

# TÜRK ALÜNİTLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK VE MİKROKALORİMETRİK METOTLARLA ETÜDÜ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN SUDA VE SÜLFAT ASİDİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNİN TESPİTİ

Hüseyin GÜLENSOY

*İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Fakültesi*

ÖZET.— Bu çalışmalarda gaye, kıymetleri memleket haricinde dahi bilinen alünit cevherlerimizin değerlendirilmesi hususunda yapılması mümkün araştırmalara kendi çapımızda ve elimizdeki imkânlar nispetinde mütevazı bir yardımda bulunmaktır.

Türkiye'deki alünit yatakları üzerinde yapılan bu çalışmalarda, Şebinkarahisar ve Şaphane cevherleri mukayeseli bir şekilde gözden geçirilmiştir. Bu mukayeseyi yapabilmek için, önce her iki cevherin kimyasal terkipleri aydınlatılmış, sonra dehidratasyon ve dekompozisyonları tetkik edilmiştir. Alünit cevherlerinin statik ve dinamik metotlarla takip edilen bozunma reaksiyonları göstermiştir ki, ilk önce bünyedeki  $Al(OH)_3$  500°C de, daha sonra  $Al_2(SO_4)_3$  700°C de dekompoze olmakta ve nihayet 1200°C ye doğru  $K_2SO_4$  bozunmaktadır. Çalışmalarımız,  $K_2SO_4$  bozunması üzerinde, bilhassa  $SiO_2$  in katalitik bir tesiri olduğunu göstermiştir.

Orijinal halde suda çözünmeyen numunelerin, 700°C ye ısıtıldıkları anda çözünürlüklerinin maksimuma eriştiği tespit edilmiştir. Bu maksimum değer Şebinkarahisar numunesi için % 30.44, Şaphane numunesi için ise % 14-30 dur. 50-1050°C arasında ısıtılan numunelerin  $H_2SO_4$  teki çözünürlüklerinin maksimumu ise daha düşük bir sıcaklıktadır (250°C).

Ayrıca, çalışmalarımız neticesinde, bu cevherlerden klasik metotlarla şap üretilmesinin rantabl olmayacağı anlaşılmıştır. Bunun yerine cevherin, amonyum veya potasyum gübresi istihsalinde, çimento veya seramik sanayiinde ve hatta alüminyum metalürjisinde kullanılabileceği hakkında bazı neticelere varılmış bulunmaktadır.

## I. GİRİŞ

$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  formülü ile gösterilen alünit (alum rock, şap taşı), çok eski zamanlardan beri bilinen ve kullanılan bir cevherdir. Son yarım asır içerisindeki araştırmalar ise, bu cevherin bilhassa potasyum ve alüminyum bileşiklerinin sanayiinde arzettiği ehemmiyeti ortaya koymak bakımından dikkat çekicidir. 1930 senelerinden itibaren Çin, Japonya, Rusya ve Amerika başta olmak üzere, birçok memleketler sahip oldukları bu mineralden çeşitli yollarda istifade etmek cihetine gitmişlerdir.

Bu çalışmalarımızla biz, Türkiye'de mevcut olduğu bilinen ve fakat şimdiye kadar üzerinde şümulü olarak herhangi bir etüt yapılmayan Şebinkarahisar ve Şaphane alünitlerinden bahsedeceğiz.

Birçok kullanılışlara arzedilebilmesi için bu iki kıymetli cevherin terkiplerinin yakından bilinmeleri, ayrıca kimyasal ve fiziksel özelliklerinin de yeteri kadar aydınlatılması icap etmektedir. Biz bu değerleri ortaya koyduktan başka, bu iki cevherin statik ve dinamik metotlarla termogravimetrik analizlerini ve muhtelif tempe-

ratürlerde kalsine edilen numunelerin suda ve sülfat asidindeki çözünürlüklerini de tetkik ettik.

Her iki cevher için bulunan değer ve neticelerin karşılıklı olarak mukayesesinden kendi hesabımıza bazı neticeler çıkarmaya çalıştık. Bununla beraber temenimiz bu çalışmalarımızın, ileride aynı konuyu ele alacak olan araştırmacılara ufak da olsa bir yardım sağlayabilmesidir.

## II. TARİHÇE

En eski maziye sahip olan alünit cevheri, Roma yakınındaki «Tolfa» alünitidir. Bu cevher 15 inci asırdan beri, o zamanın ihtiyaçlarını karşılamak üzere, potasyum şapı istihsalı için işletilmiştir (1).

Mamafih, literatüre geçmemiş olmakla beraber, Şebinkarahisar yakınındaki alünit yataklarının da Osmanlı İmparatorluğu zamanında şap elde etmek üzere işletildiği bilinmektedir.

«Tolfa» alünitlerinin daha sert ve kompakt bir şekli olan Macaristan alünitleri ise, oldukça uzun bir müddet değirmen taşı olarak kullanılmıştır.

Türkiye'de İzmir ili yakınındaki Yeni Foça'da bulunan düşük değerli bir alünit cevherinin de gene Osmanlılar ve hatta daha eskiden bile aynı maksatla, yani değirmen taşı olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Çin'deki alünit cevheri üzerinde, bunlardan potasyum tuzları, amonyum sülfat, alüminyum ve tuzları elde etmek üzere birçok çalışmalar yapılmıştır (2).

Asya kıtasındaki dünyaca tanınmış alünitlerin başında Japonya ve Kore'dekiler gelmektedir. Bunların üzerinde de birçok ciddi etütler yapılmıştır (3). Bunlardan başka alünit cevherine müstakil bir tezahür olarak Hindistan'da da rastlanmaktadır (4). Ancak bu cevher üzerinde pek o kadar fazla durulmamıştır.

Rusya'nın Kafkasya, Özbekistan, Azerbeycan ve Kazakistan bölgelerinde çok yüksek rezervlerin mevcut olduğu bilinmektedir. Adı geçen bu tezahürlerin üstünde bir hayli mühim araştırmalar yapılmıştır (5).

Avrupa kıtasında da Asya'daki kadar zengin olmamakla beraber, dağınık bir halde alünit cevheri tezahürlerine rastlanmaktadır. Meselâ, Macaristan, İtalya, Fransa ve İspanya'daki cevherler muhtelif çalışmalara mevzu olmuş ve dolayısıyla oldukça aydınlatılmış bulunmaktadırlar (6).

Bir misal olması için Macaristan'ın Beregszasz mevkiindeki cevherin terkiibini gözden geçirelim. Bu cevher, bünyesinde % 38-59  $\text{SiO}_2$ , % 3-26  $\text{SO}_3$ , % 24-29  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % 0.5-6.0  $\text{K}_2\text{O}$  ve % 5-8  $\text{H}_2\text{O}$  ihtiva etmektedir. Bu vaziyette bu cevherin pek iyi durumda olduğu söylenemezse de, bundan faydalanılmak üzere çalışılarak birçok yeni metotlar geliştirilmiştir (7).

Güney ve Batı Avustralya'da Warner Town mıntakasında da önemli sayılabilecek alünit stoklarının mevcudiyeti bilinmektedir (8).

Vancouver Island, British Columbia, Bullah Delah, Colorado, Arizona, Teksas ve Kyuqout Sound eyaletlerinde bulunan zengin alünit cevherleriyle Amerika, bu mevzuda bugün, hemen en ileri gitmiş durumdadır (9).

Bu saydığımız memleketlerin dışında da mevzî bazı tezahürlere rastlanmaktadır. Meselâ, Meksika'da Guanajuato bölgesinde (10), Arjantin'de Camaros mın-takasında (11) ve İngiltere'de New South Wales mevkiinde.

İleride terkiplerini göreceğimiz Şebinkarahisar ve Şaphane alünitlerine mu-kayese olur gayesiyle, yukarıda adı geçen cevherlerden bazılarının bileşimlerini aşağıda veriyoruz (12).

Tablo - I

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	% 37.52	37.37	37.18	34.40	37.98	38.46	39.58	37.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0.26	0.27	eser	eser	—	—	0.62	0.12
K <sub>2</sub> O .....	9.51	5.68	10.46	9.71	9.64	1.04	4.18	8.06
Na <sub>2</sub> O .....	1.12	1.08	0.33	0.56	—	6.83	—	—
SO <sub>3</sub> .....	36.76	22.09	38.34	36.54	34.77	25.03	14.23	27.44
SiO <sub>2</sub> .....	1.92	19.34	0.22	5.28	—	10.27	19.99	0.66
H <sub>2</sub> O .....	13.19	13.86	12.90	13.08	17.61	17.60	22.93	28.70
Nem ....	0.06	0.46	0.09	0.11	—	—	—	—

I. Bullah Delah

II. New South Wales

III. Marysvale

IV. Utah

V. Almeria, İspanya

VI. Death Valley, Kaliforniya

VII. Nyirad, Macaristan

VIII. Hosszuharaszros, Macaristan

Alünit cevheri bugün için kıymetli bir potasyum gübresi (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu maksat için bazen cevher, muayyen bir sıcaklıkta kalsine edilerek öğütüldükten sonra doğrudan doğruya toprağa verilir. Birçok hal-lerde ise, içindeki potasyum sülfat değişik metotlarla ekstrakte edilmektedir (13).

Alüniti sülfat asidinde çözdükten sonra amonyakla muamele ederek, karışık amonyum sülfat-potasyum sülfat gübresi elde edilmesi üzerinde birçok çalışmalar yapılmış ve değişik patentler alınmıştır. Daha da ileri giderek özel bir tarzda, alü-niti fosforit ile birlikte kalsine ederek karışık gübreler yapılması yolunda da ente-resan neticeler elde edilmiştir (14).

Alünitin bünyesinde bulunan Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in bozunmasına dayanarak bu cev-herden sülfat asidi de elde edilmektedir. Bu gayeyle yapılan çalışmalar ciddi ilgi çekicidir (15).

Bünyelerinde ihtiva ettikleri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ten dolayı alünitlere, alüminyum cevheri nazariyle de bakılabilir. Nitekim, alünitlerden metalik alüminyum elde edilmesini istihdaf eden bazı çalışmalar yapılmıştır (16).

Gübre istihsalı için faydalanılmasının dışında alünitlerden en çok istifade edi-len husus muhakkak ki çeşitli çimentolar elde edilmesi için yapılan çalışmalardır. Terkibinde çimento imali için gerekli SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> havi olan bu cevhere kalker, dolomit, magnezit ve hatta barit ve viterit ilâve ederek muhtelif usullerle değişik özelliklerde çimentolar elde edilmektedir (17).

Alünit cevherlerinin seramik sanayiinde kullanılış imkânları olduğu gibi, bil-hassa refrakter madde yapılmasında da önem kazandığı bir hakikattir. Literatürde bu hususta birçok çalışmalara rastlanmaktadır (18).

Bazı araştırmacılar da alünit ile flüorspar ( $\text{CaF}_2$ ) in müşterek kalsinasyonundan  $\text{AlF}_3$  ve  $\text{KF}$  elde etmeye çalışmışlar ve muvaffak olmuşlardır. Bu hususta alınmış patentler de mevcuttur (19).

Diğer bazı müellifler de sentetik olarak suni alünitler yapmışlar ve bunları tabii olanlarla mukayese etmişlerdir (20).

Bu konuda enteresfan bir çalışma da, cevher içindeki  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in indirgenerek önce potasyum ve sodyum sülfür ve daha sonra da potasyum hidroksit ve sodyum hidrokside çevrilmesidir (21).

Alünit cevherlerinden, biraz ilkel sayılabilecek bir usulle, doğrudan doğruya şap ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) elde etmek de mümkündür. Bu çeşit çalışmalara bugün, meselâ Şebinkarahisar'daki ocaklarda rastlanmaktadır. Tatbik edilen metodun orijini, Roma civarındaki «Tolfa» alünitlerinin işlenme zamanına kadar uzanır.

15 inci asırda Tolfa'da, orta büyüklükte kırılan mineral parçalarını hafif kızıl dereceye kadar ısıtıyorlardı. Bu iş kümeler halinde veya basit tuğla ocağı şeklinde yapılıyordu. Beyaz dumanlar çıkmaya başlayınca, ısıtmaya son verilip ısıtılan cevheri açık havada birkaç ay kendi halinde bırakırlardı. Bu zaman zarfında havanın rutubetiyle iyice ıslanan taşlar, daha sonra su ile kaynatılıp süzülürlerdi. Ele geçen berrak süzüntünün kristallendirilmesinden de şap istihsal ediliyordu ki, bu ürün o zamanlar «Roma şapı» olarak tanınıyor ve büyük bir kıymet taşıyordu.

### III. TÜRKİYE'DEKİ ALÜNİT TEZAHÜRLERİ

Türkiye'nin kayda değer alünit tezahürleri başlıca üç mıntakada toplanmıştır.

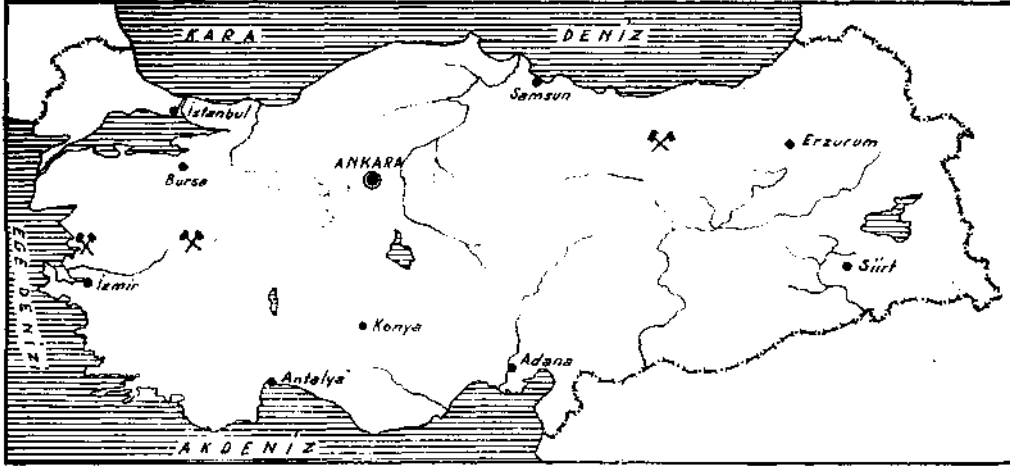
1. Giresun ili sınırları içinde, Giresun'un 118 km güneyinde, deniz seviyesinden 1400 m yükseklikteki Şebinkarahisar ilçesinde, ismini de şaptan alan bu ilçeye 10-20 km lik mesafelerde, muhtelif yerlerde alünit yataklarına rastlanmaktadır.

Şebinkarahisar-Giresun yolu üzerindeki Şaplıca köyünde (eski adıyla Gedehor köyü), Şebinkarahisar-Alucra yolu üzerindeki Göreze mevkiinde, yol seviyesinden 400-500 m yükseklikte, tepeler üzerinde andezitle kontakt halinde ve «şapka» tabir edilen şekillerde alünit yatakları bulunmaktadır.

Bunlardan başka, Şebinkarahisar civarında Sarıkaya, Harmankaya, Sayderesi ve Andon adı verilen bölgelerde de alünit tezahüratına rastlanmaktadır. Yakın zamana kadar bu bölgelerde kayda değer ciddî bir jeolojik etüt yapılmamıştı. Son senelerde M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalar, Gedehor mıntakasındaki alünit rezervinin 3-5 milyon ton olduğunu ortaya koymuştur. Diğer bölgelerdeki rezervlerin de Gedehor'daki kadar olduğu kanaati vardır.

Netice olarak şunu söylemek mümkündür : Şebinkarahisar civarındaki rezervlerin toplam miktarı azamî 15-20 milyon ton kadardır. Bu rakam galeri ve kuyular açmak suretiyle hesaplanan miktarı vermektedir. Bölgede bir sondaj faaliyetinde henüz bulunulmamıştır.

2, Kütahya ili sınırları içerisinde, Gediz-Simav yolu üzerinde, şosedan 7 km mesafedeki Şaphane bucağında. Burada da alünit tezahürüne, meskûn mahallin hemen yakınındaki tepeler üzerinde, 400-500 m yükseklikte, aynen Şebinkarahisar'da olduğu gibi rastlanmaktadır. Bazı yerlerde arz sathına çıkmış kayalar halinde görü-



**Şek. 1 - Türkiye'deki alünit cevherlerinin mevkilerini gösterir harita.**

len ve bölge halkı tarafından uzun zamandan beri bilinen bu cevherin kesin bir rezerv hesabı son senelerde M.T.A. Enstitüsünce yapılmış olup, burada 3.5 milyon tonu görünür ve 3.5 milyon tonu da muhtemel olmak üzere, toplam 7 milyon ton alünit bulunmaktadır.

Üçüncü ve en az ehemmiyeti haiz alünit tezahürü, İzmir ili sınırları içinde, Ege denizi sahilindeki Eski Foça ilçesindedir.

Burada Şaphane ve Kızıldağ bölgelerinde tezahür eden cevherin  $Fe_2O_3$  miktarının % 0.5 ten daha az olduğu söylenmektedir. Şaphane dağındaki rezervin tahminî olarak 1 350 000 ton civarında olduğu söyleniyorsa da (22), bizim görüşümüze göre bu rakam pek kesin değildir. Maalesef, bu cevher şimdiye kadar hiç bir jeolojik ve kimyasal etüde tabi tutulmamıştır.

Bunların dışında bazı ufak bölgelerde şap olabileceğine dair veya küçük alünit damarlarına ait ihbarlarda bulunulmuşsa da, M.T.A. Enstitüsünce mahallinde yapılan incelemeler neticesinde herhangi bir ciddî değere rastlanmamıştır.

Meselâ, Ordu ilinin Fatsa ilçesine bağlı Kurgan bucağının Göller köyünde Şaphık dere mevkiinde ayrılmış trakitin arasında, ekonomik kıymeti olmayan az miktarda alünit tezahürüne rastlanmıştır.

Bundan başka, Niğde ilinin Aksaray ilçesine bağlı Gelve bucağının Kenedala köyünde, ancak yerli ahalinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek miktarda çok cüzi bir alünit tezahürü olduğu bilinmektedir.

Çanakkale ilinin Kirazlı bucağının Ortaca köyü yakınındaki Ören dağında, 650 m irtifada, mahdut kıymette alünit tezahürüne tesadüf edilmiştir.

Bu meyanda, Ağrı ilinin Diyadin ilçesine bağlı Mirzacan köyünde, 1930 rakımlı Limantaşı tepesinde akan  $H_2S$  lü sıcak sularda bir miktar şap bulunduğu tespit edilmiştir. Bu su üzerinde yapılan bir analizin elimize geçen neticesi aşağıdaki gibidir (23) :

Suda münhal SO <sub>4</sub>	..... %	6.23
Fe	.....	0.18
Al	.....	0.18
Mg	.....	eser
Na, K	.....	eser

#### IV. ALÜNİTLER HAKKINDA KISA BİLGİ

Alünit, sulu bazik alüminyum ve potasyum sülfat,  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  terki-binden olup, bileşiminde teorik olarak % 11.4 oranında  $K_2O$  ihtiva etmektedir. Tabii bu miktar ideal bir kristal için doğrudur. Halbuki tabiatta rastlanan alünit minerali çok defa, kil mineralleri ve  $SiO_2$  ile beraber bulunurlar.

Rengi çok zaman beyazsa da, gri ve pembemsi renklere de bulunabilir. Romboedrik kristaller halinde tezahür eden alünitin spesifik ağırlığı 2.58-2.75 tir.

Alünit mineraline daha ziyade ayrılmış volkanik kayalarda rastlanmaktadır. Teşekkülü hakkında birkaç görüş vardır. Bu görüşler her şeyden evvel, tezahürün rastlandığı arazinin jeolojik durumuyla yakinen ilgilidir.

Bazı mıntakalarda volkanlardan çıkan kükürt buharlarının volkanik kayalara (lösit ve kalifeldspat havi kayalar) tesir etmesi neticesinde, alünit tezahür etmiş olabilir. Bazı hallerde ise alünit, piritik yapıdaki kayaların killer üzerine etkisinden meydana gelmiştir.

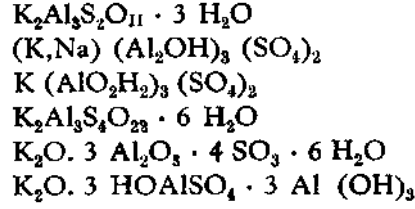
Alünit minerali terkip ve Struktur itibariyle, esasında jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan ancak bir tanesi olarak bilinmektedir. Alünit grubu izomorf mineraller serisi şöyledir (9k) :

Alünit	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Loewigite	: $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 1.5 H_2O$
Natroalünit	: $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$
Jarosit	: $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Natrojarosit	: $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Plumbojarosit	: $PbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Argentojarosit	: $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Ammoniajarosit	: $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$

Tabiatta alünit çok defa jarosit ve natrojarosit ile izomorf karışım halinde bulunmaktadır. Birçok alünit cevherlerinin analizlerinde, alüminyumun yanısıra bir miktar da Fe (III) e rastlanmasının sebebi budur.

Mamafih, alünit için bilinen ve en çok kullanılan formül  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  şeklinde ise de, bazı müellifler yaptıkları analizler ve elde ettikleri neticelere dayanarak, bu mineral için daha başka değişik formüller de ileri sürmektedirler. Üzerinde çalıştığımız Türk alünitlerini de yakından alâkadar ettiğinden, bu formülleri kısaca gözden geçirmek faydalı olacağı kanaatindeyiz.

Alünit için verilen formüller (18b):	$K_2SO_4 \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 4 SO_3 \cdot 6 H_2O$
	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 AlO(H)_3$
	$K_2SO_4 \cdot 3 Al_2(SO_4)_3 \cdot (OH)_4$
	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$
	$K(AlO)_3(SO_4)_2 \cdot 3 H_2O$



Verilen bu formüllerin saf bir mineral için bahis konusu olduğunu söylemeye lüzum yoktur. Çünkü, daha evvel de söylediğimiz gibi, tabiatta alünit cevheri genellikle  $\text{SiO}_2$  ve kil mineralleri ile girift vaziyette mikro mevcudiyetler halinde bulunmaktadır.

#### V. ŞEBİNKARAHİSAR VE ŞAPHANE NUMUNELERİ ÜZERİNDE ANALİTİK ÇALIŞMALAR

Bu çalışmalarımıza, 1963 senesi nisan ayında, Şebinkarahisar'daki tetkiklerimiz esnasında muhtelif mevkilerden topladığımız numuneleri analiz etmekle başladık. Numuneleri daha ziyade, bölgenin eski sakinlerinin zaman zaman şap cevheri olarak istifade ettikleri söylenen yerlerden aldık.

Yüksek tepeler üzerinde uzanan strüktürü takip ederek, arz sathına çıkmış emarelerden temin ettiğimiz numunelerden bilhassa Göreze, Sarıkaya ve Harman-kaya tezahürleri ümit vericiydiler. Adı geçen yerlerdeki Strüktürler boyunca çeşitli yerlerden aldığımız numunelerin analizlerini yaptık. Neticeler aşağıdaki gibidir.

	<i>Göreze Strüktürü</i> (%)	<i>Harmankaya Strüktürü</i> (%)	<i>Sarıkaya Strüktürü</i> (%)
$\text{SiO}_2$ .....	59.94	53.30	62.28
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	28.89	23.64	16.45
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0.52	0.67	0.43
$\text{CaO}$ .....	—	—	—
$\text{MgO}$ .....	—	—	—
$\text{K}_2\text{O}$ .....	0.24	1.29	2.40
$\text{SO}_3$ .....	9.03	14.00	13.38
$\text{H}_2\text{O}$ .....	6.86	7.10	5.05

Not : Bu analiz neticeleri, Struktur boyunca çeşitli yerlerden alınan numunelerin ortalama karışımlarına aittir.

Daha sonra Şebinkarahisar'ın kuzeyinde, Eski Giresun yolu üzerindeki Şaplıca (Gedehor) köyüne giderek, bölgede uzun zamandan beri bilinen ve az çok iptidai bir tarzda işletilen ocaktan numuneler aldık. Bu numunelerin analiz neticesi ise şöyledir :

$\text{SiO}_2$	: % 32.20	$\text{K}_2\text{O}$	: , 6.93
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: 26.83	$\text{SO}_3$	: 24.47
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 0.43	$\text{H}_2\text{O}$	: 8.54
$\text{CaO}$	: —	$\text{Na}_2\text{O}$	: 0.60
$\text{MgO}$	: —		

Bundan sonraki, alünitlere ait termik analizler ve çözünürlük çalışmaları, Özellikle bu numune üzerinde yapılmıştır.

1950 senesinde, M.T.A. Enstitüsünden R. Tolun da (22), yukarı Gedehor - Şaplıca'dan aldığı numunelerin analiz neticesini şöyle vermiştir :

SiO <sub>2</sub>	: % 26.07	K <sub>2</sub> O	: 6.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 27.25	SO <sub>3</sub>	: 28.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0.20	H <sub>2</sub> O	: 9.55
CaO	: —	Na <sub>2</sub> O	: 1.59
MgO	: —		

Üzerinde çalışmak için bilhassa Gedehor numunesini seçişimizin sebebi, bugünkü durumda bölgede tenor ve rezerv bakımından tezahür eden alünitlerden en çok dikkati çekenin olmasındandır. Bununla beraber, Göreze, Harmankaya ve Sarıkaya mevkilerinin de esaslı jeolojik araştırmalar neticesinde kıymetli durumlar arzedeceği kanaatindeyiz.

Gene aynı sene içinde, Kütahya ilinin Gediz ilçesine bağlı Şaphane bucağına giderek alünit numunesi topladık. Temin ettiğimiz bu numunenin de bilinen metotlarla komplemental analizini yaptığımızda aşağıdaki neticeleri bulduk :

SiO <sub>2</sub>	: % 35.15	MgO	: —
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 27.62	K <sub>2</sub> O	: 3.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 1.58	SO <sub>3</sub>	: 21.87
CaO	: —	H <sub>2</sub> O	: 9.87

Bu arada, başka bir araştırmacının Şaphane yataklarının muhtelif yerlerinden aldığı numuneler üzerinde yaptığı analizlerin raporunu da gözden geçirmek faydalı olacaktır (24).

	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	KCl-NaCl (%)	SO <sub>4</sub> (%)	Şap (%)
1. Kanlı Mağara .....	43.34	4.20	16.90	9.02	24.50	55.00
2. Şaphane 2 km güneyinden.....	56.90	3.60	14.05	7.00	15.30	33.56
3. Şaphane 4 km güneybatısından...	58.90	6.20	13.85	3.00	15.00	32.16
4. Derin Mağara .....	61.20	1.50	12.85	6.50	13.60	30.53
5. Derin Mağara .....	54.06	3.60	14.60	6.95	16.10	36.12
6. Derin Mağara .....	50.76	3.00	15.60	9.65	16.90	37.95

Gerek Şebinkarahisar ve gerekse Şaphane alünitlerinin üzerinde yapılan bütün analizlerde ortaya çıkan müşterek nokta, her iki cevherin de hiç bir şekilde kalsiyum ve magnezyum bileşikleri ihtiva etmemesidir. Bu da, her iki cevherin teşekkül ediş şekillerinin az çok birbirinin aynı olduğunu göstermektedir.

Bu bölümde yaptığımız çalışmaların neticesinde elde ettiğimiz kanaat, Şebinkarahisar alünitlerinin Şaphane alünitlerine nazaran daha zengin bir durumda olduğu merkezindedir. Bu zenginlik bilhassa terkiplerindeki K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Türkiye için kıymetli bir potas gübresi olabilir.) bakımındandır.

## VI. ALÜNİTLERİN DEHİDRATASYON VE TERMİK DEKOMPOZİSYONLARI

### Metotlar ve cihazlar

Dehidratasyon ve dekompozisyon çalışmalarında, bilindiği gibi, iki metot kullanılmaktadır. Dinamik ve statik metot.

Dinamik metotta numune, termik bozunmaya uğradığı süre boyunca sabit zaman aralıklarıyla tartılmaktadır. Bu metot ile çalışırken bilhassa «Guichard» tera-

zisi veya onun geliştirilmiş şekilleri kullanılmaktadır. Nitekim, biz bu maksat için, ısıtma esnasındaki ağırlık artma veya eksilmelerini otomatik olarak rekorder ile grafik halinde veren bir termogravimetrik terazi kullandık.

Statik metotta ise numune, belli bir sıcaklıkta, sabit tartıma gelinceye kadar ısıtılır. Bu zaman zarfında o sıcaklıkta vuku bulacak termik dehidrasyon ve dekompozisyonların tamamı meydana gelmektedir. Numune soğutulup tartıldıktan ve böylece ağırlık değişimleri tespit edildikten sonra bir üst sıcaklıkta ısıtılmaya devam edilir.

Bu statik çalışma tarzı için, normal bir mufla fırın kâfi gelmektedir. Ancak bu fırının istenilen sıcaklıklarda istenildiği kadar sabit kalabilmesi için hassas bir şekilde ayarlanabilmesi şarttır.

Bu iki metodun ayrı ayrı tatbik yerleri varsa da, biz alümit numuneleri üzerinde yaptığımız çalışmalarda her ikisini de kullandık. Önce statik metod ile, daha sonra da dinamik metod ile çalıştık.

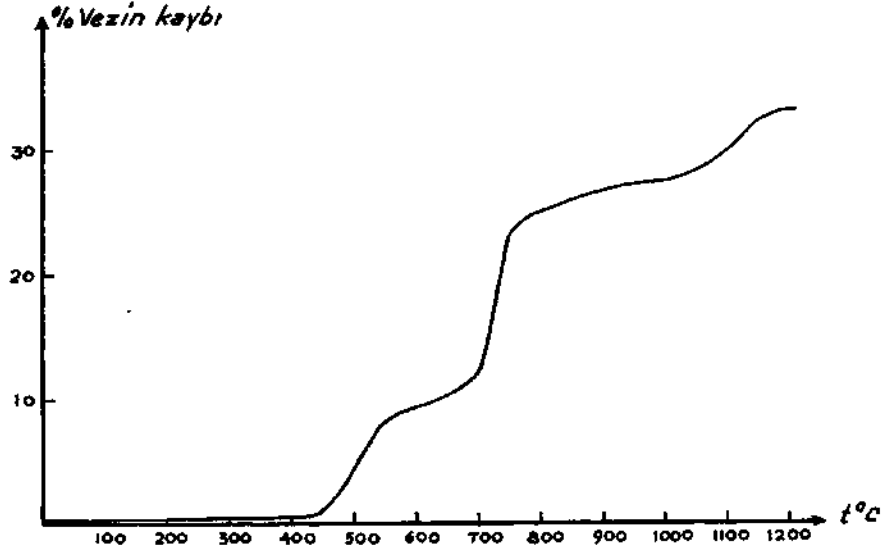
*Statik metod ile çalışmalar.* — 60 no.lı elekten geçecek şekilde toz edilmiş Şebinkarahisar (Gedehor) ve Şaphane numunelerini 50°C den başlayarak 1200°C ye kadar aşağıda gösterilen sıcaklık kademelerinde ısıttık. Her kademede ısıtma müddetini 15 saat olarak tespit ettik. Zamanı bu kadar uzun seçişimizden maksat, numunelerin ısıtıldıkları sıcaklıklarda tamamen sabit bir hale gelebilmeleri ve bize % ağırlık kayıpları hakkında kesin neticeler verebilmeleridir.

Bu çalışmalardan elde edilen değerler (her iki numune için birlikte) aşağıdaki tabloda görülmektedir.

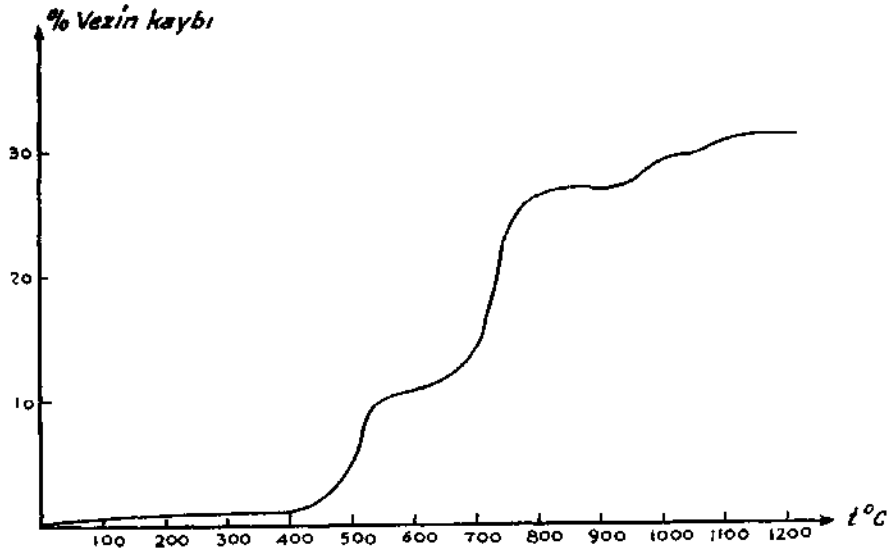
Tablo - 2

t°C	Gedehor numunesi (%)	Şaphane numunesi (%)
50	—	0.53
100	0.08	0.65
150	0.06	0.67
200	0.10	0.74
250	0.14	0.84
300	0.18	0.98
350	0.24	0.97
400	0.27	1.17
450	0.46	1.49
500	4.53	4.11
550	8.60	10.10
600	9.00	10.50
650	10.00	11.45
700	12.10	13.20
750	23.75	23.80
800	25.10	26.50
850	25.70	26.90
900	26.90	26.70
950	27.10	27.30
1000	27.27	29.40
1050	28.20	29.80
1100	30.30	31.00
1150	32.65	31.40
1200	32.70	31.60

Tablo 2 den faydalanarak çizilen grafiklerden Şekil 2, Gedehor alünitinin, Şekil 3 de Şaphane alünitinin bozunma eğrilerini göstermektedir. Her iki grafiğin de tetkikinden, dehidratasyonun takriben 450°C de başladığı ve 600°C ye doğru kesin olarak son bulduğu anlaşılmaktadır.

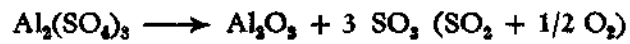


Şekil 2



Şekil 3

700°C de her iki numunede yeniden bir vezin azalması, yani bir dekompozisyon ortaya çıkmaktadır. Bu dekompozisyon, alünitlerin bünyelerindeki alüminyum sülfatın bozulmasına tekabül etmektedir.



Bu şekilde ısıtılmaya devam edilen numunelerde 1000°C den sonra yeni bir vezin eksilmesi daha görülmektedir. Bu bozunma ise,  $K_2SO_4$  ın  $K_2O$  ve  $SO_3$  ( $SO_2 + 1/2 O_2$ ) şeklindeki ayrışmasından ibarettir.

Elde edilen bu grafiklerin yakından tetkiki bize üç mühim hususu aydınlatmaktadır.

a) Üçüncü bozunmada meydana çıkan vezin kaybını  $SO_3$  olarak ele alırsak, bu miktar her iki alünit numunesinde de, analizler neticesinde bulunan  $K_2O$  miktarına ekivalenttir.

Şöyleki :

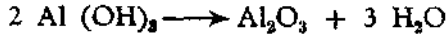
<b>Gedehor numunesinde <math>K_2O</math> .....</b>	<b>% 6.93</b>
<b>% 6.93 e ekivalent teorik <math>SO_3</math> miktarı ...</b>	<b>5.90</b>
<b>1000-1200°C de, bünyeden atılan <math>SO_3</math> ....</b>	<b>5.50</b>

Buna göre, netice olarak numunede, % 6.93 + % 5.50 = % 12.41  $K_2SO_4$  var demektir.

b) Gene, Gedehor numunesinde analiz neticesi olarak % 24.47 oranında  $SO_3$  bulunmuştu. % 24.47 — % 5.90 = % 18.57 olarak bulunan değer ise, Tablo 2 ve grafikten elde edilen % 18.20 değerine çok yakındır (600-1000°C de  $SO_3$  kaybı). Bu şu demektir, numunede mevcut total  $SO_3$  miktarının bir kısmı (% 18.57),  $Al_2O_3$  e bağlı bulunmaktadır.

% 18.57  $SO_3$  e ekivalent  $Al_2O_3$  miktarı % 7.90 dır. Buradan anlaşılın, Gedehor numunesinde % 18.57 + % 7.90 = % 26.47  $Al_2(SO_4)_3$  var demektir.

c) Numunedeki  $Al_2O_3$  yüzdesi 26.83 idi. Bu miktarın 7.90 ı alüminyum sülfat halinde ayrılmış bulunursa, geriye % 18.73 oranında  $Al_2O_3$  kalır ki, bu miktar birinci kademedeki bozunmaya uğrayıp bünyeden tardedilen  $H_2O$  ya ekivalenttir. Şöyleki,



denkleme göre, 102 gr  $Al_2O_3$ , 54 gr su ile birleşerek alüminyum hidroksit vermiş olduğuna göre, bizim numunemizdeki % 18.73  $Al_2O_3$  ün de % 9.90  $H_2O$  ile birleşmiş olması gerekmektedir. Bu şekilde hesaplanan miktar ise, grafikten ve tablodan görüleceği gibi, aşağı yukarı numunenin ilk bozunmasında bünyeden attığı su miktarına eşittir.

O halde, Gedehor numunesinde % 18.73 + % 8.60 = % 27.53  $Al(OH)_3$  var demektir.

Bu şekilde yaptığımız mülâhazaları birleştirirsek, Gedehor numunesinin nihai terkibi :

<b><math>K_2SO_4</math> .....</b>	<b>% 12.50 - 13.00</b>
<b><math>Al_2(SO_4)_3</math> .....</b>	<b>26.00 - 27.00</b>
<b><math>Al(OH)_3</math> .....</b>	<b>26.00 - 27.00</b>
<b><math>SiO_2</math> (kuars olarak) .....</b>	<b>32.20</b>
<b><math>Fe_2O_3</math> .....</b>	<b>0.45</b>
<b><math>Na_2SO_4</math> .....</b>	<b>1.50</b>

şeklindedir.

$SiO_2$  nin tamamen kuars halinde bulunduğu, gerek röntgen analiziyle ve gerekse müteaddit defalar yapılan rasyonel analizler neticesinde tespit edilmiştir.

Bilindiği gibi, rasyonel analizlerde ele geçen netice daima feldspat + kuars şeklindedir. Gedehor numunesi için yapılan bu tip analizler daima % 32 civarında değerler vermiştir. Bu da, komplemental analizle bulunan  $\text{SiO}_2$  miktarının tamamının kuars olduğunu göstermektedir.

d) Tablo 2 ve Şekil 3 ün yakından tetkik edilmesinden de, aynen Gedehor numunesinde olduğu gibi neticeler çıkarılabilir. Nitekim, bu şekilde yapılan hesaplamalar neticesinde Şaphane numunesinde  $\text{K}_2\text{SO}_4$  miktarının % 7.00 - 7.50,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  miktarının % 26.00-26.50 ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$  miktarının da % 20.00 olduğunu hesaplamış bulunuyoruz.

Şaphane numunesinin  $\text{SiO}_2$  muhteviyatı, komplemental analizler neticesinde % 35.15 olarak bulunmuştu. Halbuki rasyonel analizlerin neticesi % 27.00 dır. Demek oluyor ki, % 35.15—% 27.00 = % 8.15 oranında  $\text{SiO}_2$ , kuars halinde bulunmamaktadır.

Öte yandan, %26.50 oranındaki  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e bağlı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ün %7.90 ve %20.00 oranındaki  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e bağlı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in de % 13.10 olduğu kolaylıkla hesaplanabilir. Halbuki komplemental analiz neticesinde bulunan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  miktarı ise % 27.62 idi.

Demek ki, numunede % 27.62— (% 7.90 + % 13.10) = % 6.62 oranında  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yukarıda hesaplanan ve kuars halinde olmadığı söylenen  $\text{SiO}_2$  ile birleşmiş vaziyettedir. Zaten 8.15/6.62 oranı, 2  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına çok yakındır. Numunedeki bu  $\text{SiO}_2$ , ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) şeklinde bulunması çok muhtemeldir.

**Bu vaziyette Şaphane numunesinin nihai terkibi :**

$\text{K}_2\text{SO}_4$ .....	% 7.00 - 7.50
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	26.00 - 26.50
$\text{Al}(\text{OH})_3$ .....	20.00
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ .....	14.50 - 15.00
$\text{H}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \text{ ye bağlı})$ ..	2.80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	1.50
$\text{SiO}_2$ (kuars olarak) .....	27.00

**şeklindedir.**

Bütün bu mülâhazalardan sonra Gedehor numunesi bir miktar gayri safiyet (% 32.20  $\text{SiO}_2$  + % 0.45  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + % 1.50  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = % 34.15 gayri safiyet) karışmış bir alünit minerali  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  olarak gözükmektedir.

Nitekim, basit bir hesap yaparsak, % 34.15 gayri safiyet ihtiva eden bir mineral % 65.85 safiyetinde demektir. Böyle bir terkipte % 6.93  $\text{K}_2\text{O}$  varsa, saf mineralde % 10.60  $\text{K}_2\text{O}$  olacak demektir ki, esasında alünit mineralinde bu miktarın % 11.40 olduğunu daha evvel görmüştük.

Şaphane numunesinde ise gayri safiyet oranı % 46.30 dur. Yani bu mineral % 53.70 safiyetinde bulunmaktadır. Böyle bir terkipte % 3.91  $\text{K}_2\text{O}$  varsa, saf mineralde takriben % 7.40  $\text{K}_2\text{O}$  olacak demektir. Bu değer ise % 11.40 tan oldukça uzaktır.

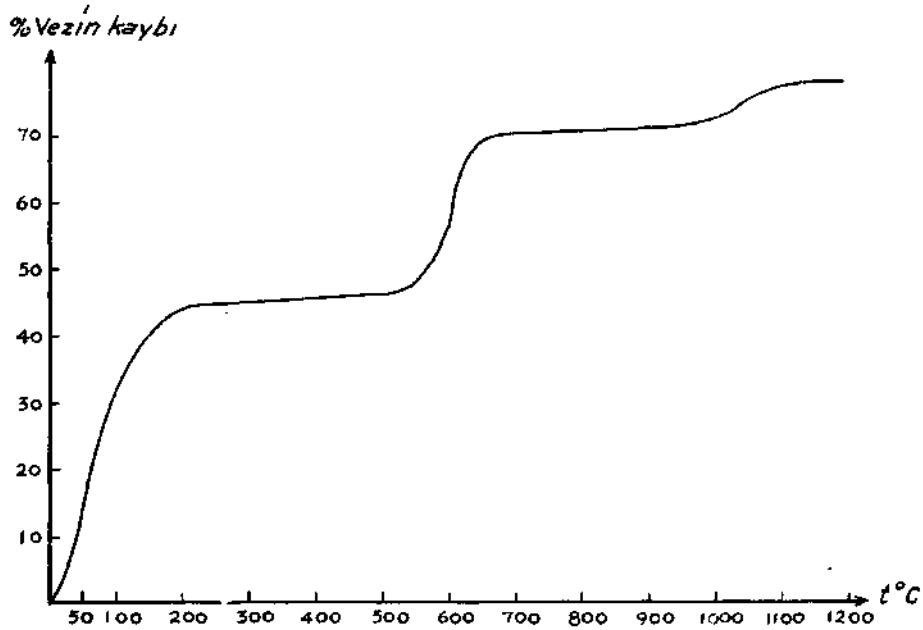
Neticeler gösteriyor ki, Şebinkarahisar (Gedehor) numunesi —karışık olmakla beraber— ideal kristal terkibine Şaphane numunesinden daha yakın bulunmaktadır.

Buraya kadar yaptığımız bütün mülâhazalar ve mukayeseler, statik metotla çalışmalarımızın bize verdiği neticeler üzerine kurulmuştur. Demek ki, statik me-

todun, numunelerin bünyelerinin aydınlatılmasındaki ehemmiyeti küçümsenemeyecek kadar dikkat çekicidir. Ancak bu tip çalışmaların kontrolü, biraz ileride de anlatacağımız gibi, dinamik çalışmalarla takip edilmelidir. Bizim çalışmalarımız da zaten bu yönde gelişmektedir.

Statik metotla çalışmalar neticesinde ortaya çıkan bir gerçek de,  $K_2SO_4$  in bozunmasıdır. Bu bölümde şimdilik, alünitlerin içindeki potasyum sülfatın kalsinasyon esnasında dekompoze olduğunu söylemekle yetineceğiz. Biraz ileride, statik metotlarla yapacağımız diğer bazı çalışmalar ve dinamik metotlarla elde edeceğimiz müşahedeler, şimdilik ortaya koyduğumuz bu gerçeği teyit edecektir.

Bu çalışmalarımıza paralel olarak,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$  formülündeki pür şapın da aynı şekilde ve aynı temperatür kademelerinde statik dehidratasyon ve dekompozisyonunu takip ettik. Bulunan neticelerle çizilen grafik aşağıda görülmektedir. Burada da her bir kademedeki ısıtma müddetini, alünitlerde olduğu gibi 15 saat olarak aldık.



Şekil 4

Grafiğin tetkikinden şu enteresant husus ortaya çıkmaktadır. Saf K-şapında  $Al_2(SO_4)_3$  in bozunması 550°C de başlayıp, 650°C de hemen hemen tamamlanmaktadır (Şek. 4).

Halbuki, alünitler içindeki  $Al_2(SO_4)_3$  in bozunması ise 700°C de ancak yeni başlamış durumdadır (Şek. 2 ve Şek. 3). Yani arada takriben 150°C lik bir temperatür farkı bulunmaktadır.

İkinci önemli nokta da, K-şapında da, alünitlerde olduğu gibi terkinde mevcut olan  $K_2SO_4$  in bozunmaya uğramasıdır. Potasyum-alüminyum şapının formülünü  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  veya  $(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SO_3 \cdot 24 H_2O)$  şeklinde yazdığımızda, bileşiminde,

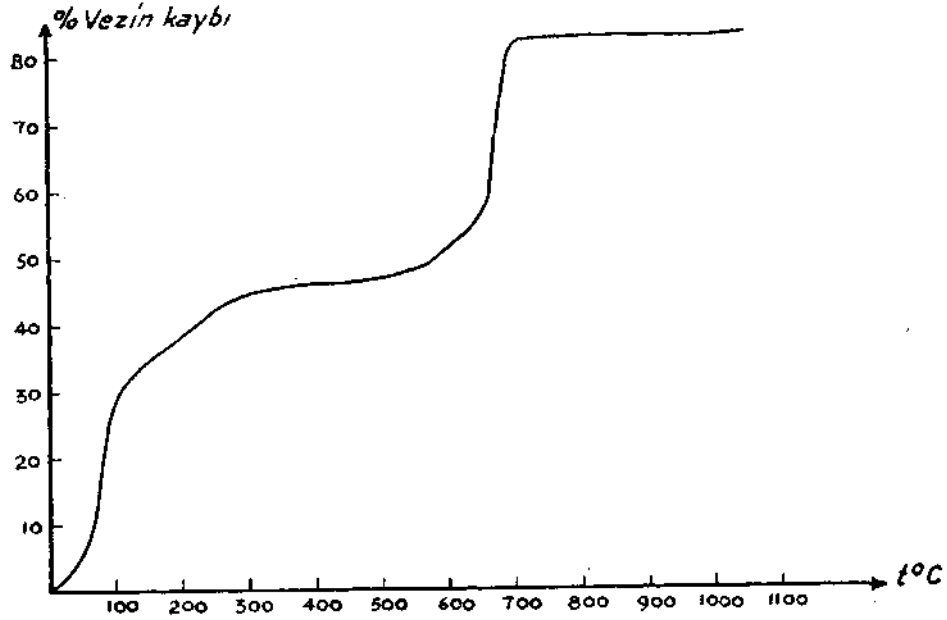
24 H <sub>2</sub> O .....	% 45.60
24 H <sub>2</sub> O + 3 SO <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> a bağlı SO <sub>3</sub> % 25.20) .....	% 70.80
24 H <sub>2</sub> O + 4 SO <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a bağlı SO <sub>3</sub> % 8.60) .....	% 79.40

olduğunu kolaylıkla hesaplayabiliriz.

Bu neticeler teoriktir, fakat şap üzerinde yaptığımız statik çalışmalarda da aynen ortaya çıkmaktadırlar. Yani, Şekil 4 ün tetkikinden, 1000°C den itibaren şap-taki K<sub>2</sub>SO in bozunmaya başladığı ve bozunmanın 1200°C ye doğru tamamlandığı hakikati ortaya çıkmaktadır.

Buna paralel olarak yaptığımız diğer bir statik çalışmada, potasyum sülfatı aynı şartlar altında tek başına ısıttığımızda ağırlık eksilmesinin nazarı dikkate alınmayacak derecede çok az olduğunu müşahede ettik. Netice olarak, gerek potasyum şapının ve gerekse alünitlerin terkiplerindeki K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in dekompozisyonunu katalize eden tesirler olduğu bir kere daha anlaşılmaktadır ki, bu hususa biraz ileride esas olarak temas edeceğiz.

Diğer bir çalışma olarak, saf Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> • 18 H<sub>2</sub>O ele alınmıştır. Gene aynı temperatür seviyesinde (statik metotla) dehidratasyon ve dekompozisyonu tetkik edildiğinde, bozunma eğrisinin Şekil 5 teki gibi olduğu görülmüştür.



Şekil 5

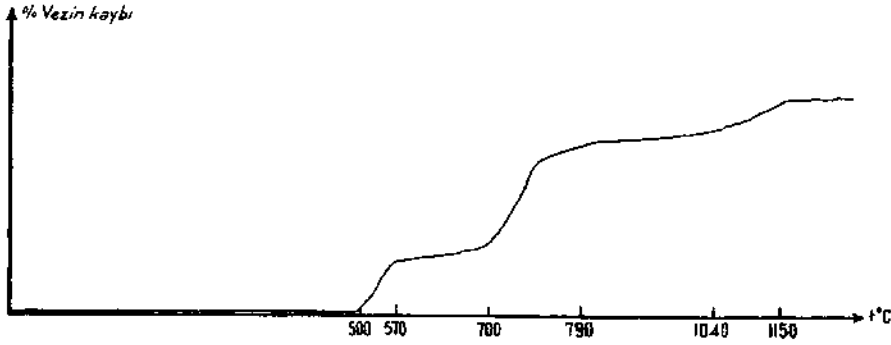
Burada da gene Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in bozunmasının 550°C ye yakın bir temperatürde başladığını görüyoruz. Yani bu bozunma da, aynı şekilde, alünitlerdeki alüminyum sülfat bozunmasından takriben 150°C önce vuku bulmaktadır.

Şekil 4 ve Şekil 5 i yakından tetkik edecek olursak, kendi aralarında yapacağımız bir mukayesede, daha çok su molekülünü havi olan şapın dehidratasyonunun, daha az su molekülüne sahip olan alüminyum sülfata nazaran daha düşük bir temperatürde tamamlandığını görüyoruz. Bu müşahede de bize, bir bileşikte ne kadar çok billur suyu olursa, o bileşiğin dehidratasyonunun o kadar kolay ve düşük bir temperatürde olacağını gösteriyor.

*Dinamik metot ile çalışmalar.* — Statik metodu takiben aynı tecrübeleri dinamik metotla da yapmamızdan asıl gaye, bulunan neticelerin tahkik ve mukayesesi idi. Bu arada kayda değer bazı önemli hususların da ortaya çıktığını ve şüpheli kalan bazı noktaların iyice açıklanmış olduğunu da belirtmek lâzımdır.

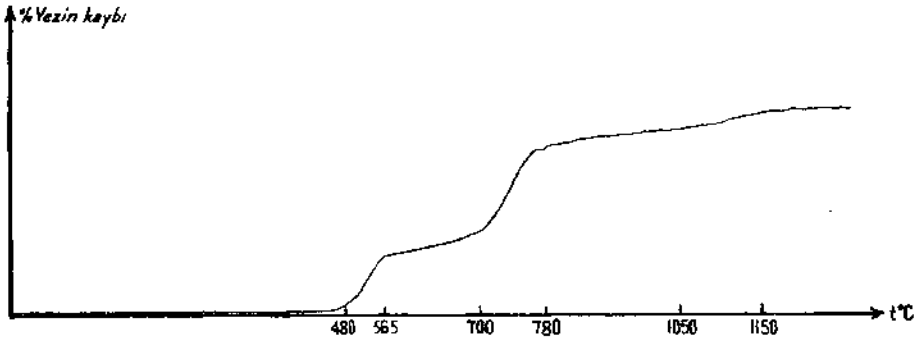
Termogravimetrik terazide her seferinde 2.0000 gr numune olarak ve 1200°C kadar ısıtarak, vuku bulan bozunmaları otomatik kaydedicinin (rekorder) verdiği grafiklerden elde ettik. Çalışmalarda temperatur yükselme hızını 110-120°C/saat olarak ayarladık.

Şebinkarahisar (Gedehor) numunesi için elde ettiğimiz eğri :



Şekil 6

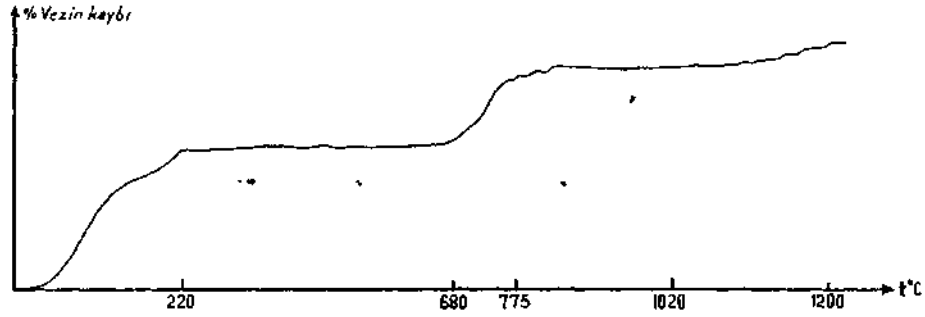
Şaphane numunesi için elde ettiğimiz eğri :



Şekil 7

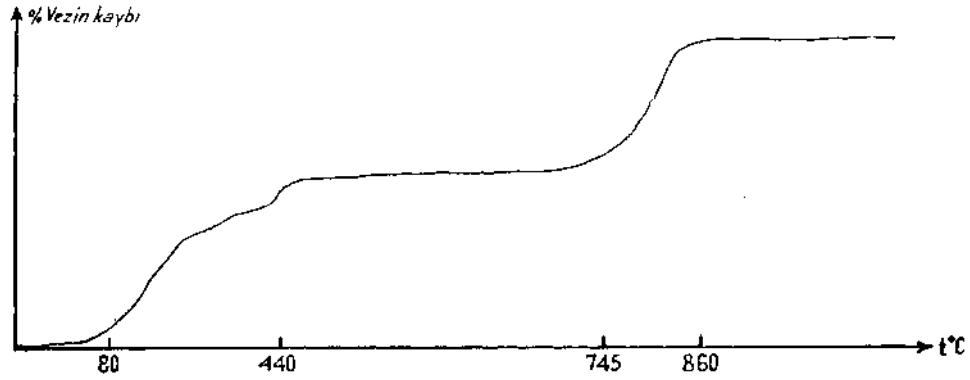
Şekil 6 ile Şekil 7 yi karşılaştırsak, her ikisinin de birbirine çok benzediğini görürüz. Yalnız Şebinkarahisar numunesinde  $K_2SO_4$  % miktarı daha fazla olduğundan, eğrideki buna ait bozunmayı gösteren kısım Şaphane numunesininkine nazaran daha bariz olarak ortaya çıkmaktadır.

Aynı şekildeki paralel bir tecrübeyi de, adı şap —  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$  — ile yaptık. Ancak, % vezin kaybı alünitlere bakışla daha fazla olacağından, bu numune tartımı 1.0000 gr aldık. 2 gr la çalıştığımız taktirde rekorderin grafik çizme sahasının dışına çıkacaktık. Elde edilen eğri aşağıdaki gibidir.



Şekil 8

Dinamik metotta yapılan diğer bir çalışma da,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  iledir. Bu numunede de tartım gene 1.0000 gr olarak tespit edilmiştir. Temperatur yükselme hızı, alünitler ve şap numunesinde olduğu gibi 110-120°C/saattir. Elde edilen eğri aşağıdaki gibidir.



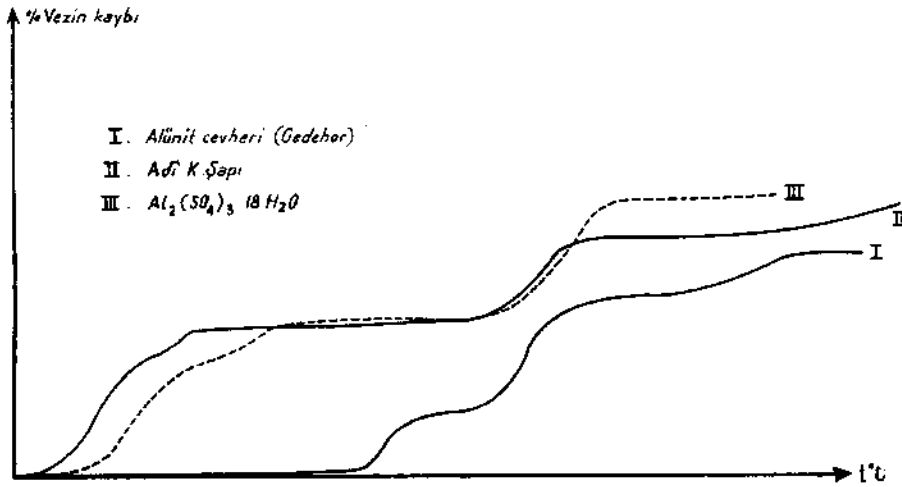
Şekil 9

Aşağıda, Şekil 6, Şekil 8 ve Şekil 9 aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Böylece, aynı şartlar ve aynı temperatur yükselme hızında, alünit cevheri, adf şap ve kristalize alüminyum sülfat içindeki müşterek komponentlerin dekompozisyonlarını yan yana mukayese etmek mümkün olacaktır.

Ancak şurasını unutmamak lâzımdır ki, her üç eğrideki birinci bozunmayı gösteren kısımlar, mahiyet itibariyle birbirinden farklıdır. I inci eğride bu kısım  $Al(OH)_3$  in bozunmasına ait iken, II nci ve III üncü eğrilerinde kristal sularının bünyeden atılmalarına aittir. Dolayısıyla biz, eğrilerin bu kısımlarını yapacağımız mukayeselerin dışında bırakacağız.

Her üç numunedeki  $Al_2SO_4$  bozunması da hemen hemen aynı temperatur sınırlarında vuku bulmaktadır. Bu netice, statik çalışmayla elde edilenden biraz farklıdır. Buna da sebep şu olabilir: Statik çalışmalarda, muayyen gr numuneyi muayyen bir derecede 15 saat gibi uzun bir müddet ısıtıyorduk. Dinamik metotta ise, gene aynı numuneleri, tespit ettiğimiz bir temperatur yükselme süratiyle değişik bir ısıtma şekline tabi tutuyoruz.

Ayrıca şunu da belirtelim ki, temperaturün yükselme hızını değiştirmekle elde edilecek grafikler de elbette biraz daha farklı olacaktır. Bu çalışmalarda 110-



Şekil 10

120°C/saatlik bir ısı yükselme hızı tercih ettiğimiz sebebi, ısıtma esnasında meydana gelebilecek en ufak maddî değişiklikleri dahi tespit etmek isteyişimizdendir.

I inci ve II nci eğrilerinde  $K_2SO_4$ 'ın bozunmasına tekabül eden kısımları incelediğimizde, alünit içindeki  $K_2SO_4$ 'ın, şaptaki potasyum sülfata nazaran daha evvel bozunmaya başladığını görürüz. Hatta dikkat edilirse, alünit içindeki  $K_2SO_4$ 'ın bozunmasının bittiği anda, şap içindeki  $K_2SO_4$ 'ın bozunması daha henüz yeni başlamaktadır. Kanaatimizce bu duruma sebep, numuneler içindeki bazı oksitlerin mevcudiyetleridir. Her iki numunede de potasyum sülfatın bozunmasına tekabül eden temperatürde bozunmaya uğrayan  $K_2SO_4$ 'ın yanında  $Al_2O_3$  bulunmaktadır. Alünit numunesinde, alüminyum oksidin yanı sıra ayrıca  $SiO_2$  de vardır.

$SO_3$  ve  $SiO_2$ 'in ikisi de birer ametal oksitleridir. Ancak,  $SiO_2$ ,  $SO_3$  e nazaran daha az uçucudur. Dolayısıyla birlikte ısıtıldıklarında  $SiO_2$ , potasyum sülfattaki  $SO_3$  itardedererek onun yerine geçmekte ve  $K_2SiO_3$  meydana getirmektedir. Demek ki, burada  $SiO_2$ , tek başına iken daha yüksek temperatürlerde bozulan  $K_2SO_4$ 'ı katalize etmektedir. (Aynı duruma asitler takdirinde de rastlandığı malûmdur. Bilinen anorganik asitler içinde, en az uçucu olanı  $H_2SO_4$  tür. Ve bu asit diğer bütün asit tuzları üzerine tesir ederek o asitleri serbest hale geçirmektedir.)

Bu meseleyi daha iyi olarak belirtmek için, buna paralel olarak ufak bir çalışma yaptık. Şöyle ki:

Pür potasyum sülfat— $K_2SO_4$ —içine sırasıyla % 10, % 20, % 30, ve % 40 oranında  $SiO_2$  katarak dört ayrı numune hazırladık.

Bu dört ayrı numuneden içlerindeki  $K_2SO_4$  miktarları tam 1.0000 gr olacak şekilde dört tartım aldık. Diğer bir krözeye de sadece pür  $K_2SO_4$  koyduk ve hepsini birlikte aynı şartlarda 1100°C de 15 saat ısıttık. Bulunan neticeler aşağıdaki gibidir:

Saf $K_2SO_4$	% 10 $SiO_2$	% 20 $SiO_2$	% 30 $SiO_2$	% 40 $SiO_2$
	% 90 $K_2SO_4$	% 80 $K_2SO_4$	% 70 $K_2SO_4$	% 60 $K_2SO_4$
% 3.43	% 7.62	% 9.17	% 10.70	% 18.95

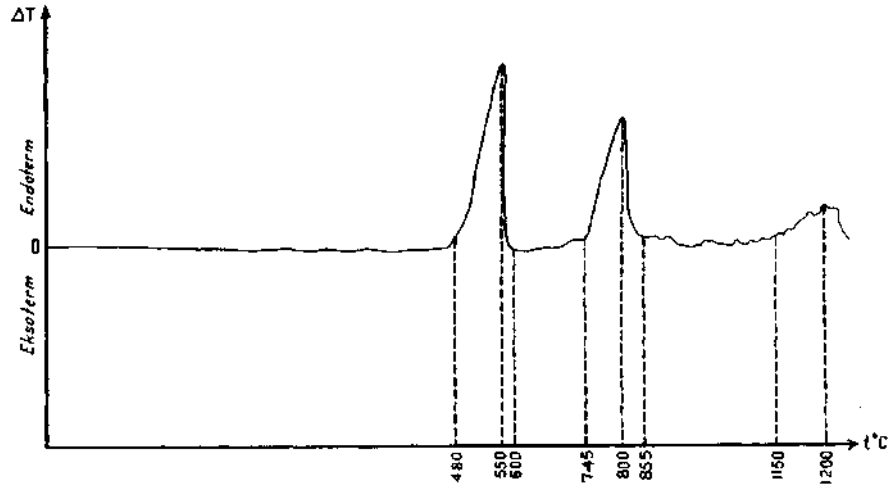
Elde edilen vezin kaybı yüzdeleri, potasyum sülfat dekompozisyonunun,  $\text{SiO}_2$  nin artan miktarı ile orantılı olduğunu göstermektedir.

Bizim alünit cevherlerimizin içindeki  $\text{K}_2\text{SO}_4$  yüzdeleri, % 12.50 ve % 7.50 olduğuna göre,  $1100^\circ\text{C}$  den itibaren,  $\text{SO}_3$  vererek bozunmaya başlayacakları hakikati bir kere daha ortaya çıkmaktadır.

Tecrübeler ilerledikçe bazı noktaların daha aydınlatılması icap ediyordu. Meselâ, biz toz haline getirilmiş alünitlerin dekompozisyonunu tetkik etmiştik. Cevher iri parçalar halinde bulunursa durum ne olacaktı? Bunun için 3-4 cm büyüklüğünde parçalar olarak gerek Gedehor ve gerekse Şaphane alünitlerinde aynı şartlarda statik çalışmalar yapıldığında toz halindeki numunelere nazaran kayda değer bir değişiklik görülmemiştir.

## VII. DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZLER

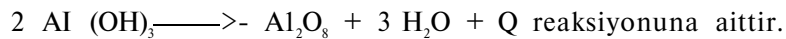
Mikrokalorimetrik analizler adını da verebileceğimiz bu kısım çalışmalarımızda, elimizde bulunan Gedehor ve Şaphane numunelerinin D.T.A. larını yaptık ve tetkik ettik. Kullandığımız cihaz, yatay fırınlı normal bir D.T.A. sistemi ve ona bağlı bir rekorderden ibarettir. Bu analizlerde temperatur yükselme hızını  $300^\circ\text{C}/\text{saat}$  olarak ayarladık. T hassasiyetini de 0.5 mV olarak tespit ettik. Elde ettiğimiz grafikler aşağıdadır.

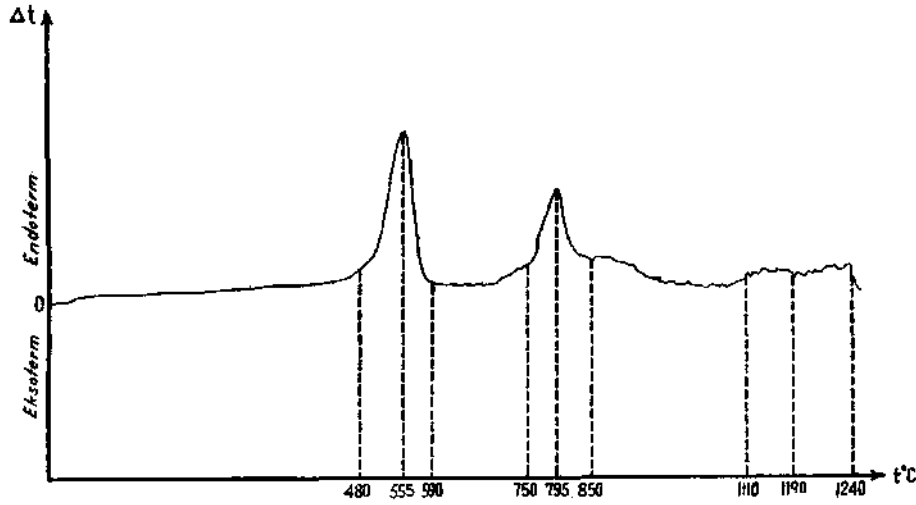


Şekil 11

Şekil 11 Şebinkarahisar (Gedehor) numunesinin, Şekil 12 de Şaphane numunesinin D.T.A. larını göstermektedir.

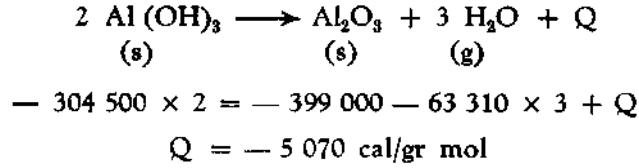
Her iki eğride de üçer tane endotermik pik görülmektedir. Bunlardan birincisi,



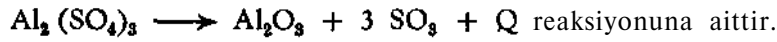


Şekil 12

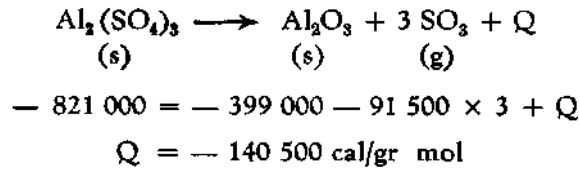
Bu reaksiyonun endotermik olduğu, denklemdeki componentlerin teşekkül ısılarından da kolayca hesaplanabilir :



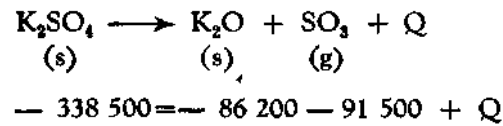
İkinci pik,



Bu reaksiyonun da endotermik olduğu, gene aynı şekilde, teşekkül ısılarından hesaplanabilir :



Üçüncü pik ise, yukarıdan beri münakaşasını yaptığımız potasyum sülfatın bozunmasma aittir. Ancak burada dekompozisyon anî ve kesin olarak vuku bulmuyor. Bu vaziyete zaten termogravimetrik analizlerde de aynı şekilde rastlanmıştı. Reaksiyonun endotermik olduğu,



$Q = -160800 \text{ cal/gr mol}$  şeklindeki hesaplamalardan da anlaşılacaktır (25).

### VIII. ALÜNİTLERİN SUDA VE SÜLFAT ASİDİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜKLERİ

Bünyelerinde  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $K_2SO_4$  gibi suda kolaylıkla çözünebilen iki komponent ihtiva ettiği halde alünitler, tabii halde, sudan hiç müteessir olmamaktadırlar. Zaten aksi varit olsaydı, arz kabuğu üzerindeki bu cevherin, uzun zamanlar boyunca yağmurlar, yeraltı ve yerüstü suları ile çözünüp gitmeleri icap ederdi. Alünitlerin bu şekilde suda hiç çözünmemelerini, onların Struktur özelliklerine atfetmek gerekmektedir.

Bu çalışmalarımızda biz, her iki alünit numunesini, statik çalışmalar yaptığımız sıcaklıklarda ısıtarak, strüktürlerini bozduktan sonra suda ve asitte çözerek çözünürlüklerinin temperature göre değişimini tetkik ettik.

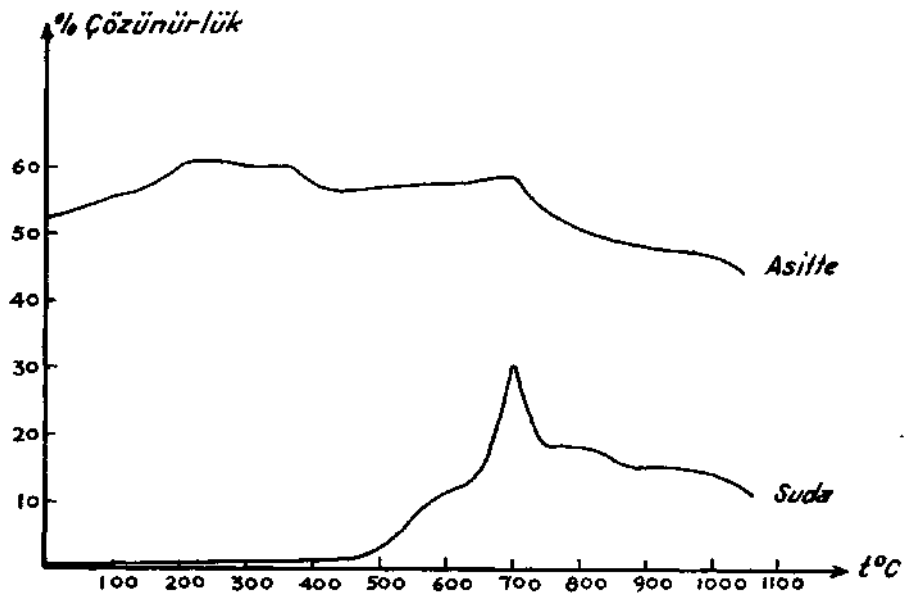
Gedehor numunesinin suda ve asitteki çözünürlükleri :

*Tatbik edilen metot.* — Her bir sıcaklık derecesinde 15 saat ısıtılan numunelerden iki adet 1.0000 gr lık tartım alındı.

Tanımlardan bir tanesi,  $80^\circ C$  deki 100 cc suyla, diğeri de  $80^\circ C$  de 100 cc sulu asit çözeltisiyle (98 cc  $H_2O$  + 2 cc 60 Be  $H_2SO_4$ ) iki saat muamele edildi. Bu zaman zarfında numunenin bir kısmı çözünmektedir. Geriye kalan çözünmeyen kısım bir nordan krözesinden süzülerek kurutulmakta ve tartılmaktadır. Çözünmeyen kısmın tartımını, alınan numuneden (1.0000 gr) çıkarınca, çözünürlük kolayca hesaplanabilmektedir.

Bu şekildeki çalışmalarımız neticesinde, Gedehor alünitinin ısıtmakla strüktürünün bozduğu ve bünyesinde ihtiva ettiği suda münhal komponentlerin yavaş yavaş çözeltilmeye geçtiği görülmüştür.

Bu şekilde çalışarak bulunan değerler ile çizilen grafik aşağıda görülmektedir.



Şekil 13

Grafikten açıkça görüleceği gibi, kalsine edilmiş numunenin sudaki çözünürlüğünün maksimumu 700°C ye tekabül etmektedir.

Bu temperatur ise, bünyedeki suyun tamamen dehidratize edilip alüminyum sülfatın bozunmaya başladığı temperatürdür.

Böylece, alüminin 700°C ye yakın bir temperatürde ısıtılmasıyla, kalsine edilmiş kitleye nazaran, % 30 luk bir verimle şap edilebileceği anlaşılmıştır. Bu elde edilecek şap, kristalizasyon esnasında 24 mol billur suyu da alacağından, şap verimi % 55 e yakın olacaktır.

Nitekim, bu maksatla 1 kg alünit cevheri alarak, yaptığımız bir tecrübeye 520 gr şap— $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ —elde ettik. Elde ettiğimiz bu mahsul, gayet güzel kristalize halde ve şapın bilinen bütün fiziksel evsafını havi idi. Bundan başka, elde ettiğimiz bu şapta, sülfat, su ve alüminyum tayinleri yaptık. Bulduğumuz neticeler, şapın formülü üzerinden teorik olarak hesaplananlarla hemen hemen aynıydı. Bu neticeler aşağıdadır.

	<i>Şapın formülünden bulunan neticeler</i>	<i>Analizlerden bulunan neticeler</i>
	(%)	(%)
SO <sub>4</sub> .....	39.80	40.41
H <sub>2</sub> O .....	45.60	45.40
Al.....	5.70	6.07

Gedehor cevherinde K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı % 12.50 ve Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> miktarı ise % 26.00 idi. Yani, cevherdeki K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oranının değeri 12.50/26.00 = 0.48 demektir.

Potasyum-alüminyum şapındaki bu oran ise 0.51 dir. Bu da, Gedehor alünit cevheri içindeki suda münhal komponentler oranının, adı şaptakine çok yakın olduğunu gösteriyor.

Bu maksatla ufak bir tecrübe daha yaptık. Çözünürlüğün başladığı 550°C den maksimum olduğu 700°C ye kadar, çözünürlük tayini için yaptığımız çalışmalardan elde ettiğimiz çözeltilerde K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktar tayini yaptık. Bu iş, basit gravimetrik analizle yapmak zor olacağından, flamefotometreyle yapılmıştır. Bulunan neticeler aşağıdadır:

<i>t°C</i>	<i>Çözünürlük</i>	<i>Çözünen maddedeki K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yüzdesi</i>
	(%)	(%)
550 .....	6.84	63.00
600 .....	11.30	48.00
650 .....	13.27	36.60
700 .....	30.44	54.30

700°C yi geçen temperatürlerdeki ısıtmalardan sonra yapılacak sulu ekstraksiyonlarda Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> % si gittikçe azalacaktır. Çünkü, bu temperatürde bu tuz, artık dekompoze olmaya başlamıştır. Ekstraksiyonla elde edilecek sulu çözeltinin kristalizasyonundan da, artık sadece şap değil, şapla karışık K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fazlası da elde edileceği aşikârdır.

Nihayet, öyle bir temperatür gelecektir ki, alüminyum sülfatın tamamı bozunduğundan, elde edilen ekstraksiyon mahsulü sırf K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olacaktır. Bu temperatür genel olarak 950°C dir.

Şekil 13 ün incelenmesinden, alünitlerin sülfat asidindeki çözünürlüğünün maksimum olduğu sıcaklığın, suyun bünyeden atılmaya başladığı ana rastladığı görülmektedir. Bu da, alünitlerin kalsinasyon esnasında, birinci bozunma —yani dehidratasyon— sırasında ciddi bir Struktur değişikliğine uğradığını göstermektedir.

Şurası muhakkak ki, daha evvel sıkı ve kompakt bir kitle manzarası arz eden cevher, bozunma, esnasında bünyeden atılan suyun tesiriyle, gözenekli ve nüfuz edilebilir bir duruma geçmiştir.

Bu çözme işinde kullanılan sülfat asidi, numunedeki  $Al(OH)_3$  ü de çözdüğünden, elde edilecek çözeltideki  $K_2SO_4/Al_2(SO_4)_3$  oranı şaptaki orandan daha başka türlü olacaktır.

Çözeltide ayrıca bir miktar sülfat asidi fazlası da olacaktır. Böyle bir çözelti fraksiyonlu kristalizasyona tabi tutulursa, çözeltinin 38 Be ye kadar ısıtılıp kristallendirilmesiyle, mevcut  $K_2SO_4$  miktarına muadil nispette şap kristali ayrılacaktır.

Süzüldükten sonra 55 Be ye kadar ısıtılıp kristallendirilen çözeltiden de bu sefer sadece geriye kalan  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  billurları ayrılacaktır (22).

Şekil 13 ten elde edilen çözünürlük değerleri, kalsinasyondan sonra ele geçen kitleden ahnan 1.0000 er gr lık numuneler üzerinde yapılan çalışmalarla bulunmuştu. Esasında, bu değerleri orijinal numuneye, yani numunenin ısıtılmamış haline göre hesaplamak gerekmektedir. Çünkü,  $700^\circ C$  de ısıtılmakla % 12.10 vezin kaybına uğramış bir numuneden 1.0000 gr tartım almak demek, bu numuneden orijinal halde 1.14 gr alınmıştır demektir.

Tabii bu vaziyette  $700^\circ C$  ye ısıtılmış numunenin sudaki çözünürlüğü artık % 30.44 değil,  $30.44/1.14$ , yani % 26.80 olacaktır.

Bu şekilde düşünerek hareket etmek şu bakımdan faydalıdır. Alınacak ham cevherin muayyen bir miktarının, muayyen bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla temin edilecek çözünürlüğü ve ele geçen çözülmüş maddelerin miktarları, başka bir hesaba lüzum kalmadan doğrudan doğruya hesaplanabilir.

Bu mülâhazayla, Gedehor alünitinin suda ve  $H_2SO_4$  teki çözünürlüğü (numunenin orijinal haline irca edilmiş şekilde) yeniden hesaplanmış ve Tablo 3 te verilen değerler elde edilmiştir.

Aynı çözünürlük çalışmalarını Şaphane numunesi için de tekrarladık. Gene kalsine edilmiş Şaphane numunelerinden 1.0000 gr alarak, aynen Gedehor numunesinde olduğu gibi suda ve asitte çözdük. Elde edilen değerlerle çizilen grafik aşağıdaki gibidir.

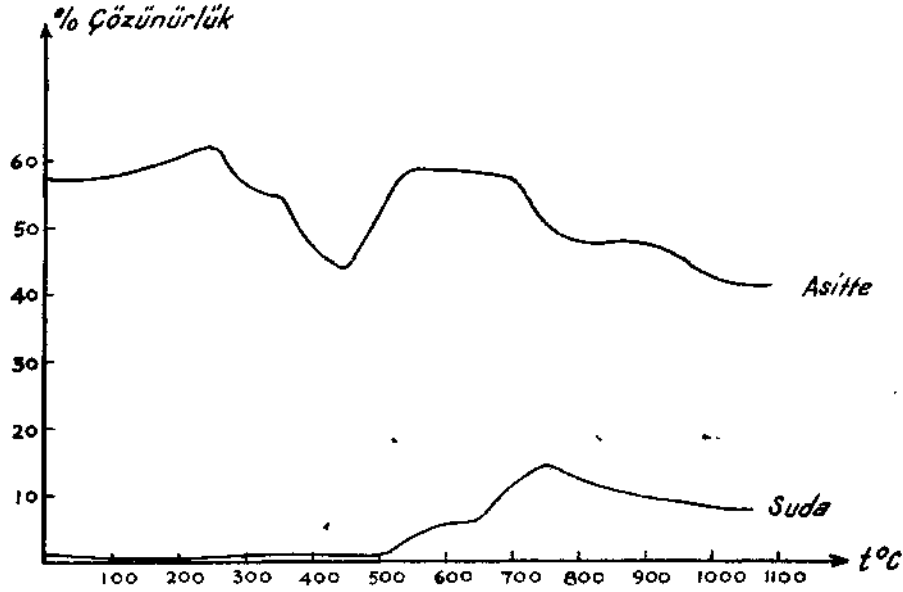
Şekil 14 ün tetkikinden, kalsine edilmiş Şaphane numunesinin sudaki çözünürlüğünün maksimum değere  $700-750^\circ C$  de vardığı görülmektedir. Ancak bu maksimum çözünürlük miktarı, Şebinkarahisar numunesine nazaran oldukça azdır (%14.30).

Şaphane alünitlerinin (% 7.00-7.50  $K_2SO_4$  ve % 26.00-26.50  $Al_2(SO_4)_3$ ) şeklindeki terkiplerinden de görüleceği gibi, suda çözünen komponentler arasındaki  $K_2SO_4/Al_2(SO_4)_3$  oranı takriben 0.28 dir ki, bu oran adı potasyum - alüminyum şapının teşekkülü için yeterli değildir. Çünkü bu oran şapta 0.51 dir.

Şaphane alünitlerinin suda nispeten az çözünebilme kabiliyetini bir dereceye kadar buna, yani terkiplerinin bahsettiğimiz şekilde oluşuna bağlamak mümkündür. Çünkü, bu cevherde bulunan suda münhal tuzlar oranının şap bileşiminden uzak

Tablo - 3

$t^{\circ}\text{C}$	Sudaki çözünürlük (%)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ taki çözünürlük (%)
Orijinal	0.87	51.30
50	0.73	53.50
100	0.42	56.10
150	0.40	56.20
200	0.50	59.80
250	0.60	60.50
300	0.65	59.15
350	0.55	59.45
400	0.78	56.50
450	0.93	56.22
500	2.13	56.70
550	6.25	55.30
600	10.28	55.95
650	11.95	51.50
700	26.80	51.55
750	13.85	40.15
800	12.60	37.80
850	11.95	36.60
900	11.30	35.30
950	10.95	35.40
1000	10.50	34.15
1050	8.45	31.65
1100	0.87	
1150	0.66	
1200	0.49	



Şekil 14

olması dolayısıyla, kalsine ederek her ne kadar strüktürünü bozarsak bozalım, çözünürlüğü daha fazla yükseltebileceğimizi ümit edemeyiz. Esasında şaplar, tarif olarak da, suda kolaylıkla ve bol miktarda çözünen çift sülfatlar olarak bilinmektedirler.

Şebinkarahisar-Gedehor alünitleriyle Şaphane alünitleri arasındaki önemli bir fark da budur. Yeni, klasik metotlarla (Tolfa metodu) Gedehor numunesinden şap istihsal etmek bir dereceye kadar mümkün iken, Şaphane cevherleri bize bu imkânı vermekten biraz uzaktır.

Kalsine edilmiş numunenin  $H_2SO_4$  taki çözünürlüğünde Gedehor numunesinden farklı bir durum yoktur. Yalnız  $450^\circ C$  civarında bir minimum göze çarpmaktadır. Aslında dikkat edilirse, sudaki çözünürlük eğrisinde de gene aynı sıcaklıkta nispi bir minimum vardır. Bunu da gene Şaphane alünitlerinin bünye özelliğine atfetmek icap etmektedir.

Daha evvelki kısımda yürüttüğümüz aynı mülâhazayı bu sefer de Şaphane alünitleri için tatbik edersek, çözünürlükleri biraz daha farklı olarak bulacağımız muhakkaktır.

Bu şekilde bulunan yeni çözünürlük değerleri aşağıda Tablo 4 te verilmiştir.

**Tablo - 4**

$t^\circ C$	Sudaki çözünürlük (%)	$H_2SO_4$ taki çözünürlük (%)
Orijinal ....	1.10	56.55
50 .....	0.60	56.85
100 .....	0.65	57.25
150 .....	0.75	56.80
200 .....	0.45	60.15
250 .....	0.90	61.60
300 .....	0.64	55.60
350 .....	0.10	54.50
400 .....	0.44	45.50
450 .....	0.49	42.75
500 .....	0.14	50.50
550 .....	3.15	52.95
600 .....	5.10	52.35
650 .....	4.85	51.50
700 .....	10.35	49.55
750 .....	10.90	37.60
800 .....	8.85	35.15
850 .....	7.95	35.00
900 .....	7.05	35.20
950 .....	6.10	32.80
1000 .....	5.60	29.80
1050 .....	5.25	29.55
1100 .....	0.82	
1150 .....	0.75	
1200 .....	0.20	

Kalsine edilmiş bir alünit cevherinin, Gedehor veya Şaphane numunesi olsun,  $H_2SO_4$  tâki en fazla % 60 gibi oranda çözünmesi, ilk başta az gibi gözükebilirse de, bu durum biraz aldatıcıdır.

Zira, bu numunelerde ihmal edilemeyecek miktarda  $SiO_2$  olduğu da nazarı dikkate alınır, sülfat asidindeki çözünürlüğe başka bir açıdan bakmak gerekecektir. Meselâ, Gedehor numunesindeki  $SiO_2$  başlangıçta % 32.20 oranında bulunuyorsa da,  $750^\circ C$  de kalsine edilen numunede bu silis miktarı bu sefer % 32.20 değil, % 42.50 olacaktır.

% 42.50  $SiO_2$  ihtiva eden bir numunenin % 52.65 i çözülmüş ise, çözünme verimi % 91.50 demektir.

Bu şekilde düşünerek, yukarıda yazılı temperatürlerde kalsine edilmiş alünitlerin sülfat asidindeki çözünürlük verimlerini hesapladığımızda aşağıdaki değerleri bulduk.

**Tablo - 5**  
 **$H_2SO_4$  taki çözünürlük verimi**

$t^\circ C$	Gedehor alüniti (%)	Şaphane alüniti (%)
Orijinal ....	75.70	88.30
50 .....	78.75	87.70
100 .....	81.50	88.30
150 .....	82.75	90.45
200 .....	88.15	92.80
250 .....	89.20	95.10
300 .....	87.20	85.75
350 .....	87.50	84.00
400 .....	83.25	71.25
450 .....	83.00	66.90
500 .....	91.30	83.20
550 .....	89.00	96.70
600 .....	95.80	96.20
650 .....	88.20	96.75
700 .....	93.00	96.00
750 .....	91.50	91.60
800 .....	89.00	91.60
850 .....	87.00	92.00
900 .....	86.50	92.40
950 .....	85.15	87.00
1000 .....	85.25	83.50
1050 .....	81.75	84.25

Gerek Gedehor ve gerekse Şaphane alünitlerinin  $1200^\circ C$  ye kadar ısıtıldıkları takdirde birbirini takip eden üç ayrı bozunmaya uğradıklarını görmüştük.

Bu bozunmalar yalnız vezin kaybına değil, ayrıca terkinin de değişmesine sebep olacaktır.

Biz bu maksatla her iki numuneden de tartımlar alarak  $600^\circ$ ,  $950^\circ$  ve  $1200^\circ C$  ye ısıttık, bilâhara komple analizlerini yaptık. Bu temperatürleri seçişimizden maksat, vuku bulan dekompozisyonları müteakip numunelerin havi oldukları yeni bileşimlerini ortaya çıkarmaktı.

Ayrıca, 950°C deki kalsinasyondan sonra su ile yapılan bir ekstraksiyondan geri kalan bakiyenin de analizini yaptık. Elde ettiğimiz neticeler aşağıdaki tabloda görülmektedir.

**Tablo - 6**  
**Gedehor numunesi**

	<i>Tabii cevherde (%)</i>	<i>600°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>950°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>1200°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>950°C de kalsine ve sonra su ile ekstrakte edilmiş numuneden kalan</i>
SiO <sub>2</sub> .....	32.20	35.40	44.20	48.80	55.30
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	26.50	29.20	—	—	—
Al(OH) <sub>3</sub> .....	26.15	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—	18.80	34.65	38.15	43.40
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	12.75	13.95	17.45	10.35 K <sub>2</sub> O	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	1.50	1.65	2.25	1.25 Na <sub>2</sub> O	—
	99.10	99.00	98.55	98.55	98.70

**Tablo - 7**  
**Şaphane numunesi**

	<i>Tabii cevherde (%)</i>	<i>600°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>950°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>1200°C de kalsine edilmiş numunede</i>	<i>950°C de kalsine ve sonra su ile ekstrakte edilmiş numuneden kalan</i>
SiO <sub>2</sub> .....	27.00	30.10	38.00	40.05	42.60
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	26.50	29.50	—	—	—
Al(OH) <sub>3</sub> .....	20.00	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	—	13.95	28.75	30.10	32.10
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	7.50	8.45	10.70	6.05 K <sub>2</sub> O	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> .....	15.00	16.75	21.20	22.45	23.95
H <sub>2</sub> O .....	2.80	—	—	—	—
	98.80	98.85	98.65	98.65	98.65

Tablo 6 tetkik edildiğinde, 100 gr Gedehor numunesini 600°C de dehidratize ettikten sonra su ile ekstrakte edersek, 29.20 + 13.95 = 43.15 gr susuz şap elde edileceği hesaplanabilir. Ancak bu hesap teorik olarak kalmaktadır. Ayrıca, yaptığımız makro çalışmalar da bunun böyle olmadığını göstermiştir. Zaten, Tablo 3 te, Gedehor numunesinin 600°C deki çözünürlüğünün verim olarak takriben % 25 olduğu görülmektedir.

Buna paralel olarak Şaphane numunesi için de yaptığımız aynı şekildeki çalışmalar neticesinde, gene oldukça düşük çözünürlük verimleri bulduk.

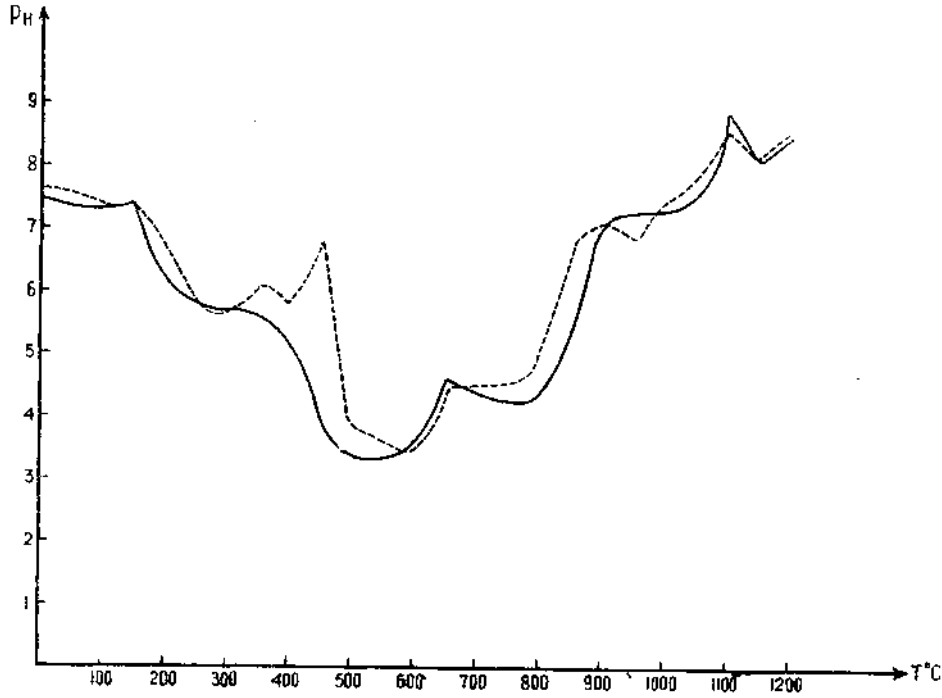
Kanaatimizce, 600-650°C lik bir kalsinasyondan sonra su ile ekstrakte ederek şap istihsal etmeye çalışmak, verim bakımından tavsiye edilecek bir metot değildir. Çünkü, böyle bir çalışma neticesinde bir miktar şap elde edilecekse de, cevher içindeki mevcut komponentlerin büyük bir kısmından faydalanılamayacaktır. Eğer bu cevherden şap elde etmek isteniyorsa, cevherdeki suda münhal komponentler olan potasyum sülfat ve alüminyum sülfatı ayrı ayrı ve yüksek bir

verimle ekstrakte etmek ve sonra gereken ekivalent oranda karıştırıp kristallendirmek daha tavsiye edilebilecek bir şekildir.

950°C de kalsine edilmiş alünit cevherleri içinde, başlangıç terkinbine nazaran daha yüksek bir yüzde gösteren potasyum sülfatı, bilâhara su ile ekstrakte ederek ele geçirmek ise, oldukça pratik ve iyi neticeler veren bir metottur.

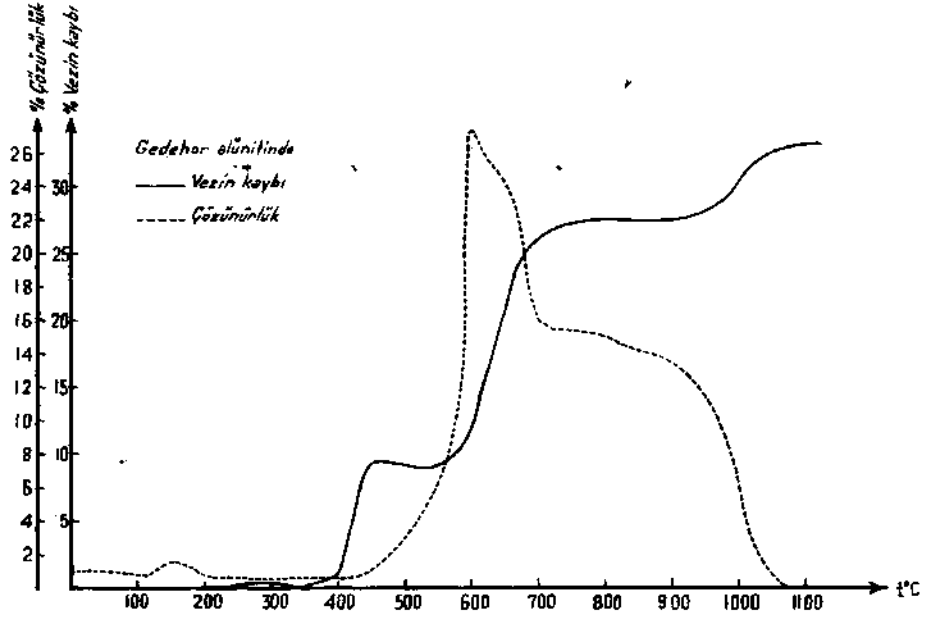
Alünit cevherine sahip olan bazı memleketlerde yapılan çalışmalarda, 950°C de kalsine edilen bu cevherin doğrudan doğruya toprağa gübre olarak verilmesi tatbik ve tavsiye edilmekte ise de, bizim görüşümüze göre bu şekil bazı hususlardan hatalı olabilir. Zira, bu şekildeki gübrede suda çözünebilir  $K_2SO_4$  ın yanında oldukça yüksek oranda (takriben % 75-80)  $Al_2O_3$  ve kuars şeklinde  $SiO_2$  bulunduğundan, uzun bir zaman bu şekilde gübrenlenmeye devam edilen toprağın ziraata elverişli olan terkinbi değişecektir. Bu da, her halde arzu edilen bir netice değildir.

50°C den 1200°C ye kadar kalsine edilen numunelerden 1.0000 er gr alarak 100 cc 80°C su ile muamele ederek çözünmeye bırakmış, çözünmeyen kısımları süzmüş ve çözünürlük tayinleri yapmıştık. Bu çalışmalar sonunda elimize geçen süzüntülerin pH larını da ölçtük. Bilindiği gibi alüminyum tuzları amfoter olduklarından, çözeltileri de asidiktir. Bu suretle çözeltilerdeki pH değişmelerini takip ederek, çözeltiliye geçen komponentlerin durumları hakkında fikir sahibi olacaktık. Bu gaye ile, yukarıda anlattığımız şekilde yaptığımız tecrübelerden elde ettiğimiz değerlerle çizilen grafik aşağıdadır.

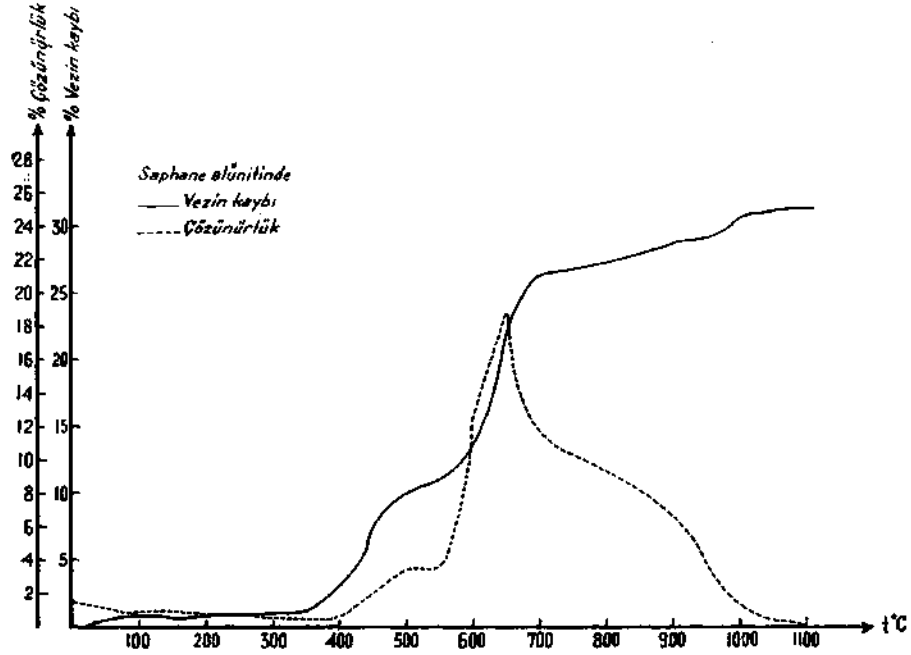


Şekil 15

Yukarıdaki grafikten, sudaki çözünürlüğün maksimum olduğu sıcaklıklarda  $Al_2(SO_4)_3$  miktarının da maksimum olduğu (pH grafiğinde minimum) görülmektedir. Sıcaklığın daha fazla yükselmesiyle,  $Al_2(SO_4)_3$  dekompoze olacağından, pH da yükselmektedir. 900-1050°C de pH ın 7 civarında olması, çözeltilerde



Şekil 16



Şekil 17

yalnızca  $K_2SO_4$  olduğuna delâlet etmektedir. Yani bu cevherden potasyum sülfat ekstrakte etmek için en münasip kalsinasyon derecesinin değeri bu sınırlar arasındadır.

Daha yüksek sıcaklıklarda çözeltilerin pH larının 8 den fazla olması, numunelerde teşekkül eden alüminyum ve potasyum silikatlardan ileri gelmektedir.

Bu durum gene bize, 1100°C den itibaren alünitlerdeki  $K_2SO_4$  ın dekompoze olduğunu bariz bir şekilde ispat etmektedir.

Son olarak, her iki alünit numunesinde de sudaki çözünürlüklerin, kalsinasyon ile ne derece yakından ilgili olduğunu gösteren iki değişik grafik takdim ediyoruz (Şek. 16 ve Şek. 17).

### IX. ALÜNİTLERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ

İdeal bir alünit mineralinin —  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  — spesifik ısını bilmekten daha ziyade, bizi alâkadar eden Türk alünitlerinin spesifik ısı değerleridir. Çünkü, yukarıdaki çalışmalarımızdan da görüldüğü gibi, herhangi bir ürün elde edebilmek için cevherlerin ilk önce bir kalsinasyona tabi tutulmaları icap etmektedir. Cevherlerin muayyen bir temperature kadar ısıtılabilmeleri için de onların spesifik ısılarının bilinmesi ve müsait olması gerekmektedir.

Bu bölümde biz, Gedehor ve Şaphane alünitlerinin spesifik ısılarını Kopp kanunundan faydalanarak tayin etmeye çalıştık.

**Tablo - 8**  
Gedehor alünitlerinin spesifik ısısı

Numunede mevcut element % leri	atomal ısı		Spesifik ısılar	Spesifik ısı × %	Netice
	atom ağırlığı				
Si .....	14.50	4.9/26	0.185	0.185 × 0.1450	0.0268
Al .....	13.92	5.8/27	0.215	0.215 × 0.1392	0.3000
Fe .....	0.30	5.9/56	0.105	0.105 × 0.0030	0.0003
K .....	5.75	6.9/39	0.177	0.177 × 0.0575	0.0102
Na .....	0.45	6.7/23	0.291	0.291 × 0.0045	0.0013
S .....	9.80	5.5/32	0.172	0.172 × 0.0980	0.0168
H .....	0.95	2.9/ 1	2.900	2.900 × 0.0095	0.0276
O .....	54.33	4.0/16	0.250	0.250 × 0.5433	0.1360
					0.2490

**Tablo - 9**  
Şaphane alünitlerinin spesifik ısısı

Numunede mevcut element % leri	atomal ısı		Spesifik ısılar	Spesifik ısı × %	Netice
	atom ağırlığı				
Si .....	15.60	4.9/26	0.185	0.185 × 0.1560	0.0294
Al .....	14.65	5.8/27	0.215	0.215 × 0.1465	0.0314
Fe .....	1.05	5.9/56	0.105	0.105 × 0.0105	0.0011
K .....	3.24	6.9/39	0.177	0.177 × 0.0324	0.0057
S .....	8.76	5.5/32	0.172	0.172 × 0.0876	0.0151
H .....	1.12	2.9/ 1	2.900	2.900 × 0.0112	0.0325
O .....	55.58	4.0/16	0.250	0.250 × 0.5558	0.1390
					0.2542

Görüldüğü gibi, Gedehor alünitinin spesifik ısısı 0.249 cal/gr, Şaphane alünitinin ise 0.254 cal/gr dır.

Bu da, alünitlerin kalsinasyonunun, spesifik ısısı takriben 0.2 cal/gr olan kireçtaşının yakılmasından pek farklı olmayacağını ortaya koymaktadır.

Her ne kadar mineraloji kitaplarında alünit mineralinin özgül ağırlığı yazılı ise de, bu değer daha ziyade ideal terkipteki bir alünit kristali için doğrudur. Bundan dolayı, biz her iki numunede de, malum olan terkiplerine göre sahip oldukları özgül ağırlıklarını tespit ettik.

Bu maksatla yaptığımız çalışmalarda bilinen Piknometre metodunu kullandık. Bulunan neticeler şöyledir :

**Gedehor numunesinde..... d = 1.605 gr/cm<sup>3</sup>**  
**Şaphane numunesinde ..... d = 1.613 gr/cm<sup>3</sup>**

Her iki alünit numunesinin de sertlikleri 3.5-4 tür. Nispeten sert sayılabilecek bu şaptaşlarının, zaman zaman değirmentaşı olarak kullanıldığından bahsedilmiştir.

Ancak, tatbik edilen kalsinasyondan sonra minerallerin sertlikleri değişmektedir. Meselâ, 900-950°C lik bir kalsinasyonu müteakip alünit mineralinin sertliği takriben 1.5-2 ye düşmektedir.

Bu bakımdan, kalsinasyon fırınına yüklenecek hammaddelerin iri parçalar halinde olması (meselâ 50-100 mm) tavsiye edilebilecek bir husustur. Tecrübelerimize istinaden böyle bir çalışma tarzının iki noktadan faydalı olabileceğini söyleyebiliriz.

a) Sertlik farkları dolayısıyla, kalsinasyondan sonra yapılacak bir öğütme ameliyesi, kalsine edilmemiş numunenin öğütülmesinden daha az enerji sarfını, ve dolayısıyla enerji tasarrufunu sağlayacaktır.

Böyle bir davranış ayrıca, kullanılacak öğütücülerin adet ve tipleri bakımından da istifadeli olacaktır.

b) Yukarıdaki mülâhaza nazarı dikkate alınmadan cevher fırına toz halinde yüklenirse, kalsinasyon temperatüründe, az da olsa, bir sinterleşme meydana geldiğinden, kalsinasyondan sonra ikinci bir öğütme ameliyesi daha icap edecektir.

Bu arada, toz halindeki cevherle yüklenmiş bir fırının çalışma şartlarının güçlüğü de göz önünde tutmak lâzımdır. Çünkü, umumiyetle yüksek fırınlarda dahi, şarj edilen madde fırına daima iri parçalar halinde verilmektedir. Hatta bu hammadde toz halinde istihsal edilmişse, bir ön sinterleşme yoluna gidilmektedir.

## X. KALSİNASYON GAZLARININ ANALİZİ

Alünitlerin kalsinasyonunda ilk kademedede,

**$2 \text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  denkleminde göre su ve alümin teşekkül ettiğini görmüştük.**

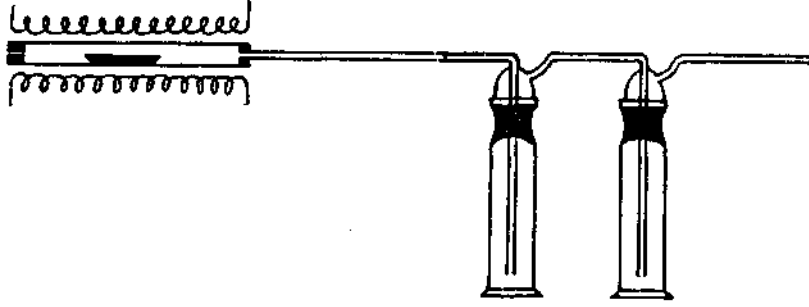
Kalsinasyonun ikinci kademesinde ise,

**$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$  reaksiyonu vuku bulmaktadır.**

Biz bu bölümdeki çalışmalarımızda, bu ikinci reaksiyonda çıkan gazların terkiplerini anlamaya çalıştık. Bu mevzu üzerinde daha evvelce de, aynı maksatla, bir başka çalışma yapıldığına literatürde rastlanmaktadır (26).

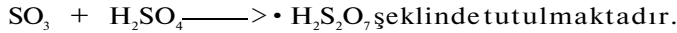
Adı geçen çalışmada bilhassa, alünitlerin bozunmasıyla teşekkül eden kükürt oksitlerinden sülfat asidi istihali hedef olarak seçilmiştir. Burada 800°C de ısıtılan numunelerin gaz halindeki bozunma ürünleri tahlil ediliyor. SO<sub>2</sub> nin tayini İyodimetrik olarak yapılıyor ve çalışmaların neticesinde müellif, SO<sub>2</sub> nin büyük bir kısmının, alünitin bozunmasının ilk 15 dakikasında husule geldiğini, bakiye SO<sub>2</sub> nin bünyeden çıkarılması için oldukça uzun zamana ihtiyaç olduğunu belirtiyor.

Bu konudaki çalışmalarımızda, gazların analizleri için aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi basit bir sistem hazırladık.



Şekil 18

B boru fırınındaki kayıkçık içerisinde bulunan muayyen tartımdaki alünit numunesi istenilen sıcaklıkta kalsine edilmektedir. Fırından çıkan kalsinasyon gazlarının müteakip yıkama şişelerinden geçirilmesi, en son yıkama şişesine tatbik edilen hafif bir vakumla sağlanmaktadır. Birinci yıkama şişesi içine seyreltik sülfat asidi koyarak gelen gazlar içindeki SO<sub>3</sub>,



Diğer yıkama şişelerine de, normalite ve hacimleri belli iyot çözeltisi konmaktadır.

Gazlar içinde mevcut SO<sub>2</sub>, iyot çözeltisi içinden geçerken, ekvivalent miktarda iyodu, iyodüre indirgemektedir. Geri kalan iyot da tiosülfat ile titre edilerek SO<sub>2</sub> tarafından sarfedilmiş I<sub>2</sub> miktarı bulunmakta ve buradan % SO<sub>2</sub> oranı hesaplanmaktadır.

İlk tecrübeye 0.4 gr Gedehor alünitini alındı. Bu cevherin içindeki Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> miktarı % 26 ve alüminyum sülfat içindeki SO<sub>2</sub> miktarı da % 56 olduğuna göre, alınan cevher içinde,

$$0.4 \times 0.26 \times 0.56 = 0.05825 \text{ gr SO}_2 \text{ var demektir.}$$

Nitekim, 900°C de kalsine edilen numuneden çıkan gazlar, içlerinden geçtikleri yıkama şişelerindeki 50 cc N/10 I<sub>2</sub> çözeltisinin ancak 17.50 cc sini sarfetmiştir. Buna göre SO<sub>2</sub> miktarı:

$$17.50 \times 0.0032 = 0.056 \text{ gr dır.}$$

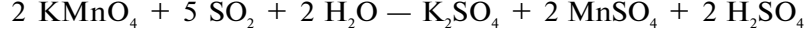
Demek ki, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in bozunmasından çıkarılan gazların büyük bir kısmı (% 96) SO<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> şeklinde mütebakisi ise SO<sub>3</sub> halindedir.

Bu çalışmayı 850°C ve 950°C lere aynı şartlarda, aynı numune için tekrarladık. Bozunma gazlarındaki SO<sub>2</sub> oranının 850°C de % 94 ve 950°C de % 98.2 olduğunu bulduk.

Aynı çalışma daha yüksek bir sıcaklıkta, 1200°C de yapıldı. Bilindiği gibi bu sıcaklıkta  $K_2SO_4$  de bozunmaya uğramaktadır.

Bu sıcaklıkta yapılan çalışmalarda da, çıkan gazlar içindeki  $SO_2$  oranının hemen hemen % 100 olduğu tespit edilmiştir.

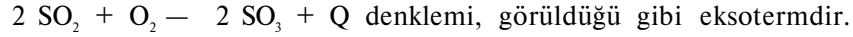
Bu analizleri,  $I_2$  çözeltisi yerine  $KMnO_4$  çözeltisi kullanarak tekrarladık. Bilindiği gibi reaksiyon,



şeklinde. Burada  $SO_2$  sülfata yükseltgenerek permanganatın bir kısmını sarf etmektedir. Permanganatın geri kalan kısmı da titre edilerek kolayca hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmalarımızda da yukarıdaki değerleri aynen bulduk.

Esasında 3 değerlikli metallerin termik bozunmaları neticesinde  $SO_3$  elde edileceği bilinmekte ve uzunca bir zamandan beri de demir (III) sülfatın bu şekilde ısıtılması ile  $SO_3$  elde edilmesi cihetine gidilmekteydi. Ancak bu iş bir sıcaklık meselesidir. Çünkü,



Van t'Hoff kanununa göre, sıcaklık ne kadar yükselirse, denge o kadar endoterm tarafa, yani sol taraf lehine gelişecektir. Bu da şunu gösteriyor ki,  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $K_2SO_4$  in bozunmalarından  $SO_3$  meydana gelmiş olsa bile bu gaz, fırının yüksek sıcaklığında ancak çok kısa bir an için mevcut olabilecektir. Fırını terkeden gazlar içindeki  $SO_3$  miktarı ise, çalışmalarımızdan da görüleceği gibi, çok küçük bir orandadır.

## NETİCE

Türkiye alümit cevherlerinin, tenor ve rezerv bakımından kayda değer bir önem taşıdığı anlaşılmaktadır. Bilhassa Şebinkarahisar (Gedehor) alümitinin beynelmilel bir değeri olduğu söylenebilir. Zaten bu cevherimizden literatürde de bahsedilmektedir (1).

Bu çalışmalarımızın neticesinde, Türkiye alümitlerinin birçok yeni çalışmalara konu teşkil edebileceği düşünülebilir. Meselâ, bu cevherler, Türkiye'nin çok ihtiyaç duyduğu ve halen ithal metal durumunda olan potas gübresi, yahut amonyum sülfat veya fosfatlı karışık gübreler üretilmesine esas teşkil edebilecek durumdadır.

Bundan başka, bölgesel şartların uygunluğu muvacehesinde, çimento ve refrakter madde imaline de gidilebilir. Veya ayrı bir çalışma sistemi tatbik edilerek bu cevherden alümin istihraç etmek suretiyle bir seramik sanayii imkânı da yaratılabilir. Keza, ufak çapta bir sülfat asidi fabrikası dahi, yapılabilecek işler meydanında zikredilebilir.

Hatta, elektrik enerjisinin bol ve ucuz olarak temin edilebilmesi halinde, bu cevherden metalik alüminyum elde edilebileceğine dair çalışmalar da geliştirilebilir.

Bütün bunların dışında, bugün Türkiye'nin kâğıt sanayiinde, suların tasfiyesi işinde ve mensucat sanayiinde ihtiyacı duyulan  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  nun ucuz ve kolay bir tarzda bu alümit cevherlerinden elde edilmesi de mümkündür.

Pek fazla olmamakla beraber, Türkiye'nin boya sanayiinde mordan maddesi olarak, mürekkep imali, empermeablize işlerinde ve deri sanayiinde ihtiyaç duyduğu şapın üretilebilmesi için de gene bu alünitlerden uygun bir şekilde faydalanılabılır.

Mahdut imkânlar çerçevesinde yaptığımız bu çalışmalar ile, Türk alünitlerinin birçok hususiyetlerini tebarüz ettirdiğimizi ve bu şekilde, bu cevherlerden herhangi bir tarzda istifade etmek istiyecelere faydalı olduğumuzu ümit ediyoruz.

Bilhassa araştırmalarımızın sonunda takdim ettiğimiz zengin bir literatür listesiyle, bu mevzu üzerine daha fazla eğilmek isteyenlere ışık tutabildiğimiz kanaatindeyiz.

*Neşre verildiği tarih 13 Mayıs, 1968*

### B İ B L İ Y O G R A F Y A

- 1 — THORPE's Dictionary of Applied Chemistry. Volume 1, 4. Edition, 294-98.
- 2 — a) T. TSONG. J. Chem. Engng. China /. 107-19 (1935).  
 b) G. HOHORST & S. P. WEN. J. Chem. Engng. China 3. 280-83 (1936).  
 c) G. HOHORST & HOU HSIANGLIN. J. Chem. Engng. China 4. 21-28 (1937).  
 d) *İbid.* 71-74, 227-47, 280-95.  
 e) F. Y. LIU. J. Chem. Engng. China 4. 37-40 (1937).  
 f) KE-CHUNG, F. LIU & R. CHOW. J. Chem. Engng. China 15. 86-96 (1948).  
 g) Taiwan Fertilizer Co. Research. Bull. no. 8, 38 (1952).
- 3 — a) J. YAMAZAKI & J. FURUJAWA. Chem. News 134. 36-37 (1926).  
 b) S. SHIMIZU. Sci. Rep. Tohoku Imp. Uni. 22. 633-61 (1933).  
 c) YAHEI ASADA. Bull. Inst. Physic. Chem. Res. 16. 56-65 (1937).  
 d) *İbid.* 17- 5-31 (1938).  
 e) *İbid.* 34- 1201-09 (1938).  
 f) YAHEI ASADA. Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Abst.) 19. 35 (1940).  
 g) *İbid.* 20. 757-87 (1941).  
 h) *İbid.* 21. 1274-1319 (1942).  
 i) KE-KOBAYASHI & M. ISHIHARA. Japan, 174951, July 5, (1948).  
 k) G. INOUE & S. NAGAI. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 52. 176-8. (1949).  
 l) *İbid.* 273-5.  
 m) E. KURODA, H. KAMISAKA & T. KIMURA. Japan, 181285, Dec. 21, (1949).  
 n) SHUICHI IWAO. Rept. Geol. Survey Japan. no. 30, 1-100 (1949).  
 o) Asahi Chemical industry Co. Ltd. Japan. 12. 202, Aug. 30.
- 4 — N. L. SHARMA, Trans. Indian Ceram. Soc 3, 121-5 (1949).
- 5 — a) M. E. EFFRENDI & W. F. NEGREEW. Russ. Pi 38137, 3711 (1933). *ausg.* 31/8 (1934)  
 b) S. W. LABUTIN & G. W. LABUTIN. Russ P. 42065, 17/7 (1934) *ausg.* 31/3 (1935).  
 c) S. W. LABUTIN. Leichtmetalle 3 no. 9, 46-48 (1934).  
 d) G. W. LABUTIN & S. G. KOLTYPIN, Leichmetalle 5, no. 10, 41-47 (1936).  
 e) S. S. SMIRNOW - WERIN, Leichmetalle, no. /, 31-38 (1937).  
 f) *İbid.* no. 10-11, 8-17 (1937).  
 g) M. A. KASCHKAI. C. R. (Doklady). Acad. Sci. URSS. 24. 931-34 (1939).

- h) S. S. SCHARGORODSKI. Ukrain. Chem. J. 19. 145-52 (1953).
- i) W. P. LOGINOW & O. Ja. NIKOLAJEWA. Nachr. Akad. wiss. UDSSR. geol. Ser. no. 2. 49-56 (1953).
- k) A. I. TSVETKOV & E. P. VAL'YASHIKHINA. Doklady Akad. Nauk. SSSR. 69. 1079-82 (1953).
- l) I. L. BAGBANLY. Trudy, Inst. Khim. Akad. Nauk. no. 15, 5-14 (1956).
- m) G. B. LABUTIN. USSR. P. 108947 Feb. 25, (1958).
- n) M. A. KACHKAI & I. A. BABAIEV. Ser. Geol. Geograf. Nauk. no. 6, 3-13 (1958).
- o) M. A. KACHKAI (Nachr. Akad. wiss. UDSSR. geol. ser.) 26. no. 7, 72-79 (1961)
- p) G. Z. NASYROV USSR. P. 151030 Oct. 25 (1962).
- r) F. B. VERESHCKAGIN & V. V. BARANOVSKI. Tsvetn. Metal. 35. no. 10, 78-80 (1962).
- 6 — a) LAURA NICOLINI. Ital. 585551 Nov. 24, (1958).
- b) A. HOYOS DE CASTRO & L. J. ALIAS. Notas Comun. Inst. Geol. Minero Espana. 67. 109-32 (1962).
- c) S. CAÏLLERE & G. MARATOS. Bull. Soc. Franc. Mineralog. Cristallogr. 8r, 16-18 (1958).
- d) L. PETÏT & DEVAUCELLE F. P. 524810, 18/10 (1915) *ausg* 10/9 (1921).
- e) V. CHARRIN. Genie civil. 106 (55) 92-93 (1935).
- f) V. CHARRIN. Industrie Chimique 35. 26, (1948).
- g) GÂBOR BIDLO. Földtany Közlöny 55. 182-87 (1955).
- h) Z. SCHETER, R. BALLENEGGER & K. EMSZT. Földtany Közlöny (Geol. mitt.) 69. 10-25 (1939).
- 7 — a) BELALANYI. Földtany Közlöny 73. 159-68 (1943). Aurel Bognár. Hung. 128569 Dec. 15, (1941).
- b) T. GEDEON. Földtany Közlöny 75/76. 36-41 (1945-46).
- c) J. KISS, Acta. Geol. Acad. Sci. Hung. 3. 45-88 (1955).
- 8 — a) N. S. BAYLISS. Australian Chem. Inst. J. Proc. 13. 353-5 (1946).
- b) D. CAIRNS. Fertilizer, Feeding Stuffs, Farm Supplies. J, 34, 673-4 (1948).
- c) A. T. ARMSTRONG. South Australian Dept. Mines Mining Rev. no. 89. 126-36 (1948).
- d) N. S. BAYLISS, W. E. EWERS & G. L. MILES. Australian J. Applied Sci. 2. 267-75 (1951).
- e) N. S. BAYLISS & F. A. KOCH. Australian J. Appl. Sci. 6. 298-305 (1955).
- f) *Ibid.* 312-315.
- 9 — a) M. SHEELD. A. P. 1401741, 26/2 (1920) *ausg* 27/11 (1921).
- b) H. F. CHAPPEL. A. P. 1401137, 28/5 (1918) *ausg* 27/12 (1921).
- c) T. A. MITCHELL. A. P. 1628174, 9/8 (1922) *ausg* 10/5 (1927).
- d) G. S. TILLEY A. P. 1591798, 20/5 (1924) *ausg* 6/7 (1927).
- e) GAMAL M. GAD. J. Amer. Ceram. Soc. 33. 208-10 1/6 (1930).
- f) W. L. FINK, K. R. van HORN & H. A. PAZOUR. Ind. Engin. Chem. 23. 1248-49 (1931).
- g) S. C. OGBURN Jr. & H. B. STERE. Ind. Engin. Chem. 24. 288-90 (1932).
- h) E. O. HUFFMAN & F. K. CAMERON. Ind. Engin. Chem. 26. 1108-10 (1934:).
- 1) *Ibid.* 28. 420-22 (1936).
- j) J. A. TAYLOR & F. K. CAMERON. Ind. Chem. 28 1238-39 (1936),
- k) STERLING 13. HENDRICKS. Amer. Mineralogist. 22. 773-84 (1937).
- 1) RALPH McC. MOFFAT. A. P. 2134798 4/11 (1932) *ausg* 1/11 (1938).
- m) LLOYD W. STEPHENSON. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 30 1764-771 (1946).

- n) J. O. KNIZEK & H. FETTER. Trans. Brit. Ceram. Soc. 46, 22-46 (1947).  
*İbid.* 49. 251-85 (1950).
- o) G. M. GAD & L. R. BARRETT. Trans. Brit. Ceram. Soc. 48, 352-71 (1949).
- p) R. F. SHURTZ. J. Geol. 59, 60/5 (1951).
- r) G. M. GAD. Trans. Brit. Ceram. Soc. 50, 328-38 (1951).
- 10 — H. LARIOS. Mem. 1 st conv. interam. recursos minerales. Mexico 1951, 73-83 (1952).
- 11 — L. F. BERTELLE. Ind. y, quim. (Buenos Aires) 18. no. 1, 25-30 (1957).  
*İbid.* (Ref. 1).  
*İbid.* (Ref. 7b).
- 13 \_ a) N. DENKI & K. K. KAISHA F. P. 791021 June, 1, (1935).  
 b) O. PAYNE, A. P. 2119551 14/4 (1936) *ausg* 7/6 (1938).  
 c) J. KOSTER, R. G. KNICKERBOCKER, A. L. FOX & P. R. PERRY. U.S. Dep. interior, Bur. Mines, Rep. Invest. 3438, 2-15 (1939).  
 d) F. K. CAMERON, E. O. HUFFMAN & J. A. TAYLOR A.P. 2174684, 9/9 (1936) *ausg* 3/10 (1939).  
 e) *İbid.* (Ref. 3 k, 3 l)  
 f) Institute Nationa de Industria. Brit. 569-008 May 1, (1945).  
 g) T. MIDO, N. KATAYAMA & T. IKEBE. Japan 178525 Apr. 16, (1949).  
 h) S. D. SHARGORODSKI, O. I. SHOR & A. S. BABANOVA. Zhur. Priklad Khim. 29. 492-8 (1956).  
 i) S. D. SHARGORODSKI & R. I. ZASLAVSKAYA. Ukrain. Khim. Zhur. 24. 254-8 (1958).
- 14 — a) K. KATO & T. YAMADA. Japan 180045 Aug. 24, (1949).  
 b) T. SUZUKI & M. MINORA. Japan 3167 July 7, (1953).  
 c) S. NAGAI & T. HARADA. J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 56. 573-6 (1953).
- 15 — a) A. N. TSEITLIN & A. Ya. KRAIKYAYA. Trudy Khar'kov Khim. Tekhnol. Inst. im S. M. Kirova 4, 39-47 (1944).  
 b) K. FUNAKI. Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser. B. no. r. 165 pp (1950).
- 16 — JINGORO YAMAZAKI. Chem. News. 134. 37 (1926).
- 17 — a) N. SAITO, K. MIYAZAWA & M. ASADA. Japan 176440 June 30, (1948).  
 b) K. CHUJYE. Japan 3682 (51) July 13.  
 c) K. S. KUTATELADZE, O. P. MEHEDLOV & Kh. I. GOGICHEVA, Doklady Akad. Nauk. SSR. 86, 1179-86 (1952).  
 d) S. NAGAI & T. HARADA. J. Ceram. Assoc. Japan 61. 379-82 (1953).  
 e) S. NAGAI, T. HARADA & Y. MORIYA. J. Ceram. Assoc. Japan 62, 28-33, (1954).  
 f) I. L. BAGBANLY, Kh. L. ZEIALOVA & T. R. MIRZOEVA, Doklady Akad. Nauk. SSR. II. no. 4, 249-52 (1955).  
 g) N. G. DSHINTSCHARADZE & K. Ss. KUTALELADZE (Mitt. Akad. wiss. Grusin. SSR) 18. 31-38 (1957).  
 h) K. S. KUTATELADZE & K. I. GOGICHEVA. USSR. 110539 June 25, (1958).  
 i) M. LITVINENKO. Stroitel. Materialy 4. no. 10, 32-3 (1958-  
 k) K. S. KUTATELADZE & N. G\*. DSHINTSCHARADZE. Stroitel. Materialy 5. no. 7 35-7 (1959).  
 l) M. LITWINENKO (Baumaterialien) 4. no. 10, 32 (1958).  
 m) V. N. SHAPAKIDZE, Tr. Kavkazsk. Inst. Mineral'n. Syr'ya, Min. Geol. Okhrany Nedr. SSR. no. 2, 179-86 (1960).  
 n) K. S. KUTATELADZE & M. Kh. GERIEVA. Soobschheniya Akad. Nauk. Gruzin. SSR. 26. no. 1, 27-32 (1961).

- 18 — a) J. O. KNIZEK & H. FETTER. *J. Am. Ceram. Soc.* 29. 355-63 (1946).  
b) *İbid.* *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 49. 202-23 (1950).  
c) Je. B. KUSJAKINA (*Glas u. Keram*) 9. no. 6, 5-7 (1952).  
d) V. CIRILLI & O. AMATI. *Ric. Sci. Progr. Tecn.* 13. 39-42 (1942).
- 19 — a) N. S. NİKOLAJEW & N. G. NAUMTSCHIK. *Russ P.* 48320, 16/9 (1935). *ausg.* 31/8 (1936).  
b) N. A. IWANOW, G. S. MOROSOW & G. W. LABUTIN. *Russ P.* 51940, 20/11 (1936) *ausg.* 31/10 (1937).
- 20 — N. S. BAYLISS, J. M. COWLEY, J. L. FARRANT & G. L. MILES. *Australian J. Sci. Research 1A.* 343-50 (1948).
- 21 — I. L. BAGBANLY & F. Yu. MIRBABAeva. *Izvest. Akad. Nauk. Azerbaidshan SSR.* no. 12, 23-6 (1957).
- 22 — RAŞIT TOLUN. *M.T.A. Enst. Mecm.* 23-30 (1950).
- 23 — a) S. ATABEK. *M.T.A. Enst. Arşivi Rapor no.* 2398 (1946).  
*İbid.* *Rapor no.* P-871 (1945).  
*İbid.* *Rapor no.* P-2873 (1947).  
b) E. ZİMMER. *M.T.A. Enst. Arşivi Rapor no.* 4586 (1948).
- 24 — S. ATABEK. *M.T.A. Enst. Arşivi Rapor no.* 501.
- 25 — HOUGEN & WATSON. *Industrial Chemical Calculation.* 2, Edition 159-63 (1955).
- 26 — I. L. BAGBANLY & A. K. POSSADOWSKAJA. *Nachr. Akad. Wiss. Azerbaidshan SSR.* no. 1, 13-18 (1955).