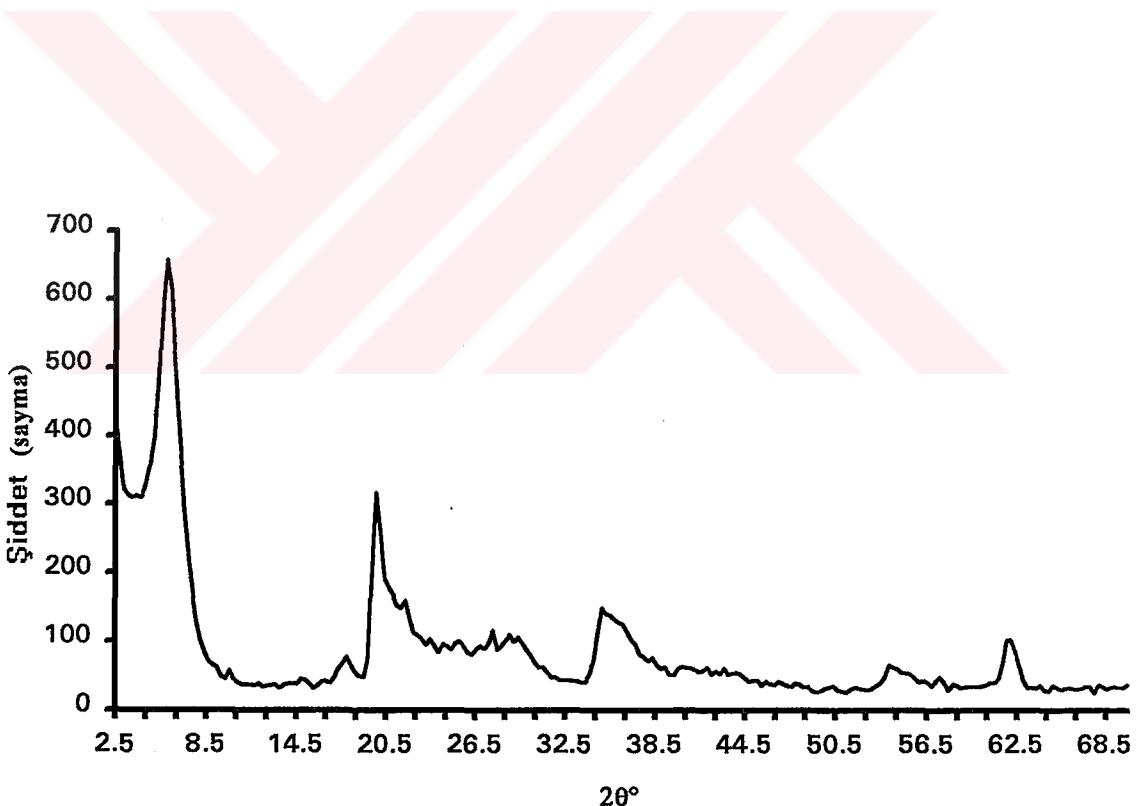
Beher içerisindeki 100 g kil üstüne %30 luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hidrojen peroksit) içeren 50 ml çözelti katılıp hafifçe karıştırılarak tepkime yakından izlenmiştir. Hızlı tepkimelerde çözelti üzerine bir miktar saf su katılarak, çabuk kaynama ile örneğin çevreye sıçraması önlenmiştir. İlk tepkime bittikten sonra 100 ml daha  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilâve edilmiştir. Tepkimenin bitmesi için örnek serin ( $\approx 10^\circ\text{C}$ ) ortamda 12 saat bekletilmiştir. İçinde kil ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  bulunan beher büyük bir ısı tablasma (kum banyosu) yerleştirilerek  $100^\circ\text{C}$  aşımadan tepkime bitinceye kadar ısıtılmış ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  fazlalığının atılması sağlanmıştır. Süspansiyonun kuruyuncaya kadar ısıtlamasına özen gösterilmiştir. Daha sonra süspansiyon soğumaya bırakılarak filtreleme yapılmıştır (Yılmaz 1983).

### **2.5.4. Demir Oksitlerin Uzaklaştırılması**

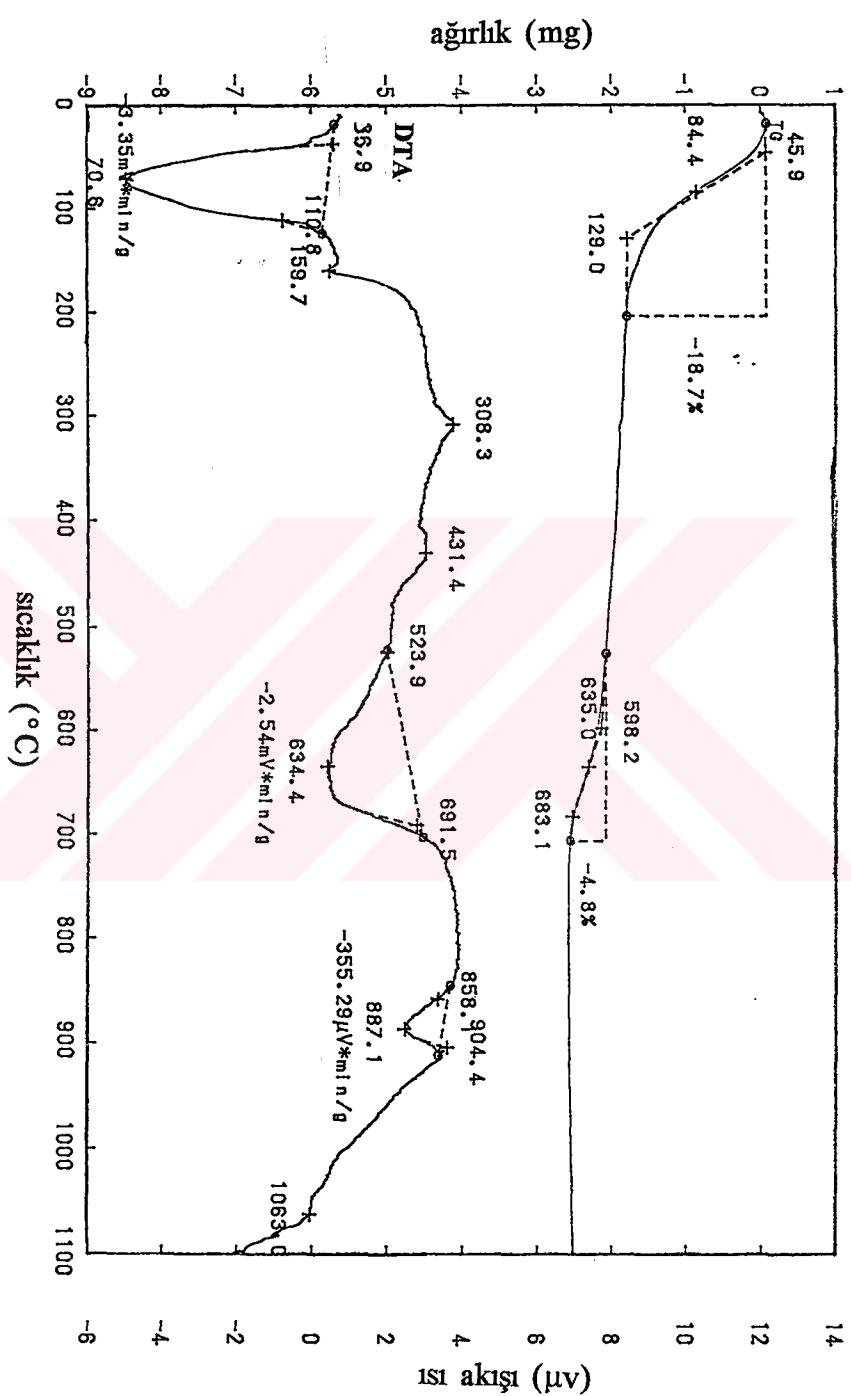
Amorf demir oksitlerin bütünü ile uzaklaştırılmasında kullanılan en iyi yöntem oksalik asit içine boş Al silindirler konularak yarı saat kaynatmaktadır. Bunun için

1500 ml saf su 100 g örnek üzerine katılmış, 75 g oksalik asit, saf su içinde karıştırıp çözüldükten sonra örnek üzerine ilave edilmiştir. Sonra içi boş Al silindirlerin bir bölümü su üzerinde kalacak biçimde beher içerisinde yerleştirilmiştir. 20-30 dakikaynatıldıktan sonra Al silindirler beher içerisinde alınarak süspansiyon sıcak durumda filtre edilmiştir. Süspansiyonun yeşil renkte olması oksalik asitten, filtreden süzülen suyun sarı renkte olması ise suda demir olmasından kaynaklanmıştır. Filtreleme işlemi, örnek kıl rengini alıncaya ve süzülen su berraklaşınca kadar tekrar edilmiştir (Yılmaz 1983). Bu çalışmada yaklaşık 400 g lik numunenin滤releme işlemi yaklaşık 3 ay sürmüştür.

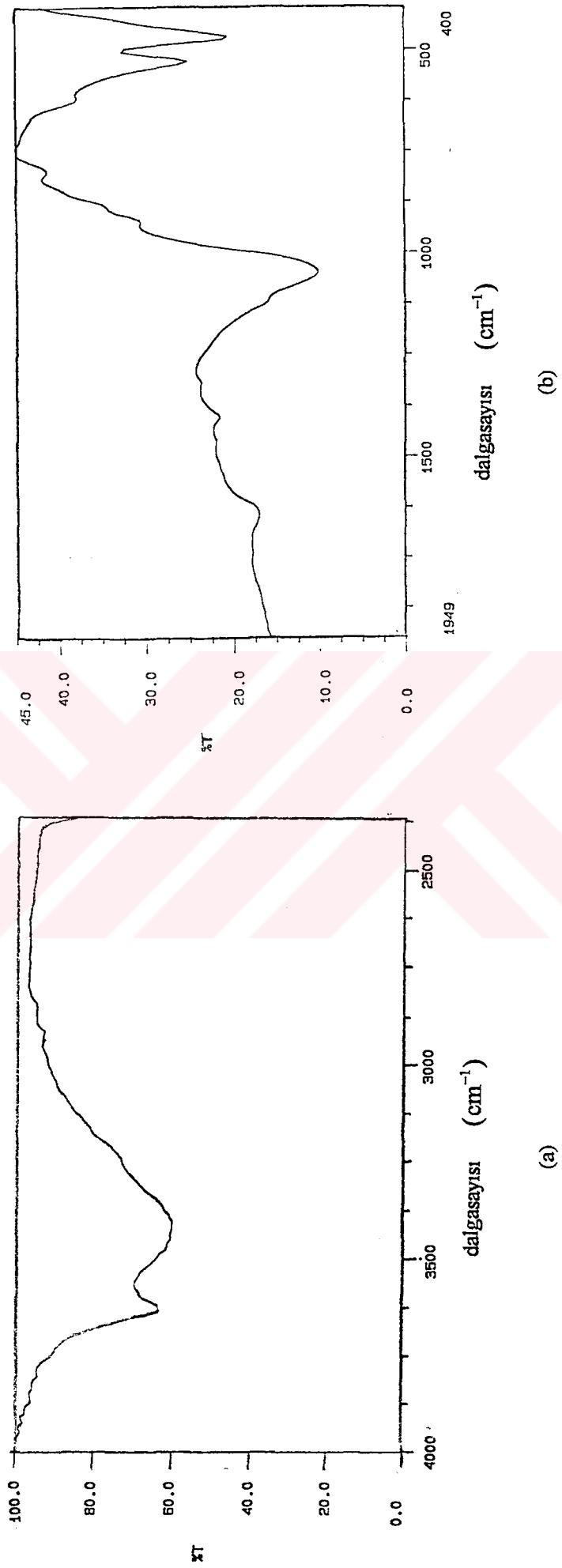
Safsızlıklarından arındırılan kıl örneğinin, XRD analizi (Şekil 2.10) ve DTA-TG analizi (Şekil 2.11) Ankara MTA da yapılmıştır. IR analizi ise (Şekil 2.12) S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.



**Şekil 2.10.** Kıl tane boyutuna getirilen ve saflaştırılan örneğin XRD deseni



Şekil 2.11. Kıl tane boyutuna getirilen ve sınıflaştırılan örneğin DTA-TG eğrileri



**Şekil 2.12.** Kıl tane boyutuna getirilen ve saflaştırılan örneğin (a)  $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ , (b)  $1950\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  arasındaki IR spekturmuru

## 2.6. Adsorpsiyon İşlemi

### 2.6.1. Sorpsiyon, Absorpsiyon, Adsorpsiyon

Sorpsiyon, bir maddenin radyasyon, enerji, gaz veya başka maddeleri, kendi enerji durumunu arttıracak veya sorplanan maddelerle kimyasal bağlar oluşturarak kendi içerisinde aldığı süreçler için kullanılan kapsamlı terime verilen addır (Godman ve Denney 1985).

Absorpsiyon, moleküllerinin kimyasal bağlarının enerjisini artıracak şekilde bir maddenin, özel dalgaboylu elektromagnetik ışınıını alması sürecine verilen addır.

Adsorpsiyon ise, ince bir gaz, buhar veya sıvı katmanı ya da filminin, fiziksel ve zayıf kimyasal kuvvetlerin kombinasyonu sonucu bir katmanın yüzeyinde tutulduğu veya katmanlı yapılarda katmanlar arasında girdiği sürece verilen addır.

Yıllardır ilke olarak adsorpsiyon olayının iki türü ele alınmıştır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) dur. Fiziksel adsorpsiyona dipol-dipol etkileşmesi gibi ikincil (van der Waals) çekici kuvvetler neden olur. Bu yüzden bu adsorpsiyona van der Waals adsorpsiyonu adı da verilir. Bu çekici kuvvetler tersinir özellik gösterirler. Bu adsorpsiyon türünde dipoller oluşur ve buhar moleküllerinin aynı bileşimli bir sıvı üzerinde yoğunlaşmasına özellik bakımından benzerdir. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağlanmayı içermekte ve özellik olarak kimyasal bir reaksiyona benzerdir. Adsorban ve adsorbe olan arasında elektronların transferi söz konusudur.

Fiziksel adsorpsiyon artan sıcaklıkla azalır. Örneğin, amonyak veya metan, kömür yüzeyi üzerine 20–40 kJ/mol ‘lük düşük adsorpsiyon ısısıyla adsorbe olur. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonunkinden daha büyük (40–400 kJ/mol) olacak şekilde kimyasal bağların oluşumu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon artan sıcaklıkla artar. Kömür üzerine oksijenin adsorpsiyonu kimyasal

adsorpsiyona bir örnektir. Isı etkisinin büyüklüğü, iki farklı adsorpsiyonun ayırt edilmesinde çok önemli bir kriterdir.

Fiziksel adsorpsiyon daima egzotermiktir. Kimyasal adsorpsiyon ise, genellikle egzotermik fakat kimyasal bir reaksiyon gibi endotermik de olabilir. Endotermik adsorpsiyon durumları nadir görülür.

## 2.6.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta, adsorbe olan maddenin kısmî basıncı ile dengede adsorbe olan madde miktarı arasındaki ilişkidir. İzotermi biçimini, adsorban ve adsorbe olan maddenin yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değiştirebilir. Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve B.E.T izotermi adsorpsiyon izotermelerinden bazlılardır. B.E.T izotermi genellikle gaz adsorpsiyonunda kullanılır. Bu modeller, dengeye gerçekten ulaşılması ve adsorbe olan maddede sorpsiyon ile desorpsiyon arasındaki devirli süreçte hiçbir değişmenin olmaması anlamında, sorpsiyon sürecinin tersinir olması koşuluyla hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir.

Adsorpsiyon genellikle iki tamamlayıcı yöntemden biri ile ölçülür. Herbir yöntemde yüzey, ya basıncı bilinen bir gazla ya da konsantrasyonu bilinen bir çözelti ile örtülür. Katı üzerine gaz adsorpsiyonunda basınçtaki değişme ölçülürken, katı üzerine sıvı adsorpsiyonunda ise adsorbanın birim miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı (konsantrasyon) ölçülür. Her iki yönteme göre, adsorbanla adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişki incelenirse benzer sonuçlar elde edilir. Adsorplanan madde miktarını değiştiren en büyük etken sıcaklık olduğu için, ölçümler genellikle sabit sıcaklıkta yapılır. Buradan elde edilen ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler, adsorpsiyonun niteliği hakkında bilgi verir. Bu modeller, adsorpsiyonun niteliğine göre geliştirilmiş yarı-deneysel ya da teorik modellerdir.

### 2.6.2.1. Freundlich İzotermi

Seyreltik çözeltilerdeki moleküllerin adsorpsiyonu, gaz moleküllerinin bir katı yüzeyine adsorpsyonuna benzerdir. Sonuçta adsorplanan madde molekülleri katı üzerinde bir madde katmanı oluşturur. Freundlich izoterminde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı basınçla önce hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişim Freundlich izotermi denilen yarı-deneysel

$$y = x/m = k p^n$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada  $p$ , adsorplanan gazın kısmi basıncı ve  $k$  ile  $n$  sabitlerdir. Çözeltiler için bu bağntıda  $p$  yerine  $c$  konsantrasyonu gelir:

$$y = \frac{x}{m} = k c^n .$$

Burada;  $y$  : bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı

$m$  : adsorban miktarı

$x$  :  $m$  kütlesinin adsorpladığı madde miktarı

$c$  : denge halindeki çözeltinin konsantrasyonu.

Yukarıdaki bağıntının her iki tarafının logaritması alınırsa:

$$\log y = \log k + n \log c .$$

Yatay eksene  $\log c$ , düşey eksene ise  $\log y$  değerleri yerleştirilip grafik çizilirse, doğrunun eğimi  $n$  sabitini, düşey ekseni kestiği nokta ise  $\log k$  değerini verir.

### 2.6.2.2. Langmuir İzotermi

Bu izoterm, ‘adsorbe edilen gaz adsorban yüzey üzerinde bir tek-katmandan (monolayer) daha fazlasını oluşturmaz’ kavramına dayanan teorik olarak Langmuir tarafından türetilmiş bir bağıntıdır. Bu teoriye göre adsorplanan madde gaz ise;

$S$  : adsorplanan toplam alan

$Q$  : Örtülü yüzeyin kesri

$QS$  : örtülü yüzey

$(1-Q)S$  : örtülü olmayan (çiplak) yüzey

olmak üzere, adsorplanan gazın basıncı  $p$ , adsorpsiyon ve desorpsiyon katsayıları  $k_1$  ve  $k_2$  ile gösterilirse, ( $dt$ ) zaman aralığında adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması gerektiğinden

$$k_1 p(1 - Q)S dt = k_2 Q S dt$$

elde edilir. Buradan

$$Q = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

bulunur. Pay ve payda  $k_2$  ile bölünüp,  $\frac{k_1}{k_2} = b$  alınırsa

$$Q = \frac{bp}{1 + bp}$$

elde edilir. Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan gaz miktarı  $y$ , örtülü yüzey kesri ile orantılı olduğundan

$$y = kQ = \frac{kbp}{1 + bp}$$

olur.  $a = kb$  alınırsa

$$y = \frac{x}{m} = \frac{ap}{1 + bp}$$

bulunur. Adsorplanan maddedenin sıvı olması halinde ise;

$$y = \frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} .$$

Bu bağıntının her iki tarafı  $c$  ile bölünüp tersi alınırsa

$$\frac{c}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} c$$

elde edilir.  $c/y$  ile  $c$  arasında grafik çizilerek elde edilen doğrudan  $b/a$  eğimi ve düşey ekseni kestiği noktası olan  $1/a$  bulunabilir.

## 2.7. Katman Yapılı Kristallerden Kırınım

### 2.7.1. Yapısal İncelemelerde X-Işınları Kırınımının Önemi

Maddelerin kristallografik yapı incelemelerinde, x-ışını kırmım yöntemi önemli bir yer tutar. X-ışını kırmımda, maddenin kırmım deseni Fourier uzayında olup, bundan dolayı maddenin gerçek uzayı temsil eden fonksiyonların Fourier dönüşümleri o maddenin ters uzayındadır. Bu iki uzaydaki bilgilerden biri biliniyorsa diğer Fourier dönüşümü ile bulunabilir. Fourier dönüşümlerinin gerçek uzaydan ters uzaya geçişi analiz, ters uzaydan gerçek uzaya geçişi de sentez olarak adlandırılır. Kristal yapı analizlerinde bu dönüşümlerin her ikisi de sıkça kullanılır.

Bir maddededen saçılan x-ışınlarının girişiminin ifadesinde yapı faktörü kullanılır. Deneysel çalışmalarda kırmım genliği yerine genliğin karesi ile orantılı olan kırmım şiddeti elde edilir. Kırmım desenleri üzerindeki kuramsal incelemelerde,  $i(\vec{s})$  şiddetinin  $\vec{s}$  ters uzay vektörüne göre değişimleri incelenir. Maddenin kristal yapısı içerisindeki kusurların deneysel kırmım desenine olan etkileri kuramsal olarak incelenebilir. Bu uygulamanın katıhal fiziğinde önemi büyktür.

### 2.7.2. Kırınımın Genel Özellikleri

Maddesel ortamda x-ışını kırmımı, ortamın yük yoğunluğu dağılımının bir sonucu olarak meydana gelir. Sonlu boyutta homojen bir maddenin yük yoğunluğu dağılımının ortalaması, sonsuz homojen bir maddenin yük yoğunluğu dağılımının ortalaması olarak alınabilir. Maddenin sonlu boyutunu belirleyen şekil fonksiyonu  $c(\vec{r})$  olmak üzere yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu

$$g(\vec{r}) = g_{\infty}(\vec{r}) \cdot c(\vec{r}) \quad (2.7.1)$$

ile verilir. Burada  $g_{\infty}(\vec{r})$ , sonsuz boyutta yük yoğunluğu dağılım fonksiyonudur ve

$$c(\vec{r}) \Rightarrow \begin{cases} = 1 & (\text{madde içinde}) \\ = 0 & (\text{madde dışında}) \end{cases}$$

olarak tanımlanmış bir fonksiyondur.

$g(\vec{r})$  yük yoğunluğu dağılım fonksiyonu ile tanımlanmış bir maddeden saçılan  $\mathbf{x}$ -ışını genliği (Guinier 1963):

$$A(\vec{s}) = \int g(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\mathbf{v}_r . \quad (2.7.2)$$

Bu bağıntının ters Fourier dönüşümü :

$$g(\vec{r}) = \int A(\vec{s}) \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\mathbf{v}_s . \quad (2.7.3)$$

Kırınım şiddeti (\*) kompleks eşleniği göstermek üzere

$$i(\vec{s}) = A^*(\vec{s}) A(\vec{s}) \quad (2.7.4)$$

$c(\vec{r})$  şekil fonksiyonu ile tanımlanmış maddeyi oluşturan atom gruplarının kendi aralarında ayrı düzenli bir dağılımı bulunabilir. Amorf maddelerde böyle bir dağılım düzensizdir. Kristalli maddelerde ise atom gruplarının düzenli bir örgü dağılımı vardır.

#### 2.7.2.1. Üç Boyutlu Periyodik Kristallerde Yük Yoğunluğu

Bir kristal maddedeki yük dağılım fonksiyonu, maddenin sonsuz ve homojen olduğu varsayılarak belirlenir. Sonsuz boyutlu bir kristalde yük yoğunluğu üç boyutlu periyodik bir fonksiyondur. Kristal her bir örüğü noktasına atfedilen bir birim ile gösterilebilir.  $z(\vec{r})$  kristal örgütün dağılım fonksiyonu,  $g(\vec{r})$  birim hücre yük dağılım fonksiyonu olmak üzere, sonsuz boyutlu homojen bir kristal için yük yoğunluğu dağılımı

$$g_\infty = g(\vec{r}) * z(\vec{r}) \quad (2.7.5)$$

ile verilir. (\*) Faltung veya konvolüsyonu göstermek üzere sonlu bir kristal için yük yoğunluğu dağılımı :

$$g_e(\vec{r}) = g(\vec{r}) * [z(\vec{r}) \cdot c(\vec{r})] . \quad (2.7.6)$$

Kristallerde birim hücre vektörleri ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ) ve ( $p, q, n$ ) sıfır, negatif, pozitif tamsayılar olmak üzere

$$\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + n\vec{c} \quad (2.7.7)$$

konum vektörü ile tanımlanan noktalardan oluşan bir kristal örgü meydana gelir. Bu örgüdeki atomların dağılımı  $\delta$  Dirac fonksiyonu olmak üzere :

$$z(\vec{r}) = \sum_p \sum_q \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_{pqn}). \quad (2.7.8)$$

Birim hücredeki  $g(\vec{r})$  yük yoğunluğunun  $z(\vec{r})$  ile konvolusyonundan elde edilen sonsuz kristale,  $c(\vec{r})$  kristal şekil fonksiyonunun etkisi katılarak sonlu bir kristal için yük dağılımı

$$g_c(\vec{r}) = g(\vec{r}) * \left\{ \sum_p \sum_q \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_{pqn}) \cdot c(\vec{r}) \right\} \quad (2.7.9)$$

ile verilir. Genlik bu bağıntının Fourier dönüşümü alınarak bulunabilir.  $g(\vec{r})$ ,  $c(\vec{r})$  ve  $z(\vec{r})$  nin Fourier dönüşümleri sırasıyla  $F(\vec{s})$ ,  $S(\vec{s})$ ,  $Z(\vec{s})$  olmak üzere genlik (Guinier 1963) :

$$A(\vec{s}) = \frac{F(\vec{s})}{V_c} \left\{ \sum_h \sum_k \sum_\ell \delta(\vec{s} - \vec{r}_{hkl}^*) * S(\vec{s}) \right\}. \quad (2.7.10)$$

Burada  $V_c$ , birim hücre hacmidir.

### 2.7.3. Katman Yapılı Kıl Kristallerinden Kırınım

Kıl mineralleri uzayı katmanlar halinde doldurarak iki boyutta periyodiklik gösterirler. Kıl minerallerine benzer katman yapıda bulunan kristallere katman yapı kristaller denir. Yukarıdaki benzer işlemler katman kristallere uygulandığında  $\Omega = |\vec{a} \times \vec{b}|$  olmak üzere kırınım genliği :

$$\phi(\bar{s}) = \frac{F(\bar{s})}{\Omega} \cdot \left\{ \sum_h \sum_k \delta(\bar{s} - h\bar{a}^* - k\bar{b}^*) * S(\bar{s}_1, \bar{s}_2, \infty) \right\}. \quad (2.7.11)$$

Katman silikatlarda Denk.(2.7.11) genliğine karşılık gelen kırınlım şiddetini, (hk) indisli ters örgü noktalarında birbirine paralel olan silindirik sütunlarla temsil edilir (Şekil 2.13). Bir (hk) sütunu içerisinde kalan örgü vektörü, bu sütun boyunca birim vektör  $\hat{n}$  olmak üzere

$$\bar{s} = \bar{H}_1 + \bar{H}_2 + Z\hat{n} \quad (2.7.12)$$

ile verilir. Burada  $\bar{H}_1$  ve  $\bar{H}_2$  şöyle tanımlanır;  $\bar{X}$  ve  $\bar{Y}$ , (hk) geometrik düğümüne göre tanımlanan vektörler ve Z de sütun yüksekliği olmak üzere :

$$\bar{H}_1 = h\bar{a}^* + \bar{X}, \quad \bar{H}_2 = k\bar{b}^* + \bar{Y}. \quad (2.7.13)$$

Belli bir (hk) sütunu için kırınlım genişliği :

$$\phi_{hk}(Z) = \frac{1}{\Omega} F_{hk}(Z) S(\bar{X}, \bar{Y}). \quad (2.7.14)$$

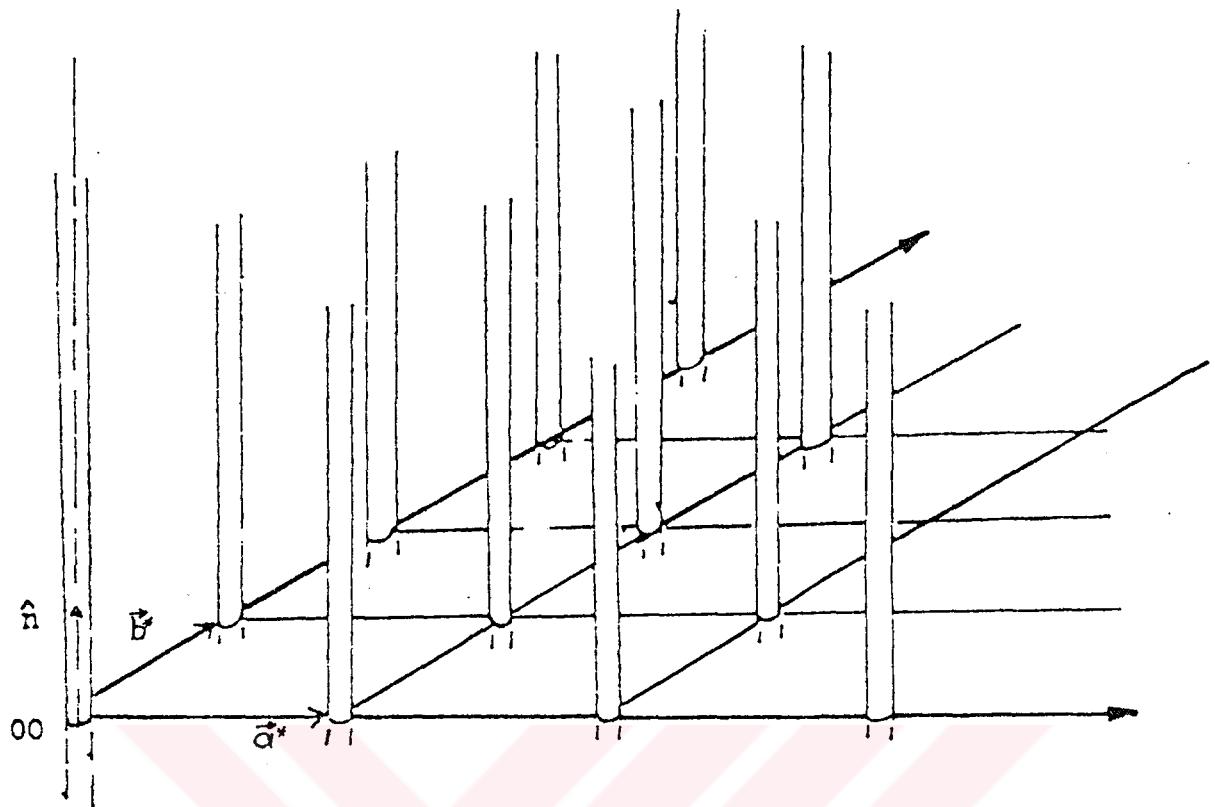
Birim hücre başına kırınlım şiddeti (Plançon 1976) :

$$i_{hk}(Z) = \frac{1}{\Omega\sigma} F_{hk}(Z) F_{hk}^*(Z) S(\bar{X}, \bar{Y}) S^*(\bar{X}, \bar{Y}). \quad (2.7.15)$$

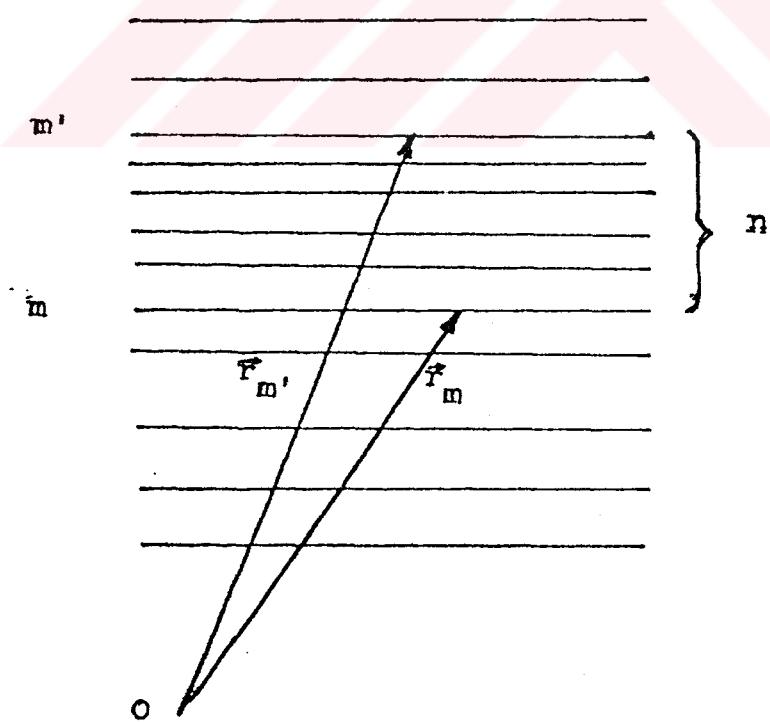
Burada  $\Omega$ , gerçek örgünün birim hücre alanı ve  $\sigma$ , kırınlım veren koherent bölgenin yüzey alanıdır. M katmanlı bir yapının kırınlım genişliği,  $\bar{x}_m$  katman konum vektörü olmak üzere(Şekil 2.14) :

$$A(\bar{s}) = \sum_{m=1}^M \phi_m(\bar{s}) \exp(-2\pi i \bar{s} \cdot \bar{x}_m) \quad (2.7.16)$$

Katmanlı yapının birim hücre başına kırınlım şiddeti :



Şekil 2.13. Kırınım şiddetinin hesabında kullanılan (hk) sütunları



Şekil 2.14. M katmanlı yapı

$$i(\bar{s}) = \frac{\Omega}{M\sigma} \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^M \phi_m(\bar{s}) \phi_{m'}^*(\bar{s}) \exp[-2\pi i \bar{s} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})] . \quad (2.7.17)$$

Katmanlı yapılarda kırınlık şiddetinin en genel halini gösteren bu bağıntı, katmanların özel durumları için ayrı ayrı ele alınabilir (Mèring 1949, Kakinoki ve Komura 1965).

### 2.7.3.1. Benzer (Özdeş) Katmanlı Yiğin Durumu

Katmanlı yapıların incelenmesinde, katmanların benzer olması en basit durumdur. Katman yapılarının aynı olduğu bu durumda katmanların bağıl yönelimleri farklılık gösterebilir. Bu farklılık katmanlararası girişimde bir faz farkı oluşturur. Denk.(2.7.17) yeniden düzenlenirse :

$$\frac{M\sigma}{\Omega} i(\bar{s}) = \sum_{m=1}^M \phi_m(\bar{s}) \phi_m^*(\bar{s}) + \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^M \phi_m(\bar{s}) \phi_{m'}^*(\bar{s}) \exp[-2\pi i \bar{s} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})] . \quad (2.7.18)$$

Reel kısmın fiziksel anlamı olduğundan, n. komşuluklu m ve m' katmanlarının bağıl konumu  $\vec{r}_n = \vec{r}_m - \vec{r}_{m'}$  olmak üzere, bu ifadenin reel kısmını alırsa

$$\frac{M\sigma}{\Omega} i(\bar{s}) = \sum_{m=1}^M \phi_m(\bar{s}) \phi_m^*(\bar{s}) + 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=1}^{M-n} \phi_m(\bar{s}) \phi_{m+n}^*(\bar{s}) \exp(-2\pi i \bar{s} \cdot \vec{r}_n) \right\} \quad (2.7.19)$$

haline gelir. Katmanların konum ve yönelimlerindeki farklılıklarından dolayı herbir katmanın şiddete katkısı gözönünde tutularak, birim hücre için şiddet ortalaması

$$\frac{M\sigma}{\Omega} i(\bar{s}) = \sum_{m=1}^M \overline{\phi_m(\bar{s}) \phi_m^*(\bar{s})} + 2 \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=1}^{M-n} \overline{\phi_m(\bar{s}) \phi_{m+n}^*(\bar{s}) \exp(-2\pi i \bar{s} \cdot \vec{r}_n)} \right\} \quad (2.7.20)$$

şeklinde alınır ve gerekli düzenlemeler yapılması

$$\frac{\sigma}{\Omega} i(\bar{s}) = \overline{|\phi_0(\bar{s})|^2} \operatorname{Re} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{M-1} \frac{M-n}{M} \sum_{j=1}^N P_{nj} \exp(-2\pi i \bar{s} \cdot \vec{r}_{nj}) \right\} \quad (2.7.21)$$

elde edilir. Burada  $n$  komşuluğundaki katmanların  $P_{nj}$  olasılığı ile,  $\vec{r}_{nj}$  ( $j = 1, 2, \dots, N \leq M - 1$ ) ile verilen bağlı yönelimlerde bulunabileceği gözönüne alınmış olup,

$$\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \phi_m(\bar{s}) \phi_m^*(\bar{s}) = \overline{|\phi_0(\bar{s})|^2} \quad (2.7.22)$$

bağıntısı kullanılmıştır.

$$q^n = \sum_{j=1}^N P_{nj} \exp(-2\pi i \bar{s} \cdot \vec{r}_{nj}) \quad (2.7.23)$$

ve

$$G(\bar{s}) = 1 + \frac{2}{M} \left\{ \sum_{n=1}^{M-1} (M-n) q^n \right\} = 1 + 2q(1-q)^{-1} + \frac{2}{M} (q^{M+1} - q)(1-q)^{-2} \quad (2.7.24)$$

gösterimleri kullanılrsa

$$\frac{\sigma}{\Omega} i(\bar{s}) = G(\bar{s}) \overline{|\phi_0(\bar{s})|^2} \quad (2.7.25)$$

elde edilir (Plançon 1976).

$M$  katmanlı bir parçacığın (hk) sütunları ile toz kristallerin kırınlık şiddetleri incelenebilir. İdeal bir tek kristalde bu (hk) sütunları tam örgü noktalarına rastgelmektedir. Kil mineralleri gibi incelenebilecek büyüklikte tek kristalleri elde edilemeyen maddelerin yapılarının aydınlatılması toz kristallerinin incelenmesi ile mümkün olmaktadır.

### 2.7.3.2. İdeal Bir Toz Örnekle Kırınlık

Toz parçacıklarının oluşturduğu bir maddenin XRD deseninin herhangi bir (hk) bandına, toz parçacıkların katkıları örnekteki yönelimleri nedeni ile farklıdır. Örnekteki

parçacıkların dağılımı, örnek normali ( $\hat{n}_s$ ) ve katman düzlem normali ( $\hat{n}$ ) ile temsil edilebilir. Homojen bir örnekteki parçacıkların yönelimleri sonucunda ( $\hat{n}$ ), ( $\hat{n}_s$ ) e göre bir dağılım gösterebilir.  $\vec{s}$  ile  $\vec{s}_0$  arasındaki açı  $\phi$ , parçacıkların bu doğrultudaki yönelme olasılığı  $N(\phi)$  olmak üzere şiddet (Plançon 1976) :

$$I(\vec{s}) = \int i(\vec{s}, \phi) N(\phi) \frac{dA}{s^2}. \quad (2.7.26)$$

İdeal (izotropik) bir tozda  $N(\phi)$ ,  $\phi$  den bağımsız olup,  $\frac{1}{4\pi}$  değerine eşittir:

$$I(\vec{s}) = \int i(\vec{s}, \phi) \frac{dA}{4\pi s^2} \quad (2.7.27)$$

Belli bir  $\vec{s}$  ( $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ) değeri için (hk) sütununun  $s$  yarıçaplı integrasyon küresi ile arakesit yüzeyi üzerinden hesaplanır (Şekil 2.15). Genel olarak deneysel bir (hk) bandının şiddet maksimumu, bu kürenin  $\vec{s}_0$  ile tanımlanan örgü noktasından geçmesi ile ortaya çıkar. Benzer (özdeş) katmanlı yığılardan oluşan bir toz için şiddet [Denk.(2.7.25)]

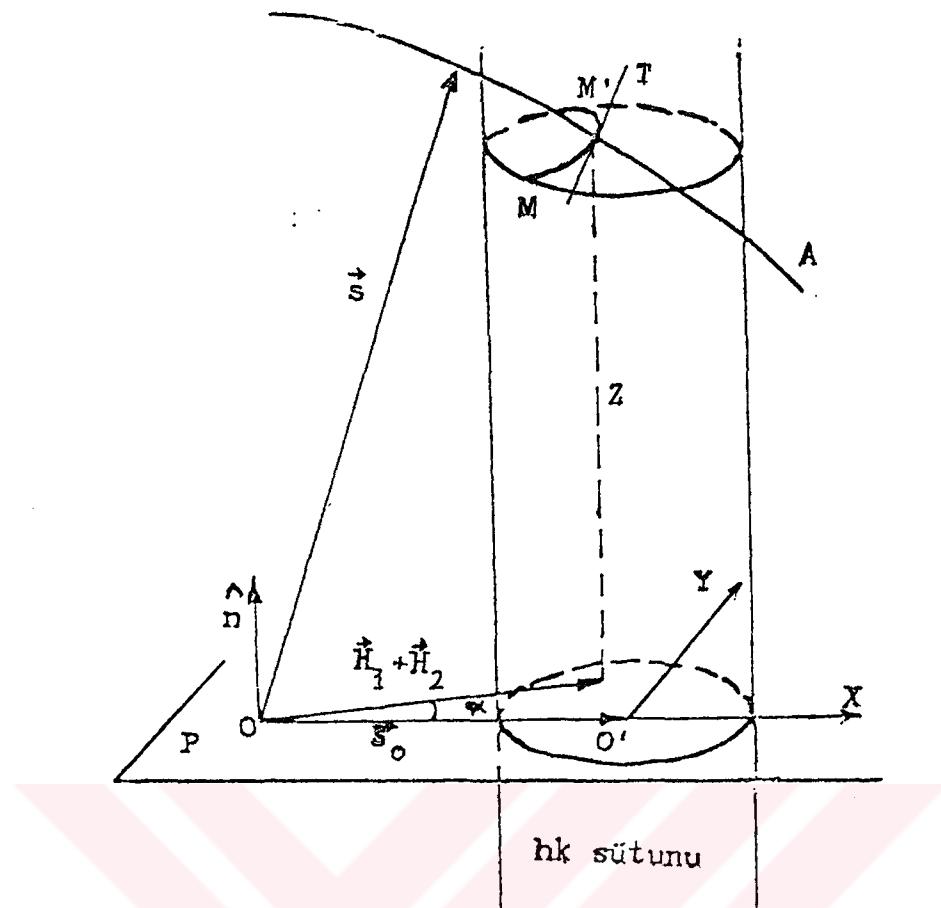
$$I(\vec{s}) = \frac{1}{4\pi s \sigma \Omega} \iint F(\vec{s}) F^*(\vec{s}) G(\vec{s}) S(\vec{X}, \vec{Y}) S^*(\vec{X}, \vec{Y}) d\phi dY \quad (2.7.28)$$

olur. Burada  $dA = sd\phi dY$  yüzey elemanıdır.

$$T(X) = \iint S(\vec{X}, \vec{Y}) S^*(\vec{X}, \vec{Y}) dY \quad (2.7.29)$$

tanımı yapılrsa şiddet:

$$I(\vec{s}) = \frac{1}{4\pi s \sigma \Omega} \int F(\vec{s}) F^*(\vec{s}) G(\vec{s}) T(X) d\phi. \quad (2.7.30)$$



Şekil 2.15. s yarıçaplı integrasyon küresi ile kesilmiş bir (hk) sütunu

Parçacıkların şekline bağlı olan  $T(X)$ ,  $r$  yarıçaplı daireler için  $J_n$  Bessel fonksiyonları olmak üzere (Besson 1980)

$$T(X) = \frac{r^3}{(\pi r X)^2} \left[ 1 - J_0(4\pi r X) + 2 \sum_n \frac{1}{(n-1)(n+1)} J_n(4\pi r X) \right] \quad (2.7.31)$$

ile verilir.

### 2.7.3.3. Toz Kristallerin $(00\ell)$ Yansımaları

Katman kristallerde  $(00\ell)$  yansımaları katmanlararası katyon konumları ve bazı kusurlar gibi önemli kristal özelliklerin bulunmasında kullanılabilir.  $(00\ell)$  yansımaları için  $h$  ve  $k$  değerleri sıfır olduğundan:

$$\bar{s} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + Z\hat{n} = Z\hat{n}. \quad (2.7.32)$$

Kısmen yönelmiş bir örnek için  $\phi$  açısı  $\pi/2$  değerinden çok az sapacağından  $N(\phi)$  yine  $1/4\pi$  alınabilir. Buna göre kısmi yönelim için  $(00\ell)$  yansımaya şiddeti [Denk.(2.7.27)] :

$$I_{00}(\vec{Z}) = \frac{1}{4\pi\sigma\Omega Z^2} \iint F(\vec{Z}) F^*(\vec{Z}) G(\bar{s}) S(\vec{X}, \vec{Y}) S^*(\vec{X}, \vec{Y}) dA. \quad (2.7.33)$$

$(00\ell)$  yansımaları için şekil fonksiyonunun belirlediği alan

$$\sigma = \iint S(\vec{X}, \vec{Y}) S^*(\vec{X}, \vec{Y}) dA = \iint S(\vec{X}, \vec{Y}) S^*(\vec{X}, \vec{Y}) dX dY \quad (2.7.34)$$

olacağından Denk.(2.7.33)

$$I_{00}(\vec{Z}) = \frac{1}{4\pi\Omega Z^2} F_{00}(\vec{Z}) F_{00}^*(\vec{Z}) G_{00}(\vec{Z}) = \frac{1}{4\pi\Omega Z^2} |F_{00}(\vec{Z})|^2 G_{00}(\vec{Z}) \quad (2.7.35)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada  $F_{00}(\vec{Z})$ , birim hücrenin yapı faktörü olup

$$F_{00}(\vec{Z}) = \sum_{i=1}^N K_i f_i(Z) \exp(-2\pi i z_i \vec{Z}) \quad (2.7.36)$$

ile ifade edilir. Burada  $K_i$ , birim hücre içindeki atomların miktarları ve  $f_i$ , saçma faktörleridir.  $G_{00}(\vec{Z})$ , birim katman kalınlığı  $d_{001}$  olan  $M$  özdeş katmandan meydana gelen bir istif için modülasyon fonksiyonudur.  $(00\ell)$  yansımaları, katmanların kendi düzlemlerinde dönmelerinden ve ötelemelerinden etkilenmediği için Denk.(2.7.24) de

$$q = \exp(-2\pi i Z d_{001}) \quad (2.7.37)$$

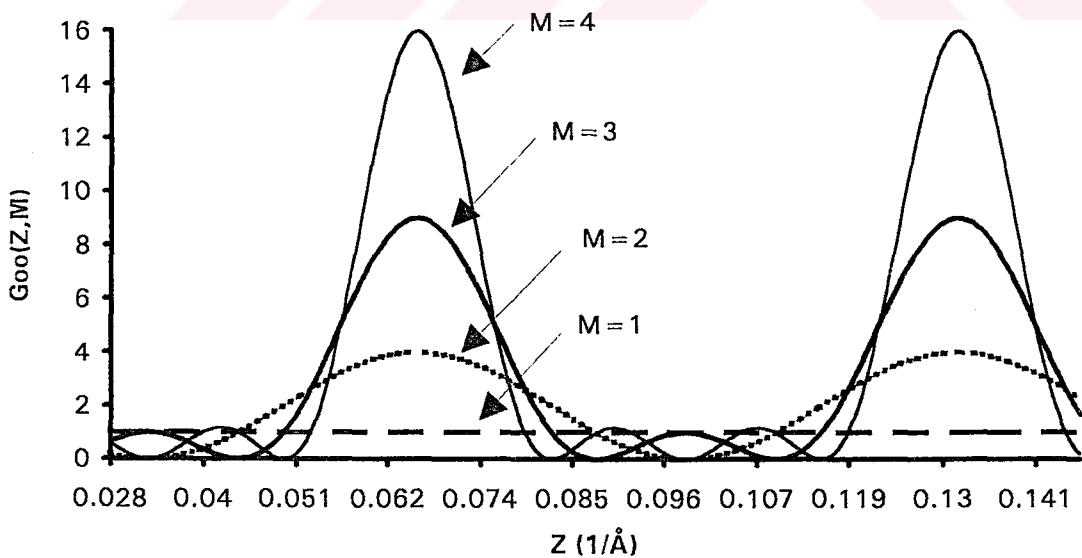
almabilir. Bu durumda  $M$  katmanlı istif için modülasyon fonksiyonu

$$\begin{aligned}
 &= \operatorname{Re} \left\{ 1 + \frac{2 \exp(-2\pi i Z d_{001})}{1 - \exp(-2\pi i Z d_{001})} + \frac{2 \exp(-2\pi i Z d_{001}) [\exp(-2\pi i Z M d_{001}) - 1]}{M [1 - \exp(-2\pi i Z d_{001})]^2} \right\} \\
 &= \frac{\sin^2(M\pi Z d_{001})}{M \sin^2(\pi Z d_{001})} \tag{2.7.38}
 \end{aligned}$$

bulunur.  $(00\ell)$  yansımaları incelenen toz örnekte, parçacıkların  $(00\ell)$  düzlemlerine dik doğrultudaki kalınlıkları ( $t = M d_{001}$ ) birbirlerinden farklı olabilir. Böylece her parçacık için,  $G_{00}(\vec{Z})$  modülasyon fonksiyonu farklı profiller verir (Şekil 2.16). Bu nedenle  $G_{00}(\vec{Z})$  yerine  $G_{00}(\vec{Z}, M)$  almak daha uygun olur. Buna göre şiddet ifadesi

$$I_{00}(\vec{Z}) = \frac{|F_{00}(\vec{Z})|^2}{4\pi\Omega Z^2} G_{00}(\vec{Z}, M) \tag{2.7.39}$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Modülasyon fonksiyonu ifadesinde, katman kalınlığı  $d_{001}$  sabit alınırsa  $(00\ell)$  düzlemlerine dik doğrultudaki parçacık kalınlığı  $t$ , katman sayısı  $M$  ile değişir. Toz örnekteki parçacık kalınlıkları (katman sayıları) birbirinden



Şekil 2.16.  $G_{00}(\vec{Z}, M)$  modülasyon fonksiyonunun parçacıkların katman kalınlıkları ile değişimi

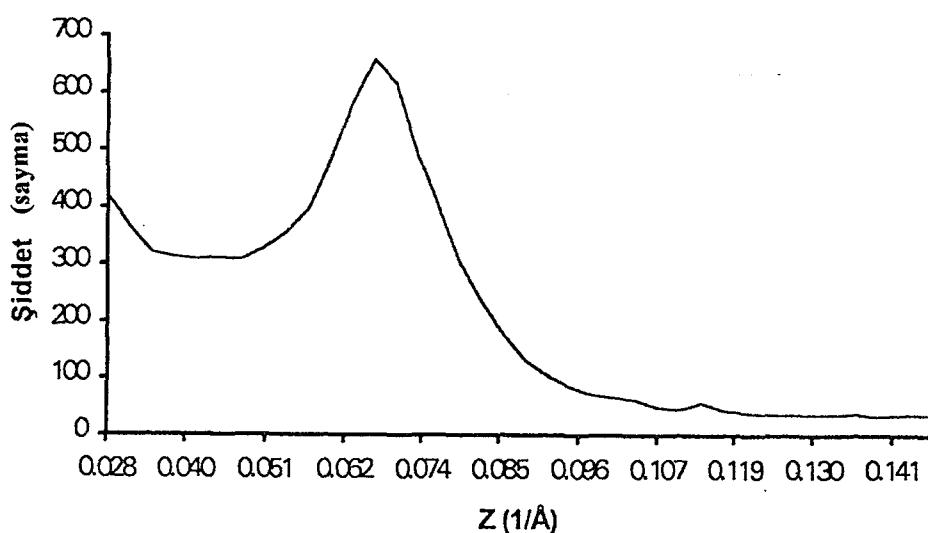
farklı olacağından Denk.(2.7.39) şiddet ifadesine katmanların kalınlık dağılımını da eklemek gerekir. Bu dağılım fonksiyonu  $\alpha(M)$  ile gösterilirse şiddet ifadesi (Besson 1980) :

$$I_{00}(\bar{Z}) = \frac{|F_{00}(\bar{Z})|^2}{4\pi\Omega Z^2} \sum_M \alpha(M) G_{00}(\bar{Z}, M). \quad (2.7.40)$$

#### 2.7.3.4. Katmanların Kalınlık Dağılım Fonksiyonunun Hesaplanması

İncelenen toz örnekte, deneysel desendeki piklerin genişlemesine parçacık büyüğlüğü, katman kalınlıklarının ( $d_{001}$ ) özdeş olmaması (strain etkisi) ve difraktometreye bağlı diğer etkiler neden olur. Bu çalışmada, strain etkisi ve difraktometreye bağlı diğer etkiler gözönüne alınmayarak, parçacık büyüğünün deneysel desenin (001) pikindeki genişlemesine etkisi incelenmiştir.

$\alpha(M)$  kalınlık dağılım fonksiyonunu bulmak için deneysel desenin Fourier dönüşümünün ikinci türevi alınır (Guinier 1963).  $t = Md_{001}$ , (001) düzlemine dik



Şekil 2.17.  $\rho(t)$  nin hesaplanması sırasında kullanılan (001) yansımıya bölgesi

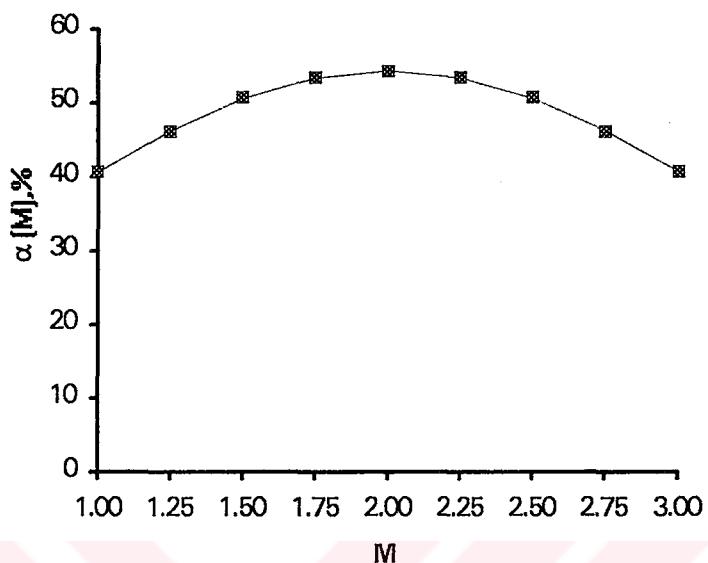
doğrultudaki parçacık kalınlığı olmak üzere t kalınlıklı parçacıkların 001 yansımaya bölgesindeki (Şekil 2.17) dağılım fonksiyonu

$$\begin{aligned}
 \rho(t) &= \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ \int_{Z=Z_1}^{Z=Z_2} i(Z) \exp(2\pi i Z t) dZ \right] \\
 &= \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_{Z=Z_1}^{Z=Z_2} (2\pi i Z)^2 i(Z) \exp(2\pi i Z t) dZ \right] \\
 &= \left[ \int_{Z=Z_1}^{Z=Z_2} (2\pi i Z)^2 i(Z) \exp(2\pi i Z t) dZ \right] \quad (2.7.41)
 \end{aligned}$$

ile verilir.  $t = M d_{001}$  olduğundan toz örnek içindeki parçacıkların katman sayıları cinsinden  $\rho(t) = \rho(M d_{001})$  fonksiyonu  $M = M_{\min}$  ile  $M = M_{\max}$  arasında 1 e normlanır :

$$\left[ \sum_{M=M_{\min}}^{M=M_{\max}} \rho(M d_{001}) \right] = 1. \quad (2.7.42)$$

1 e normlanan  $\rho(M d_{001})$  ler  $\alpha(M)$  ile gösterilir.  $\alpha(M)$  in M ile değişimi Şekil 2.18 de gösterilmiştir.  $\alpha(M)$  ifadesi Denk.(2.7.40) da yerine konulur ve  $M = M_{\min}$  ile  $M = M_{\max}$  arasında toplam alınarak  $I_{00}(Z)$  şiddet dağılımı bulunur. Buradan elde edilen teorik desen ile deneysel desen arasında uyum sağlanılarak katmanlararası katyon konumları bulunur.



Şekil 2.18. Katmanların kalınlık dağılım fonksiyonu  $\alpha(M)$  in  $M$  ile değişimi

### **3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI**

#### **3.1. Maksimum Adsorpsiyon Konsantrasyonunun ve Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi**

Adsorplanmış kıl örneklerinin XRD, IR, XRF, DTA-TG analizlerinin yapılabilmesi için en az yaklaşık 25 g olması gereklidir. 25 g kılın adsorpsiyon işleminin yapılmasıından önce, maksimum çözelti adsorpsiyonu konsantrasyonu bilinmelidir. Bu maksimum konsantrasyon, kılın maksimum adsorpsiyon yaptığı organik madde çözeltisinin konsantrasyonuna karşılık gelir. Bu ve adsorpsiyon izotermının tespiti için yaklaşık  $3 \cdot 10^{-2}$  g lik kıl örnekleri alınarak işlem yapılır. Böylece fazla kıl harcanması önlenmiş olur. Adsorpsiyon sonuçlarının sağlıklı olabilmesi amacıyla kıl kütlesinin ölçümlünde duyarlı terazi kullanılmış ve işlemler sırasında kıl kaybı olmamasına özen gösterilmiştir.

##### **3.1.1. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu**

###### **3.1.1.1. Adsorpsiyon İşlemi**

0,1 Molar (M) metilamin hidroklorür çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 0,005 M, 0,01 M, 0,015 M, 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M ve 0,045 M lik çözeltiler hazırlanarak farklı yedi konsantrasyonda adsorpsiyon işlemi yapıldı. Burada yalnızca 0,005 M lik konsantrasyon için hesaplamaların nasıl yapıldığı açıklanacaktır. Bu ve diğer konsantrasyonlar için yapılan hesaplamalardan elde edilen değerler Çizelge 3.1 de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu Sonuçları

Konsantrasyon (molar)	Kil kütlesi (g) · 10 <sup>-2</sup>	C <sub>1</sub> (molar) · 10 <sup>-3</sup>	C <sub>2</sub> (molar) · 10 <sup>-3</sup>	x · 10 <sup>-3</sup>	y=x/m	logy	logC <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> /y
0,005	2,88	8,6144	5,9216	9,0908	0,3156	-0,5007	-2,2275	0,0187
0,01	2,61	12,4612	9,3837	10,3895	0,3980	-0,4000	-2,0276	0,0235
0,015	2,77	15,6925	12,1534	11,9478	0,4313	-0,3651	-1,9153	0,0281
0,02	2,91	24,0015	20,1547	12,9866	0,4462	-0,3504	-1,6956	0,0451
0,03	2,85	30,9258	27,0790	12,9867	0,4556	-0,3413	-1,5673	0,0594
0,04	2,79	42,4662	38,7732	12,4673	0,4468	-0,3498	-1,4114	0,0867
0,045	2,74	48,6211	44,8512	12,7271	0,4645	-0,3330	-1,3482	0,0965

0,1 Molarlık çözeltiden 0,005 M lik çözelti elde etmek için, çözeltiden kaç ml alınacağı

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

bağıntısından hesaplandı;

C<sub>1</sub> : 0,1 M ( çözeltinin konsantrasyonu)

C<sub>2</sub> : 0,005 M

V<sub>1</sub> : 0,1 M lik çözeltiden 0,005 M lik konsantrasyon için alınması gereken hacim

V<sub>2</sub> : 50 ml ( balonjoje hacmi).

Buradan V<sub>1</sub> = 5 ml bulundu. 0,1 M lik çözeltiden 5 ml alınarak 100 ml ye tamamlandı. Daha sonra bu 50 ml lik iki balonjojeye aktarıldı. Böylece her iki balonjojede 0,005 M lik çözelti elde edilmiş oldu. Bunlardan bir tanesinin içindeki çözelti koyu renkli reaktif tüpüne konularak, üzerine kil numunesinden 0,0288 g tartılarak ilâve edildi. Tüpün içine bir magnet konularak kapağı kapatıldı. Çalkalandıktan sonra tüp 20 °C de tutulan sirkülasyonlu bir termostat içine yerleştirildi. Tüpün altına bir magnetik karıştırıcı konuldu. Burada 3 saat bekletildi. Bu sürenin sonunda killi çözelti santrifüj tüpleri içine konularak, 15 dk süreyle santrifüjlendi. Böylece kil kısmı ayrılmış oldu. Kalan sıvı kısımdan 25 ml alınarak azot tayini yapmak üzere kjeldahl cihazına konuldu.

Kjeldahl cihazı, bir balon ve buna bağlı olan bir soğutucu sistemden oluşur. Soğutma işlemi, devamlı su sirkülasyonunun sağlanmasıyla yapılır. Balon içerisinde 10 ml %30 luk NaOH çözeltisi konuldu. Üzerine 25 ml killi kısımdan santrifüje ayrılan çözelti ilave edildi. Balonun kapağı hemen kapatılarak, dışarıya gaz ( $\text{NH}_3$ ) çıkışının önlenmiş olduğu. Soğutucunun altındaki kaba 50 ml 0,2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konuldu. Soğutucu sistem ve balonun altındaki ısıtıcı çalıştırıldı. Reaksiyonun bitmesi için yaklaşık 75 dk beklenildi. Ardından soğutucu altındaki ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$ ) den oluşan sıvı 100 ml ye seyreltilip, bundan 25 ml alınarak titrasyon işlemi yapıldı. Sonuçta  $\text{S}_2$  sarfiyatı bulundu.

Adsorpsiyon işlemi yapılmayan diğer 50 ml lik çözeltiden (kilsiz) 25 ml alınıp, yukarıdaki aynı yöntemle (kjeldahl + titrasyon)  $\text{S}_3$  sarfiyatı bulundu.

$\text{S}_1$  sarfiyatı ise kör analiz adı verilen yöntemle bulundu. Bu yöntemde 50 ml 0,2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alınıp 100 ml ye seyreltildi. Bunun 25 ml si alınarak kjeldahl cihazına konulmadan titrasyon işlemi yapıldı.

Titrasyon işleminde, 50 ml 0,1 N NaOH çözeltisi bürete konuldu. Kjeldahl işlemi sonucunda elde edilmiş 100 ml ye seyreltilen çözeltiden 25 ml alınarak büretin altındaki erlene konuldu. Üzerine indikatör olarak metil kırmızısından 2 damla damlatıldı. Erlenin altına magnetik karıştırıcı konularak büretin musluğu açıldı. Vişne renkli sıvı soğan rengine dönüşünce musluk kapatılarak, büretten sarfiyatlar okundu.

Sarfiyatların titrasyon ile tayininde indikatör adı verilen organik boyar madde, titre edilecek çözeltiye bir iki damla katılır. İndikatörlerin asidik ve bazik ortamda renkleri farklılığından, renk dönüşümüne kadar titrasyon işlemeye devam edildi. Sonuçta sarfiyat bulundu.

Titrasyon sonuçlarının hesabı  $T = S FN m$  bağıntısı ile yapıldı. Burada;

T : tayini istenen madde miktarı

S : sarfiyat

N : NaOH çözeltisinin normalitesi (0,1 N)

F : NaOH çözeltisinin faktörü

$$m = \frac{H_2SO_4 \text{ün miliesde gér gramı}}{1000} = 0,049$$

a) Kör analiz ( $S_1$  sarfiyatı)

0,1 N NaOH in faktörünün hesabı  $FS = F_1 V$  bağıntısından bulundu. Burada  $F_1$ , bir asidin faktörü olup, değerinin bilinmesi gereklidir. Asit olarak 0,1 N HCl ( $F_1 = 0,9821$ ) kullanılmıştır. Bu asitten 25 ml alınarak titrasyon işlemi yapıldı. Sarfiyat  $S = 25,53$  olarak bulundu. Sonuçta 0,1 N NaOH in faktörü

$$F = \frac{25 \cdot 0,9821}{25,53} = 0,9617$$

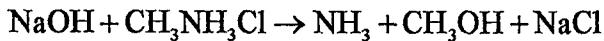
olarak bulundu. Daha sonra, 0,2 N  $H_2SO_4$  çözeltisinden 25 ml alınarak titredildi ve sarfiyat  $S'_1 = 26,46$  olarak bulundu. Bu çözelti 100 ml ye seyreltilip 25 ml alındıktan sonra gerçek sarfiyat  $S_1 = S'_1 \cdot 4 = 105,84$  olarak bulundu. Sonuçta

$$T_1 = S_1 FN m = 0,49875 \text{ g}$$

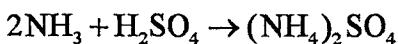
bulundu.

(b) Adsorplanmayan metilamin hidroklorür tayini ( $S_2$  sarfiyatı)

Kjeldahl cihazının balonu içerisinde konulan NaOH çözeltisi ile metilamin hidroklorür çözeltisi ıstılarak kaynatılma sonucu



tepķimesini verir. Daha sonra amonyak ( $NH_3$ ) buharlaşarak soğutucu altındaki  $H_2SO_4$  lü çözelti içinde



tepkimesi oluşur. Bu son çözeltinin 100 ml ye seyreltilmiş kısmından 25 ml alınıp titrasyon sonucu  $S_3 = S'_3 \cdot 4 = 25,9 \cdot 4 = 103,6$  sarfiyatı bulundu. Sonuçta

$$T_3 = S_3 F N m = 0,48820 \text{ g}$$

bulunur.  $(T_1 - T_3)$  farkı adsorpsiyonsuz kısmın  $C_1$  konsantrasyonu ile orantılıdır.

$T = T_1 - T_3$  olsun. 98 g  $H_2SO_4$  ile 34 g  $NH_3$  birleştiğinden  $T$  gram  $H_2SO_4$  ile

$$x = \frac{T \cdot 34}{98} \text{ kadar } NH_3 \text{ birleşir. Bu } x \text{ değeri, } T \text{ g } H_2SO_4 \text{ ü harcayan } NH_3 \text{ miktarıdır.}$$

$x$  g  $NH_3$ , açığa çıkan  $CH_3NH_3Cl$  miktarı  $y$  olsun. Yukarıdaki tepkime gereği, 17 g  $NH_3$ , 67,52 g  $CH_3NH_3Cl$  den oluşursa  $x$  gram  $NH_3$

$$y = \frac{x \cdot 67,52}{17} \text{ g}$$

$CH_3NH_3Cl$  den oluşur. Bu değer 25 ml lik örnekteki miktarıdır. 25 ml nin 1000 ml olması için ( $25 \cdot 40 = 1000$ )

$$y' = \frac{x \cdot 67,52}{17} \cdot \frac{40}{67,52} = \frac{x \cdot 40}{17} \text{ g}$$

olur. Bu  $y'$  değeri adsorpsiyon yapılmayan kısmın  $C_1$  konsantrasyonunu verir :

$$C_1 = \frac{T \cdot 80}{98} = 8,6144 \cdot 10^{-3} \text{ Molar.}$$

(c) Adsorplanan metilamin hidroklorür tayini ( $S_2$  sarfiyatı)

(b) kesimindeki işlemler aynen tekrar edilerek  $S_2 = 26,075 \cdot 4$  ve  $T_2 = 0,4915$  g bulunur.  $(T_1 - T_2)$ , adsorpsiyonlu kısmın  $C_2$  konsantrasyonu ile orantılıdır. Aynı bağıntılarla

$$C_2 = 5,9216 \cdot 10^{-3} \text{ Molar}$$

bulunur.  $C_1 - C_2$  farkı ise kılın adsorpladığı metilamin hidroklorür miktarını verir. Bu sonuçlar 0,1 M lik çözeltiden 50 ml alınarak yapılmıştır. 1000 ml için kılın adsorpladığı miktar

$$x = \frac{C_1 - C_2}{20} \cdot 67,52$$

olur. Diğer konsantrasyonlar için de aynı hesaplamalar yapılır.

### 3.1.1.2. Metilamin Hidroklorür Adsorpsiyonu İzotermelerinin Hesabı

#### (a) Langmuir İzotermi

Çizelge 3.1 de  $C_2$  değerleri yerine  $x_i$ ,  $C_2/y$  değerleri yerine ise  $y_i$  alınalım.  
Lineer regresyon analizi sonuçları:

$$\sum x_i = 0,15832 \quad \sum x_i^2 = 4,925315 \cdot 10^{-3} \quad \bar{x} = 0,022616$$

$$(\sum x_i)^2 = 0,02506 \quad (\bar{x})^2 = 5,115 \cdot 10^{-4} \quad \sum x_i y_i = 0,01089$$

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 1,3447 \cdot 10^{-3} \quad \sum (x_i - \bar{x})y_i = 2,783 \cdot 10^{-3} \quad \sum y_i = 0,35842$$

$$\sum y_i^2 = 0,02412 \quad \bar{y} = 0,0512 \quad (\sum y_i)^2 = 0,12847$$

$$(\bar{y})^2 = 2,622 \cdot 10^{-3}$$

$$y = b_0 + b_1 x \quad b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}$$

$$b_1 = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n} = 2,06952 \quad b_0 = 4,398 \cdot 10^{-3}$$

$$y = 4,398 \cdot 10^{-3} + 2,06952x$$

$$(n-2)s^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} - b_1 \sum (x_i - \bar{x})y_i \quad s = 1,6294 \cdot 10^{-3}$$

(i) Eğimin standart hatası

$$S_b = \frac{s}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = 4,4 \cdot 10^{-2}$$

(ii) Doğrunun düşey ekseni kesmesi ile ilgili standart hata

$$S_a = \frac{s}{\sqrt{n}} = 6,1586 \cdot 10^{-4}$$

Langmuir izotermi katsayıları:

$$\frac{1}{a} = 4,398 \cdot 10^{-3} \Rightarrow a = 227,377$$

$$\frac{b}{a} = 2,06952 \Rightarrow b = 470,562$$

(b) Freundlich Izotermi

Çizelge 3.1 de  $\log y$  değerleri yerine  $y_i$ ,  $\log C_2$  değerleri yerine  $x_i$  alınsın. Lineer regresyon analizi sonuçları:

$$b_1 = 0,1527 \quad b_0 = -0,1112$$

$$y = b_0 + b_1 x = -0,1112 + 0,1527 x$$

(i) Eğimin standart hatası

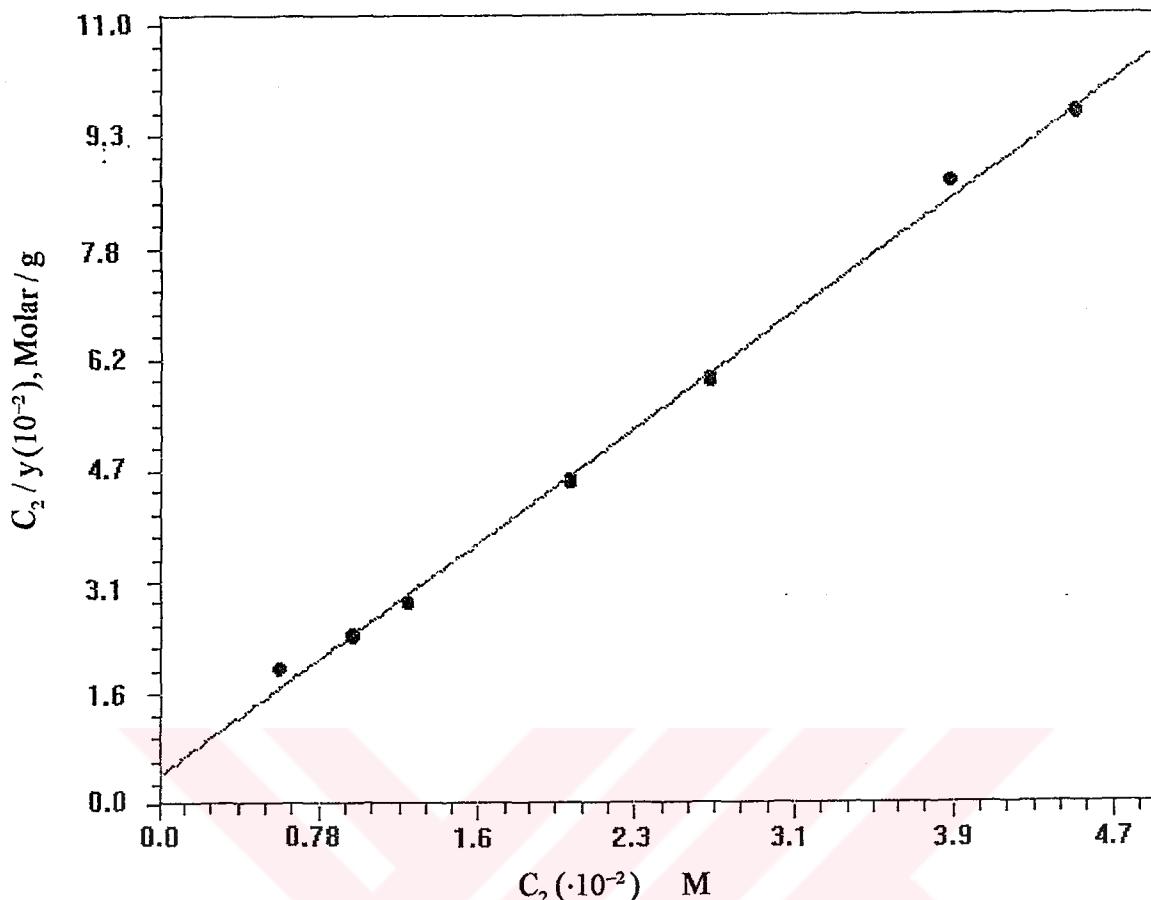
$$S_b = 4,1 \cdot 10^{-2}$$

(ii) Düşey eksenle ilgili standart hata

$$S_a = 126,69 \cdot 10^{-4}$$

Freundlich izotermi katsayıları:

$$\log k = -0,112 \Rightarrow k = 0,774 \quad n = 0,1527.$$



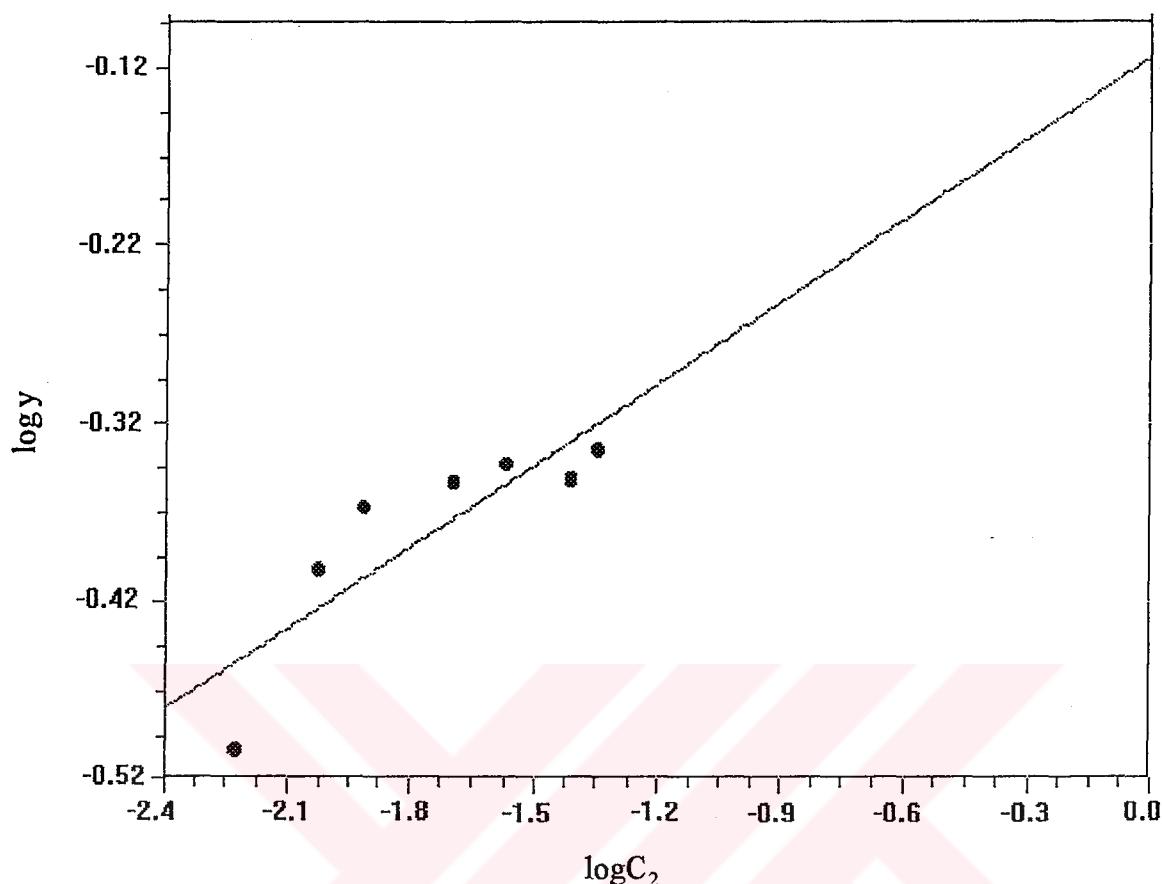
Şekil 3.1. Metilamin hidroklorürün Langmuir adsorpsiyon izotermi

Her iki izoterm (Şekil 3.1 ve 3.2) için standart hata değerlerine bakıldığından, eğimin standart hatası yaklaşık aynı olmakla birlikte, düşey eksenle ilgili olan standart hata Langmuir izoterminde yaklaşık 100 kat daha küçük olduğu için, metilamin hidroklorür adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu sonucuna varılmıştır.

Metilamin hidroklorürün adsorpsiyon konsantrasyonu grafiğinden (Şekil 3.3), adsorpsiyonun 0,03 M lik konsantrasyonda sabit kaldığı ve eğrinin gidişinden 0,045 M dan büyük konsantrasyonlarda adsorpsiyon konsantrasyonunun değişmediği açıktır. Bu grafikten 0,045 M lik konsantrasyonda 1 g kılın adsorpladığı miktar  $y = 0,4665$  g olarak bulundu. 25 g kilde adsorplanacak miktar ise  $y' = 11,6125$  g olur.

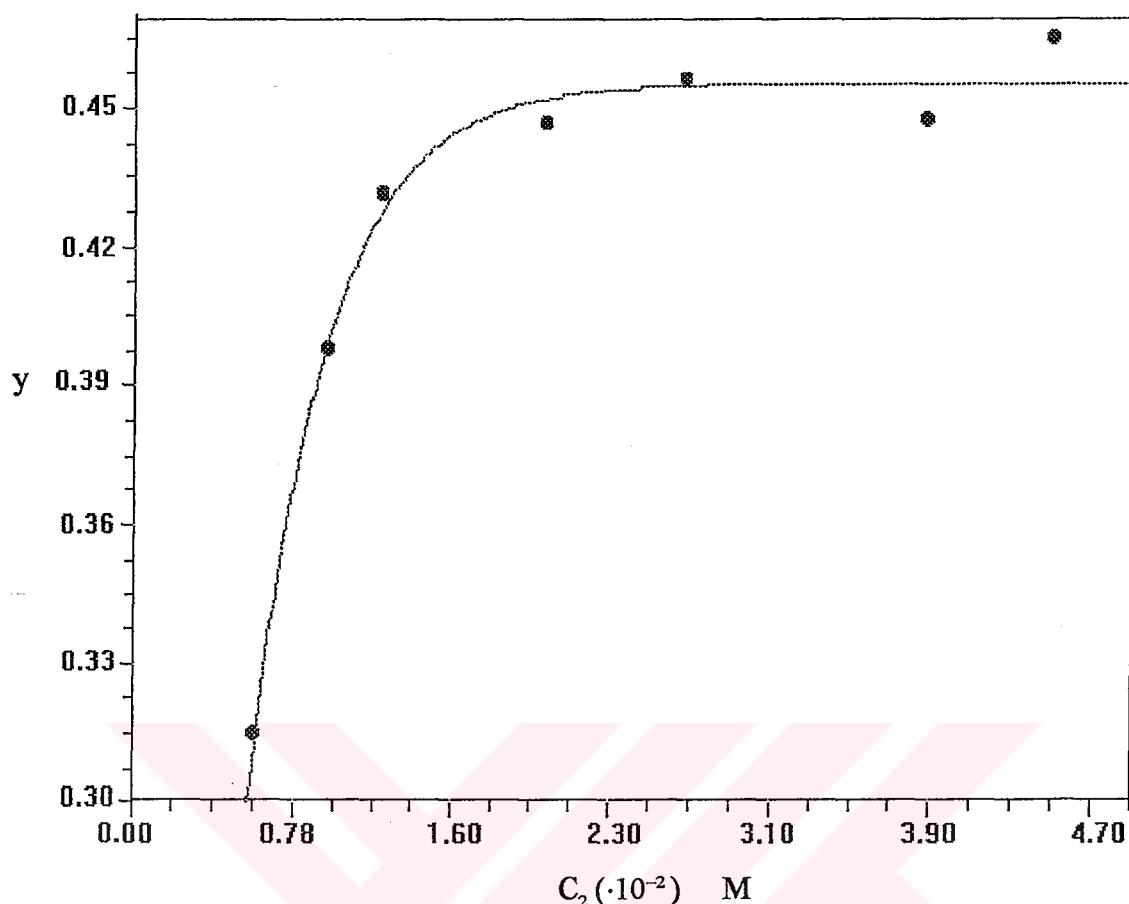
500 ml lik metilamin hidroklorür çözeltisi hazırlayacağımızdan;

$$x' = \frac{11,6125 \cdot 1000 \text{ ml}}{500 \text{ ml} \cdot 67,52} = 0,344 \text{ Molar} \cong 0,4 \text{ Molar}.$$



Şekil 3.2. Metilamin hidroklorürün Freundlich adsorpsyon izotermi

Katı haldeki metilamin hidroklorürden 13,5 g (250 ml lik çözelti için gereken gram değeri) alınarak, 250 ml 0,8 Molarlık çözelti hazırlandı. Diğer 250 ml saf su içerisinde 25 g kıl konuldu. 250 ml lik metilamin hidroklorür çözeltisi, killi çözelti bir termostat içerisinde ( $20^{\circ}\text{C}$ ) magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken bir ayırma hunisi ile damlatıldı. Böylece kıl yüzeylerinin aşınması önlenmiş oldu. Sonuçta 250 ml lik iki çözeltinin konsantrasyonu 0,4 Molara inmiş oldu. Damlatma işlemi bittikten sonra 3 saat süreyle adsorpsyon işlemeye başlandı. Ardından çözelti filtrelenip üç kez yıkandı, kıl yüzeyindeki metilamin hidroklorür uzaklaştırıldı. Daha sonra bir etüvde  $100^{\circ}\text{C}$  de 12 saat süreyle kurutulup, XRF, XRD, IR, DTA-TG analizlerinin yapılması için nemsiz bir ortamda saklandı.



Şekil 3.3. Metilamin hidroklorürün adsorpsiyon konsantrasyonu grafiği

25 g kilin 1 gramı başına adsorplanan metilamin hidroklorür miktarının bulunması için  $C_2$  konsantrasyonu hesaplandı. Bu hesaplamada yeniden kör analiz yapıldı ve  $T_1 = 0,4965 \text{ g}$  bulundu.  $T_2$  değeri ise, 0,8 Molarlık çözelti 250 ml ye seyreltilip, bu çözeltiden 25 ml sinin titrasyonu ile elde edildi ( $T_2 = 0,13 \text{ g}$ ). Sonuçta;

$$C_2 = (T_1 - T_2) \cdot \frac{80}{98} = 0,2984 \text{ Molar.}$$

Bu  $C_2$  değerinden adsorpsiyon sonrası kalan miktar

$$z = C_2 \cdot \frac{67,52}{2} = 10,074 \text{ g}$$

olarak bulundu (500 ml lik çözelti olduğundan ikiye bölündü). Buradan adsorplanan miktar  $13,5 - 10,074 = 3,426 \text{ g}$  olur. 25 g kilin gram başına adsorpladığı miktar ise

$\frac{3,426}{25} = 0,137 \text{ g}$  olur. Bu değer ile izotermelerin hesabından bulunan gram başına

adsorpsiyon miktarının ( $0,045 \text{ M}$  lik konsantrasyonda  $0,4645 \text{ g}$ ) farklı olması,  $25 \text{ g}$  kille çalışılırken magnetik karıştırıcıının daha yoğun olan bu ortamı homojen olarak karıştırmamasından kaynaklanır.

### 3.1.2. Metilamin Adsorpsiyonu

#### 3.1.2.1. Adsorpsiyon İşlemi

Metilamin adsorpsiyonunda da metilamin hidroklorür adsorpsiyonunda yapılan aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Tek fark, metilaminin kaynama noktası düşük ( $48^\circ\text{C}$ ) olduğundan, filtreleme ve yıkama işleminden sonra kuruması için  $20^\circ\text{C}$  deki vakumlu bir etüvde yaklaşık 1 ay bekletilmiştir. Hesaplama sonuçları Çizelge 3.2 de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Metilamin Adsorpsiyonu Sonuçları

Konsantrasyon (molar)	Kil kütlesi (g) $\cdot 10^{-2}$	$C_1$ (molar) $\cdot 10^{-3}$	$C_2$ (molar) $\cdot 10^{-3}$	x $\cdot 10^{-3}$	y=x/m	logy	logC <sub>2</sub>	$C_2/y$
0,005	2,52	8,6958	6,1382	3,9719	0,1576	-0,8023	-2,2119	0,0389
0,01	2,64	10,7419	6,9055	5,9579	0,2256	-0,6465	-2,1608	0,0305
0,015	2,58	13,0437	8,4400	7,1495	0,2771	-0,5573	-2,0736	0,0304
0,02	2,87	18,4147	13,1972	8,1027	0,2823	-0,5492	-1,8795	0,0467
0,03	2,72	26,0875	19,1820	10,7242	0,3942	-0,4042	-1,7171	0,0486
0,04	2,75	41,4331	35,2948	9,5326	0,3466	-0,4601	-1,4522	0,1018
0,045	2,68	49,1059	43,2746	9,0560	0,3379	-0,4712	-1,3637	0,1280

### 3.1.2.2. Metilamin Adsorpsiyonu İzotermelerinin Hesabı

#### (a) Langmuir İzotermi

Lineer regresyon sonuçları:

$$b_1 = 2,552 \quad b_0 = 0,0125$$

$$y = b_0 + b_1 x = 0,0125 + 2,552x$$

(i) Eğimin standart hatalı

$$S_b = 2,209 \cdot 10^{-1}$$

(ii) Düşey ekseni kesmeye ilgili standart hata

$$S_a = 3,025 \cdot 10^{-3}$$

Langmuir izotermi katsayıları:

$$a = 80,17 \quad b = 204,6$$

#### (b) Freundlich İzotermi

Lineer regresyon sonuçları:

$$b_1 = 0,3146 \quad b_0 = 0,022$$

$$y = 0,022 + 0,3146x$$

(i) Eğimin standart hatalı

$$S_b = 1,078 \cdot 10^{-1}$$

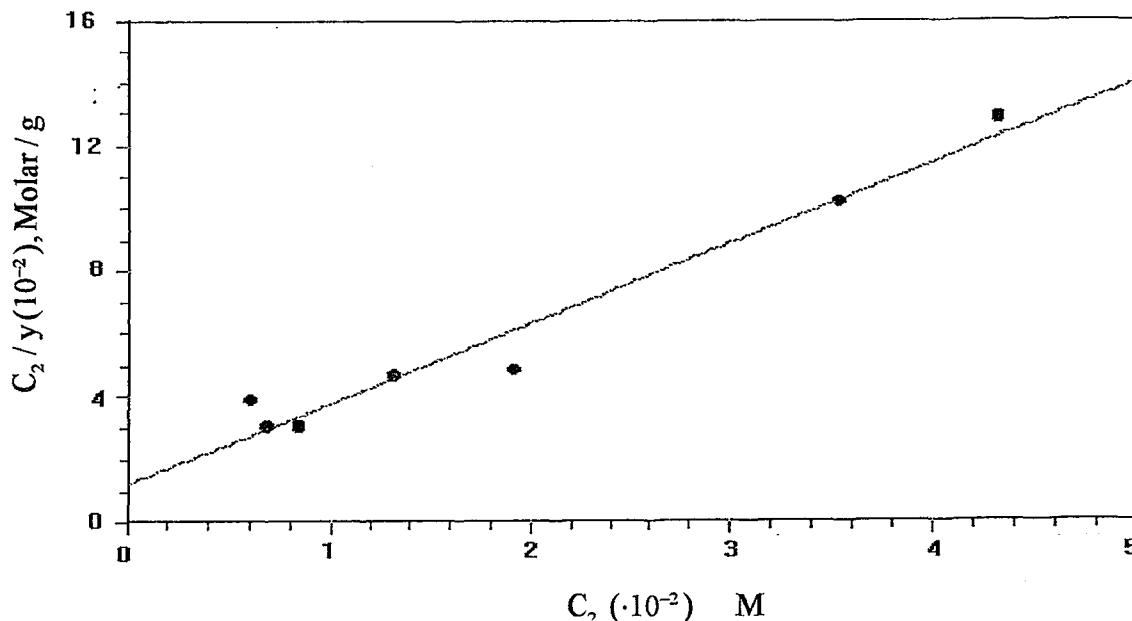
(ii) Düşey ekseniyle ilgili hata

$$S_a = 33,8 \cdot 10^{-3}$$

Freundlich izotermi katsayıları:

$$k = 1,052 \quad n = 0,3146$$

Her iki izoterm için (Şekil 3.4 ve 3.5) standart hata değerlerine bakıldığında, eğimin standart hatalı Freundlich izoterminde yaklaşık 2 kat büyükken, düşey ekseniyle ilgili standart hata ise, Langmuir izoterminde yaklaşık 10 kat daha küçüktür.



Şekil 3.4. Metilaminin Langmuir adsorpsiyon izotermi

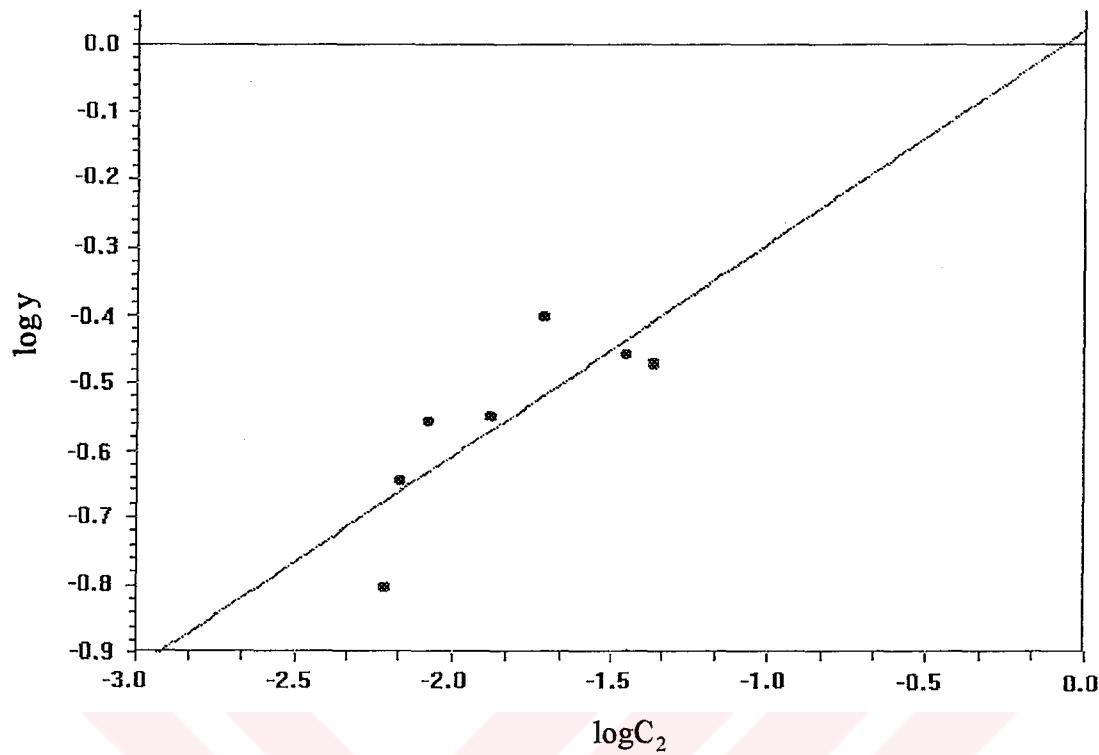
Metilamin adsorpsiyonu konsantrasyon eğrisine (Şekil 3.6) bakılırsa, 0,03 M lik konsantrasyondan elde edilen noktada deney hatası sonucunda biraz sapma vardır. Bu deney hatası, eğimin standart hatasında bir yanlışlığa neden olabilir. Bu kabulle, metilamin adsorpsiyonunun da Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir.

Metilamin adsorpsiyonu konsantrasyon grafiğinden (Şekil 3.6), 0,03 M daki hatalı nokta gözardı edilirse adsorpsiyonun 0,045 M lik konsantrasyonda sabit kaldığı görülebilir. 0,045 M lik konsantrasyonda 1 g kilin adsorpladığı miktar  $y = 0,338 \text{ g}$  olarak bulunur ve 25 g kilde adsorplanacak miktar ise  $y' = 8,45 \text{ g}$  olur.

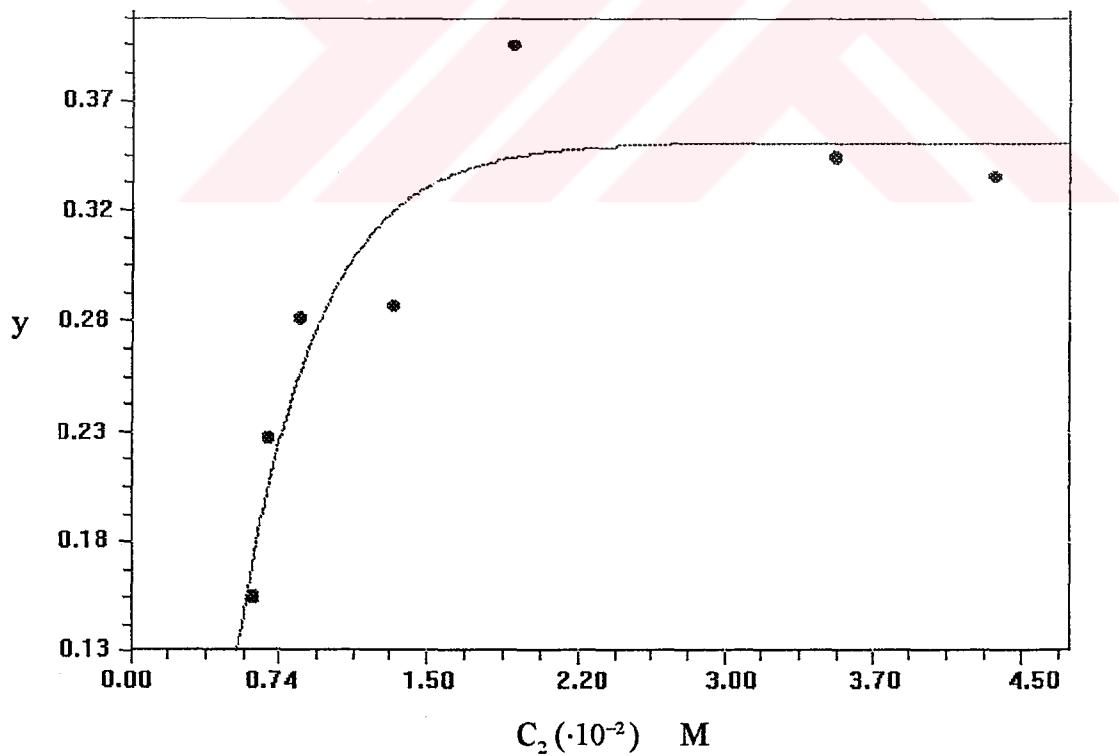
Bu adsorpsiyonda da 0,8 M metilamin çözeltisi hazırlandı. Metilamin hidroklorürdeki aynı işlemler yapılarak (0,04 M lik metilamin çözeltisi olduğundan 6,212 g),  $C_2 = 0,3189 \text{ Molar}$  bulundu. Adsorpsiyon sonrası kalan miktar ise

$$z = C_2 \cdot \frac{31,06}{2} = 4,953 \text{ g}$$

olur. Adsorplanan miktar  $6,212 - 4,953 = 1,259 \text{ g}$  ve 25 g kilin gram başına adsorpladığı miktar  $\frac{1,259}{25} \approx 0,05 \text{ g}$  olarak elde edilir.



Şekil 3.5. Metilaminin Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.6. Metilaminin adsorpsiyon konsantrasyonu grafiği

### 3.2. Saf Kilin Birim Hücre Formülü'nün Hesabı

Saf kilin kimyasal analizi (yaş analiz) 9 Eylül Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır (Çizelge 3.3). Bu kimyasal analiz sonuçları kullanılarak kılın birim hücre formülü bulunmuştur (Wilson 1987).

Birim hücre formülü'nün hesabında,  $\text{TiO}_2$  (% 0,71) in anataseden ileri geldiği varsayılarak kimyasal analiz sonuçlarından atılmıştır. Eser mikardaki  $\text{MnO}$  (% 0,024) ise, dedeksiyon sınırı altında kalan safsızlık olduğu kabul edilerek hesaplamadan çıkarılmıştır (Wilson 1987). Birim hücre formülü'nün hesabında Çizelge 3.4 deki sıralama takip edilmiştir. Bu çizelgedeki orantı faktörü:

$$\text{orantı faktörü} = \frac{\text{anyon yükü}}{\text{toplam katyon eşdeğer gramı}} = \frac{44}{6,04848} = 7,2745 .$$

İdealde  $\text{Si}^{+4}$  atomlarının hepsi tetrahedral konumlarda bulunur ve sekiz konumu doldurur. Bu sekiz konumun hepsinde  $\text{Si}^{+4}$  atomu bulunursa, tetrahedral tabakanın toplam katyon (+) yükü  $8 \times 4 = 32$  olur. Bu konumların geriye kalan  $8 - 7,9592 = 0,0408$  kadarlık kısmını ise  $\text{Al}^{+3}$  atomları doldurur.  $\text{Si}^{+4}$  yerine geçen 0,0408 birimlik  $\text{Al}^{+3}$  atomu bu tabakada,  $7,9592 \times 4 + 0,0408 \times 3 = 31,9592$  birimlik

**Çizelge 3.3. Saf Kil Örneğinin Kimyasal Analiz Sonuçları**

oksit	% ağırlık	% ağırlık*
$\text{SiO}_2$	59,06	65,713
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,04	20,072
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,26	5,853
$\text{MgO}$	3,41	3,794
$\text{CaO}$	1,19	1,324
$\text{Na}_2\text{O}$	0,27	0,300
$\text{K}_2\text{O}$	1,09	1,213
$\text{TiO}_2$	0,71	----
$\text{MnO}$	0,024	----
KK	10,29	----
Toplam	99,344	98,269

\* : Kızdırma Kaybı (KK) ile  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{MnO}$  in atılmamasından sonra elde edilen yüzde ağırlık

**Cizelge 3.4. Kilin Birim Hücre Formülünün Hesabı**

Oksit	% ağırlık	Moleküller ağırlık	Katyonun esdeğer gramı	Oranı faktörü	Birim hücre başına katyonun esdeğer gramı	katyon değeri	Birim hücredeki katyon sayısı
SiO <sub>2</sub>	65,713 ÷ 60,06 × 4 =	4,3765	× 7,2745	= 31,837	÷ 4	= 7,9592	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,072 ÷ 101,94 × 6 =	1,1814	×	= 8,5941	÷ 3	= 2,8647	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,853 ÷ 159,7 × 6 =	0,2198	×	= 1,5989	÷ 3	= 0,533	
MgO	3,794 ÷ 40,32 × 2 =	0,1882	×	= 1,3691	÷ 2	= 0,6845	
CaO	1,324 ÷ 56,08 × 2 =	0,0472	×	= 0,343	÷ 2	= 0,172	
Na <sub>2</sub> O	0,300 ÷ 61,982 × 2 =	0,00968	×	= 0,0704	÷ 1	= 0,0704	
K <sub>2</sub> O	1,213 ÷ 94,19 × 2 =	0,0257	×	= 0,187	÷ 1	= 0,187	

**Çizelge 3.5. Kilit Birim Hücrende Bulunan Atomların  
Miktar ve z-konumları**

n (atom)	K(miktar)	z (Å)
O	6,0000	0,00
O	6,0000	2,21
O	6,0000	4,33
O	6,0000	0,54
Si	3,9796	0,57
Si	3,9796	5,97
Al	0,0204	0,57
Al	0,0204	5,97
Al	2,8239	3,27
Fe	0,5330	3,27
Mg	0,6845	3,27
Ca*	0,1720	8,92
Na*	0,0352	9,96
Na*	0,0352	9,96
K*	0,0935	12,53
K*	0,0935	12,53

\* :Katmanlararası katyon konumları profil analizi ile bulunmuştur.

katyon yükü oluşturur. Böylece tetrahedral tabakada  $32 - 31,9592 = 0,0408$  birimlik katyon yükü eksikliği yaratır. Bu eksiklik katmanlararası katyonlarla dengelenir.

Oktahedral tabakada ise, idealde  $Al^{+3}$  atomları bulunur ve dört konumu doldurur. Bu tabakanın toplam katyon yükü ise,  $4 \cdot 3 = 12$  dir. Tetrahedral tabakada  $Si^{+4}$  yerine geçen  $Al^{+3}$  miktarı çıkarılırsa  $(2,8647 - 0,0408)$  2,8239 birimlik  $Al^{+3}$  atomu kahr. Bu birimlik  $Al^{+3}$  atomu ile  $Fe^{+3}$  ve  $Mg^{+2}$  atomları oktahedral tabakadaki dört konumu doldurur. Böylece oktahedral tabakanın toplam katyon yükü

$$(2,8239 \cdot 3 + 0,533 \cdot 3 + 0,6845 \cdot 2) = 11,4397$$

birim olur. Buradan oktahedral tabakanın katyon yükü eksikliği

$$(12 - 11,4397) = 0,5603$$

birim olur. Bu eksiklik de yine katmanlararası katyonlarla dengelenir. Tetrahedral ve oktaedral tabakaların toplam katyon yükü eksikliği:

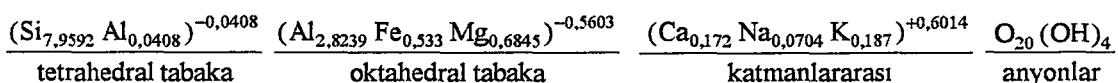
$$(0,0408 + 0,5603) = 0,6011 \text{ birim.}$$

Katmanlararası ise  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+1}$  ve  $\text{Na}^{+1}$  katyonları bulunur. Katmanlararası katyon yükü ise:

$$(0,172 \times 2 + 0,187 + 0,0704) = 0,6014 \text{ birim.}$$

Tabakaların katyon yükü eksikliği ile bu eksikliği dengelemesi gereken katmanlararası katyon yükünün birbirine çok yakın (onbinde üç farkla) olması, kimyasal analizin oldukça iyi yapıldığını göstermektedir.

Elde edilen bu değerlerin kullanılması sonucu birim hücre formülü:



Birim hücre başına düşen yük miktarının  $\cong 0,6$  olması kılın smektit türünde olduğunun göstergelerinden bir tanesidir.

### 3.3. Kılın Saflaştırma İşlemi

Saflaştırma işleminin ne ölçüde başarılı olduğu, kılın saflaştırılmadan önce çekilen XRD deseni (Şekil 2.4) ile saflaştırıldıktan sonraki deseninin (Şekil 3.7) karşılaştırılması sonucu bulunur. Saflaştırılmayan kılın deseni incelemişinde ilk bakışta göze çarpan tezatlık, 001 pikinin ( $d = 14,477 \text{ \AA}$ ) 020 pikine ( $d = 4,453 \text{ \AA}$ ) göre şiddet bakımından yaklaşık % 50 daha küçük olmasıdır. Katman yapılı kil minerallerinde 001 piki şiddet bakımından en büyük olan pikdir (Jenkins 1988). Bu ters durum kıl örneğimizde başlangıçta safsızlıkların bulunmasından ve özellikle de kil tane boyutuna inilmemişinden kaynaklanır. Saflaştırılmış kılın XRD deseninde ise 001 piki 020 pikinden şiddet olarak daha büyük hale gelmiş olup, bu ve 001 pikinin çok daha keskin hale gelmesi saflaştırma işleminin bir safhası olan kil tane boyutunun elde edilmesi kısmının oldukça başarılı olduğunu gösteren bir kanıt olmaktadır. Ayrıca saflaştırılmayan kılın deseninde 001 pikinin ( $d = 14,477 \text{ \AA}$ ), saflaştırılan kılın deseninde  $d = 14,98 \text{ \AA}$   $d = 14,98 \text{ \AA}$  a kayması da kil tane boyutuna inilmesinin ve safsızlıkların elimine edilmesinin bir sonucudur.

Saf olmayan kılın XRD deseninde 4,929 Å daki pik (003 pik) saflaştırılmıştakine göre daha şiddetli olup, bu pik saflaştırılan kilde 4,988 Å a kaymıştır. Bu pik 020 daki pikin yaklaşık bu değer civarında olan  $K_2CO_3$  den ileri gelebilir (Jenkins 1988). Buradan karbonatların yapıdan uzaklaştırılması işleminin tam olarak yapılamadığı söylenebilir. Saflaştırılmış kılın IR spektrumunda da karbonattan ileri gelen bir bant tespit edilmiştir. Redhill montmorillonitin 003 pik, Brown ve ark.(1978) yaptığı çalışmada bizim örneğimizde olduğu gibi oldukça küçüktür.

Yine saflaştırılmayan kılın deseninde 2,22 Å daki pik büyük olasılıkla  $Al_2O_3$  (feldispar) den ileri gelebilir.  $Al_2O_3$  ün 2,169 Å da bir pik bulunmaktadır (Jenkins 1988). 2,22 Å daki pik, saflaştırılan kılın deseninde görülmemektedir. Bu da feldisparla ilgili saflaştırma işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca saflaştırılmayan kılın desenindeki 3,079 Å lük pik yine bir karbonat türü olan kalsitten ( $CaCO_3$ ) ileri gelebilir. Kalsitin 001 pikinin  $d = 3,035 \text{ \AA}$  civarındadır (Jenkins 1988). Bu pik saflaştırılan kılın deseninde daha küçük hale gelmiştir. Bu nedenle kalsitin yapıdan uzaklaştırmasında tam bir başarı elde edilemediği ortaya çıkar. Saflaştırılmış kılın IR spektrumunda da kalsite rastlanması bunun bir göstergesi olmaktadır. Sonuç olarak, saflaştırma işleminin tam olmaması da, oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

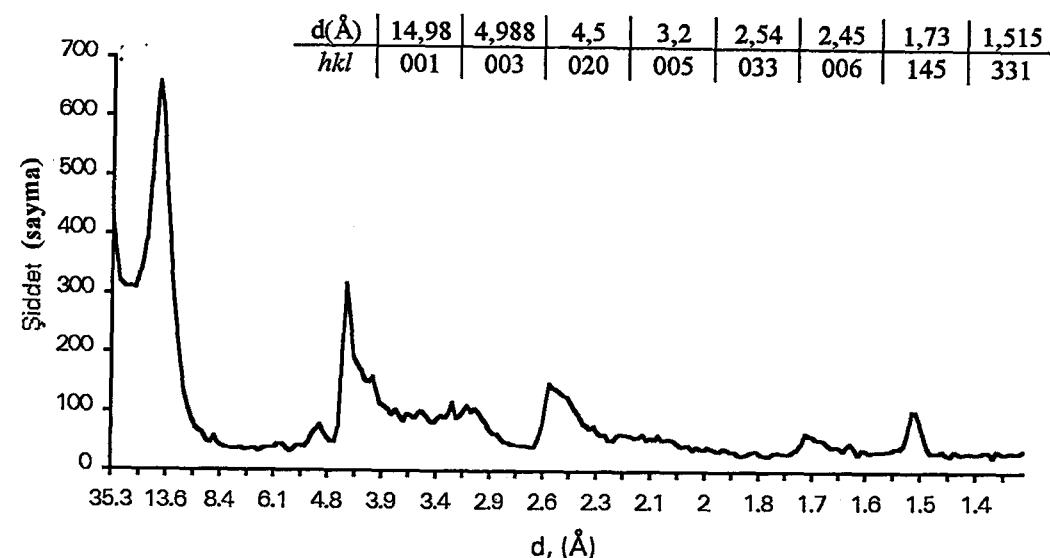
### 3.4. Saflaştırılmış Kil, Organik Maddeler ve Kil-Organik Komplekslerinin XRD Desenleri

Ca-montmorillonitin XRD desenindeki temel pikler şiddet sırasına göre sunlardır (Jenkins 1988):

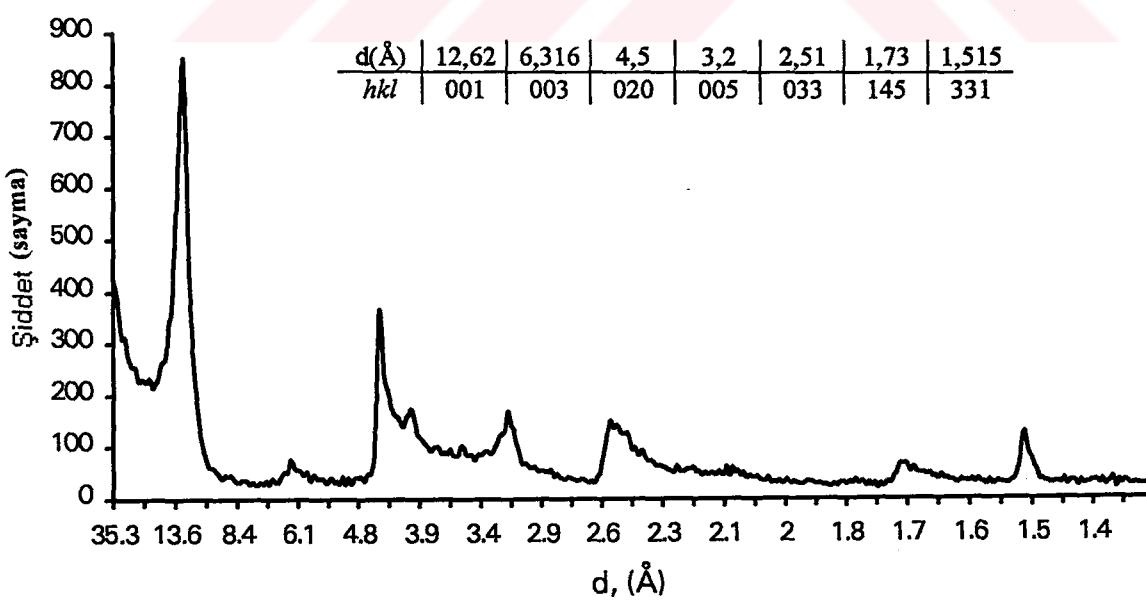
$d (\text{\AA})$	15	4,5	5,01	3,02	1,493	2,58	2,5	1,7	3,3
$hkl$	001	020	003	005	331	033	006	145	121

Bu değerler  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ışını kullanılarak elde edilmiştir. Örneğimizin MTA-Ankara'da çektilen XRD desenlerinde yine aynı ışın kullanılmıştır.

Saf kılın XRD deseni (Şekil 3.7) incelenirse, bu piklerin hepsinin bulunduğu ve d değerlerinin yaklaşık aynı olduğu görülür. Bu da kil örneğimizin smektit türünün bir çeşidi olan Ca-montmorillonit türünde olduğunu gösterir. ( $d = 5,01 \text{ \AA}$ ) daki pik (örneğimizde 4,988 Å ) ise şiddet olarak oldukça zayıftır. Bunun nedeninin, örneğimizin



Şekil 3.7. Saflaştırılan kılın XRD deseni



Şekil 3.8. Metilamin hidroklorür adsorpsiyonlu kılın  
(metilamonyum-montmorillonit) XRD deseni

kimyasal analizinde ortaya çıkan K dan ileri geldiği sonucuna varılabilir. Normal olarak montmorillonitin yapısında K bulunmaz.  $K_2CO_3$  (potasyum karbonat) ün 020 piki yaklaşık bu değer civarındadır (Jenkins 1988). Dolayısıyla karbonatların saflaştırma işleminde tam olarak başarılı olunamadığı düşünülmüştür. Bunun yapı içerisinde  $K_2CO_3$  şeklinde bulunduğu varsayılp, birim hücre formülünün hesabında varolan K nin katmanlararası bulunduğu sonucuna varılmıştır.

$d = 5,01 \text{ \AA}$  daki pikle ilgili başka bir tahmin de, referansta (Jenkins 1988) verilen montmorillonitin saflaştırılmadan XRD si alınmış olabilir(Bu konuda herhangi bir bilgi verilmemiş). Saflaştırma işlemini yaptığımızdan, bu pikin şiddetti referansta verilen şiddete göre oldukça küçük olması da beklenilebilir bir sonuç olmaktadır.

Metilamin hidroklorürüün XRD desenindeki temel pikler şiddet sırasına göre şunlardır (Jenkins 1988):

d ( $\text{\AA}$ )	3,27	5,07	3,04	3,9
hkl	111	001	200	101

Bu değerler  $CrK_{\alpha}$  ( $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$ ) ışını kullanılarak elde edilmiştir. Bizim XRD analizlerimizde ise  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ışını kullanılmıştır. Bir madde üzerine gönderilen X-ışınının dalgaboyu ne olursa olsun, maddenin d değerleri değişmez (yalnızca  $\theta$  değerleri değişir). Bu nedenle d değerleri arasında bir karşılaştırma yapılmalıdır.

Metilamin hidroklorür adsorpsiyonlu kil örneğinin (metilamonyum montmorillonit) XRD deseni (Şekil 3.8), saf klin deseni ile karşılaştırma yapılarak incelenirse;

1) Killere olan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyonun gerçekleştiğinin en önemli kanıtı bazal aralıkların (001 piklerinin) karşılaştırılmasından elde edilir. Saf klin 001 piki  $d_{001} = 14,98 \text{ \AA}$  dayken, adsorplu klin piki  $d_{001} = 12,62 \text{ \AA}$  dadır. Bu değerler adsorpsiyonun oluştuğuna dair bir kanıt olmaktadır.

Metil grubunun kalınlığı  $\approx 4 \text{ \AA}$  olarak alırsız (Pauling 1960), organik katyonların katmanlararası bölgede yalnızca bir tek katman oluşturabileceği görülür (Langmuir izotermının varsayımları da budur). Brindley ve Hoffmann (1962), kuvvetli polar gruplara sahip yüksüz organik bileşiklerin, karbon zig-zag düzleminin silikat

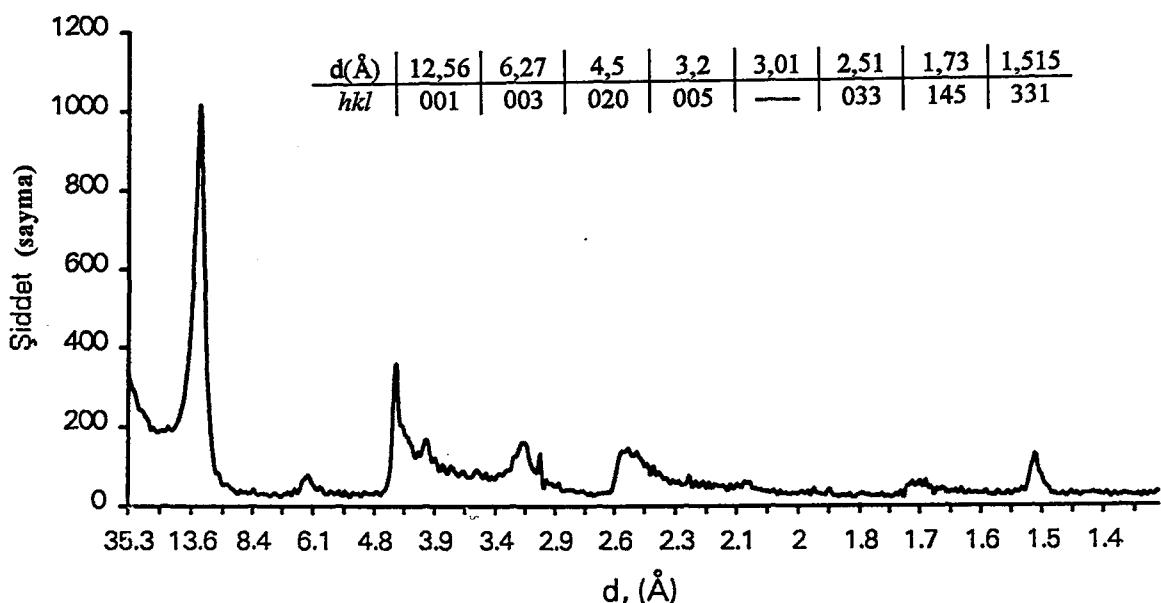
yüzeyine paralel olduğu bir yönelimi ( $\alpha_{II}$  düzenlenimi) tercih ettiği sonucuna vardılar. Fripiat ve ark. (1962), bu yönelimi moleküllerinde 5 karbon atomundan daha az atom bulunduran kısa zincirli yüksüz primary aminlere sınırladılar. Rowland ve Weiss (1963), metilamonyum iyonu için  $\approx 12,7\text{ \AA}$  lük bir bazal aralık buldular. Böylece kısa zincirli alkilamonyum iyonlu komplekslerin de bu  $\alpha_{II}$  düzenlenimini aldığı ortaya çıkar (Theng 1974). Rowland ve Weiss (1963), bu bazal aralığın ( $\approx 12,7\text{ \AA}$ ), organik iyonun iki komşu oksijen iyonuna degen bir hidrojen atomuna sahip silikat katmanının ditrigonal boşluğu üzerine konumlandığı bir yönelim ile karşılaştırılabilir olduğunu gösterdiler. Bu geometri, organik katyonun silikat katmanı içerisinde  $\approx 0,7\text{ \AA}$  lük bir bölgeye kadar girmesine olanak verir. Sonuçta iki taraftan silikat katmanı içerisinde  $\approx 1,4\text{ \AA}$  kadar girebilir. Theng ve ark. (1967) monometilamonyum-montmorillonit için nemli durumda  $12,7\text{ \AA}$ , nemsiz durumda  $12,5\text{ \AA}$  değerlerini elde etmişlerdir.

2:1 katmanlı bir kılın (örneğin montmorillonit) silikat iskeletinin kalınlığı (katmanlararası bölge dahil değil ya da suyu tamamen alınmış kıl kalınlığı)  $9,6\text{ \AA}$  dür. Bu değere metil grubunun kalınlığı ( $\approx 4\text{ \AA}$ ) eklenirse,  $13,6\text{ \AA}$  lük bir bazal aralık elde edilir. Bu değerden  $1,4\text{ \AA}$  çıkarılırsa,  $12,4\text{ \AA}$  bulunur. Metilamin hidroklorür adsorblanmış kılımızın bazal aralığı ise  $12,62\text{ \AA}$  dür. Dolayısıyla metilamonyum katyonu ( $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}^+$ ) ,  $(13,6 - 12,62)/2 = 0,49\text{ \AA}$  kadar silikat katmanı içerisinde girmiştir.

2)  $3,3 - 3,0\text{ \AA}$  bölgesinde saf kılın deseninde iki az belirgin pik varken, adsorplanmış kılın deseninde oldukça belirgin tek bir pik bulunmaktadır ( $d = 3,15\text{ \AA}$ ). Bu pik saf kildeki  $3,22$  ve  $3,01\text{ \AA}$  daki pikler ile metilamin hidroklorürü  $3,27$  ve  $3,04\text{ \AA}$  lük piklerinin üst üste binmesinden oluşur. Bu da, kilde metilamin hidroklorür adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin başka bir kanıdır.

3) Saf kilde  $4,988\text{ \AA}$  da bulunan pik, adsorpsiyonlu kılın XRD deseninde kaybolmuş ve bunun yerine  $6,316\text{ \AA}$  da bir pik oluşmuştur. Bu pik  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ün metilamonyum katyonu veya su ile ya da her ikisiyle birlikte etkileşmesi sonucu yerdeğişmiş olabilir.

Metilamin ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), bir katyon oluşturmadığından katmanlararası bulunan su ile yer değiştirerek adsorplanır (Theng 1974). Böylece kılın katmanlar arasında, kilde önceden bulunan inorganik katyonlarla yerdeğiştirmeden (metilamonyum



Şekil 3.9. Metilamin adsorpsiyonlu klin (metylamin-montmorillonit) XRD deseni

hidroklorürde,  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}^+$  katyonu bu inorganik katyonlarla yerdeğistirir ve inorganik katyonlar ( $\text{Ca}^{++}, \text{K}^+, \text{Na}^+$ ),  $\text{Cl}^-$  ile  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  vb. bileşikler oluşturarak yıkama sonucunda yapıdan ayrılırlar), metilamonyuma göre yalnızca bir hidrojen eksik olarak adsorbe olur. X-ışını kırimında pikler ve yerleri, klin yapısında bulunan atomların oluşturduğu yapı faktörünün bir sonucudur. Yapı faktöründe genellikle hidrojen çok küçük bir atom olduğundan, kırimına önemli ölçüde katkısının olmayacağı düşünüülerek gözardı edilir. Bu yüzden metilamin hidroklorürün XRD pikleri ile metilaminin pikleri yaklaşık aynı olmalıdır. Bu durum metilamin adsorpsiyonlu örneğin XRD desenine (Şekil 3.9) bakılarak anlaşılabilir. Metilamin için de adsorplanma biçimini hariç, metilamin hidroklorürdeki aynı mantık yürütülebilir;

- 1) Metilamin adsorpsiyonlu kil örneğinin bazal aralığı  $d_{001} = 12,56 \text{ \AA}$  dür. Yukarıdaki aynı mantıkla metilamin silikat katmanı içerisinde  $(13,6 - 12,56)/2 = 0,52 \text{ \AA}$  kadar girmiştir.
- 2)  $3,3 - 3,0 \text{ \AA}$  arasındaki bölgede,  $3,036 \text{ \AA}$  lük pik  $3,16 \text{ \AA}$  daki pikten ayrılmıştır. Bu da metilaminin  $\approx 3,04 \text{ \AA}$  daki pikinin metilamin hidroklorürüne göre daha keskin olmasından kaynaklanabilir.
- 3)  $6,27 \text{ \AA}$  daki pik yine  $\text{K}_2\text{CO}_3$  den kaynaklanabilir.

Bradley (1945), metilamin-montmorillonit kompleksi için 12,7 Å lük bir bazal aralık elde etmiştir.

### **3.5. Saflaştırılmış Kil, Organik Maddeler ve Kil-Organik Komplekslerinin IR Spektrumu**

Kil-organik sistemlerinin incelenmesine infrared spektroskopisinin uygulanmasındaki temel ilke, adsorbe molekülün titreşim spektrumunun serbest molekülün (katı, sıvı ya da erimiş haldeki bileşiklerin) titreşim spektrumu ile doğrudan karşılaştırılabilir olmasıdır. Organik moleküldeki belli yapısal atom gruplarının kil yüzeyinde oluşturduğu etkileşme ve bozulmalar, kompleksin spektrumundaki karşılık gelen titreşim bantlarının konumunda ve (veya) şiddetine neden olur. Bu değişimler, adsorbe olmamış bileşigin spektrumundaki benzer bantlarla karşılaştırılarak bulunur. Bu gözlemler, adsorbe olan organik molekülün kil yüzeyine bağlanmasıının biçimini hakkında sonuç çıkarılmasına olanak verir. Atomlararası etkileşmelerin doğrudan gözlenmesi ve bu etkileşmelerin x-ışını kırımı ile ayrıntılı bir analizi için gerekli olan uzun-bölge döneminin bulunmasından bağımsız olması nedeniyle, bu tür sonuçların kolaylıkla elde edilebilmesi, IR spektroskopisini kil-organik etkileşmelerinin incelenmesi için uygun hale getirir. IR spektroskopisinin tamamlayıcısı olan XRD analizi ile birlikte kullanılması, katman silikatlarla organik maddeler arasındaki komplekslerin oluşumunun altında yatan birçok mekanizmanın açıklanmasında yararlı olmuştur (Theng 1974).

Montmorillonitin karakteristik bantları şunlardır (Van der Marel 1976, Farmer

ve Russell 1964) :

$3630\text{ cm}^{-1}$  - şiddetli bir pik ; OH gerilme titreşimi (antisimetrik mod)

$3420\text{ cm}^{-1}$  - orta şiddette bir pik ; suyun hidroksil gerilmesi ile yapıdaki OH lardan ortaya çıkan birleşik bant

$3225\text{ cm}^{-1}$  - çok zayıf bir pik ; suyun  $1630\text{ cm}^{-1}$  deki HOH açısı deformasyon bandının harmoniği olabilir (Farmer ve Russell 1967)

$1630\text{ cm}^{-1}$  - orta şiddette bir pik ; suyun deformasyon bandı

$1420\text{ cm}^{-1}$  - zayıf şiddetli bir pik ; kalsitten kaynaklanıyor

$1120\text{ cm}^{-1}$  - zayıf şiddetli bir pik ; Si – O gerilmesi

$1035\text{ cm}^{-1}$  - şiddetli bir pik ; Si – O gerilmesi

$915\text{ cm}^{-1}$  - zayıf şiddetli bir pik ; M – O – H bükülmesi (M : katyon)

$877\text{ cm}^{-1}$  - çok zayıf şiddetli bir pik ; kalsitten kaynaklanıyor

$795\text{ cm}^{-1}$  - zayıf şiddetli bir pik ; kuartzdan kaynaklanıyor

$626\text{ cm}^{-1}$  - zayıf şiddetli bir pik ;  $M^{+3}$  – OH titreşimi

$522\text{ cm}^{-1}$  - çok şiddetli bir pik ; Si – O –  $M^{+3}$  ve  $M^{+3}$  – OH titreşimi

$467\text{ cm}^{-1}$  - çok şiddetli bir pik ; Si – O –  $M^{+3}$  ve  $M^{+3}$  – OH titreşimi

Kıl örneğimizin IR spektrumuna (Şekil 2.12) bakıldığından, montmorillonitte olması gereken yukarıdaki bantların hepsinin bulunduğu görülmektedir. Böylece kil örneğimizin montmorillonit türünde olduğu IR spektrumundan da açıklar.

Metilamindeki karakteristik bantlar (Bellamy 1975) :

$1650$  -  $1590\text{ cm}^{-1}$  arasında  $\text{NH}_2$  deformasyon bandı

$1220$  -  $1020\text{ cm}^{-1}$  arasında CN gerilme (stretching) bandı

$1460$  -  $1420\text{ cm}^{-1}$  arasında  $\text{CH}_3$  – N deformasyon bandı

$3398$  -  $3381\text{ cm}^{-1}$  arasında NH gerilme bandı (asimetrik mod)

$3344$  -  $3324\text{ cm}^{-1}$  arasında NH gerilme bandı (simetrik mod)

Azot atomu üzerindeki yük hidroklorürdeki yükten çok daha küçük olduğundan, amin hidroklorürlerin frekansları normal aminlerin frekanslarına oldukça yakındır (Bellamy 1975). Metilamin hidroklorürü en temel bantları (Bellamy 1975) :

$800\text{ cm}^{-1}$  -  $\text{NH}_3^+$  sallanma (rocking) bandı

$1617\text{ cm}^{-1}$  -  $\text{NH}_3^+$  deformasyon bandı

$2972\text{ cm}^{-1}$  - NH gerilme bandı (asimetrik mod)

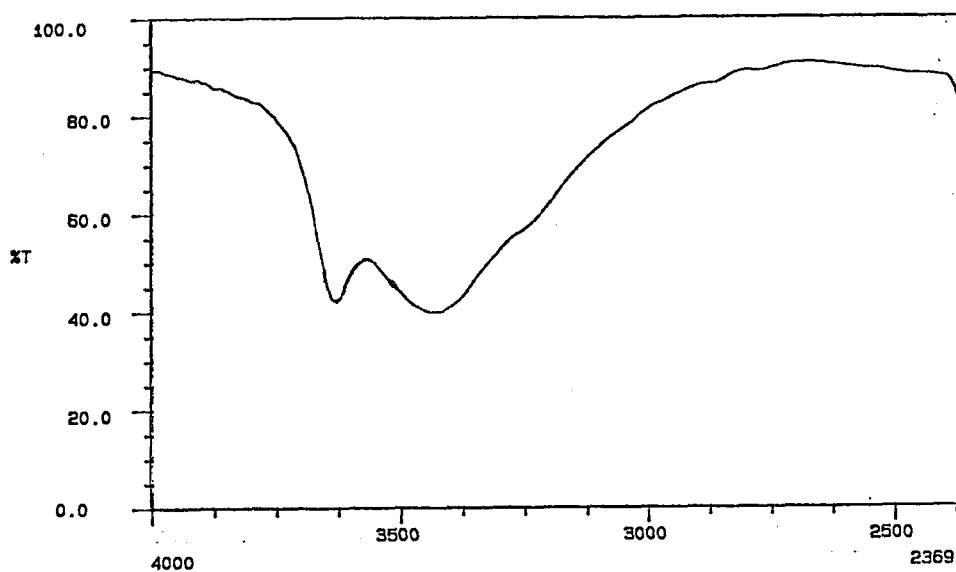
$3075\text{ cm}^{-1}$  - NH gerime bandı (simetrik mod)

Fripiat ve ark. (1969), metilamonyum-montmorillonit kompleksi için en şiddetli olarak tespit ettikleri pikler (montmorillonitin pikleri dışında) :

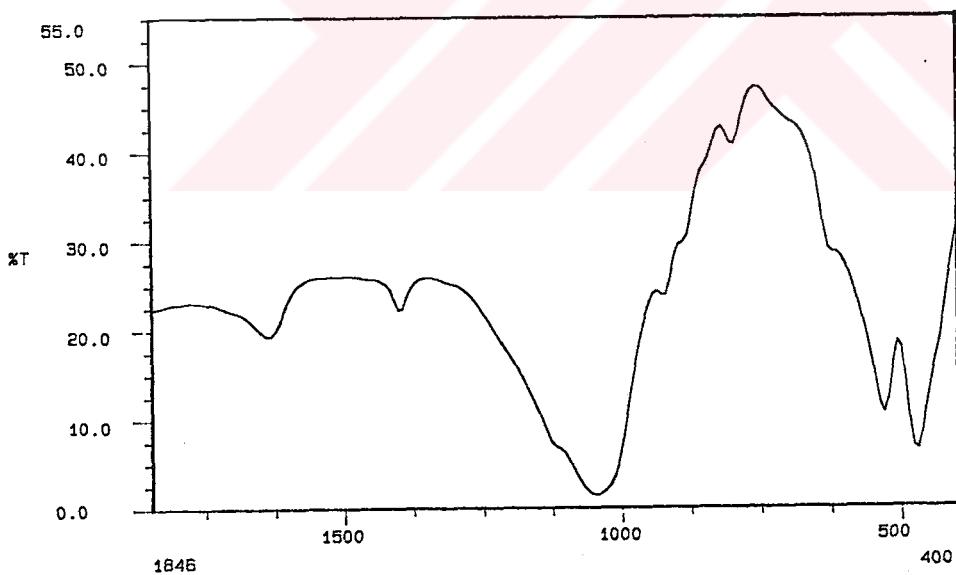
$1466\text{ cm}^{-1}$  -  $\text{CH}_3$  deformasyon bandı (asimetrik mod)

$1488\text{ cm}^{-1}$  -  $\text{NH}_3^+$  deformasyon bandı (simetrik mod). (Nemli durumda bu pik  $1515\text{ cm}^{-1}$  de görülür)

$1623\text{ cm}^{-1}$  - hem suyun deformasyon bandı hem de  $\text{NH}_3^+$  deformasyon bandı (asimetrik mod). (Nemsiz ortamda bu pik  $1610\text{ cm}^{-1}$  e inmiştir)

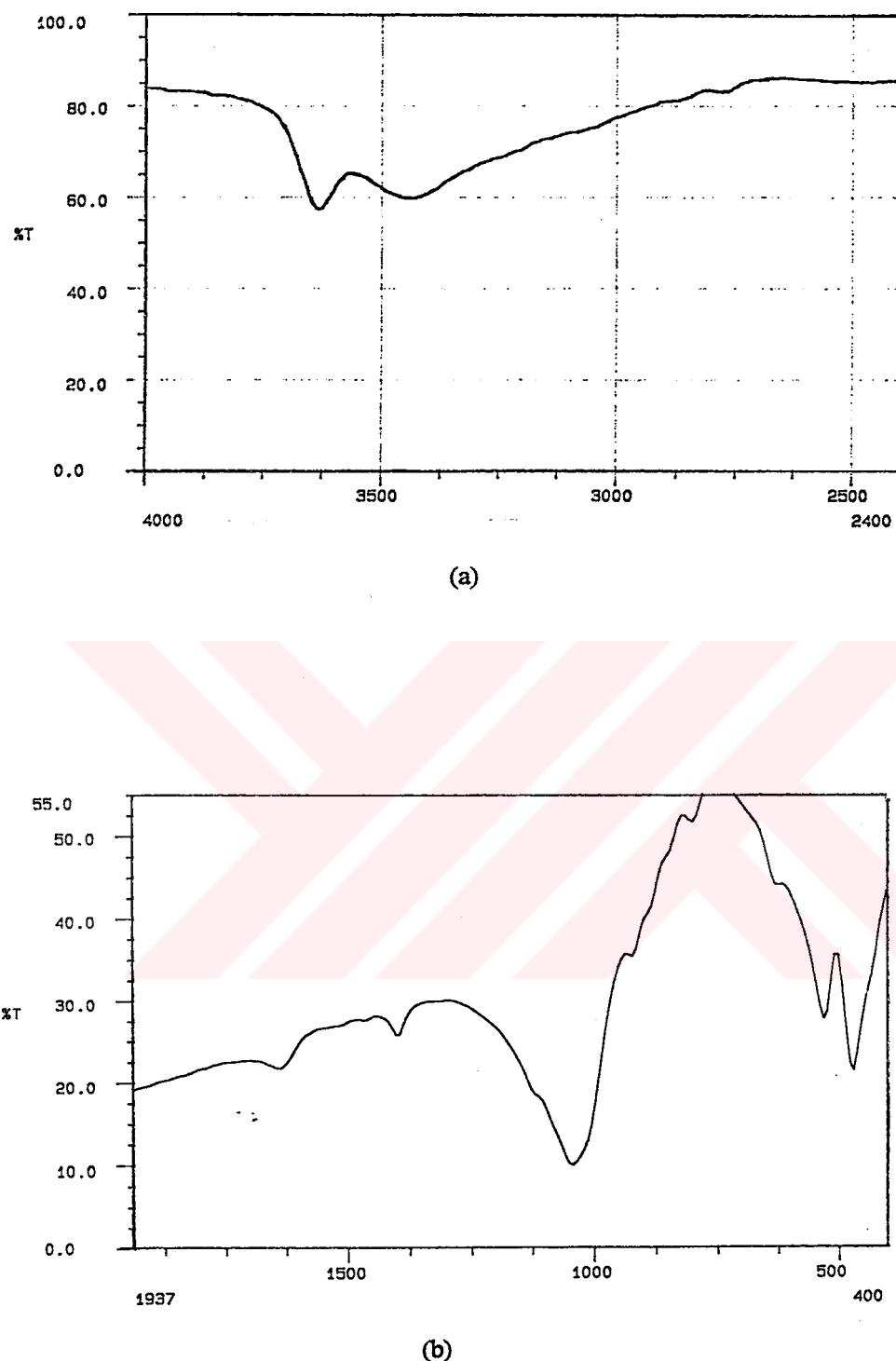


(a)



(b)

**Şekil 3.10. Metilamin hidroklorür adsorplanmış kilin (metilamonyum-montmorillonit) (a) 4000-2400 cm<sup>-1</sup> ve (b) 1900-400 cm<sup>-1</sup> arasındaki IR spektrumu**



**Şekil 3.11.**Metilamin adsorplanmış kılın (metilamin-montmorillonit) (a)  $4000\text{-}2400\text{ }\text{cm}^{-1}$  ve (b)  $1900\text{- }400\text{ }\text{cm}^{-1}$  arasındaki IR spektrumu

### 3.5.1. Metilamonyum- Montmorillonit Kompleksi

Metilamonyum-montmorillonitin IR spektrumu (Şekil 3.10) incelenirse, 4000 - 2400 cm<sup>-1</sup> arasındaki spektrumda ( Şekil 3.10a ) gözle görülür bir değişme yoktur. ≈ 3400 cm<sup>-1</sup> deki NH gerilme bandı (asimetrik mod) montmorillonitte bulunan 3420 cm<sup>-1</sup> deki pikle (Şekil 2.12a) üstüste gelmiştir. Adsorplanmış örneğin spektrumunda bu bölgedeki pikin montmorillonittekine göre biraz daha keskin iniş ve çıkışları vardır. Bunun metilamonyumdan ileri geldiği söylenebilir.

Metilamonyum-montmorillonitin 1900-400 cm<sup>-1</sup> arasındaki IR spektrumunda (Şekil 3.10b) montmorillonitin spektrumuna göre daha fazla değişme söz konusudur. Montmorillonitin spektrumunda (Şekil 2.12b) bulunan 1630 cm<sup>-1</sup> deki bant (suyun deformasyon bandı), metilamonyumun 1623 cm<sup>-1</sup> deki NH<sub>3</sub><sup>+</sup> deformasyon bandı ile üstüste gelerek adsorplanmış örneğin spektrumunda daha keskin hale gelmiştir. Montmorillonitin 1420 cm<sup>-1</sup> deki bandı (kalsitten ileri gelen), metilamonyumun 1460-1420 cm<sup>-1</sup> arasındaki CH<sub>3</sub> – N deformasyon bandı (asimetrik mod) nedeniyle oldukça keskin hale gelmiştir. Yine, montmorillonitin 795 cm<sup>-1</sup> deki bandı, metilamonyumun 800 cm<sup>-1</sup> deki NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sallanma bandı ile çakışarak daha da şiddetli hale gelmiştir. Bütün bu gözlemler, kilde metilamonyum katyonunun bulunduğu gösterir.

Metilamonyum-montmorillonitin IR spektrumunda (Şekil 3.10), CH<sub>3</sub> simetrik deformasyon bandının (bu bant metilamin hidroklorürde 1355 cm<sup>-1</sup> dedir) gözlenmemesini, Fripiat ve ark. (1969), bağlanma etkisine malederek suyun yokluğunda alifatik zincirlerin silikat yüzeyinin oksijen atomları arasında, (001) düzlemlerine paralel olan zincir eksenleri tarafından sıkıca tutulduğunu önerdiler. Spektrumumuzda da bu CH<sub>3</sub> simetrik bandı gözlenmemiştir. Bu durum CH<sub>3</sub> NH<sub>2</sub> · H<sup>+</sup> katyonunun CH<sub>3</sub> fonksiyonel grubunun silikat yüzeyinin oksijen atomları arasında sıkıca tutulduğu varsayılabılır.

### 3.5.2. Metilamin-Montmorillonit Kompleksi

Metilamin-montmorillonitin IR spektrumu (Şekil 3.11a) incelenirse, 3420 cm<sup>-1</sup> deki sudan ileri gelen bandın daha yayvan hale geldiği görülür. Bunun nedeni,

metilaminin kaynama noktasının düşük olması yüzünden yaklaşık bir aylık bir süre boyunca vakumlu desikatörde kurutulduğundan suyunun oldukça fazla alınmış olmasıdır.  $1420\text{ cm}^{-1}$  deki bant (Şekil 3.11b), metilaminin  $\text{CH}_3 - \text{N}$  deformasyon bandı (asimetrik mod) yüzünden oldukça keskin hale gelmiştir. Ayrıca,  $1035\text{ cm}^{-1}$  deki Si-O gerilmesinden ileri gelen büyük bant, metilamin-montmorillonitin spektrumunda daha keskindir. Bu durum, metilaminin  $1220\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  arasındaki CN gerilme bandının katısından kaynaklanır. Bu gözlemler, kil içerisinde metilamin molekülünün bulunduğu gösterir.  $\text{CH}_3$  simetrik bandının (metilaminde bu bant  $\approx 1300\text{ cm}^{-1}$ dedir) gözlenmemesi, yine  $\text{CH}_3$ ün silikat yüzeyinin oksijen atomlarına bağlanma etkisine maledelebilir.

### 3.6. Killerin Termal Analizi

Killerin karakterizasyonu için yaygın şekilde kullanılan tekniklerden en eskisi termal analizdir. Termal analiz, IR spektroskopisi ile birlikte X-ışını kırınımının (XRD) tamamlayıcısı olmaktadır. XRD, mineral yapısının doğrudan bir temsili olan şiddetleri verirken, termal analizde birçok fiziksel, kimyasal ve yapısal faktörün sonuçlara katkısı olur (Patterson ve Swaffield 1987). Birçok termal analiz yöntemi olmakla birlikte, en çok kullanılanları iki grupta toplanabilir. Birinci grup enerjideki değişimin ölçüldüğü diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı (scanning) kalorimetri (DSC) dir. İkinci grup ise, kütledeki değişimin ölçüldüğü termogravimetri (TG) ve derivatif termogravimetri (DTG) dir (Todor 1976). Bu yöntemlerden en yaygın şekilde kullanılanları ise DTA ve TG dir. Genellikle DTA ve TG eğrileri birlikte aynı anda (es zamanlı) ölçülür ve bu yüzden bu eğrilerle DTA-TG eğrileri adı verilir. Bazı araştırmacılar ise, DTA yerine çok yakm benzeri olan DSC yi kullanmayı tercih etmektedir (Patterson ve Swaffield 1987). Bu durumda DSC-TG eğrileri elde edilir.

DSC nin ısı-akışlı (heat-flow) ve güç-dengelemeli (power-compensation) olmak üzere iki çeşidi vardır. Isı-akışlı DSC, DTA ya çok benzerdir. Tek fark, numune ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkının DTA da  $^{\circ}\text{C}$  olarak, DSC de ise  $\mu\text{V}$  olarak ölçülmesidir. Her ikisinde de düşey eksende endotermik pikler aşağı yönlü, egzotermik

pikler ise yukarı yönlüdür. Yatay eksene sıcaklık (ya da zaman ) yerleştirilir. Güç-dengelemeli DSC de ise bu piklerin yönelimi ters olup, düşey eksene ölçülen parametre olarak  $\frac{dm}{dt}$  yerleştirilir (Patterson ve Swaffield).

Termogravimetride (TG) ise, ölçülen fiziksel nicelik kütle olup, düşey eksende aşağıya doğru azalacak biçimde alınır. Yatay eksen yine sıcaklık (ya da zaman) olarak alınır.

Ca-montmorillonitin DTA eğrilerinde şu pikler görülür (Patterson ve Swaffield 1987) :  $\approx 100 - 250^{\circ}\text{C}$  arasındaki bölgede büyük bir düşük-sıcaklık endotermik piki bulunur. Bu pık, adsorbe suyun (nemin) kaybından ileri gelir. Bu nemin çoğu katmanlararası bölgelerden çıkar. Bu ilk endotermik pık, katmanlararası katyonun değerliğinden etkilenir. Tek-değerlikli katyonlarda (örneğin, Na-montmorillonit) bu pık tek olmasına rağmen, çift-değerlikli katyonlar için (örneğin, Ca-, Mg-montmorillonit) bu pikin sağında (daha büyük sıcaklıkta) daha küçük bir endotermik pık bulunur. Dolayısıyla çift-değerlikli katyona sahip killerde adsorbe suyun kaybı iki kademe ile gerçekleşmektedir.  $\approx 700^{\circ}\text{C}$  de ise, daha yayvan olan ikinci bir endotermik pık bulunur. Bu pik kılın yapısında bulunan hidroksil (OH) gruplarının kaybından ileri gelir. Bu bölgeye dehidroksilasyon bölgesi adı verilir.  $\approx 800 - 900^{\circ}\text{C}$  arasındaki bölgede küçük bir S-biçimli endotermik-ekzotermik pık bulunur. Bu bölgede yapı bozulur ve sonuçta yeniden kristallenme oluşabilir. Bu nedenle bu bölge yapısal değişmeye karşılık gelir (Greene-Kelly 1957, Dawson ve Wilburn 1970).

Ca-montmorillonitin DSC eğrileri ise, DTA eğrilerine benzemekle birlikte, yukarıda söz edilen pikler daha düşük sıcaklıklar bölgesinde kayar. Montmorillonit içeren Wyoming bentonitin DSC eğrisinde ( $0 - 300^{\circ}\text{C}$  arasında ölçülen) adsorbe suyun iki kademe kaybıyla ilgili endotermik pikler sırasıyla  $70 - 90^{\circ}\text{C}$  ile  $140 - 160^{\circ}\text{C}$  arasındadır (Patterson ve Swaffield 1987).

### 3.6.1. Saflaştırılan Kilin DTA-TG Eğrileri

Saflaştırılan kil örneğimizin DTA eğrisi (Şekil 2.11) incelenirse, adsorbe suyun kaybıyla ilgili iki pikin sırasıyla 70,6 ve 159,7 °C de bulunduğu görülür. Bu iki kademeli pik kil örneğimizin katmanları arasında iki-değerlikli bir katyonun bulunacağının bir göstergesidir. 308,3 ile 431,4 °C lerdeki çok küçük egzotermik pikler yapıda bulunan kalsit ve organik madde gibi safsızlıklardan ileri gelebilir. Endotermik dehidroksilasyon piki ise 634,4 °C dedir. Yapının bozulmasına karşılık gelen S-biçimli endotermik-egzotermik pik ise, 887,1 ile 904,4 °C arasındadır. Bu gözlemler sonucunda, kil örneğimizin Ca-montmorillonit türünde olduğu açıktır.

DTA eğrilerinde endotermik pikler (adsorbe suyun kaybı, ve hidroksil gruplarının kaybı) bir kütle kaybına karşılık geldiğinden, bunlar TG eğrilerinde de gözlenir (Todor 1976). Kil örneğimizin DTA eğrisindeki (Şekil 2.11) iki kademeli su kaybını temsil eden iki endotermik pikin yatay eksende sıcaklık olarak kapladığı değer 36,9 °C ile yaklaşık 220 °C arasındadır. Kil örneğimizin TG eğrisinde (Şekil 2.11) ise, 45,9 °C den yaklaşık 220 °C ye kadar olan kısmında kütle azalması görülmektedir. DTA eğrisinin dehidroksilasyon bölgesindeki pik, 523,9 °C den 691,5 °C ye kadarlık bir bölgeyi kaplamaktadır. TG eğrisinde yine bu bölgede bir kütle kaybı söz konusudur. Bu da hidroksillerin kaybına karşılık gelir. Örneğimizin TG eğrisinden de montmorillonit olduğu ortaya çıkar.

### 3.6.2. Kil-Organik Komplekslerinin Termal Analizi

Smektitler organik bileşiklerle iki tip kompleks oluşturur :

- (a) organik katyonlar (metilamonyum veya piperidinyum iyonları gibi) değişebilir inorganik katyonlarla (Ca, Na vb.) yerdeğiştirir,
- (b) bir organik sıvı (metilamin veya gliserol), sorplanan su ile yerdeğiştirir.

Bu tür bir kompleks oluştugunda, DTA eğrileri önemli ölçüde değişir. Ancak, kompleksler arasında önemli farklar olsa da, iki farklı pik tipi oluşabilir (Greene-Kelly 1957) :

- (1) 70 ile 300 °C arasında , ya iyonik komplekslerden sorplanan nemin (genellikle küçük) kaybını ya da moleküller komplekslerden adsorbanın kaybını temsil eden endotermik bir pik,

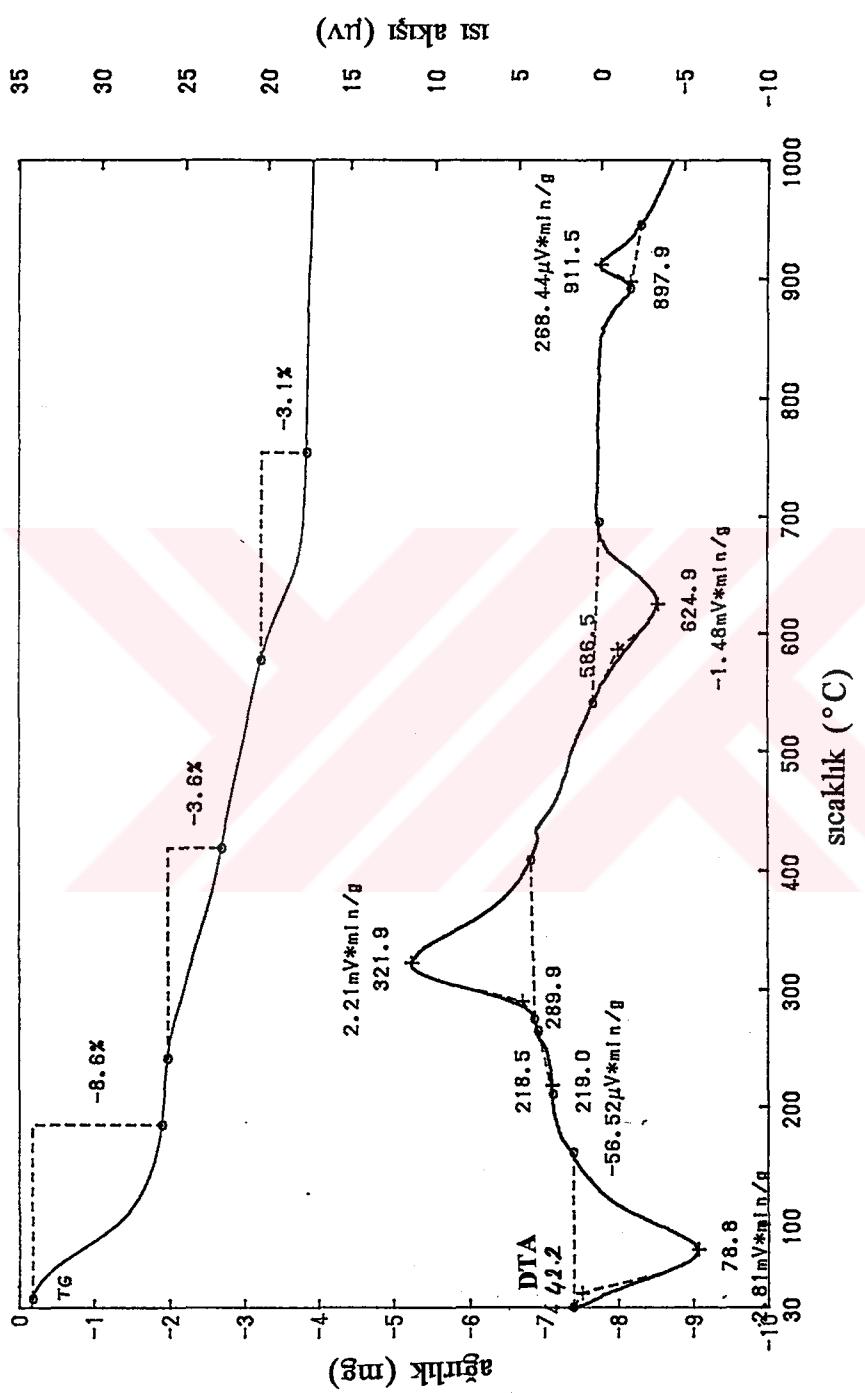
(2) sorplanan bileşigin oksidasyonunu temsil eden çok sayıda ekzotermik pik.

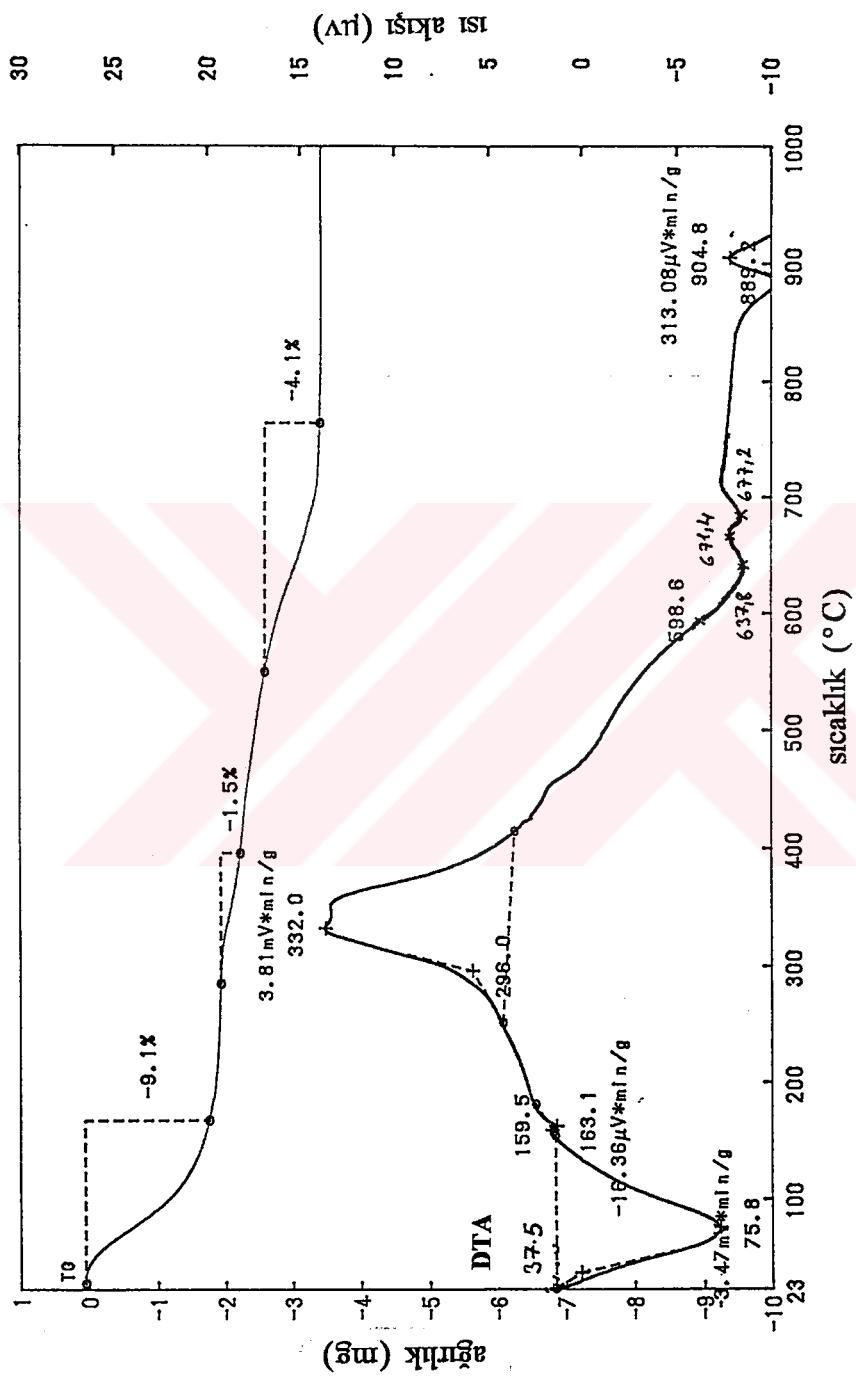
### 3.6.2.1. Metilamonyum-Montmorillonitin DTA-TG Eğrileri

Kil-organik kompleksleri ısıtıldığında, organik madde oksidasyona uğrar ve ekzotermik bir reaksiyon oluşur (Grim 1968). Isıtma sonucunda organik maddenin yanması, tüm bağların bozulması sonucu son ürün olarak  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  oluşmasıyla oksidasyona neden olur. Metilamonyum-montmorillonitin DTA eğrisi (Şekil 3.12) incelenirse, adsorbe suyun kaybıyla ilgili geniş endotermik pik  $78,8^{\circ}\text{C}$  ye (daha yayvan hale gelmiş ve dolayısıyla suyun kaybı yaklaşık  $170^{\circ}\text{C}$  ye kadar devam etmektedir), daha küçük olan pik ise daha da belirsiz hale gelerek  $219^{\circ}\text{C}$  ye kaymıştır. Bu pikler adsorplanmamış montmorillonitin eğrisinde (Şekil 2.11) sırasıyla  $70,6^{\circ}\text{C}$  ve  $159,7^{\circ}\text{C}$  dedir. Metilamonyum katyonunun yapıda oluşturduğu en büyük değişiklik ise,  $321,9^{\circ}\text{C}$  deki büyük egzotermik piktir. Bu pik, metilamonyumun yanması sonucunda oksidasyona uğramasından kaynaklanır. Yaklaşık  $430^{\circ}\text{C}$  deki küçük ekgotermik pik ise, adsorplanmamış kilde önceden varolan ( $431,4^{\circ}\text{C}$ ) organik maddeden ileri gelebilir. Dehidroksilasyon bölgesinde endotermik pik ise  $624,9^{\circ}\text{C}$  ye kaymıştır (adsorplanmamış kilde bu pik  $634,4^{\circ}\text{C}$  dedir). Yapının bozulmasıyla ilgili S-bağımlı endotermik-egzotermik pik,  $897,9$  ile  $911,5^{\circ}\text{C}$  arasındadır (adsorplanmamış kilde  $887,1$  ile  $904,4^{\circ}\text{C}$  arasındadır). Bu pikin endotermik kısmının adsorplanmamış kilde, egzotermik kısmının ise adsorplanmış kilde daha belirgin olması da ilgi çekicidir.

Allaway (1948), killerin organik maddelerle adsorpsiyonunun, kilin yapısının bozulmasıyla ilgili sıcaklık etkilerini yüksek sıcaklıklara kaydırın bir teknik olarak kullanılabileceğini önermiştir. Bu çalışmada da, dehidroksilasyon bölgesi hariç, metilamonyumun kilin yapısındaki bozulmalarla ilgili bütün piklerin sıcaklığını sağa doğru kaydırıldığı (yani büyütüğü) görülmektedir.

Metilamonyum-montmorillonitin TG eğrisinde (Şekil 3.12), üç farklı bölgede kütle kaybı görülmektedir. Adsorplanmamış kilde ise iki farklı bölgede kütle kaybı vardır. Bunlar suyun ve OH gruplarının kaybından ileri gelir. Adsorplanmış kilde bu iki kütle kaybının yanısıra,  $220$  ile  $400^{\circ}\text{C}$  arasında metilamonyumun oksidasyonu sonucunda kaybolmasından ileri gelen kütle kaybı bulunmaktadır.





Şekil 3.13. Metilamin adsorplu kılın (metilamin-montmorillonit) DTA-TG eğrileri

### 3.6.2.2. Metilamin-Montmorillonitin DTA-TG Eğrileri

Metilamin-montmorillonitin DTA eğrisinde (Şekil 3.13), adsorbe suyun kaybıyla ilgili ilk endotermik pik  $75,8^{\circ}\text{C}$  ye kaymış olup adsorplanmamış kildekine göre daha yayvan hale gelmiştir. İkinci endotermik pikte ise ( $163,1^{\circ}\text{C}$ ) yalnızca birkaç derecelik bir kayma olmuştur. Metilamin molekülünün oksidasyonu ile ilgili pik ise iki kademeli hale gelmiş olup (maksimumları  $332^{\circ}\text{C}$  ve yaklaşık  $355^{\circ}\text{C}$ ), metilamonyum katyonunun pikinden çok daha büyütür. Dehidroksilasyon bölgesinde ise, iki tane endotermik pik (biri  $637,8^{\circ}\text{C}$ , diğer ise  $677,2^{\circ}\text{C}$  de) bulunmaktadır. Bu bölgede, kilde adsorplanmış metilaminin oksidasyonu sırasında kıl içerisinde bulunan OH larla C ve N lerin etkileşmesi sonucunda oluşabilecek olan bazı ürünlerin sıcaklıkla yapıdan ayrılımasından kaynaklanabilir. Yapısal bozulmaya karşılık gelen S-biçimli endotermik-egzotermik pik,  $889,2$  ile  $904,8^{\circ}\text{C}$  arasında olup, hem endotermik hem de egzotermik kısmı adsorplanmamış kile göre çok daha keskindir.

Metilamin-montmorillonitin TG eğrisinde (Şekil 3.13), yine üç farklı bölgede kütle azalması söz konusudur.

Sonuç olarak, adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği DTA-TG eğrilerinden de görülebilir.

## 3.7. Kıl-Organik Komplekslerinin Oluşum Mekanizmaları

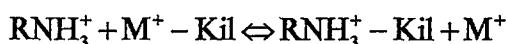
Kıl-organik komplekslerinde bağlanma, organik maddelerin yapısına bağlı olarak farklı biçimlerde meydana gelir. Örneğin, polar olmayan organik moleküller için etkileşme kuvvetleri oldukça zayıf olup, adsorpsiyon yalnızca fiziksel adsorpsiyona karşılık gelir. Polar veya iyonik maddeler ise, kıl mineralleri ile çok sayıda kimyasal reaksiyon oluşturarak kompleksler meydana getirebilir (Mortland 1970 ve Hall 1987).

### 3.7.1. Katyonik Bağlanma

Çözeltilerinde katyon oluşturabilen organik maddeler bu tür bağlanma ile kıl-organik komplekslerini oluşturur.

### 3.7.1.1. İyon Değiştokuşu

Organik katyonlar kıl mineral yüzeylerinde, mineralin katyon değiştokuş kapasitesinden sorumlu olan eksi elektriksel yükleri nötralize eden inorganik katyonlarla iyon değiştokuşu sonucunda adsorbe olurlar. Alkilamonyum iyonları gibi organik katyonlar, smektitlerin inorganik değiştokuş (metal) katyonları ile yerdeğiştirip kuvvetlice bağlanabilir. Bu durumda katmanlararası bölge organofilik karakterde olur:



Burada R bir alkil grubu olmak üzere,  $\text{RNH}_3^+$  organik bir katyon ve  $\text{M}^+$  ise inorganik veya organik başka bir katyondur. Alkilaminler durumunda olduğu gibi, amin gruplarının protonasyonu nedeniyle birçok organik katyon pozitif yüklüdür. Organik katyonların belli özellikleri, bunların kıl mineralleri yüzeylerindeki adsorpsiyonunu ya da yerdeğiştirmesini etkiler. Bu özellikler şunlardır : (1) iyonik özellik genellikle pH'a bağlıdır. (2) hidrojen bağlanması, iyon-dipol ve fiziksel kuvvetler kıl yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu etkiler ve bunların önemi, molekül ağırlık, varolan fonksiyonel grupların yapısı ile molekülün konfigürasyonuna bağlı olur. (3) organik iyonun su ile olan etkileşmesi iyonun yapısına bağlı olarak oldukça değişkendir. Bu nedenle yapıda bulunan suyun da kritik bir önemi vardır.

### 3.7.1.2. Organik Moleküllerin Kıl Yüzeylerinde Protonasyonu

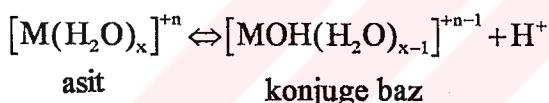
Birçok organik bileşik, kıl yüzeyinde protonasyon sonucunda adsorbe olduktan sonra katyonik hale gelebilir. Örneğin, nötr aminler, alkilamonyum iyonları oluşturacak biçimde katmanlararası bölgede protonasyona uğrayarak adsorbe olabilir. Bunun nedeni, smektitlerin katmalararası suyunun kuvvetli asidik olması ve bunun sonucunda kısmen ayrılabilmesidir. Protonasyon reaksiyonu için proton kaynağı su durumlarda oluşabilir : (1) katyon değiştokuş konumlarında değişimdir  $\text{H}^+$  iyonunun bulunması. (2) değiştokuş konumlarındaki metal katyonlarına bağlı suyun bulunması. (3) kıl yüzeyinde bulunan başka bir katyonik maddeden olan proton transferi. Buradan, bir organik bileşığın katyonik veya moleküller formda olması, kıl yüzeyinin asitliğine veya proton-

sağlama gücüne bağlı olduğu açıktır. Bu tür bir protonasyon reaksiyonu, R bir alkil grubunu göstermek üzere



ile gösterilebilir. Bu reaksiyon kılın katmanları arasında değiştokuş katyonu olarak  $\text{H}^+$ ının bulunmasını gerektirir.

Organik moleküllerin protonasyona uğrayabileceği ikinci süreç, kıl minerali yüzeyindeki sudan proton verilmesi ile oluşabilir. Sıradan su, birçok organik molekülü protonasyona uğratacak kadar asidik değildir. Ancak su metal katyonlarına bağlı olduğunda, metal iyonunun özelliklerine bağlı olarak bu kompleksin hidrolizi  $\text{H}^+$  iyonunu oluşturabilir. Elektronegatifliği daha büyük olan bir metal katyonu, su ile daha asidik bir kompleks oluşturur. Dolayısıyla  $\text{Ca}^{2+}$  su ile  $\text{Na}^+$  dan daha asidik bir kompleks oluşturur. Kıl minerallerinin katyon değiştokuş konumlarında bu tür su bağlı metal iyonları bulunursa, bu iyonlar o mineral yüzeyini proton-verici hale getirir. Bu tür su bağlı metal katyonlarının hidrolizi



şeklinde tanımlanabilir (Mortland 1970). Burada M, metal katyonudur. Böylece hidrolize uğramış su bağlı bir metal katyonu baz olan bir organik madde ile yanyana geldiğinde



olur. Burada B, baz organik maddedir.

Organik moleküllerin kıl minerali yüzeyindeki adsorpsiyonundan sonra protonasyona uğrayabileceği üçüncü süreç, yüzeye proton verebilecek başka bir maddenin bulunmasıdır. Genel reaksiyon :



Burada  $AH^+$  proton verici maddeyi ve B ise bununla etkileşen bazı temsil eder.

### 3.7.1.3. Yarı-Tuz (Hemisalt) Oluşumu

Kıl üzerinde adsorbe olan baz miktarı (B), katyon formasyonu için gereken proton sayısından fazla olduğunda iki durum oluşur : (1) protonasyona uğrayan molekül, uğramayan molekülün çekimine karşı protonunu koruyarak bırakmaz. (2) iki molekül proton için eşit olarak yarışır ve sonuçta protonun hangisine ait olduğu bilinemez. Bu durumda kuvvetli bir hidrojen bağı ve  $(B_2 - H^+)$  türünde bir katyon oluşur. Bu süreç, genellikle organik madde doyurulmuş kile (örneğin montmorillonit) başka bir organik madde adsorpsiyonu yapıldığında gerçekleşir (Mortland 1970).

### 3.7.2. İyon-Dipol ve Koordinasyon

Polar iyonik olmayan organik moleküllerin kil mineralleri tarafından adsorpsiyonu ilk çalışmalarda, silikat yüzeyinin oksijen atomları ya da hidroksil gruplarına mal edilmiştir. Bu etkileşmeye, silikat yüzeyinin oksijen atomları ya da hidroksil grupları ile organik molekülerdeki fonksiyonel gruplar arasında oluşan bir hidrojen bağlanması gözüyle bakılmıştır. Bu ilk sonuçlar, kil mineral yüzeylerinde suyun adsorpsyonundan bulunmuş olup, buradaki hidrojen bağlanması silikat yüzeyinin oksijen atomları ile su molekülleri arasında oluşan bağlanmadır. Ayrıca yine bu sonuçlar, dolaylı olarak elde edilen yöntemlerden (XRD gibi) ve incelenilen bileşigin kimyasal özellikleri hakkındaki bilgilerden ortaya çıkarılmıştır. Daha sonraları infrared spektroskopisinin geliştirilmesiyle, adsorbe molekülün durumunu doğrudan incelemek mümkün olmuş ve bu molekülün kil mineral yüzeyindeki tutulma mekanizmaları hakkında ayrıntılı sonuçlar elde edilebilmiştir. Bu yolla dış koordinasyon küreleri içindeki daha hareketli sudan, değişebilir katyonlarla doğrudan koordineli olan suyu ayırt etmek mümkün olmuştur (Mortland 1970).

Infrared spektroskopisinden adsorbe polar organik maddelerin, en azından kısa-zincirli bileşiklerin silikat yüzeyinden çok değişebilir katyonlarla etkileştiği bulunmuştur (Theng 1974). Yüksüz organik moleküller su molekülleri gibi katyonla ya doğrudan koordinelidir ya da katyona su molekülleri aracılığıyla (su köprüsü) dolaylı olarak bağlırlar. Sistemdeki su miktarı azaldığında polar yüksüz moleküller metal katyonu

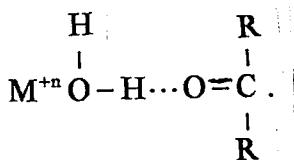
etrafındaki ligand konumları için suyla yarışarak, önce bir su köprüsü aracılığı ile metal katyona bağlanır. Daha sonra suyun tamamen atılması sonucunda doğrudan bir metal-organik etkileşmesi sözkonusu olur. Ayrıca, hidrasyon suyunun çoğunun atılması, katyonun birincil hidrasyon kabuğundaki artık su moleküllerinin kutuplanması anlamına gelir ve bu da su moleküllerinin ayrışmasına neden olur. Bu ayırt eden sudan türeyen protonlar, en azından adsorbe olan organik baz oranında protonasyon için uygun hale gelir. Sonuçta, örneğin Ca-montmorillonit-metilamin kompleksinde, kalsiyum hidroksit ile metilamonyum iyonları oluşur.

### **3.7.3. Hidrojen Bağlanması**

Birçok kıl-organik kompleksinde en önemli bağlanma süreci hidrojen bağlanması olup, coulomb etkileşmelerinden daha zayıftır. Özellikle büyük moleküller ve polimerlerde çok önemli hale gelir.

#### **3.7.3.1. Su Köprüsü**

Bu bağlanma mekanizması, kıl-organik komplekslerinin ayrıntılı infrared spektroskopisi çalışmalarının geliştirilmesiyle açığa çıkarılmıştır. Burada, polar bir organik molekülü değişim能力和金属阳离子 birincil hidrasyon kabuğundaki bir su molekülü aracılığı ile bağlanması sözkonusudur. Örnek olarak bir ketonun sulu bir değişim能力和 M<sup>+</sup><sup>n</sup> katyonu ile etkileşimi verilebilir :



Bu bağlanma türü özellikle montmorillonitli komplekslerde bulunmaktadır (Mortland 1970).

#### **3.7.3.2. Organik-Organik Hidrojen Bağlanması**

Bu bağlanma türü, kıldeki değişim能力和 katyon organik bir katyon olduğunda, bu komplekse başka bir organik katyon adsorpsiyonu yapıldığında ortaya çıkar.

### 3.7.3.3. Kil Mineral Oksijenleri ve Hidroksilleri

Kil mineral yüzeyinin oksijenleri ya da hidroksilleri ile hidrojen bağlanması yapabilen moleküllerin etkileşmesi geçmişteki birçok adsorpsiyon modelinin temelini oluşturmuştur. Alkilamin iyonlarının NH grupları ile silikat tabakalarının oksijenleri arasındaki hidrojen bağlanmasının, bu organik katyonların vermicülit yapısı içerisindeki yöneliminin kararlı hale gelmesinden sorumlu olduğu önerilmiştir (Johns ve San Gupta 1967). Ancak yüksüz polar organik moleküllerin metal katyon doyurulmuş killerle olan adsorpsiyonunda, iyon-dipol etkileşmeleri bu etkiyi azaltmaktadır. İnfraed spektroskopisini kullanan çok sayıda araştırmacı, yüzey oksijen atomları ile hidrojen bağlanması yapabilen gruplar arasında çok zayıf bir çekmenin olduğu sonucuna varmışlardır. Başka bir deyişle, yüzey oksijenleri ile fonksiyonel gruplar arasında hidrojen bağlanması olmakla birlikte, daha önemli olan iyon-dipol etkileşmeleridir.

İlk çalışmalarında, CH grupları ile silikat tabakalarının oksijenleri arasında da hidrojen bağlanması olasılığı söz konusudur. Birçok araştırmacının yaptığı infraed sonuçları böyle bir bağ için kanıt göstermemiştir. Yalnızca Fripiat ve ark. (1967), alkilamonyum iyonlu montmorillonit komplekslerinin IR spektrumunda  $\text{CH}_3$  simetrik deformasyon bandının görünmemesini, CH gruplarının yüzey oksijenlerine bağlanmasıma maletmişlerdir.

### 3.7.4. Van der Waals Kuvvetleri

Van der Waals kuvvetleri (ya da fiziksel kuvvetler), bütün atomlar, iyonlar veya moleküller arasında söz konusu olup, oldukça zayıf kuvvetlerdir. Bu kuvvetler komşu atomlardaki titreşen dipoller arasındaki çekimden ileri gelir ve etkileşen birimler arasındaki uzaklığa çok hızlı bir şekilde azalır. Özellikle büyük moleküller ağırlıklı organik bileşiklerle killerin oluşturduğu komplekslerde önemli hale gelir. Bu yüzden van der Waals kuvvetleri, adsorbe moleküller ile yüzey arasındaki etkileşmelerden çok, adsorbe moleküller arasındaki etkileşmeler olarak alınır (Greenland 1965a). Bu da bir önceki kesimde tanımlanan fonksiyonel grupların hidrojen bağlanmasıma ilaveten başka bir organik-organik etkileşmesini de ortaya çıkarır.

### 3.7.5. Anyonik Bağlanma

Anyonların normalde, negatif yüklü kil minerallerinin yüzeyinden itilmesi beklenirken, kil minerali yüzeylerinde anyonların varlığı infrared spektroskopisi ile saptanmıştır. Yariv ve ark. (1966), benzoik asidin montmorillonitle etkileşmelerini incelerken oldukça kuru kil filmleri üzerinde benzoate anyonu oluşumunu gözlemişlerdir.

### 3.7.6. Metilamonyum-Montmorillonitin Bağlanma Mekanizması

Metilamin hidroklorür ( $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} = \text{A}^+\text{Cl}^-$ ) ile kil (Z) arasındaki metilamonyum iyonları ( $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}^+ = \text{A}^+$ ) ve  $\text{Ca}^{++}$  iyonlarının değiştokusu



ile verilir (Theng ve ark. 1967). Burada metilamin molekülü hidroklorik asidin (HCl) protonunu alarak metilamonyum katyonu haline gelir. Bu katyon kildeki inorganik katyon ile yerdeğiştirerek adsorplanır. Oluşan  $\text{CaCl}_2$  yıkama sonucunda yapıdan uzaklaşır. Kil örneğimizin kimyasal analizi sonuçlarında (Çizelge 3.3) bulunan K ve çok az miktardaki Na da katmanlararası katyonlar olup, metilamonyum katmanı bunlarla da yerdeğiştirebilir. Ancak bu atomların elektronegatifliği büyülüğüne göre, metilamonyum katyonunun yapı içerisinde bağlı olarak kalabilmesi için Ca katyonu ile yerdeğiştirmesi daha olasıdır(Grim 1968).

Organik katyon kılın yapısındaki inorganik katyonların (burada Ca da dahil) hepsiyle yerdeğiştirmeyebilir. X-ışını kırınımı incelemeleri, organik ve inorganik katyonların montmorillonitin bütün yüzeylerine düzenli biçimde dağılmadığını göstermiştir (Mortland 1970). Başka bir deyişle, montmorillonitte kısmen organik kısmen de inorganik (metal) katyonların bulunduğu arakatmanlı yapılarda olusabilmektedir. Bu oluşumda her katmanda bu tür katyonlardan yalnızca biri bulunmaktadır. Katman silikatlar tarafından bu katyonların birinin ya da diğerinin tercih edilmesi, katyon üzerindeki yükler ile kil üzerinde bulunan yükler arasındaki geometrik uyuma bağlanmıştır (Mortland 1970).

### 3.7.7. Metilamin-Montmorillonitin Bağlanma Mekanizması

Metilamin molekülü kendi başına katyon oluşturamadığından, kılın yapısında bulunan su molekülleri ile yerdeğiştirerek adsorplanır. Bu oluşumda, inorganik katyonun etrafındaki ligand konumlarını doldurmak için suyla yarışarak, ilk önce su köprüsü ile metal katyonlara bağlanır. Bazik özellik gösteren metilamin molekülü daha sonra metal katyonların hidrolizi sonucu ayrısan sudan bir proton alarak katyon haline geçebilir. Hem metilamin-montmorillonitin hem de metilamonyum-montmorillonitin (Şekil 3.9 ve 3.8) XRD desenlerinde 001 piklerinin yaklaşık aynı yerde bulunmasından ( $\approx 12,5 \text{ \AA}$ ), metilamin molekülünün de metilamonyum iyonunu oluşturduğu sonucuna varılabilir. Başka bir deyişle, her iki organik bileşigin de montmorillonit yapısının katmanları arasında yaklaşık aynı konumlarda bulunduğu ve aynı tür bağlanmaları yaptığı söylenebilir. Bu varsayımin dışında, metilamin molekülü protonasyona uğramadan yapı içerisinde moleküller formda da bulunabilir.

### 3.8. Kil ve Kil-Organik Komplekslerinin (001) Piklerinin Profil Analizi

Kıl-organik komplekslerinde, organik maddelerin kılın katmanlararası bölgesine ne şekilde ve hangi konumlara yerleştiğinin bulunması için bu komplekslerin (001) piklerinin profil analizinin yapılması gereklidir. Bu analiz, deneysel ve hesaplanan pikler arasında uyum sağlatılarak yapılır. Bu komplekslerin yapısının aydınlatılabilmesi için, öncelikle organik maddeyle adsorplanmamış kılın yapısı (katmanlararası katyon konumları, ortalama katman sayısı) iyi bilinmelidir. Bu amaçla ilk önce adsorpsuz kılın-(001) pikinin profil analizi yapılmalıdır.

Deneysel pik ile hesaplanan pik arasındaki uyumun sağlatılmasında, uyum parametresi olarak  $R_p$  güvenilirlik faktörü kullanılmıştır (Taşer ve ark. 1997):

$$R_p = \frac{\left[ \sum_{i=1}^N (I_{göz} - I_{hes})^2 \right]^{1/2}}{\left[ \sum_{i=1}^N (I_{göz})^2 \right]^{1/2}} .$$

Burada  $I_{göz}$ , gözlenen (deneysel) şiddet ve  $I_{hes}$  ise hesaplanan şiddetdir. Bu faktör, % olarak verilmiş olup, en küçük olduğunda uyum en iyi demektir.

### 3.8.1. Adsorplanmamış Kilin (Montmorillonit) (001) Pikinin Profil Analizi

Deneysel desenin (001) pikindeki genişlemenin yalnızca parçacık büyüklüğünden ileri geldiği varsayılarak,  $\alpha(M)$  kalınlık dağılım fonksiyonu deneysel desenin (001 pik bölgесinde) Fourier dönüşümünün ikinci türevi alınarak bulunmuştur [Denk.(2.7.41)]. Denk.(2.7.42) deki toplam  $M_{\min} = 1$  ile  $M_{\max} = 4$  arasında alınmıştır.  $M_{\max}$  in 4 den büyük değerlerinde şiddete olan katının % olarak çok küçük olduğu saptanmış olup, şiddete en büyük katkıların içerisinde 1, 2, 3 ve 4 katman bulunan parçacıklardan ileri geldiği bulunmuştur. Şiddete olan maksimum katının ise,  $M=2$  durumunda ( $\approx \% 50$ ) gerçekleştiği elde edilmiştir. Böylece ortalama katman sayısı  $\bar{M} = 2$  olur. Debye-Scherrer yöntemiyle ortalama katman sayısı  $\bar{M} \approx 2,6$  bulunmuştur.

Elde edilen  $\alpha(M)$  değerleri Denk.(2.7.40) da yerine konulup,  $M_{\min} = 1$  ile  $M_{\max} = 4$  arasında toplam alınarak  $I_{00}(Z)$  şiddet dağılımı elde edilmiştir. Burada Lorentz kutuplanma ve fon (background) düzeltmesi işin içine katılmıştır. Bunun ardından deneysel ve hesaplanan desen arasında uyum sağlanmıştır. Bu uyumun sağlatılmasında, değişken parametreler katmanlararası katyonların (K, Na ve Ca) z-konumlarıdır.

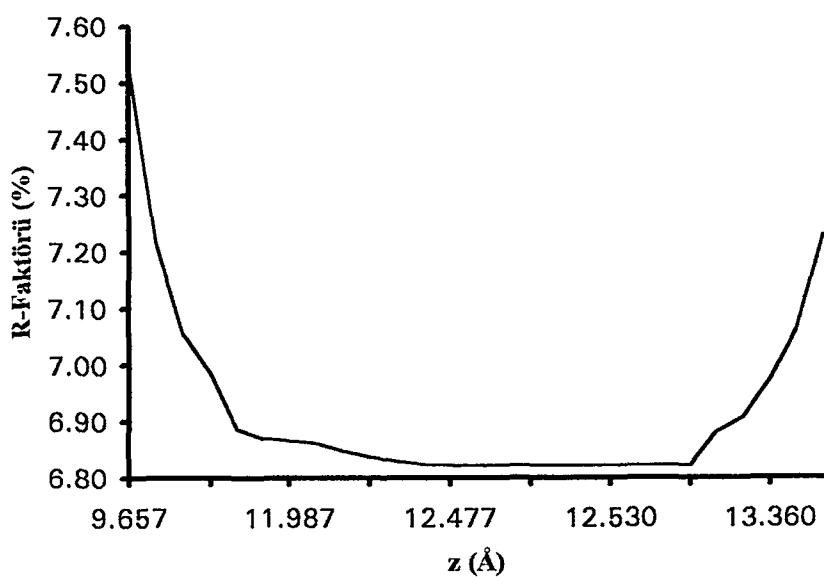
İlk olarak K atomunun konumu değiştirilerek R-faktörünün değişimi incelenmiştir (Çizelge 3.6). Bu değişim Şekil 3.14 de verilmiştir. R-faktörünün minumum değerinde (% 6,821653) K atomunun konumu 12,53 Å olarak bulunmuştur. Bu konum bulunurken Ca un konumu 8,91 Å da ve Na un konumu 9,193 Å da sabit tutulmuştur.

K atomunun z-konumu 12,53 Å olarak bulunduktan sonra, bu değer ile Ca atomunun z-konumu 9,193 Å da sabit tutularak Na atomunun z-konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.6). Bu değişim Şekil 3.15 de verilmiştir. Sonuçta minumum R-faktörü değeri % 6,814340 ve buna karşılık gelen Na atomunun z-konumu 9,96 Å olarak elde edilmiştir.

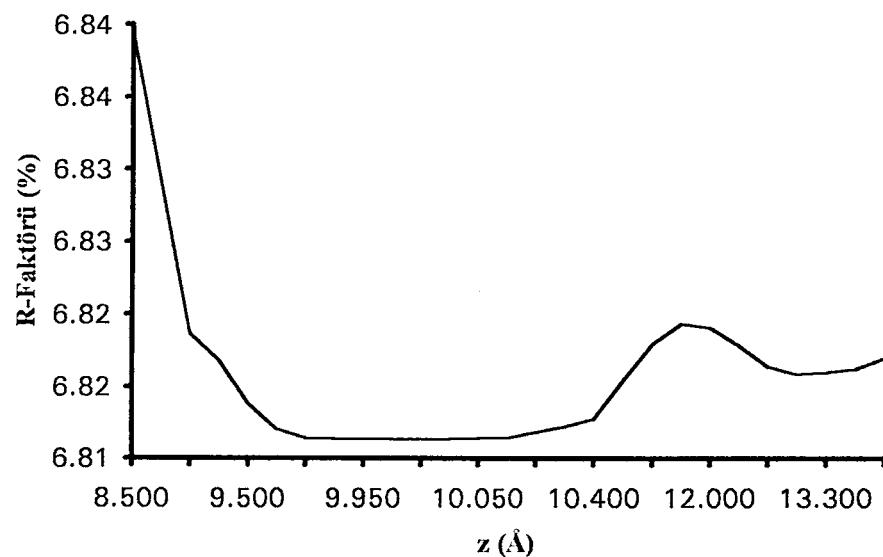
K ve Na atomlarının yukarıda bulunan z-konumu değerleri sabit tutularak, Ca atomunun z-konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.6). Bu değişim Şekil 3.16 da verilmiştir.

**Çizelge 3.6. Adsorplanmamış kildeki katmanlararası K, Na ve Ca katyonlarının z-konumları ile bunlara karşılık gelen R-faktörü değerleri**

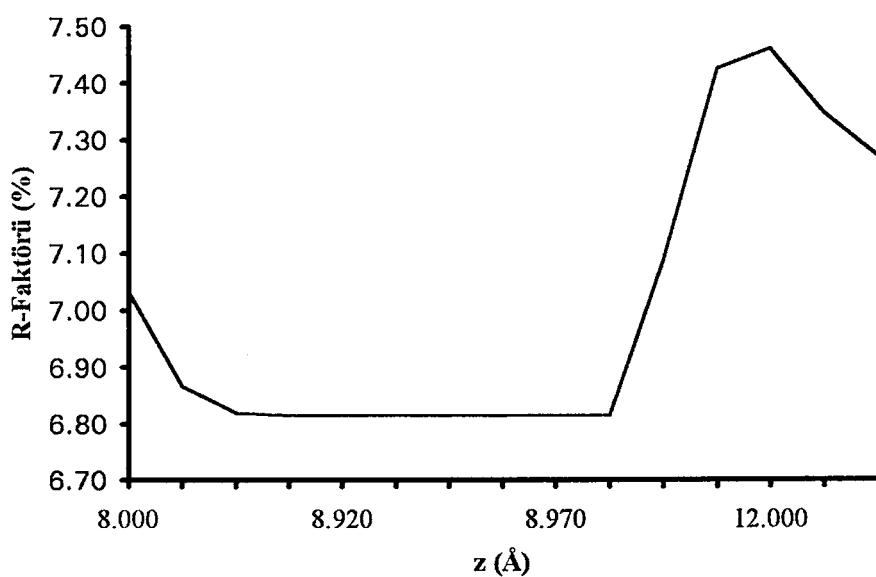
K Atomu için	Na Atomu için	Ca Atomu için			
Z (Å)	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü
9.657	7.537110	8.500	6.842585	8.000	7.033359
10.257	7.215348	8.800	6.831909	8.500	6.866213
10.857	7.055225	9.193	6.821653	8.810	6.818365
11.257	6.985847	9.293	6.819808	8.910	6.814340
11.857	6.885986	9.500	6.816844	8.920	6.814265
11.957	6.870790	9.700	6.815068	8.930	6.814274
11.987	6.866454	9.900	6.814414	8.940	6.814343
12.027	6.860868	9.930	6.814367	8.950	6.814346
12.127	6.848095	9.950	6.814358	8.970	6.814745
12.227	6.837373	9.960	6.814340	9.000	6.815795
12.327	6.829078	9.970	6.814358	10.000	7.089244
12.427	6.823742	10.000	6.814399	11.000	7.424915
12.477	6.822289	10.050	6.814416	12.000	7.460625
12.490	6.822042	10.100	6.814414	13.000	7.346159
12.500	6.821872	10.200	6.814826	13.600	7.269385
12.510	6.821777	10.300	6.815207		
12.520	6.821694	10.400	6.815780		
12.527	6.821686	10.800	6.818453		
12.530	6.821653	11.200	6.820940		
12.531	6.821690	11.600	6.822336		
12.533	6.821714	12.000	6.822065		
12.567	6.821903	12.400	6.820877		
13.060	6.880485	12.800	6.819413		
13.160	6.906540	13.200	6.818883		
13.360	6.973639	13.300	6.819020		
13.560	7.060876	13.400	6.819240		
13.860	7.228053	13.600	6.819973		



**Şekil 3.14. Adsorplanmamış kil için R-faktörünün K atomunun z-konumları ile değişimi**



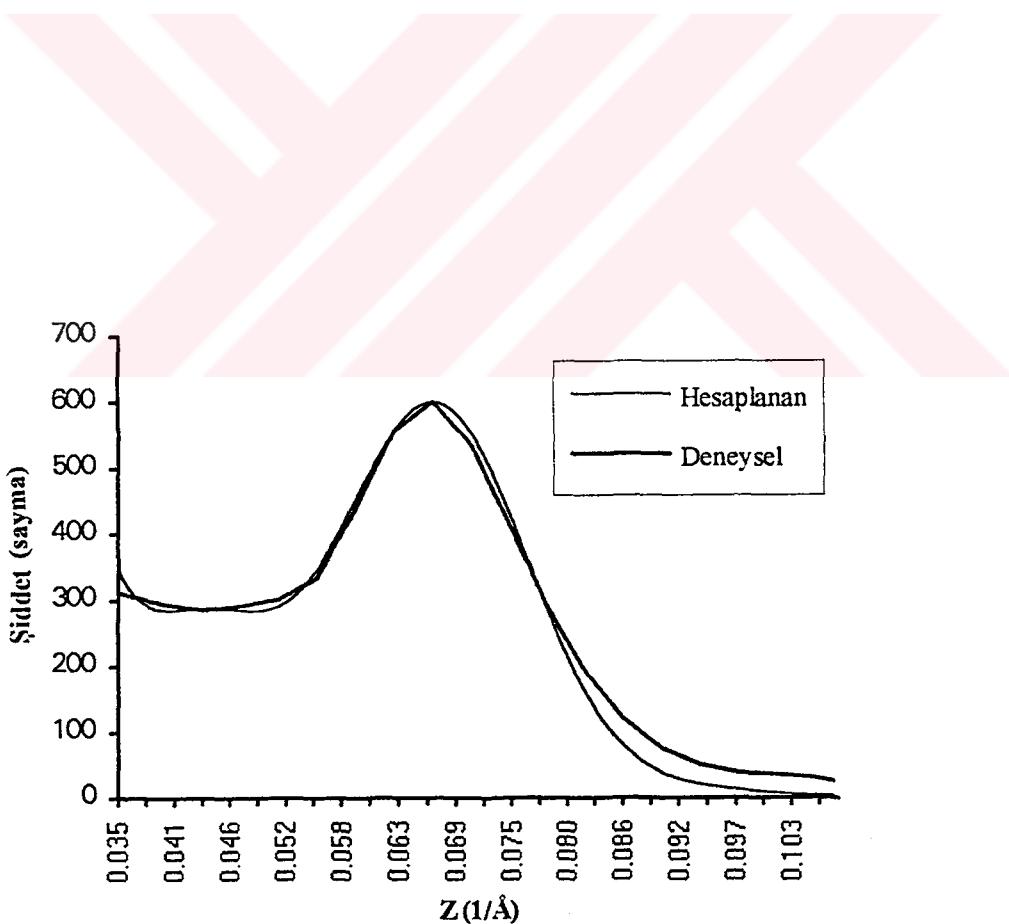
Şekil 3.15. Adsorplanmamış kil için R-faktörünün Na atomunun z-konumu ile değişimi



Şekil 3.16. Adsorplanmamış kil için R-faktörünün Ca atomunun z-konumu ile değişimi

Sonuçta minimum R-faktörü % 6.814265 ve buna karşılık gelen Ca atomunun z-konumu 8,92 Å olarak bulunmuştur. Wood ve Brown (1988), Ca atomunun z-konumunu 8,3 Å olarak bulmuşlardır.

Katmanlararası katyonlar için elde edilen bu değerlerle sağlanan deneysel ve hesaplanan desenler arasındaki uyum Şekil 3.17 de gösterilmiştir. Sağlanan bu uyumda, özellikle sağ taraftaki eteklerde tam bir uyum sağlanamamıştır. Bunun nedeni deneysel XRD deseninin yönelimli ( $00\ell$ ) çekim olmayıp, bantları da içeren yönelimsiz ( $hk\ell$ ) çekimi olmasıdır. Söz konusu bu eteğin sağ kısmında (02, 11) bandı bulunmaktadır. Bu bandın etkisiyle deneysel desende bu etek daha yukarıya kaymıştır. Bu uyumsuzluk, ( $00\ell$ ) yansımalarının çekilmesinden elde edilen desenin (001) pikinin profil analizinin yapılmasıyla daha da azaltılabilir. Ayrıca, Kesim 2.7.3.4 de bahsedilen strain etkisi ve difraktometreye bağlı diğer etkiler işin içine katılabilirse bu uyum daha iyi hale getirilebilir.



Şekil 3.17. Adsorplanmamış klin (montmorillonit) deneysel ve hesaplanan 001 pikleri arasında sağlanan uyum

### 3.8.2. Metilamin Hidroklorür Adsorplanmış Kilin (001) Pikinin Profil Analizi

#### 3.8.2.1. Organik Katyonların $\text{Ca}^{2+}$ Katyonu ile Yerdeğiştirdiğinin Varsayılması

Metilamin hidroklorür kilde metilamonyum katyonu oluşturarak adsorplandığından, kildeki inorganik K, Na ve Ca ile yerdeğiştirir. İlk önce +2 değerlikli Ca ile yerdeğiştirdiğini varsayarak, yapıdan Ca atomunu çıkaralım. Bu durumda birim hücre formülü içerisinde C ve N katılmalıdır. Metilamonyum katyonunda altı tane de hidrojen atomu bulunmaktadır. Hidrojen atomu çok küçük olduğundan, şiddete önemli ölçüde katkısı yoktur. Bu yüzden burada hesaplamaya katılmamıştır.

Adsorplanmamış kildeki aynı yol izlenerek, şiddete olan maksimum katının  $M=2$  durumunda (% 20) gerçekleştiği bulunmuştur. Adsorplanmamış kildeinden farklı olarak, Denk.(2.7.42) deki toplam  $M_{\min} = 1$  ile  $M_{\max} = 9$  arasında yapılmıştır. İçerisinde 9 a kadar katman bulunan parçacıkların şiddete olan katkısı oldukça büyütür. Bu da adsorplama işleminin parçacıkların büyüklüklerini artırmamasının bir sonucudur. Adsorplanmış kilin deneysel deseninin adsorplanmamış kile göre daha keskin olması bu durumun bir göstergesidir.

Deneysel ile hesaplanan pik arasındaki uyumda, ilk önce  $N_a$  atomunun konumu  $9,75 \text{ \AA}$  da, C ile N atomlarının miktarları 0,62 ve konumları  $9,75 \text{ \AA}$  da sabit tutularak K atomunun konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.7). Bu değişim Şekil 3.18 de gösterilmiştir. C ve N, büyülüük olarak yaklaşık aynı ve birbirlerine bir doğru boyunca bağlı olduğundan, z-konumları yaklaşık aynı, birim hücredeki miktarları ise aynı olmalıdır. R-faktörünün en küçük değerinde (% 12,11182) K atomunun z-konumu  $8,25 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur.

K atomunun z-konumu bu değerde, C ile N atomlarının miktar ve konumları yukarıda verilen değerlerde sabit tutularak Na atomunun z-konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.7). Bu değişim Şekil 3.19 da gösterilmiştir. R-faktörünün en küçük değerinde (% 11,80275) Na atomunun z-konumu  $8,1 \text{ \AA}$  olarak elde edilmiştir.

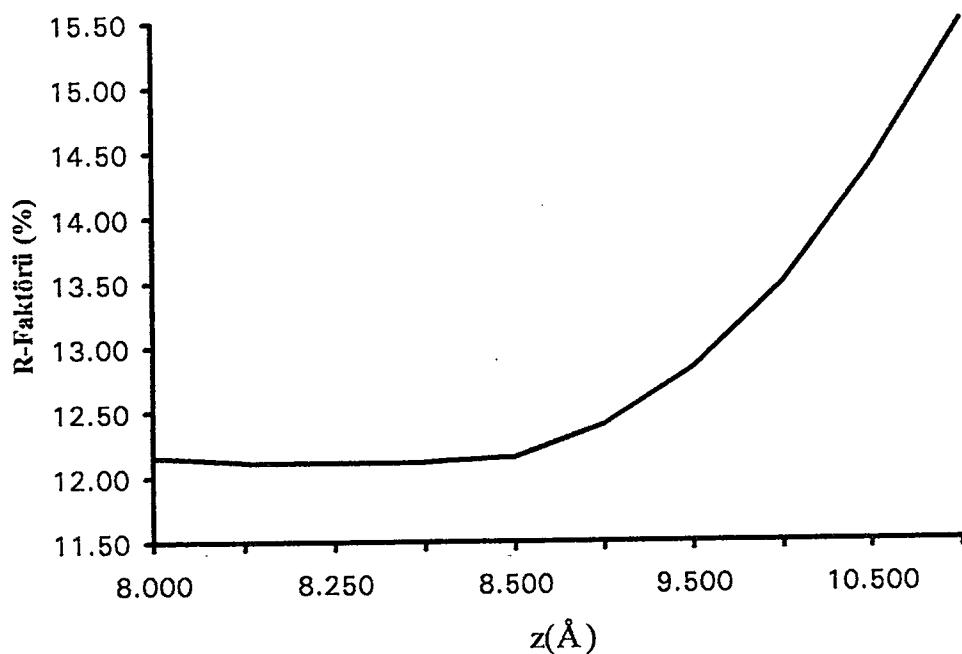
K ve Na tespit edilen z-konumlarda, C ile N atomlarının miktarları yine 0,62 değerinde sabit tutularak C ve N atomlarının z-konumları değiştirilmiştir (Çizelge 3.7).

Bu değişim Şekil 3.20 de gösterilmiştir. R-faktörünün en küçük değerinde (% 11,52697) C ve N atomlarının z-konumları 9,6 Å olarak saptanmıştır.

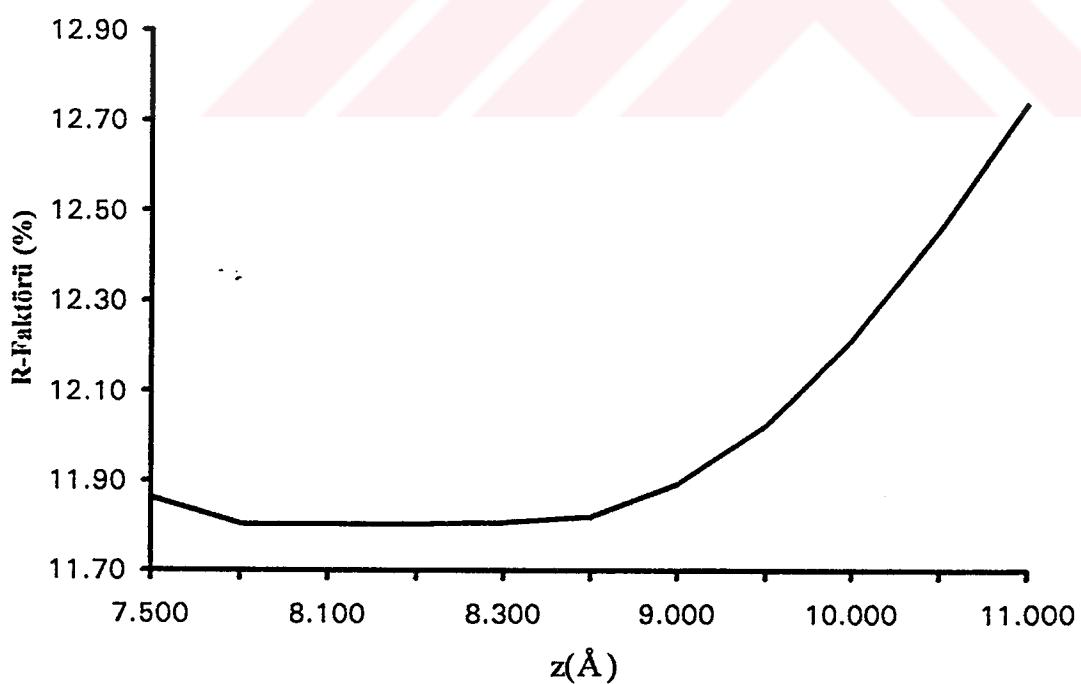
K, Na, C ve N tespit edilen z-konumlarında sabit tutularak C ve N atomlarının miktarları değiştirilmiştir (Çizelge 3.8). Bu değişim Şekil 3.21 de gösterilmiştir. R-faktörünün en küçük değerinde (% 11,46484) C ve N atomlarının miktarı 0,55 olarak bulunmuştur. Bütün bu tespit edilen konum ve miktarlarda elde edilen deneysel ve hesaplanan desen arasındaki uyum Şekil 3.22 de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.7. Metilamonyum-montmorillonitte organik katyonların  $\text{Ca}^{2+}$  katyonu ile yerdeğiştirdiğinin varsayılmaması sonucu K, Na atomlarının konumları ile C ve N'un konumlarına karşılık gelen R-faktörü değerleri**

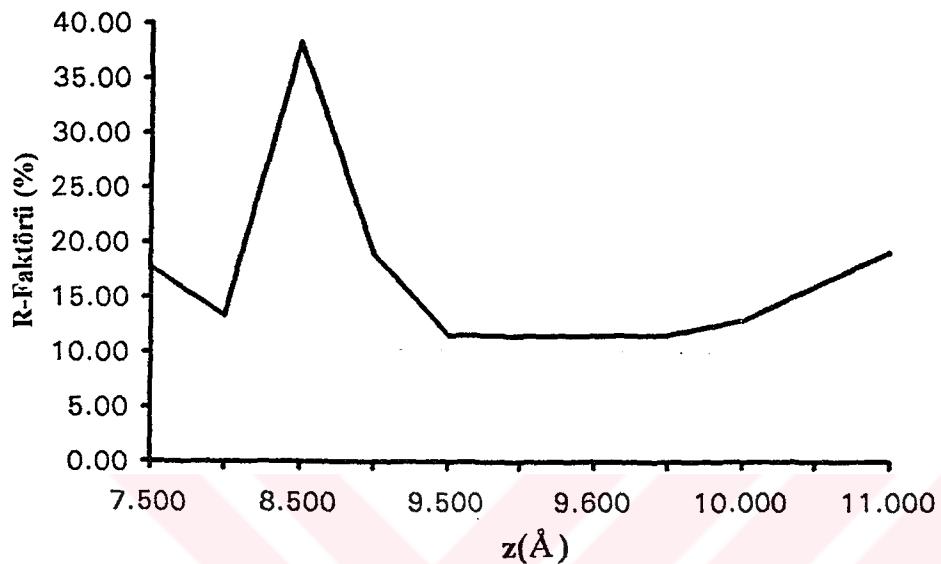
K Atomu için		Na Atomu için		C ve N Atomu için	
Z (Å)	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü
8.000	12.15526	7.500	11.862440	7.500	17.76463
8.200	12.11236	8.000	11.80494	8.000	13.36755
8.250	12.11182	8.100	11.80275	8.500	38.31333
8.300	12.111418	8.200	11.80345	9.000	19.02190
8.500	12.15136	8.300	11.80660	9.500	11.65683
9.000	12.39561	8.500	11.82015	9.550	11.55388
9.500	12.83229	9.000	11.89439	9.600	11.52697
10.000	13.49044	9.500	12.02452	9.700	11.66106
10.500	14.38457	10.000	12.21347	10.000	12.96755
11.000	15.49258	10.500	12.45691	10.500	16.07486
		11.000	12.73625	11.000	19.16667



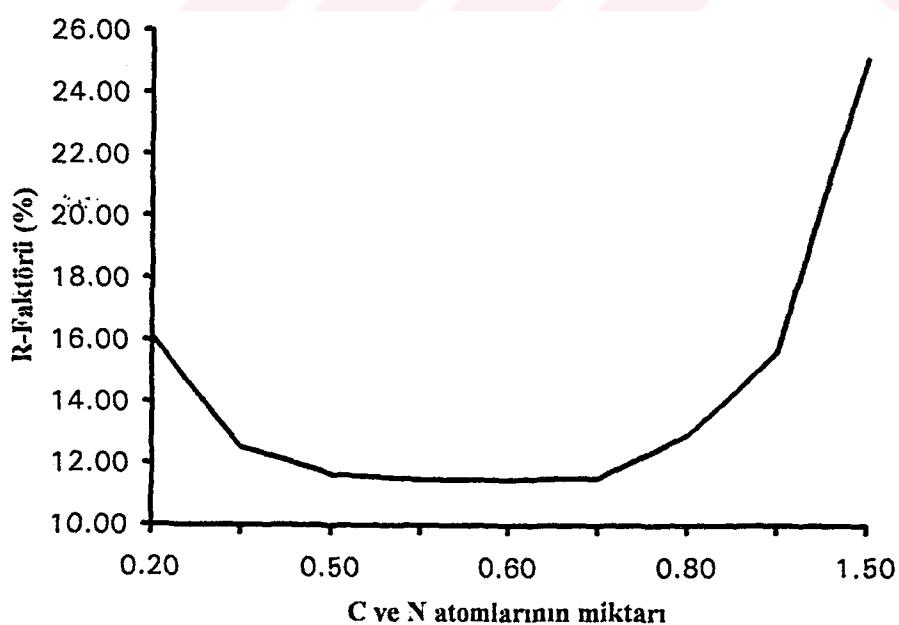
Şekil 3.18. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün K atomunun z-konumu ile değişimi



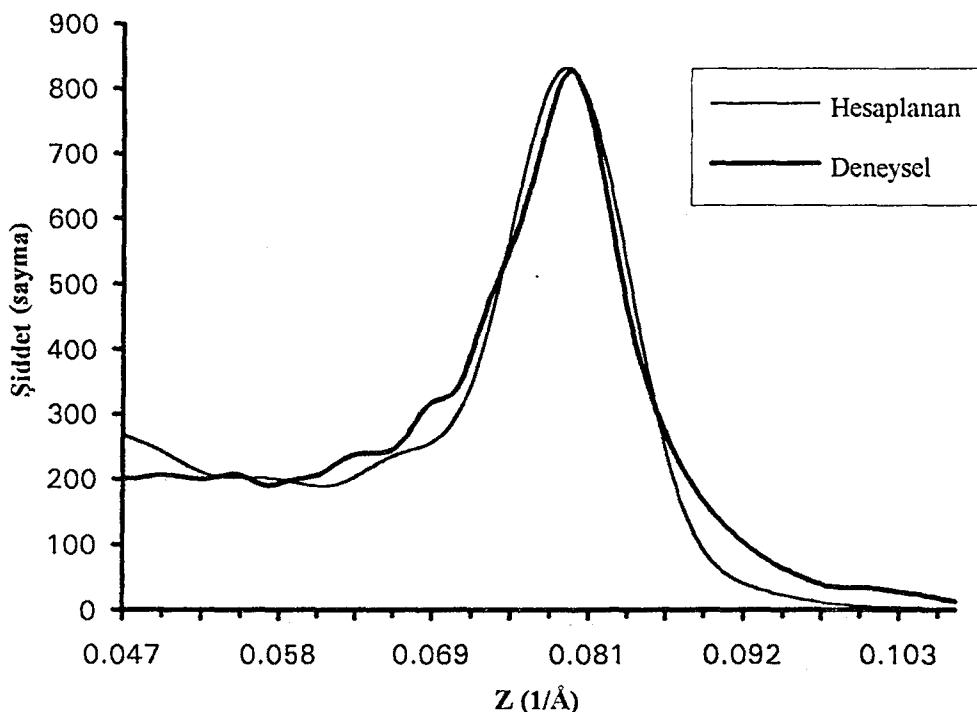
Şekil 3.19. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün Na atomunun z-konumu ile değişimi



Şekil 3.20. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının z-konumu ile değişimi



Şekil 3.21. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının miktarları ile değişimi



**Şekil 3.22.** Metilamonyum-montmorillonitin deneysel ve hesaplanan (001) pikleri arasında sağlanan uyum

**Çizelge 3.8.** Metilamonyum-montmorillonitte organik katyonların  $\text{Ca}^{2+}$  katyonu ile yerdeğiştirdiğinin varsayılmaması sonucu C ve N atomlarının miktarlarına karşılık gelen R-faktörü değerleri

C ve N Atomu için	
Miktar	R-Faktörü
0.20	16.13675
0.40	12.51660
0.50	11.63115
0.55	<b>11.46484</b>
0.60	11.47614
0.62	11.52697
0.80	12.91611
1.00	15.63618
1.50	25.07919

### **3.8.2.2. Organik Katyonların $\text{Na}^{1+}$ ve $\text{K}^{1+}$ Katyonları ile Yerdeğiştirdiğinin Varsayılması**

Metilamonyum katyonunun Na ve K ile yerdeğiştirdiği varsayılarak, bu atomlar birim hücre formülünden çıkarılmış ve yerine C ile N atomları alınmıştır. Ca atomu ise yapı içerisinde tekrar katılmıştır. Bu hesaplamada yine  $\bar{M} = 2$  olup, şiddete olan katkısı % 20 civarındadır.  $M_{\max}$  yine 9 dur. Ca atomunun z-konumu 8,5 Å da ve C ile N atomlarının konumu 9,2 Å da sabit tutularak C ve N atomlarının miktarları değiştirilmiştir (Çizelge 3.9). Bu değişim Şekil 3.23 de verilmiştir. R-faktörünün en küçük değerinde (% 10,04354) C ve N atomlarının birim hücredeki miktarları 1,65 olarak bulunmuştur.

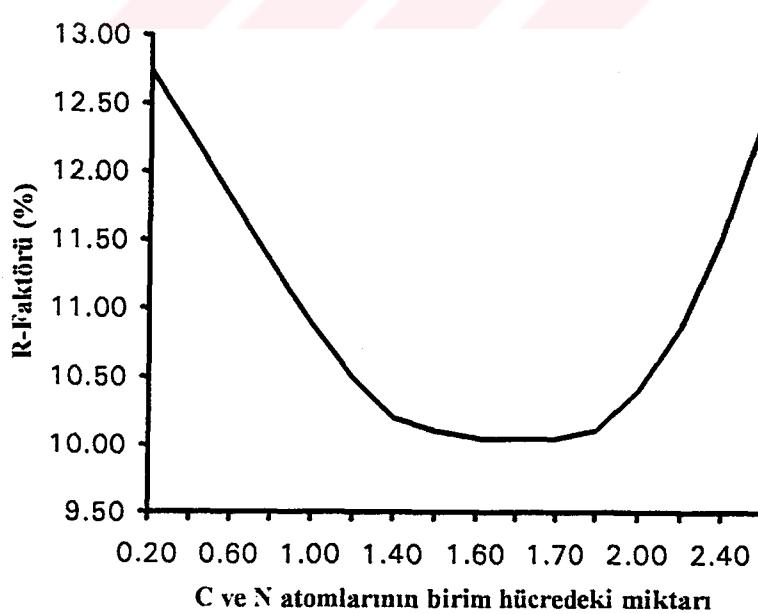
C ve N atomlarının miktarları elde edilen bu değerde ve Ca atomunun konumu yine 8,5 Å da sabit tutularak C ve N atomlarının konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.9). Bu değişim Şekil 3.24 de gösterilmiştir. R-faktörünün minimum değerinde (% 10,033543) C ve N atomlarının z-konumu 9,1 Å bulunmuştur.

Son olarak, C ve N atomlarının yukarıda elde edilen miktar ve konumları sabit tutularak, Ca atomunun konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.9). Bu değişim Şekil 3.25 de verilmiştir. Sonuçta minimum R-faktörü değeri % 10,03351 ve buna karşılık gelen Ca atomu konumu 8,75 Å bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre, deneyel ve hesaplanan desenler arasındaki uyum Şekil 3.26 da gösterilmiştir.

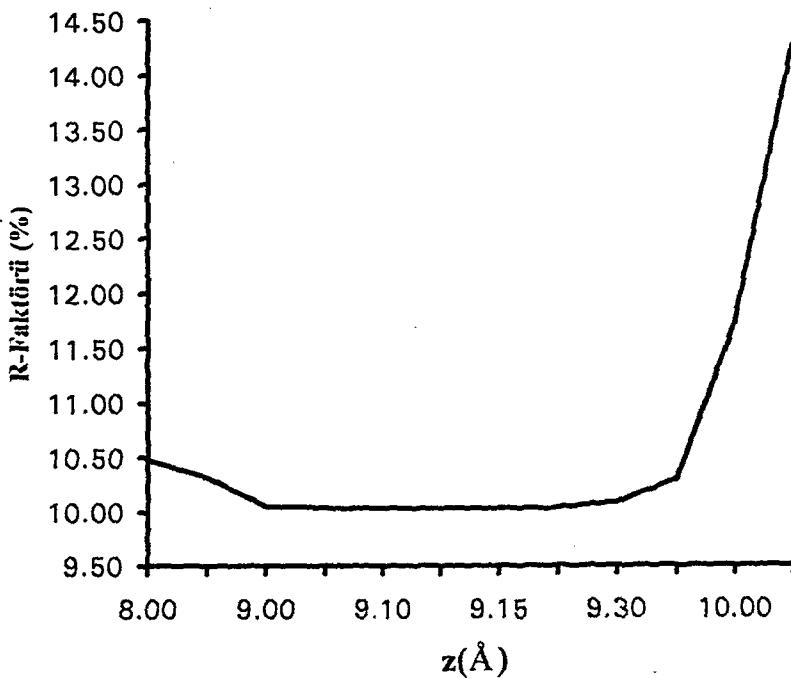
Organik katyonların +1 değerlikli katyonlarla yerdeğiştirdiği varsayıımıma göre elde edilen R-faktörünün değeri (% 10,03351), +2 değerlikli katyonlarla yerdeğiştirdiği varsayıımından bulunan R-faktörü değerinden (% 11,46484) küçük olduğundan geçerli mekanizma, organik katyonların elektronegatifliği daha küçük olan katyonlarla yerdeğiştirmesidir. Bu sonuca göre Kesim 3.7.6 da sözedilen varsayıım (Grim 1968) geçersiz kalmaktadır. Theng (1974), organik katyonların genellikle +1 değerlikli katyonlarla yerdeğiştirmesinin daha kolay gerçekleştiğini ifade etmiştir. Sonuçlarımızda bu görüşü destekliyor görünümektedir.

**Çizelge 3.9.** Metilamonyum-montmorillonitte organik katyonların  $\text{Na}^{1+}$  ve  $\text{K}^{1+}$  katyonları ile yerdeğiştirdiğinin varsayılmış sonucu Ca atomunun konumu ile C ve N atomlarının konum ve miktarlarına karşılık gelen R-faktörü değerleri

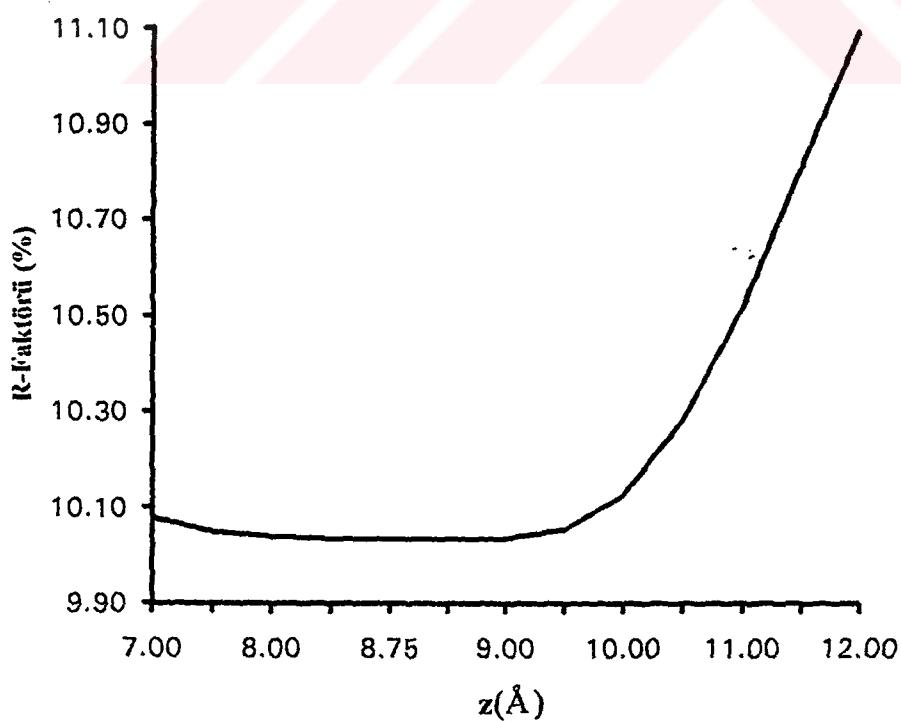
C ve N atomu için		C ve N atomu için		Ca atomu için	
Miktar	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü	Z (Å)	R-Faktörü
0.20	12.74443	8.00	10.47712	7.00	10.07853
0.40	12.27586	8.50	10.31519	7.50	10.04903
0.60	11.80086	9.00	10.05330	8.00	10.03943
0.80	11.33026	9.05	10.04135	8.50	10.03354
1.00	10.88471	9.10	10.03354	8.75	10.03351
1.20	10.49302	9.12	10.03470	8.80	10.03396
1.40	10.19623	9.15	10.03556	9.00	10.03489
1.50	10.10122	9.20	10.04354	9.50	10.05461
1.60	10.05009	9.30	10.08582	10.00	10.12682
1.65	10.04354	9.50	10.29626	10.50	10.28076
1.70	10.05086	10.00	11.72381	11.00	10.51877
1.80	10.10936	10.50	14.26298	11.50	10.80918
2.00	10.40473	11.00	17.15264	12.00	11.09131
2.20	10.86357				
2.40	11.52958				
2.60	12.41381				



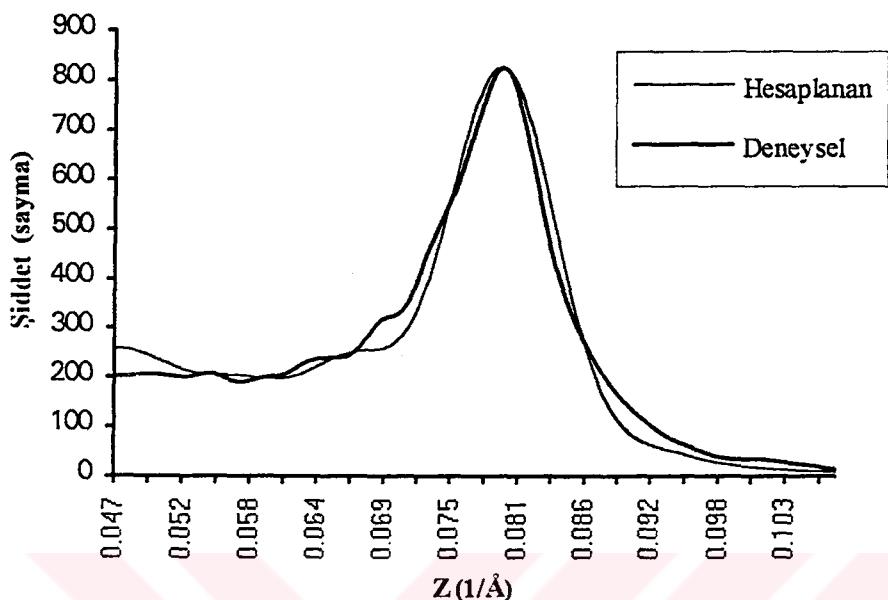
**Şekil 3.23.** Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının miktarları ile değişimi



Şekil 3.24. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının konumları ile değişimi



Şekil 3.25. Metilamonyum-montmorillonit için R-faktörünün Ca atomunun konumu ile değişimi



**Şekil 3.26.** Metilamonyum-montmorillonitin deneysel ve hesaplanan (001) pikleri arasında sağlanan uyum

### 3.8.3. Metilamin Adsorplanmış Kilin (001) Pikinin Profil Analizi

Metilamin, kilde bulunan suyla yerdeğiştirerek moleküller formda adsorplandığından kilin yapısında bulunan katmanlararası katyonlarla etkileşmez. Bu nedenle kil-organik kompleksinin yapısında hem inorganik hem de organik katyonlar birarada bulunmaktadır. Yani yapı içerisinde metilamin molekülü ile Ca, Na ve K atomları bulunmaktadır. Burada 001 pikinin profil analizi, bütün bu atomların kilin katmanlararası bölgesinde bulunduğu varsayılarak yapılmıştır. Bu hesaplamada  $M_{\max} = 14$  ve  $\bar{M} = 2$  değerleri elde edilmiştir.

İlk önce Na atomunun konumu 8,1 Å da, Ca atomunun konumu 8,92 Å da, C ve N atomlarının konumu 9,6 Å da ve C ve N atomlarının miktarı 0,55 de sabit tutularak K atomunun konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.10). Bu değişim Şekil 3.27 de

verilmiştir. R-faktörünün minimum değerinde (% 12,24153) K atomunun konumu 9 Å olarak saptanmıştır.

İkinci olarak, K elde edilen bu konumda ve diğer atomlar yine aynı konum ve miktarlarda sabit tutularak, Na atomunun konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.10). Bu değişim Şekil 3.28 de gösterilmiştir. R-faktörünün en küçük değeri % 12,22142 ve buna karşılık gelen Na atomunun konumu 8,75 Å bulunmuştur.

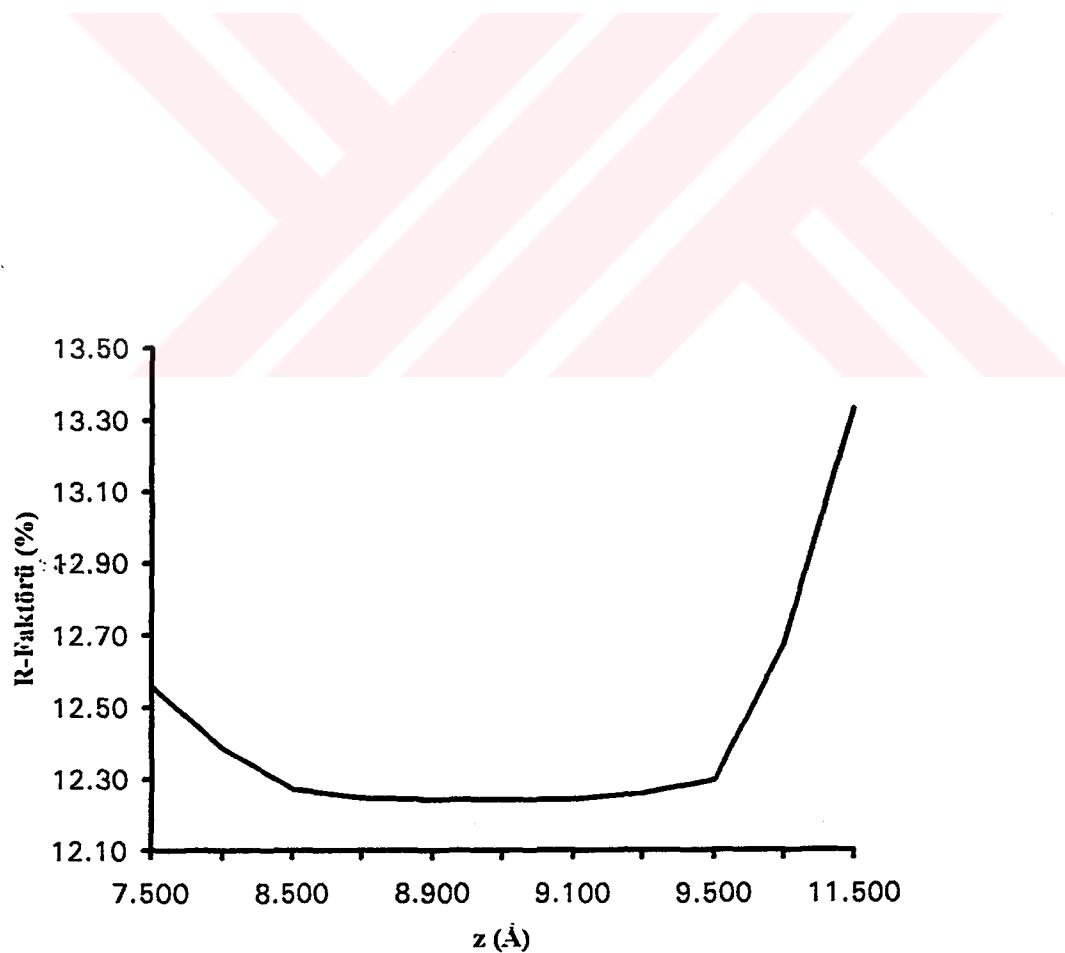
Üçüncü olarak, diğer konum ve miktarlar sabit tutularak Ca atomunun konumu değiştirilmiş (Çizelge 3.10) ve minimum R-faktörü yine % 12,22142 olarak ve buna karşılık gelen Ca atomu konumu 8,92 Å olarak elde edilmiştir. Bu değişim Şekil 3.29 da verilmiştir.

Dördüncü olarak, diğer konum ve miktarlar sabit tutularak C ve N atomlarının konumu değiştirilmiştir (Çizelge 3.11). Bu değişim Şekil 3.30 da gösterilmiştir. Minimum R-faktörü % 12,06544 ve buna karşılık gelen C ve N atomlarının konumu 8,95 Å bulunmuştur.

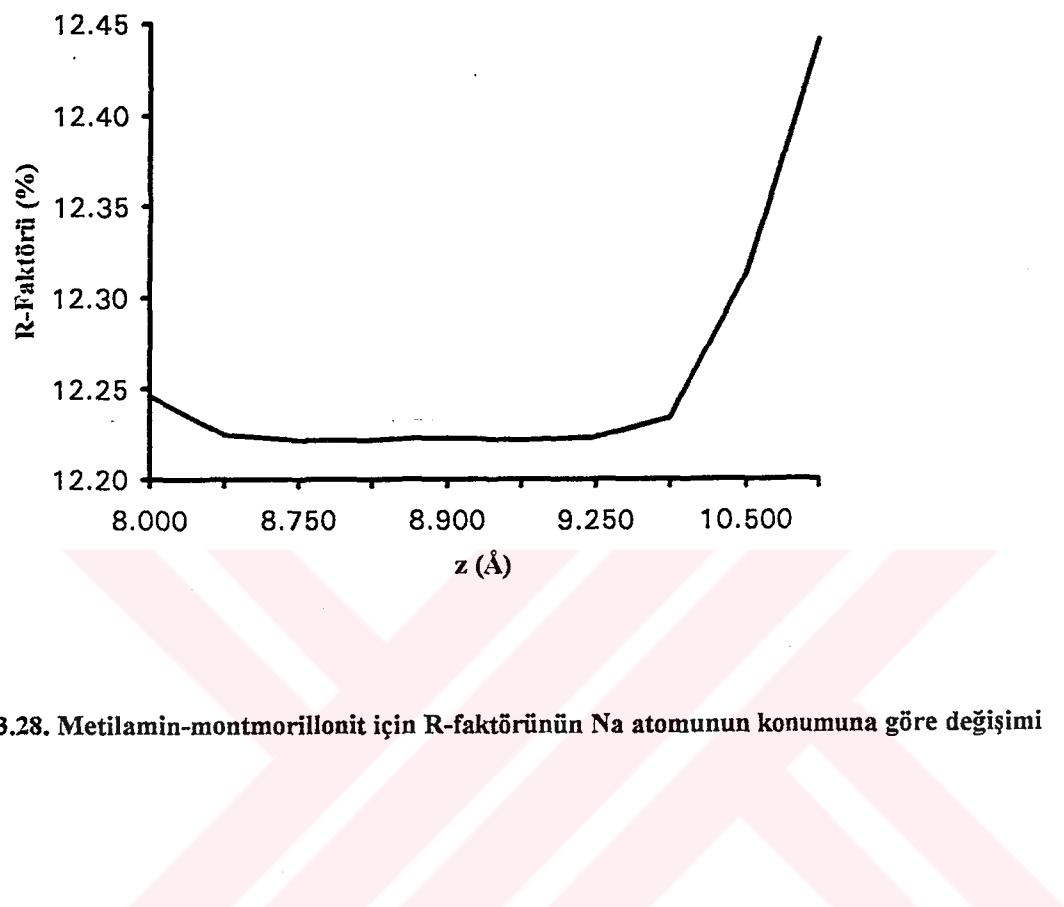
Son olarak, yalnızca C ve N atomlarının miktarları değiştirilerek (Çizelge 3.11), en küçük R-faktörü değeri % 9,420234 ve buna karşılık gelen C ve N atomlarının miktarı 2,55 elde edilmiştir. Bu değişim Şekil 3.31 de verilmiştir. Tüm bu konum ve miktar değerlerine göre deneysel ve hesaplanan desenler arasında sağlanan uyum Şekil 3.32 de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.10.** Metilamin-montmorillonitte K, Na ve Ca atomlarının konumlarına karşılık gelen R-faktörü değerleri

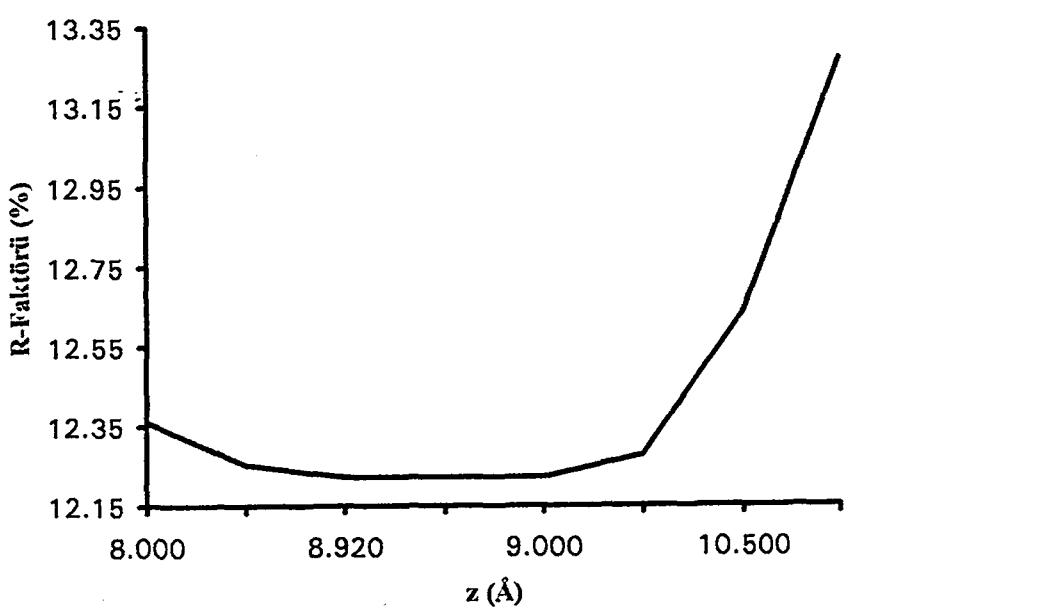
K Atomu için		Na Atomu için		Ca Atomu için	
z (Å)	R-Faktörü	z (Å)	R-Faktörü	z (Å)	R-Faktörü
7.500	12.55937	8.000	12.24616	8.000	12.36094
8.000	12.38723	8.500	12.22467	8.500	12.25240
8.500	12.27296	8.750	12.22142	8.920	12.22142
8.750	12.24744	8.800	12.22195	8.950	12.22180
8.900	12.24192	8.900	12.22278	9.000	12.22205
9.000	12.24153	9.000	12.22153	9.500	12.27722
9.100	12.24428	9.250	12.22334	10.500	12.63470
9.250	12.25914	9.500	12.23396	11.500	13.26472
9.500	12.29881	10.500	12.31288		
10.500	12.67222	11.500	12.44115		
11.500	13.32730				



**Şekil 3.27.** Metilamin-montmorillonit için R-faktörünün K atomunun konumuna göre değişimi



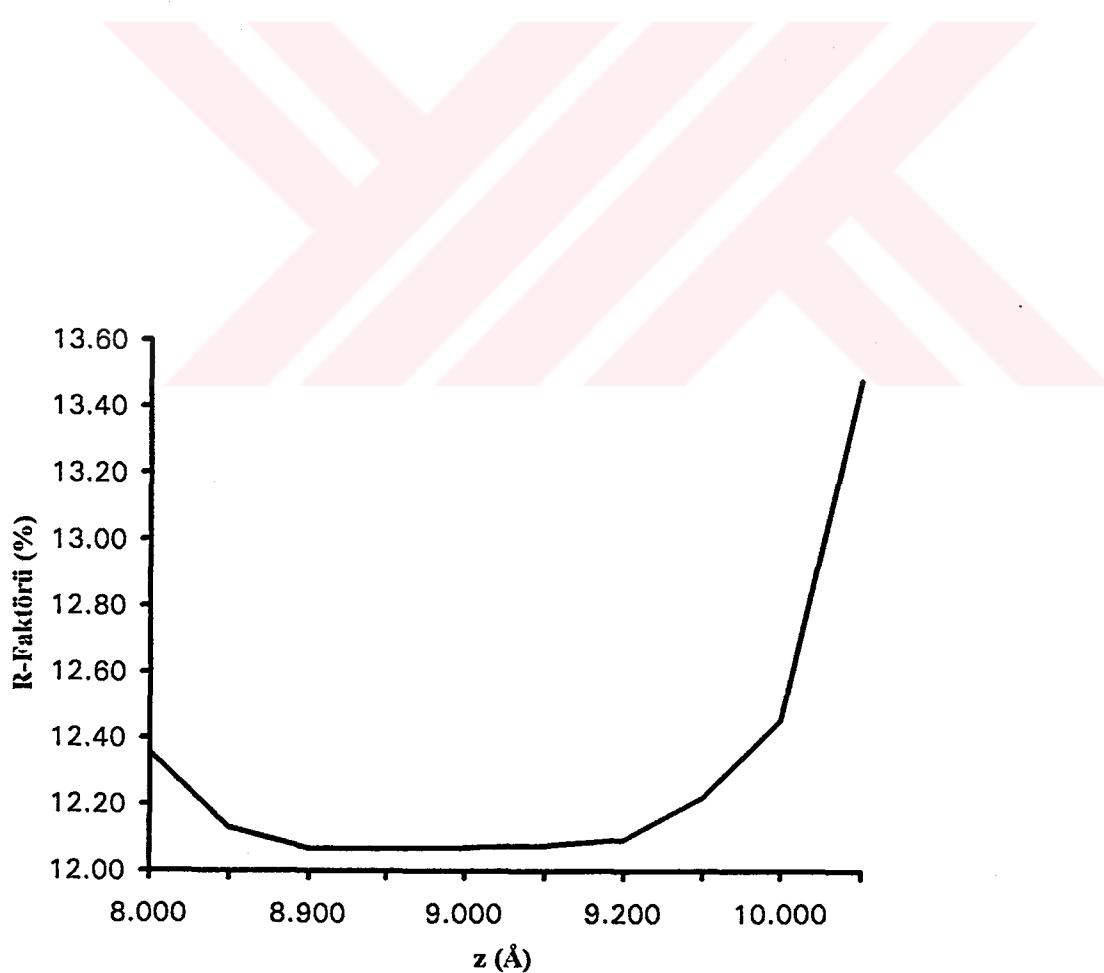
Şekil 3.28. Metilamin-montmorillonit için R-faktörünün Na atomunun konumuna göre değişimi



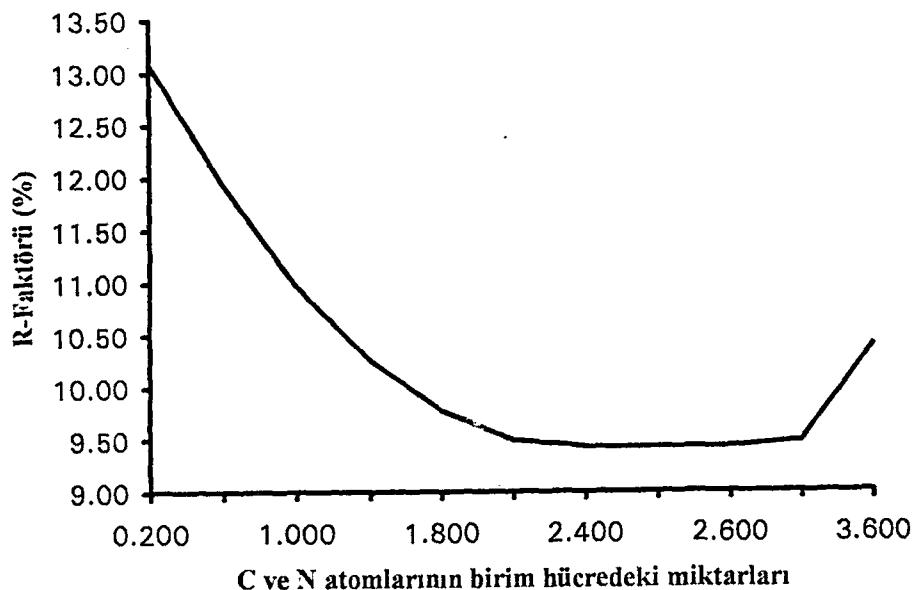
Şekil 3.29. Metilamin-montmorillonit için R-faktörünün Ca atomunun konumuna göre değişimi

**Çizelge 3.11.** Metilamin-montmorillonitte C ve N atomlarının konum ve miktarlarına karşılık gelen R-faktörü değerleri

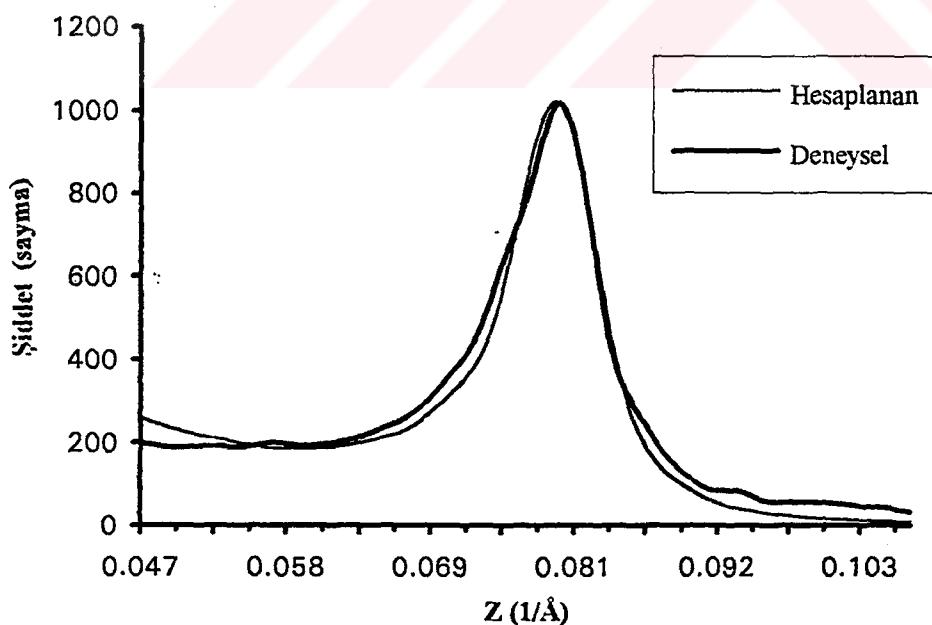
C ve N Atomu İçin			
z (Å)	R-Faktörü	Miktar	R-Faktörü
8.000	12.35726	0.200	13.09236
8.500	12.12901	0.600	11.93384
8.900	12.06609	1.000	10.97253
8.950	12.06544	1.400	10.26114
9.000	12.07015	1.800	9.77426
9.100	12.07535	2.200	9.49182
9.200	12.09362	2.400	9.42977
9.600	12.22142	2.550	9.42023
10.000	12.45487	2.600	9.42317
11.000	13.47875	2.800	9.47780
		3.600	10.38711



**Şekil 3.30.** Metilamin-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının konumuna göre değişimi



Şekil 3.31. Metilamin-montmorillonit için R-faktörünün C ve N atomlarının miktarına göre değişimi



Şekil 3.32. Metilamin-montmorillonitin deneysel ve hesaplanan (001) pikleri arasında sağlanan uyum

#### 4.TARTIŞMA

Kil örneğimizin kil tane boyutuna indirme işleminin oldukça başarılı olduğu açıklar. Ortalama katman sayısının  $\bar{M} = 2$  olarak bulunması, bu işlemle içerisinde ortalama olarak 2 katmanın bulunduğu çok küçük parçacıkların elde edildiğini gösterir.

Kilin saflaştırma işleminin amorf demirin uzaklaşturma safhasının, XRD ve IR analizlerinde görülebileceği üzere oldukça başarılı olduğu söylenebilir. Karbonat ve kilin yapısında bulunan organik maddelerin yapıdan atılmasında çok başarılı olunduğu söyleyenemem. XRD ve IR analizlerinde bu maddelere ait piklerin çok küçük de olsa gözlenmesi bizi bu sonuca götürmektedir. Toprakta kil ile organik maddeler birlikte bulunduğundan, genellikle hangi yöntem izlenirse izlensin organik maddelerin tamamının atılması mümkün olamamaktadır.

Adsorplanan organik maddelerimizin her ikisinin de, Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Genellikle kısa zincirli organik maddeler tek-katman halinde Langmuir izotermine uyacak biçimde killere adsorplanır.

Kilin birim hücre formülünün hesabında yaklaşık % 0,01 kadar küçük bir hatanın elde edilmesi, saf kilin yaşı analizinin (kimyasal analiz) oldukça iyi yapıldığını göstermektedir.

Adsorplanmamış kilin (001) pikinin profil analizinde oldukça iyi uyum sağlanmış olup, güvenilirlik faktörü  $R_p = \% 6,814265$  bulunmuştur. Wood ve Brown (1988), Ca-montmorillonit killeri için en küçük kareler yöntemini kullanarak yaptıkları çalışmada  $R_p$  güvenilirlik faktörünü % 9, % 10, % 13, % 8 mertebelevelsinde bulmuşlardır. Yine bu araştırmalar Ca atomunun z-konumunu 8,3 Å olarak saptamışlardır. Besson (1980), Na-montmorillonitte Na atomunun z- konumunu 8,3 Å da bulmuştur. Bizim çalışmamızda Na atomunun bu konumu 9,96 Å da, Ca atomunun 8,92 Å da ve K atomunun ise 12,53 Å da bulunmuştur.

Metilamonyum-montmorillonitte organik katyonların +2 ve +1 değerlikli inorganik katyonlarla yerdeğiştirdiğini öngören iki varsayımda, +1 değerlikli (K, Na) katyonlar için elde edilen R-faktörü diğerinden (+2 değerlikli) yaklaşık 1,49 kadar daha küçük çıkması, metilamonyum katyonunun +1 değerlikli inorganik katyonlarla yerdeğiştirdiğini göstermektedir. Ancak güvenilirlik faktörleri arasındaki bu fark oldukça küçük kabul edilebilir ve profil analizi içine katılmayan diğer etkenler (aletsel

etkiler, strain etkisi, hk bantları gibi) nedeniyle böyle bir farkın olduğu düşünülebilir. Bu yüzden organik katyonların her iki türdeki inorganik katyonlarla eşit olasılıkla yerdeğiştirdiği söylenebilir. Ayrıca organik katyonlar, Ca, Na ve K inorganik katyonlarının yalnızca bir kısmı ile de yer değiştirebilir.

Metilamin-montmorilonitte, metilamin molekülünün adsorplanma biçimini, bu molekül yüksüz (nötr) olduğundan, yapı içerisinde suyla yerdeğiştirir. Metilamin molekülünün yapı içerisinde bulunabileceği iki durumdan sözedilebilir. Yapı içerisinde ya nötr halde bulunabilir ya da protonasyona uğraması sonucu metilamonyum katyonunu oluşturabilir. İkinci durum gerçekleştiğinde metilamin aynı metilamonyum katyonu gibi davranış (inorganik katyonlarla yerdeğiştirmeden) ve yapı içerisinde yaklaşık aynı bağlanmaları yapabilir. Yapı içerisinde yüksüz halde bulunursa, biraz daha farklı bağlanmalar oluşturabilir. Bu bağlanma mekanizmaları konusu literatürde tam olarak belirlenmemiş olup, farklı araştırmacılar bu konuda farklı yorumlar yapmaktadır (Farmer ve ark. 1967, Mortland 1970).

Sonuç olarak, profil analizlerinin oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Profil analizlerindeki uyumun daha iyi hale getirilmesi için,  $\alpha(M)$  kalınlık dağılımı fonksiyonu içeresine strain etkisi, aletsel faktörler gibi diğer etmenlerin katılması gereklidir. Tam bir uyumun sağlanması için (001) pikine hk bantlarından olan katığının çıkarılması gereklidir. Bu da yönelimli (00 $\ell$ ) çekimlerinin yapılmasıyla mümkün olur.

Bu çalışmada düzeltilmemiş Fourier katsayıları kullanılmıştır. Düzeltilmiş Fourier katsayılarının kullanılması uyumu daha iyi hale getirir. Düzeltilmiş Fourier katsayılarının elde edilmesi için, aynı deneysel şartlarda çekilmiş daha az genişlemiş (büyük parçacıklı) bir örneğin XRD deseni alınmalıdır.

hk bantlarının incelenmesiyle, kil ve kil-organik komplekslerindeki öteleme, dönme, istiflenme kusurları gibi düzensizlikler de bulunabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Allaway, W.H. 1948. Differential Thermal Analysis of Clays Treated with Organic Cations as an Aid in the Study of Soil Colloids. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 13:183-188.
- Bailey, S.W. 1980b. Structures of layer silicates. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), ch.1, London, Mineralogical Society.
- Bellamy, L.J. 1975. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Vol.1, 3rd ed., Chapman and Hall.
- Besson, G. 1980. Doktora tezi. D'Orleans University.
- Bradley, W.F. 1945. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 67:975-981.
- Brindley, G.W., Hoffmann, R.W. 1962. Orientation and packing of aliphatic chain molecules on montmorillonite. Clay-organic studies-VI. *Clays Clay Miner.* 9:546-556.
- Brown, G., Newman, A.C.D., Rayner, J.H., Weir, A.H. 1978. *The Chemistry of Soil Constituents*. Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (eds.), p.93, Wiley, New York.
- Farmer, V.C., Russell, J.D. 1964. The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta* 20:1149-1173.
- Farmer, V.C., Russell, J.D. 1967. Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays Clay Miner.* 15:121-142.
- Fripiat, J.J., Servais, A., Leonard, A. 1962. Étude de l'adsorption des amines par les montmorillonites. *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644.
- Fripiat, J.J., Pennequin, M., Poncelet, G., Cloos, P. 1969. Influence of the Van der Waals force on the infrared spectra of short aliphatic alkylammonium cations held on montmorillonite. *Clay Miner.* 8:119-134.
- Godman, A., Denney, R. 1985. *Cambridge Illustrated Thesaurus of Chemistry*, Cambridge University Press.
- Greene-Kelly, R. 1957. *The Differential Thermal Investigations of Clays*. Mackenzie, R.C. (ed.), p.140, Mineralogical Society, London.
- Greenland, D.J. 1965a. Interaction between clays and organic compounds in soils. Part I. Mechanisms of interaction between clays and defined organic compounds. *Soils Fertilizers*. 28:411-425.
- Grim, R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York.

- Guinier, A. 1963. *X-Ray Diffraction*. W.H. Freeman and Company, San Francisco.
- Hall, P.L. 1987. Clays:their significance, properties,origins, and uses. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Wilson, M.J. (ed.), p.1, Blackie, New York.
- Jenkins, R. 1988. *Selected Powder Diffraction Data for Education and Training*. JCPDS.
- Johns, W.D., Sen Gupta, P.K. 1967. *Amer. Mineral.* 52:1706-1724.
- Kakinoki, J., Komura, Y. 1965. Diffraction by a one-dimensionally disordered crystals. I. The intensity equation. *Acta Cryst.* 19:137-147.
- Karaca, F. 1987. *Modüler Organik Kimya*. Abo Matbaacilik Sanayi ve Tic. Ltd. Sti. Ankara.
- Little, L.H. 1966. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Academic Press, London.
- Mèring, J. 1949. L'interférence des rayons x dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Cryst.* 2:371-377.
- Mortland, M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Advan. Agron.* 22:75-117.
- Paterson, E., Swaffield, R. 1987. Thermal analysis. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Wilson, M.J. (ed.), p.99, Blackie, New York.
- Pauling, L. 1960. *The Nature of Chemical Bond*. 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca.
- Plançon, A. 1976. Doktora tezi. D'Orleans University.
- Rowland, R.M., Weiss, E.J. 1963. Bentonite-methylamine complexes. *Clays Clay Miner.* 10:460-468.
- Smith, C.R. 1934. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. *J. Am. Chem. Soc.* 56:1561-1563.
- Structure Reports. 1945-46. *Intern. Union of Cryst.* 10:206-207.
- Taşer, M., Küçükçelebi, H., Armağan, N., Güler, Ç. 1997. Use of R factors in the study of the structural defects in phyllosilicates by x-ray powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* 30:55-58.
- Theng, B.K.G., Greenland, D.J., Quirk, J.P. 1967. Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clay Miner.* 7:1-17.
- Theng, B.K.G. 1974. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, John Wiley and Sons, New York.

- Todor, D.N. 1976. *Thermal Analysis of Minerals*. Abacus Press, Romania.
- Van der Marel, H.W., Beutelspacher, H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*, Elsevier, Amsterdam.
- Wilson, M.J. 1987. Chemical analysis. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Wilson, M.J. (ed.), p.248, Blackie, New York.
- Wood, I.G., Brown, G. 1988. Least-squares refinement of randomly interstratified clay mineral structures. *J. Appl. Cryst.* 21:154-168.
- Yariv, S., Russell, J.D., Farmer, V.C. 1966. *Israel J. Chem.* 4:201-213.
- Yılmaz, H. 1983. Dokuz Eylül Univ. Müh-Mim. Fak., Yayın No:39, İzmir.