

Bor Elementinin Özellikleri, Reaksiyonları ve Analizi Hakkında Kısa Bir Etüd

Hüseyin GÜLENSOY* — Tefvik GEDİKBEY**

1 — Bor'un Tarihçesi

Bor bileşikleri tarihin çok eski devirlerinden beri kullanılmıştır. M.Ö. 2000 yıllarında, Babil'lilerin uzakdoğudan boraks getirip, altının ısıtılarak kaynatılmasında (Altın yüzüklerin ve gerdanlıkların yapımında) kullandıkları belirtilir.

Mısır'lılar ve Roma'lıklar dayanıklı camların imalinde boraksı kullanmışlardır. Gene Mısırlılar mumyalama işlerinde, Romalılar ise gladyatör arenalarında borakstan uzun zamanlar boyunca faydalanmışlardır.

M.S. 300 yılında Çin'de boraks camları yaygın olarak yapılmaya başlanmıştır. Eski arap kimyacılarından Jabin İbn Haiyan'ın, boraks kelimesini kendi el yazmalarında kullandığı belirtilmektedir. Boraks Avrupa'ya ilk defa Marko Polo tarafından 13. yüzyılda getirilmiştir. Bundan sonra da, Ortaasya'dan Avrupa'ya muntazam olarak ham boraks sevk edilmiştir. «Tinkal» kelimesi ise, (boraks Avrupa'ya Tibet bölgesinden (Tinkal Gölü) götürüldüğü için), Sanskritçe kökenli olan «TINCANA» kelimesinin değişmeye uğrayarak günümüze tinkal olarak intikal etmesiyle ortaya çıkmıştır. 1556 yılında G. Agricola «De re metallica» adlı eserini neşrettiği zaman, boraks Avrupa'da büyük miktarlarda kullanılmaya başlanmış bulunuyordu.

Boraks üzerindeki çalışmalar G. Hamberg ile başlar. 1728 - 1732 yıllarında L. Lemery ve C.J. Geoffroy, borik asidin, boraksın asitler ile ısıtılmasından elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Elementel bor, haziran 1808 de, İngiliz kimyacı Davy, Fransız kimyacıları Gay - Lussac ve Thenard tarafından hemen hemen aynı zamanda keşfedilmiştir. Adı geçen araştırmacılar, bu elementi ilk önce muhtemelen % 50 den daha fazla saf olmayan ve koyu renkli bir halde izole etmiş bulunuyorlardı.

(*) İst. Üniv. Kimya Fakültesi Öğr. Üyesi.

(**) K.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi Öğr. Üyesi Yrd.

H. Moisson, sonraları, elde edilen bu orijinal terkinin % 50 den daha az bor ihtiva ettiğini göstermiştir. Elementel borun keşfinden ancak bir asır geçtikten sonradır ki, bor oksidin elementel magnezyum ile indirgenmesiyle yapılan değerlendirmeler neticesinde % 95 safiyetinde metalik bor elde edilebilmiştir. Daha sonra tatbik edilen özel tasfiyeler ile de, % 98,3 safiyetinde elementel bor elde edilebilmiştir.

Yüksek saflıktaki elementel bor, ilk defa E. Weintraub tarafından 1909 yılında, bir ark sisteminde elde edilmiştir. Daha sonra Weintraub bor triklorür - hidrojen karışımını su ile soğuyan bakır elektrotlu bir ark sisteminden geçirerek yüksek saflıkta (% 99) elementel bor elde etmeye muvaffak olmuştur. Bugün bu proses % 99,999'luk ürün vermektedir.

1824 de J.J. Berzelius ilk defa borik asit içerisindeki oksijen oranını doğru olarak tayin etmiştir. Stock ise, sadece bor ve hidrojenen meydana gelen bileşikler hazırlamaya muvaffak olmuştur.

Son zamanlarda, bor'un oksijen bileşikleriyle sentetik polyhedral boran ve koordinasyon komplekslerinin formülleri gerçekçi bir şekilde aydınlatılmıştır. Bilhassa son yirmi yılda bu sahada çok önemli gelişmeler olmuştur. Bütün bu gelişmeleri daha da önemli gelişmelerin takip edeceği bir gerçektir.

2 — Elementel Bor'un Bileşiklerinden Elde Edilmesi

Elementel bor'un yüksek saflıkta elde edilmesi, bir taraftan amorf ve üç ayrı kristal şeklinde bulunabilme keyfiyeti, diğer taraftan analitik güçlükler sebebiyle, biraz zordur. İndirgeme için uygulanan yüksek sıcaklıkta, elementel bor çok reaktiftir. Bu arada, istenilmeyen inert ve kararlı bileşikler de kolaylıkla meydana gelebilir. Bu inert bileşikler bor elementinden ayırmak aslında son derece zordur.

Bor elementi, bileşiklerinden dört değişik metotla elde edilebilir.

- a) Bor bileşiklerinin aktif elementlerle indirgenmesi,
- b) Uçucu bor bileşiklerinin hidrojen ile indirgenmesi,
- c) Elektrolitik indirgeme,
- d) Bor bileşiklerinin termal bozunması.

Bu dört metodun herbirisi özel maksatlar için önemli işler de, yüksek saflıkta elementel bor hazırlamak için en tesirlisi, bortribromürün sıcak bir telde hidrojen ile indirgenmesidir.

Bu dört değişik metodun kısaca gözden geçirilmesi faydalı olacaktır.

a) Aktif elementlerle bor bileşiklerinin indirgenmesi :

Bor elementini elde etmek için kullanılan maddeler, çok defa, boratlar, borik asit, bor halojenürleri veya metalfluoboratlarıdır. İndirgeme için ise; Li, Na, K, Be, Mg, Al, Fe, Zn, Hg ve hatta C, Si ve P elementleri bile kullanılır.

Yukarıdaki bor bileşikleri ile alkali metaller arasındaki reaksiyonlar takriben 350°C de ve kuvvetli egzotermiktirler. Ele geçen ürün ise ekseriya çok kirlidir. Bununla beraber, bor halojenürler veya fluoboratlar ile sodyum arasındaki reaksiyon sonunda % 98 safiyetinde bir ürün teşekkül eder. Eskiden kullanılan en yaygın usul ise, sulu asidik ekstraksiyonu müteakip, bor oksit ile magnezyumun kuvvetli egzotermik reaksiyonu olmuştur ve dikkatle yerine getirilen şartlar altında % 95 - 98 safiyetinde ürün elde edilebilmiştir. (Moisson Bor'u).

Bortriklorür ile çinkonun reaksiyonu sonunda ise, % 96 saflıkta kütle halinde kristal bor elde edilebilmiştir. Bortriklorürün kalsiyum hidrür ile indirgenmesi sonunda da, 300°C gibi düşük bir temperatürde, bor elementinin teşekkül etmesi cidden ilgi çekicidir.

b) Elektrolitik indirgeme,

Eritilmiş borat veya fluoboratların, metal veya karbon elektrotların arasındaki elektrolizi ile, amorf, toz halinde ve çeşitli saflıkta elementel bor elde etmek mümkün olabilmektedir.

Oksijen ihtiva etmeyen $KCl + KBF_4$ eriyiğini kullanan Cooper, % 99,5 saflıktaki bor ürünlerini elektrolitik yoldan ilk defa elde etmeye muaffak olmuştur. Cooper, kullanılan karışım içerisinde B_2O_3 in ilave edilebileceğini, fakat sodyum tuzlarının zararlı olacağını belirtmiştir.

Elektrolitik proses, ince tel prosesinden, bilhassa büyük miktarlarda bor elde etmek söz konusu olduğu hallerde hissedilir derecede daha ucuzdur. Bununla beraber, teşekkül eden ürünün çeşitli gayeler için yeteri kadar saf olmaması ve keza toz halinde bulunması, prosesin tenkid edilebilecek iki sonucudur.

c) Uçucu bor bileşiklerinin hidrojen ile indirgenmesi,

Borik asit, boratlar veya bornitrür gibi uçucu olmayan bileşiklerin, hidrojen ile indirgenmeleri mümkün değildir. Bu maksatla bortrihalojenürlere tatbik edilen başarılı deneyler ise son derece sınırlı kalmıştır. Bortribromür, bortriklorüre nazaran, indirgenmeye karşı daha istekli olması bakımından bu hususta daha uygundur. BF_3 'ün indirgenmesi için ihtiyaç duyulan temperatür de, genel olarak pratik bir limitin çok üzerindedir.

rındedir. BI_3 ise, pahalı olması ve kafi derecede saf halde hazırlanmadaki güçlükler sebebiyle uygun değildir.

Bu metodun tatbik edildiği 3 çeşit reaktör vardır.

- 1 — Elektrik arki veya kıvılcım boşalması,
- 2 — Sıcak tüp,
- 3 — Sıcak ince tel.

Her üç proses ayrı ayrı başarıyla uygulanabilirse de, bilhassa sonuncusu, yüksek saflıktaki kristalin bor'u, büyük miktarlarda hazırlamak için genellikle tercih edilmektedir.

Sıcak ince tel metodu 1922 de genel bir metod olarak ilk defa açıklanmış ve Kg mertebesinde yüksek saflıkta (% 99,9) bor üretmek üzere yaygın olarak geliştirilmiştir. İlk denemelerden en tipik olanı, 250-300 mm uzunluğunda ve 0,75 mm çapındaki bir tungsten tel üzerinde, bortriklorürün H_2 ile indirgenmesi olmuştur. Daha sonra, bu maksatla tantalyum, karbon ve hatta bor ince telleri bile kullanılmıştır. Elde edilen ürünün saflığı, hidrojen gazının ve kullanılan telin saflığına yakinen bağlı bulunmaktadır.

Bor'un büyük miktarlardaki kristal şekli, en önemlisi temperatur olan çeşitli faktörlere bağlı olarak, genellikle sıcak tel metoduyla hazırlanmıştır.

d) Bor bileşiklerinin termal bozunması,

Yüksek safiyette bor hazırlamak için, borhidrürler veya borhalojenürlerin termal bozunmasına baş vurulur. Diğer bor bileşiklerinin bozunması daha zordur ve ele geçen ürün de nadiren saf olabilmektedir. Boranların termal bozunmasını ilk defa Stock teklif etmiştir. Fakat gerek hidrürlerin hazırlanmasının pahalı ve güç olması, gerekse çok zehirli olan bor hidrürlerin hava ile şiddetli reaksiyonlar vermeleri, yüksek saflıkta bor elementi üretimi için ekonomik bir metod geliştirilmesine imkan vermemiştir.

Trihalojenürlerden BF_3 , termal bozunma için oldukça kararlı bir bileşiktir. BBr_3 ve BI_3 ise nispeten uygun olanlarıdır. Trihalojenürlere N_2 ve CO_2 karışması halinde, uçucu olmayan BN ve Borkarbür (B_2C) bileşikleri teşekkül eder. Bu yüzdendir ki, bor halojenürlere N_2 ve CO_2 karışması arzu edilmez. Max. % 0,003 C ve % 0,04 I ihtiva eden % 99,5 dan daha saf kristal halindeki α -rombohedral bor, sadece, BI_3 'ün 800-1000°C deki tantalyum teli üzerinde bozunmasıyla hazırlanabilmektedir.

3 — Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Periyodik sistemin 5. elementi olan bor'un, bir amorf hali ve ayrıca bilinen 3 kristal şekli vardır. Aşağıda, tesbit edilmiş bulunan kristal şekillerinin stabilite sınırları ve yoğunlukları verilmiş bulunmaktadır.

Temp.	Kristal şekli	Yoğunluğu
< 800 °C	Amorf	≤ 2,30
800 - 1100 °C	α - rombohedral	2,46
1100 - 1300 °C	Tetragonal	2,31
> 1300 °C	β - rombohedral	2,35

Tabloda verilenlerin dışında başka kristal türlerinin de bulunduğu iddia edilmekte ise de, bugüne kadar, bu kristal yapılarını ispatlayan α - ray çalışmalarına rastlanmamıştır.

Elementel bor'un kesin fiziksel özelliklerinin belirtilmesi, bir taraftan kompleks polimorfların gösterdiği güçlükler, diğer taraftan ise giderilmesi mümkün olmayan gayri safiyetler dolayısıyla, kolay olmaktadır.

Elementin iyonizasyon enerjisi, 8,296 eV/atom, elektro negatiflik değeri ise, 2,0 ye çok yakındır. Dolayısıyla bor elementi, C ve H atomları ile kovalent bileşikler vermeye oldukça yatkın bir durumdadır.

Yoğunluğu, çeşitli strüktürel hallere göre tabloda görüldüğü gibi değişmektedir.

Oldukça yüksek bir erime noktasına sahip (takriben 2100 °C) olan elementin, kaynama noktası da çok yüksektir (2600 °C nin üzerinde). Bu özellikler, elementin polimerik terkiplerde bor lifleri halinde kullanılmasını sağlamıştır.

Elde edilebilen bor lifleri hayli gerilme ve eğilme mukavemetlerine sahiptirler ve sertlikleri de oldukça fazla olup, elmasın 10 değerini aldığı Mohs sertlik cedveline göre 9,3 tür. Bu iki özelliğinden dolayı, bor liflerinin endüstride yaygın kullanım sahaları vardır.

β - rombohedral bor infrared ışığı, α - rombohedral bor ile tetragonal bor ise, sarıdan kırmızıya kadar görünür ışığı geçirme özelliğine sahiptirler.

Amorf bor sarıdan esmere kadar değişen bir renge, diğer kristal şekilleri ise, ekseriya parlak siyah renge sahip bulunmaktadırlar.

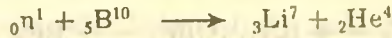
Bor elementinin diğer çeşitli fiziksel özelliklerini ihtiva eden bilgiler Bower tarafından tablolar halinde verilmiş olup, bu tablolar, çok az bir değişiklik ile, bugün dahi halen kullanılmaktadır.

4 — Bor'un Nükleer Özellikleri ve Buna Bağlı Olan Uygulamalar

Bor elementinin iki kararlı izotopu, B¹⁰ ve B¹¹ ve ayrıca 3 tane de kısa ömürlü sun'i radyoaktif izotopu B^a, B^b ve B^c vardır. Sun'i radyoaktif izotopların yarı ömürleri 1 saniyeden daha azdır. Bu durum, bu izotopların radyoaktif izotop denemelerinde kullanılmalarına mani olmuştur. Bor kimyasının gelişmesinde ise, diğer iki kararlı izotopun rolleri çok fazladır.

Normal bor elementi, % 18,83 oranında B¹⁰ ile % 81,17 oranında B¹¹ izotoplarının bir karışımıdır. Bor'un atom ağırlığının hesaplanmasında, her iki izotopun bulunma oranlarındaki değişme önemli rol oynar.

Her iki izotopun, fakat bilhassa B¹¹ izotopunun manyetik özellikleri, nükleer manyetik rezonans spektroskopisinde ziyadesiyle kullanılmıştır. B¹⁰ izotopu ise, nükleer reaktörlerde nötron tutucusu olarak kullanılmaktadır. B¹¹ 'in bu özelliği B¹⁰ 'a nazaran çok daha azdır. İki izotop nötron absorblaması bakımından mukayese edilirse; B¹¹ 'in etkin kesri 0,05 barn iken, B¹⁰ 'unki 3,84 barndır. B¹⁰ izotopu aşağıdaki reaksiyon gereğince nükleer reaktörlerde nötron tutucusu olarak kullanılır .



Reaksiyonda görüldüğü gibi, elektrikçe yüksüz yüksek enerjili nötronlar (son derece girginlik özelliğine sahiptirler) B¹⁰ izotopu tarafından absorbe edilerek enerjisi iyonizasyon sebebiyle kısa mesafede yok edilebilen α taneciğine (girginlik kabiliyeti çok az) dönüşür. Bor elementi diğer nötron tutuculara nazaran daha da uygun durumdadır. Çünkü, diğer nötron tutucular genellikle (γ) yayınlarlar. γ 'nın nüfuz kabiliyeti α 'ya nazaran çok daha fazla olduğundan, tutucu olarak B¹⁰ izotopunun kullanılması, birçok hallerde, herhalde normal ve istenilen bir husus olacaktır.

B¹⁰ izotopu, bu özelliğinden dolayı, nükleer reaktörlerde korumada ve nükleer reaksiyonun kontrolünde kullanılmaktadır.

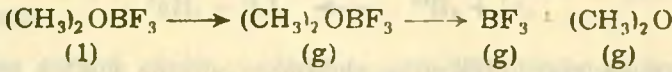
Nötronlara karşı korunmada; (nötron bombası ve nükleer reaktörlerde) hidrojen zengin polimer maddelerin B¹⁰ ile meydana getirdikleri terkipler tavsiye edilmektedir. Çünkü nötron, enerjisini, ancak atom

numarası küçük olan elementlerle yapmış olduğu çarpışma sayesinde kaybetmektedir. B¹⁰ izotopu da nötron absorblamak suretiyle bu işe yardımcı olabilmektedir. İçerisinde B₂C (borkarbür) ihtiva eden ve ticarî saflıktaki alüminyum ile kaplanmış olan BORAL adı verilen bir madde, termal nötronların absorblanmasında kullanılmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış 6.4 mm lik bir boral levhası, 640 mm kalınlığındaki bir beton levhanın nötronlar için göstermiş olduğu absorblama kuvvetine sahip olabilmektedir. Hafifliği dolayısıyla gemi ve diğer hareketli yerlerdeki reaktörlerde tercihan boral kullanılmaktadır.

Nükleer reaktörlerde B¹⁰ lu çelik çubuklar, kontrol çubukları olarak nükleer reaksiyonu kontrol etme işinde kullanılmaktadırlar. (Nükleer reaksiyonlar „n¹ bombardımanıyla başlatılır. Zincir reaksiyonu sırasında fazla sayıda nötron salınırsa reaksiyon kontrolden çıkar. İşte bu yüzden, fazla salınma ihtimali olan nötronlar bu çubuklar tarafından tutularak, sayıları bir olacak şekilde ayarlanır).

Normal bor % 18,83 oranında B¹⁰ ihtiva eder. Halbuki çoğu nükleer kullanımlar için bu izotopun % 95 oranından daha fazla bulunması arzu edilir. B¹⁰ izotopunun zenginleştirilmesi, BF₃ 'ün baskı altında termal difüzyonu veya BF₃ - eter kompleksinin termal destilasyonu suretiyle gerçekleştirilmektedir.

BF₃ . O(CH₃)₂ : Bortrifluorür dimetil eter kompleksinin termal destilasyonu ile yapılan zenginleştirme;



Bortrifluorür kompleksinin ısıtılması sonunda, yukarıdaki reaksiyon gereğince, buhar fazındaki kompleks madde % 60 oranında bortrifluorür ve dimetileter'e dissosiyeye olur. İzotopik değişme ise, buhar ve likit fazlar arasında ve aşağıdaki reaksiyona uygun olarak meydana gelir.



(CH₃)₂O . ¹⁰BF₃ (likid) kompleksi (CH₃)₂O . ¹¹BF₃ (likid) kompleksinden daha kararlı olduğu için, B¹⁰ izotopu likid faz içinde zenginleştirilebilmektedir. Ayırma, 6 destilasyon kolonu serisinde, fraksiyonlu destilasyonla gerçekleştirilir.

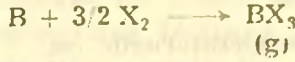
5 — Bor'un Çeşitli Element ve Reaktifler İle Reaksiyonları

Bor elementi, fluor ile adi temperaturde istekli olarak, oksijen ile ise belirli şartlar altında yarı istekli olarak reaksiyon verir. Buna mukabil, diğer ametal elementleri ile, 300 °C nin altında reaksiyon vermez. Hidrojen ve inert gazlarla doğrudan doğruya reaksiyon vermesine karşılık, diğer ametaller ile değişik şartlar altında reaksiyon verir.

Bor çoğu reaktifler ile, B—O bağı meydana getirerek ve bazıları ile de B—S ve B—F bağları teşkil ederek reaksiyon verir.

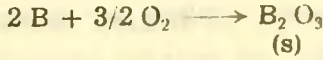
Toz halindeki amorf bor, kütle halindeki kristal bor'a nazaran daha istekli reaksiyon verir.

Halojenler ile, aşağıdaki eşitliğe uygun olarak reaksiyona girer.



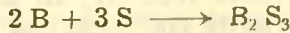
Toz halindeki bor; fluor ile 20°C de, klor ile 400°C de, brom ile 600°C de ve iyot ile 700°C de kendiliğinden reaksiyon verir. Kütle halindeki kristalin bor ise, sayılan halojenlerin herbiri ile daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer.

Oksijen ile olan reaksiyon;



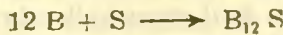
şeklinindedir. Başlangıçta 450°C de hızlı bir şekilde bortrioksit teşekkül ederse de, daha sonra reaksiyonda bir yavaşlama olur. Bu durumda sıcaklığın arttırılması, teşekkül eden bortrioksidin eriyerek reaksiyona girmeyen bor elementini sarmasına ve reaksiyonun tamamen durmasına sebep olur.

Kükürt ile 600°C de;



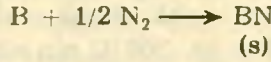
şeklinde reaksiyona girer.

Diğer taraftan, bor ve kükürt elementleri hızlı bir şekilde 1600 - 1700°C'ye kadar ısıtılırlarsa,



bileşiminde yeni bir bileşik verirler.

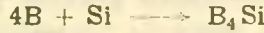
Toz halindeki bor, azot ile 1050 - 1200°C de BN (bor nitrür) vermek üzere reaksiyona girer.



Keza, benzer şekilde, fosfor ile 1000°C de, BP (borfosfür) vermek üzere reaksiyona girer.

Bor, elmas ile, 900°C nin üzerinde reaksiyon verir. İnce toz halindeki karbon ile de 1200 - 1250°C de, B₁₂C₂ (borkarbür) vermek üzere reaksiyona girer.

Bor, silisyum ile, oldukça uzun bir sürede reaksiyon verebilir; Reaksiyonlar, 1370°C den daha düşük temperatürlerde,



1370°C den daha yüksek temperatürlerde ise,



şeklinde vuku bulur.

Elementel bor, metal oksitleri ile yüksek temperatürlerde boroksit türevlerini vermek üzere reaksiyona girer, yani bor elementi indirgendir. Adi sıcaklıktaki bor, kaynar derecedeki su ile bile yavaş bir şekilde reaksiyona girerken, kızıl dereceye ısıtılmış bor ile su arasındaki reaksiyon fevkalâde şiddetlidir.

Toz edilmiş kristalin bor, derişik H₂O, ile veya derişik HNO₃ — % 30 luk H₂O₂ karışımıyla yavaşça oksitlenir. Tek başına % 30'luk hidrojen peroksit veya seyreltik HNO₃ böyle bir oksitlenmeyi gerçekleştirmez.

Bor, Cu, Sn, Pb, Bi, Fe, Co oksitleri indirgeyip serbest element haline dönüştürür.

Yükseltgen olmayan seyreltik HCl, HF, HI asitleri, bor ile asla reaksiyon vermezlerken, % 94 - 98'lik HF, — 30 meş incelikteki bor ile, ekzotermik olarak, 300°C de BF₃ verir. Nitrat asidinin bor ile vereceği reaksiyonun sür'ati, elementin saflığına, yüzey genişliğine, asidin konsantrasyon ve temperatürüne bağlıdır. Sıcak 1/1'lik nitrat asidi çok etkilidir. Bor karbürün bileşimindeki fazla serbest bor'u temizlemek için, sıcak derişik nitrat asidi veya kral suyu kullanılır. 2/1 oranındaki derişik «sülfat asidi - nitrat asidi» karışımı ise analizlerde elementel bor'u çözmek için kullanılır.

Kristalin bor, 500°C ye kadar NaOH'e karşı dayanıklıdır. 537°C nin üzerinde yavaş yavaş çözünmeye başlar. Yaygın bir analitik usül ise,

bor'u erimiş Na_2CO_2 veya « $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ » karışımında çözmektir. Çözünmenin tamamlanması için, karışımın, berrak bir erime meydana gelinceye kadar (850 - 900°C) ısıtılması gerekmektedir.

Bor, bunların dışında metaller ile de, çeşitli oranlarda metal borürleri vermek üzere reaksiyonlara girebilmektedir. Metal borürlerin endüstride bugün çok yaygın kullanılış alanları vardır.

6 — Bor ve Bileşiklerinin Biyolojik Aktivitesi

Bor büyük bitkilerin gelişmesinde rol alan temel elementlerden biridir. Hayvanî dokularda da bulunmasına rağmen, hayvanların beslenmesinde bir fonksiyonu olduğu belirtilmemiştir. Bor'un bitki ve topraktaki etkileri üzerine yapılan incelemeler, bor'un bitki hormonlarıyla olan ilişkilerini ortaya koymuştur. Bu ilişki, şekerlerin translokasyonunda, hücrelerin su dengelerinde, bitkilerin çoğalmasında ve bitki tohumlarının çimlenmesinde etkili olmaktadır.

Borik asit bir antibakterisit, boratlar ise ağaç koruyucusu olarak yaygın surette kullanılmaktadırlar. Ahşap yapıların ve eşyaların emprenye edilerek çürümelerine mani olmak için kullanılan bir banyonun bileşiminde, CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve Na_2SO_4 'ün yanında Borik asit de bulunmaktadır. Aromatik organobor bileşikleri ise mükemmel haşere ilaçlarıdır.

Çeşitli bor bileşiklerinin insanlar ve hayvanlar üzerinde zehir tesirleri vardır. Toz halinde uçucu olmayan bor bileşiklerinin teneffüsü, vücutta yaraların meydana gelmesine ve sinirliliğe sebebiyet vermesi yüzünden, zehirli olmaktadır. Uçucu boranların teneffüsü ise, bilhassa kısa zaman periyotlarında yüksek konsantrasyonlara maruz kalındığında, ölümle bile sonuçlanabilen, merkezî sinir sistemi üzerinde şiddetli hasarlar yapan bir zehir etkisi göstermektedir. Boraks veya borik asit gibi evlerde bile bulunan kimyasal maddelerin kaza eseri olarak yenmeleri, borik asitin yaralara, çatlaklara direkt olarak tatbik edilmesi, bazı hastalıklara sebebiyet verebilir. Bu maddelerin yüksek dozajlar halinde yenmeleri halinde ölümle bile sonuçlanabilen zehirlenmeler olur. Bu maddelerle olan zehirlenmelerin klinik belirtileri, merkezî sinir sisteminde baskı ile mide ve barsak bulanması şeklinde kendini gösterir.

Buna karşılık bor'un bilhassa oksijen bileşiklerinin yaygın ve önemli tatbikatları da mevcuttur. Söz konusu bu maddeler, sabunlarda, deterjanlarda, temizleme tozlarında, el kremlerinde, losyonlarda ve göz yıkama sıvılarında kullanılırlar. Bu maddelerin kullanılmasında, bugüne ka-

dar herhangi bir endüstriyel zehirlenmenin meydana gelmediği kesin olarak söylenebilir.

Bor hidrürlerin çok küçük konsantrasyonları bile fevkalade zehirlidir. Bu maddeler, havadaki çok küçük konsantrasyonlarda bile (birkaç ppm), bilhassa fena kokularıyla tanınabilirler. Bunlarla olan zehirlenmeler sonucu, kesikli öksürmeler, göğüste heyecan uyandırıcı yanmalar, baş ağrısı, mide bulanması, yorgunluk, baş dönmesi, solunum ve dolaşım sistemlerinde yavaşlamalar, tıkanmalar ve hafif titremeler gibi belirtiler meydana gelir.

Bor zehirlenmelerinin hepsinde, zehirlenen kişi tehlikeli bölgeden derhal uzaklaştırılmalı, mümkünse zehirle temas etmiş olan kısımları su ile yıkanmalı, solunumda güçlük varsa oksijen verilmeli ve istirahat ettirilmelidir. Birçok hallerde, adale gerilmelerini önlemek için ilaçlar, baskı etkilerini yatıştırmak için ise vitaminler tavsiye edilmektedirler.

Bor izotopları ile beyindeki ırların ve kanserli hücrelerin tedavisi hususunda çalışmalar vardır. Çalışmalarda, tümör veya kanserli hücrenin yeri tesbit edildikten sonra, bu kısma ^{10}B izotopu enjeksiyonu yapılmakta ve nötronlar ile bombardıman edilmektedir. ^{10}B izotopları nötronları yakalayıp enerjilerini kısa mesafede iyonizasyon halinde bırakabilen alfa taneceklerine dönüşmekte ve netice olarak da hücre veya tümörler öldürülmektedir. Mamafih, bu uygulamalar daha henüz deneme safhasındadır.

7 — Bor'un Çeşitli Bileşiklerinden Kantitatif Tayini

Bor'un kantitatif tayini, bor bileşkeklerinin önce borik aside dönüştürülmeleri ve sonra da bu mono valent asidin ayarlı bir kalevi ile titrasyonu esasına dayanır. Çok yaygın olan bu tayin şeklinde, titrasyonun gerçekleşebilmesi için, titrasyon ortamında, gliserin, mannitol v.s. gibi polihidroksi bir kompleks yapıcı maddenin kafi miktarının bulunması şarttır. Aksi halde, H_3BO_3 den çözeltiye asit protonu geçmesi imkansız gibidir. Bu tayindeki en büyük problem, bileşiklerdeki bor muhteviyatının tamamının H_3BO_3 şeklinde çözeltiye çekilebilmesidir.

Kristal haldeki bor, erimiş alkalilerde kolaylıkla çözülür. Boratların bazıları suda, fakat hepsi de mineral asitlerde çözülebilirler. Bor alaşımları da mineral asitlerde çözünmekle beraber, bazen H_2O_2 ilavesi lazımlı olabilmektedir. Borürler ve bor'lu camlar, sodyum karbonat eritisi ile çözünür hale getirilirler. Organik bileşikler ise, borkarbür teşekkülüne

mani olabilmek için, aktifliklerine bağlı olarak çeşitli tekniklerle oksitlenirler.

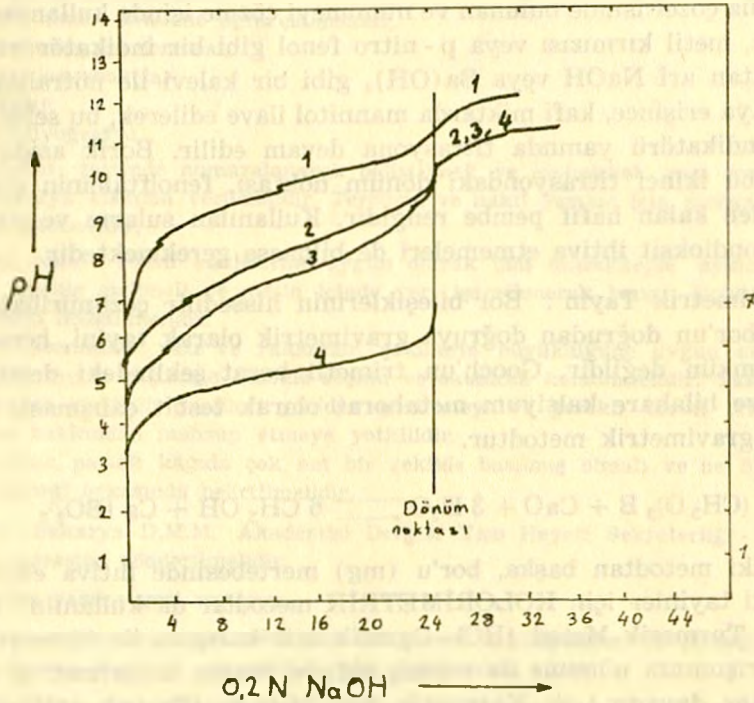
Bor ile yapılan analitik çalışmalarda bilhassa düşük enerjili reaksiyonlar ve müteakip titrasyonlar, adi soda - silikat camlarından veya plastikten yapılmış kaplar içerisinde gerçekleştirilebilirler. Yüksek enerjili reaksiyonlar için ise, inert özellikteki metal kablar kullanılmalıdır.

Borik asit - mannitol kompleksinin karbonattan arı alkali çözeltileri ile titrasyonu, ilk defa Jones tarafından teklif edilmiştir. Kullanılan poli hidroksi bileşiklerinin etkinlik sıraları, pK değerleriyle;

Sorbitol < Mannitol < Fruktoz < Gliserin < Etilen Glikol

şeklinde dir.

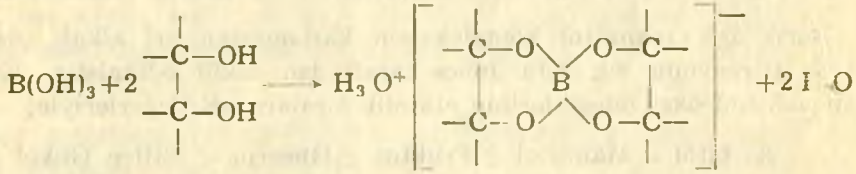
Aşağıdaki şekilde; çeşitli poli alkoller mevcudiyetindeki borik asitin 0,2 N NaOH çözeltisi ile yapılan titrasyonuna ait eğriler görülmektedir.



- 1 — Tek başına H_3BO_3 titrasyonu
- 2 — Gliserin mevcudiyetindeki titrasyon
- 3 — Eritrol " " "
- 4 — Mannitol " " "

Titrasyon eğrilerinin tetkiki ile, en iyi dönüm noktasının mannitol mevcudiyetinde gerçekleştiği ve tek başına borik asit çözeltisinin ayarlı kalevi ile titrasyonunun hemen hemen imkansız olduğu görülmektedir.

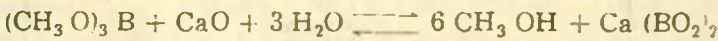
Mannitolün titrasyondaki rolünün ne olduğu aşağıdaki reaksiyonda görülmektedir;



Ayrıca, 0,1 - 0,01 M borik asit çözeltisi ile en iyi titrasyon dönüm noktasının elde edilebilmesi için, 1 ml titrasyon çözeltisinde 30 - 50 mg mannitol bulunması gerekmektedir.

Analiz çözeltisinde bulunan ve nümuneyi çözme işinde kullanılan kuvvetli asit, metil kırmızısı veya p - nitro fenol gibi bir indikatör yanında, karbonattan arı NaOH veya Ba(OH)₂ gibi bir kalevi ile nötrleştirilir. Bu noktaya erişince, kafi miktarda mannitol ilave edilerek, bu sefer fenolftalein indikatörü yanında titrasyona devam edilir. Borik asidin titre edildiği bu ikinci titrasyondaki dönüm noktası, fenolftaleinin çözeltide değişmeden kalan hafif pembe rengidir. Kullanılan suların ve çözeltilerin karbondioksit ihtiva etmemeleri de bilhassa gerekmektedir.

Gravimetrik Tayin : Bor bileşiklerinin hissedilir çözünürlükleri sebebiyle, bor'un doğrudan doğruya gravimetrik olarak tayini, hemen hemen mümkün değildir. Gooch'un trimetil borat şeklindeki destilasyon metodu ve bilahare kalsiyum metaborat olarak tesbit çalışması, en uygun bir gravimetrik metottur.



Bu iki metoddan başka, bor'u (mg) mertebesinde ihtiva eden bileşiklerdeki tayinler için KOLORİMETRİK metodlar da kullanılır. Bunlar arasında Turmerik Metod (HCl - Oğzalik asit karışımı ile türmerik ekstrakt karışımının nümune ile vermiş olduğu rengin, kolorimetrik olarak ölçülmesine dayanır.) ile Karmanik Asit Metodu (Derişik sülfürik asit ile nümunenin vermiş olduğu rengin kolorimetrik olarak ölçülmesine dayanır.) bahsedilmeye değer metotlardır.

Derginin Yayınlanması ve Dergiye Verilecek Yazıların Hazırlanması ile İlgili Esaslar :

- 1 — Dergi normal olarak senede dört sayı olarak yayınlanır. Yazı heyeti tarafından gerekli görüldüğü hallerde ilâve sayıların çıkarılması mümkündür.
- 2 — Dergi, Sakarya D.M.M. Akademisi öğretim kadrosu tarafından yapılan araştırma ve incelemelerin sonuçlarını neşretmek gayesiyle yayınlanmakla beraber, Akademiye mensup olmayan müelliflerin yazıları da neşredilebilir.
- 3 — Yazılar, daktilo ile seyrek olarak kâğıdın bir yüzüne yazılmalı ve iki nüsha olarak Dergi sekreterliğine verilmelidir.
- 4 — Metnin tertibinde :
 - a) Yazarın adı.
 - b) Yazarın bağlı olduğu Fakülte ve Kürsü adı.
mevcut olmalı ve yazı, şekil ve resimler hariç 15 daktilo sahifesini aşmamalıdır. Müellifinin müracaatı üzerine kısaltılamıyacağı anlaşılan daha uzun yazıların, Yazı Heyetinin kararı ile basılması mümkündür. Başlık 50 harften uzun olmamalıdır.
- 5 — Yazı, mümkün olduğu kadar şu bölümlerden teşekkül etmelidir :
 - 1 — Giriş ve maksad,
 - 2 — Kullanılan notasyon,
 - 3 — Ele alınan konu ile ilgili çalışmalar,
 - 4 — Konunun incelenmesi,
 - 5 — Varılan sonuçlar,
 - 6 — Ekler,
 - 7 — Bibliyografya.
- 6 — Referanslar, metinde numaralanarak belirtilmeli ve muhakkak yazı sonunda bibliyografya kısmına verilmelidir. Tercüme ve nakil yazılar için mehz göstermek mecburidir.
- 7 — Şekiller, teknik resim katederine uygun olarak çini mürekkeple aydinger'e büyük ölçüde çizilmeli ve metin içinde yeri işaretlenerek hangi ölçüde küçültüleceği belirtilmelidir.
Şekiller üzerindeki yazı ve rakamlar, şekillerin büyüklüğüne uygun olmalı, teniz yazılmalı, küçültme halinde seçkin ve okunaklı kalabilmelidir. Yazı heyeti lüzum gördüğü şekilleri yeniden çizdirmeye ve gerekli ücreti telif ve tercüme hakkında mahsup etmeye yetkilidir.
Fotoğraflar, parlak kâğıda çok net bir şekilde basılmış olmalı ve ne ölçüde küçültüleceği arkasında belirtilmelidir.
- 9 — Yazılar «Sakarya D.M.M. Akademisi Dergisi Yazı Heyeti Sekreterliği - Adapazarı» adresine gönderilmelidir.
- 10 — Gönderilen yazılar geri verilmez.
- 11 — Dergide yayınlanacak yazılarda ileri sürülecek mütalaaların ve formüllerin yanlışlığından doğacak sorumluluk yazı sahiplerine aittir.
- 12 — Müellifi tarafından vaktinde tashih edilmeyen yazılar, Yazı Heyetinin uygun göreceği bir şahsa tashih ettirilir ve ücreti telif hakkından ödenir.
- 13 — Bir sayfada 5 ten fazla yanlış kalan yazılar tashih edilmemiş sayılır.
- 14 — Telif hakları ve belirtilmemiş diğer hususlar hakkında «Devlet Mühendislik ve Mimarlık Akademiler Yayın Yönetmeliği» hükümleri muteberdir.