

DOWEX A—1 CHELAT REÇİNESİ DENİLEN KATYON DEĞİŞTİRİCİSİ İLE ÇİNKO ELEKTROLİTLERİNİN HASSAS TEMİZLENİŞİ

Nazmı ŞENAKAY *)

ÖZET:

Bu yazıda, Aachen Teknik Yüksek Okulu, Maden İzabe ve Elektrometalürji Enstitüsünde Dowex A—1 katyon değiştiricisi ile çinko elektrolitlerinin hassas temizlenişi üzerinde yapılan araştırmalardan alınan neticeler ve iyon değiştiricileri hakkında kısa genel bilgiler sunulmaktadır.

Dowex A—1 chelat reçinesi Ni ve Co'm yanında, bilhassa Fe ve Cu'a karşı büyük bir selektivite göstermektedir. Zn'i tutma özelliğinin zayıf oluşu, Fe ve Cu'ı tamamen, Ni ve Co'ı elektrolit içinde eser halinde kalacak miktarlara kadar temizleme imkânını sunmaktadır. Temizleme ameliyesi esnasında As, Sb, Cd ve Ge zorluklar göstermektedir, çünkü; bu metaller büyük bir ihtimalle elektrolit içinde anyonlar halinde bulunmaktadır.

Dowex A—1 in yanında kullanılan Amberlite İR—4B ve Duolite A—101 D anyon değiştiricileri As ve Sb'a karşı hiçbir selektivite göstermemiş olup, Ge'un yarısından fazlası Amberlite İR—4B anyon değiştiricisi ile tutulabilmiştir.

H⁺ iyonları ile yüklü değiştiricilerle yapılan denge deneyleri pH değerinin değişmesi ile takip edilebilmiştir. Ölçülen ve teorik pH değerleri arasındaki farklar Debye - Hückel kanunu ile izah edilmiştir.

ZUSAMMENFASSUNG :

In diesem Bericht werden die Ergebnisse von der Forschungsarbeit aus dem Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Technischen Hochschule Aachen über die Feinreinigung eines Zinkelektrolyten durch den Kationenaustauscher Dowex A—1 Chelat Harz mitgeteilt.

Dowex A—1 Chelatharz zeigt neben Ni und Co besonders für Fe und Cu eine ausgesprochene hohe Selektivität. Die geringe Bindungskraft für Zn ermöglicht Fe und Cu völlig. Ni und Co bis auf Spuren zu entfernen. Die grössten Schwierigkeiten rufen As, Sb, Cd und Ge hervor, da sie im Elektrolyten wahrscheinlich als Anionen vorliegen, und Dowex A—1 ein Kationenaustauscher ist. Die dabei eingesetzten Anionenaustauscher Amberlite İR—4B und Duolite A—101 D zeigen für As und Sb keine besondere Selektivität. Ge konnte mit Hilfe des Amberlite İR—4B bis auf jmehr als die Haelfte aus dem Elektrolyt entfernt werden.

Die Gleichgewichtsversuche mit H⁺ beladenem Austauscher konnten über pH-Wertaenderung verfolgt werden. Die dabei auftretenden Unterschiede zwischen gemessenen und theoretischen Werten konnten mit Hilfe des Debye - Hückel'schen Gesetzes gedeutet werden.

1. Giriş :

Bugün, yeryüzünde istihsal edilmekte olan metalürjik çinkonun takriben % 30 ,u yaş metalürji yolu ile elde edilmektedir. Çinko cevherlerinin tenor bakımından fakirleşmesi, zenginleştirme metodlarının pahalılığı metalürjistleri yaş metodla çinko elde etmeğe doğru zorlamaktadır.

Yaş metalürjinin en büyük problemlerinden biri de; kaba olarak temizlenmiş bir elektrolitin ana metal iyonundan gayri elektrolit içinde bulunan ve elektrolizi güçleştiren diğer iyonlardan, elektrolizi güçleştirmeyecek miktarlara kadar hassas temizlenmesidir.

*) Maden İzabe Yük. Müh.
M.T.A. Enstitüsü

Dow Chemical Company tarafından piyasaya sürülen Dowex A—1 chelat reçinesinin bilhassa Cu> Fe, Ni ve Co'a karşı büyük bir selektivite göstermesi, bu çeşit bir metodun fabrikasyon usulüne tatbikinin mümkün olup olmayacağı fikrini doğurmuştur.

2. İyon Değiştiricileri :

İyon değiştiricileri herhangi bir çözeltilen pozitif veya negatif iyonlar yüklenebilen ve karşılığında aynı işaretli ve ekivalan miktarda iyonlar verebilen bileşiklerdir. Bu itibarla, değiştirilebilmen iyonun işaretine göre iyon değiştiricileri Katyon Değiştiricileri ve Anyon Değiştiricileri diye iki büyük grupta toplanmaktadır. Bunun yanında hem katyon hem de anyon değiştiricisi olarak çalışabilen

amfoter değıştiriciler de mevcuttur. Değıştiricilerde aranan ilk şart, bunların elektrolitler içinde çözünmemeleridir.

Şematik olarak iyon değıştiricilerine ağ teşkil etmiş poli iyonlar gözüyle bakılabilir. (Şekil 1). Yalnız bu poli iyonlar, elektriki nötrülden dolayı yalnız başlarına mevcut'yet gösteremezler, ekivalan miktarda ve Karşıt İyonlar denilen karşıt işaretli iyonların mevcut olması lâzımdır.

Bezeichnung	schematischer Aufbau	
	Anion	Kation
gummiartige Ion		
faserförmiges Polymer		
poröses Polymer		

Şekil 1: İyon Tipleri.

Bir iyon değıştiricisini, delikleri içinde karşıt iyonlar yüzen bir süngerle mukayese etmek mümkündür. Böyle bir sünger, herhangi bir çözelti içinde bulunduğu zaman, bir karşıt iyon süngeri ancak, çözelti içinde bulunan diğeri bir iyon süngeri içine girdiği zaman terk edebilir, çünkü; sünger içindeki elektriki nötrülden muhafaza edilmesi lâzımdır. Çözeltiden süngere, süngeri terk eden karşıt iyon karşılık fazla karşıt iyon girdiği takdirde bu karşıt iyonlara ekivalan miktarda ve karşıt iyonların aksi işaretinden Ko-İyonlar denilen iyonların refakat etmesi lâzımdır.

iyon değıştiricilerini yapılarına ve tabiatında bulunuşlarına göre şu şekilde de tasnif etmek mümkündür [1]*):

1. Tabii inorganik iyon değıştiricileri (Kabasit, Natrolit, Filipsit, Montmorillonit, Kaolin gibi).
2. Tabii organik iyon değıştiricileri (Algin asidi, Kazein, Jelatin, Hüms gibi).
3. Sentetik inorganik iyon değıştiricileri

*) Köşeli parantez içindeki rakamlar yazının sonunda verilen referansları göstermektedir.

(Zirkon fosfat, Alüminyum fosfat, aktif leştirmiş Bentonit gibi.)

4. Sentetik organik iyon değıştiricileri (Polimerizasyon ve Polikondenzasyon reçineleri gibi).

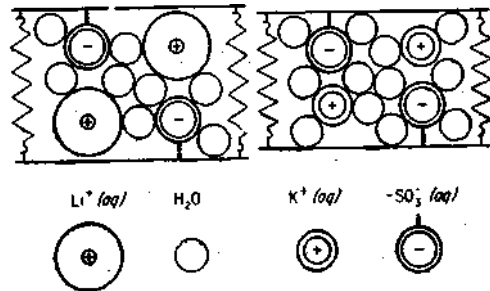
Bunlardan ilk iki tip iyon değıştiricileri bugün sentetik iyon değıştiricileri yanında değerlerini kaybetmişlerdir. Çeşitli firmalar tarafından piyasaya arz edilmiş olan sentetik değıştiriciler bilhassa sun'i reçine değıştiricileri, tabii değıştiricilere karşı şu avantajlara sahiptirler:

- a) Kimyevi ve mekanik dayanıklılığının yüksek oluşu,
- b) Kapasitelerinin yüksek oluşu,
- c) Çalışma hızlarının yüksek oluşu ve,
- d) Belirli gayeler için belirli özellikte yapılabilmeleri.

Bu tip iyon değıştiricilerinde, değıştiricilerin Matriks denilen iskeleti Karbon - Hidrojen zincirlerinin teşkil ettiği gayri muntazam yüksek polimerik ağlardan meydana gelmiştir.

2.1 İyon Değişmesi ve Model Tahayyülü :

İyon değışmesi iki yönlü bir olaydır ve dolayısıyla her iki yöndeki reaksiyon hızının eşit olduğu duruma da denge durumu denir. İyon değışmesinin ve bunun neticesinde ortaya çıkan çeşitli karakteristiklerin termodinamik olarak izahı, büyük ölçü hataları ve termodinamik birimlerin tesbitinin zorluğu sebebiyle oldukça güçtür. Bunun için ilim adamları başka bir yol tutmuşlar ve sebeplerini model tahayyülleri ile izah etmeğe çalışmışlardır. Ortaya atılan çeşitli model tahayyülleri arasında akla en uygun olanı Gregor [2] modelidir (Şekil 2). Bu modele göre



Şekil 2: Gregor'a göre bir katyon değıştiricisinin modeli.

bir iyon değiştiricisi, üzerlerine iyon tesbit edilmiş paralel plâkalar. Plâkalar değiştiricinin iskeleti olan matriksi göstermekte, plâkaları bir arada tutan kuvvetler de yaylarla gösterilmektedir. İyon değiştiricileri yükledikleri iyon cinslerine göre hacim değişimleri göstermektedirler. Değiştiricilerin içi ile dışı arasında bir ozmotik basınç farkı mevcuttur. Bu basınç farkı iyon değiştiricilerinde hacim değişmesine sebep olan en mühim faktördür. Basınç farkının değişmesine tesir eden sebepler çeşitlidir. Meselâ değiştiricinin kapasitesi .karşıt iyonların valansları, çapları, sabit iyonlarla asosiyasyon teşekkülü, elektrolitin konsantrasyonu ozmotik basınç farkının değişmesine sebep olurlar. Ayrıca karbonili droj en zincirlerinin teşkil ettikleri ağ ne kadar sık ise, değiştiricinin, iskeletini bir arada tutan kuvvetler de o derecede büyük olacak, dolayısıyla hacim değişmesi o nisbette küçük olacaktır.

2.2 İyon Değiştiricisinin Selektivitesi [3]:

Bir iyon değiştiricisi çeşitli iyonlar ihtiva eden bir elektrolitle temas edince, değiştirici bu iyonlardan bazılarını diğerlerine tercih edecektir. Değiştiricinin bu özelliğine Selektivite denilmektedir. Selektiviteye tesir eden faktörleri şu şekilde toplayabiliriz:

1. İyon değiştiricisi, elektrostatik tesir sebebiyle valansı büyük olan iyonları,
2. Değiştiricide mevcut olan ozmotik basınç farkı sebebiyle solvasyona uğramış küçük iyonları,
3. Polarizasyona meyilli iyonları (solvasyona uğramış büyük iyonlar polarizasyona daha meyilli olduklarından/ bu son iki faktör birbirini götürmektedir.)
4. Sabit iyonlarla assosiyasyona meyilli olan iyonları ve
5. Çözelti içinde ko-iyonlarla kompleks teşkil etmeyen iyonları tercih edecektir.

Bu faktörlerin yanında, genel olarak söylenebilir ki ; bir iyon değiştiricisinin selektivitesi artan kapasite ve ağlaşma derecesi ile artmakta, artan temparatür ve çözeltinin konsantrasyonu ile azalmaktadır.

2.3 İyon Değiştirici Sütunları :

İyon değişmesi bütün ştokiyometrik reaksiyonlar gibi denge durumuna kadar devam eder. Bu denge durumunu bozmak için çözelti

bir sütun içine doldurulmuş iyon değiştirici yatağından akıtılır. Bu çalışma metodu tekniğe bilhassa bir veya birkaç iyon cinsini elektrolitten uzaklaştırmak için zorunludur.

Böyle bir değiştirici yatağından elektrolit akıtılmağa başlandığı zaman, yatağın önce üst tabakaları karşıt iyonlarla yüklenir ve tesirlerini kaybederler. Tesirlerini kaybetmiş değiştiricilerle kaybetmemişler arasındaki sınır, atlama bölgesi, diğer adıyla Cephe, çözüldükten akıtılmakta devam edildikçe aşağıya doğru kayar ve neticede karşıt iyonlar artık değiştirici tarafından tutulmuyarak sütunun alt tarafından çözelti ile beraber çıkarlar. İşte bu andaki değiştiricinin karşıt iyonlarla yüklenme derecesine Delme Kapasitesi denir. Karşıt iyonlar sütunun alt tarafından görünmesine rağmen iyon değiştiricisi tamamen yüklenmiş değildir. Eğer değiştirici, bütün sütun boyunca tamamen iyonlarla yüklenmiş ise bu durumdaki kapasiteye Total Kapasite denir. Sütunlarla çalışırken, delme kapasitesinin total kapasiteye oranı olan İstifade Derecesinin Bir'e yakın olması mühimdir, çünkü bir sütunun ekonomik yönden değeri istifade derecesi ile tayin edilmiştir.

Değişme hızı, sütunun ölçüleri ve atlama bölgesinin kalınlığı istifade derecesine tesir etmektedir. Değişme hızı ne kadar büyük ise istifade derecesinde o nisbette büyüktür. Çalışma temparatürünün yüksek, karbon - hidrojen zincirini teşkil ettiği ağın gevşek oluşu değişme hızını arttırmakta, dolayısıyla de istifade derecesi bire yaklaşmaktadır. Çözeltinin konsantrasyonunun ve akış hızının küçük oluşu da değişme hızını arttırmaktadır. Değişme hızına tesir eden diğer bir faktör de, sütunun boyunun kesitine oranıdır. Bu oran büyüdükçe değişme hızı da büyümektedir. Yalnız pratikte bunun bir hududu vardır. Sütunun çok ince oluşu kanal teşekkülüne sebebiyet verir ki bu da değişme hızının hemen hemen sıfır olması demektir.

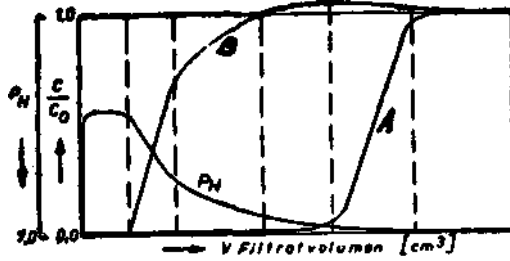
İstifade derecesinin büyümesi şüphesiz ki sütunun re jenerasyonunda kullanılacak reagens miktarının artmasına sebep olacaktır. İstifade derecesi ve kullanılan reagens miktarı değiştirici metodunun ekonomik yönden elverişli olmadığını gösteren, tesis masrafları ile işletme masraflarını birbirine bağlayan mühim faktörlerdir.

231 Cephe Analizi :

Meselâ içinde A iyonlarını yabancı iyon olarak bulunduran bir elektrolitin esas iyon-

lan B olsun. Sütun içinde hıhınan değıştircide C iyonlan ile yüklü ve selektivite sırası $A > B > C$ şeklinde olsun.

Elektrolit değıştirici içinden akıtılmağa başlandığı zaman başlangıçta C iyonlan A ve B iyonlan tarafından tamamen elektrolite geçirilecektir, değıştirici A ve B iyonlan ile yüklenmeğe başlayacaktır. Elektrolitten akıtılmağa devam edildikçe, A'nın selektivitesinin büyük olması sebebiyle değıştirici tarafından tutulmağa devam edilecek, B ise bir zaman sonra alttan çıkan elektrolit içinde görölmeğe başlanacaktır (Şekil 3). Değıştirici tara-



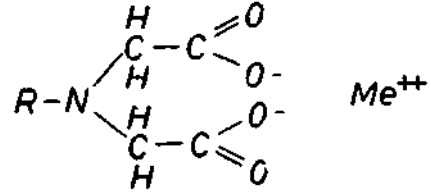
Şekil 3: Cephe analizi ile iyon ayırmada Filtrat - Konsantrasyon eğrisi

findan tutlan B iyonlarının miktar genel olarak sütunun yüksekliğine, selektivitesine ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olup, A iyonlarının miktarına bağlı değildir. Bunun sebebini de şu şekilde izah etmek mümkündür. A iyonlan selektivitelerinin büyük olması sebebiyle, sütuna girişleri anda değıştirici tarafından tutulmakta, değıştirici sütunun büyük bir kısmı içinde yalnız B iyonların ihtiva eden bir elektrolit tarafından geçilmektedir. Elektrolitten akıtılmağa devam edildikçe, netice çıkıştaki B iyonlarının konsantrasyonu girişteki konsantrasyonuna ulaşacaktır. Buna mukabil A iyonlarının çıkıştaki konsantrasyonu henüz sıfırdır. Fakat elektrolitten akıtılmağa devam edildikçe, bir ara sütunun altmdan çıkan filtratta B iyonlarının miktarı teorik olarak başlangıç miktarının üstüne çıkacaktır, çünkü B ve A arasında nötür ibir değışme vuku bulunmaktadır. Neticede değıştirici A iyonlan ile de tamamen yüklenecek ve alt taraftan çıkan elektrolit içinde görölmeğe başlayacaktır.

3. Dowex A-1'in Mühim özellikleri :

İki değerli bir metal iyonu ile yüklü olan .değıştiricinin strüktür formülü Şekil 4 te görüldüğü gibidir [4]. Değıştiricinin matriks

(R) denilen iskeletini sitrol - divinilbenzen teşkil etmekte ve aktif gruplar olarak ta iminodiasetik asit veya bunların tuzlan bulunmaktadır.



Strukturformel des Dowex Chelat Harza-1

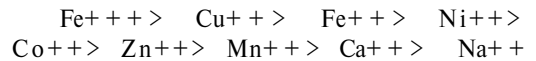
Şekil 4: İki değerli katyon ile yüklü Dowex A-1 değıştiricisi.

Bu değıştirici ile çalışırken dikkat edilecek en mühim nokta, değıştiricinin muhtelif iyonlarla yüklenme halinde göstereceği hacim değışmeleridir. Değıştirici bazen bire iki nisbetinde hacim değışmesi gösterebilir; meselâ Na iyonlan ile yüklü olan Dowex A-1 in hacmini 1 ile gösterecek olursak, K iyonlan ile yüklü iken 1.06; Li ile 0,98; Ag ile 0,70; 1,06; 0,98; 0,70; H ile 0,45, Fe ile 0,45 Zn ile 0,55 ve Ca ile yüklü iken 0,53 tür. Görölüyor ki, Dowex A-1 bilhassa alkali iyonlarla yüklendiği zaman büyük bir hacim değışmesi göstermektedir. Bu sebepten değıştirici alkali iyonlarla yüklenirken dikkat edilecek husus, elektroliti değıştirici yatağından alttan yukanya doğru akıtmaktır.

Dowex A-1 in normal şartlardaki fiziki ve kimyasal stabilitesi iyi olup, 75°C de 110 saat ısıtılmasına rağmen hiçbir değışiklik göstermemektedir. Kendisine has bir kokusu olan değıştici, birkaç defa kullanmadan sonra bu kokuyu da kaybeder.

3.1 Dowex A-1'in Selektivitesi :

Bu iyon değıştiricisini imâl eden Dow Chemical Company'nin ifadesine göre Dowex A-1 in selektivitesi iminodiasetik asidinkine çok yakındır. Denge tecrübelerinden alınan sonuçlara ve iminodiasetik asidin metal iyon komplekslerinin teşekkül sabiteleri üzerinde yapılan literatür araştırmaları neticesinde bulunan değerlere göre şöyle bir selektivite sırası teşkil edilebilir [5] :



Değiştirici, aktif gruplarının birer karboksil grupları olması nedeniyle 2 ve 2 nin altındaki pH değerlerinde, nötr veya hafif asidik elektrolitlerdeki kadar etkili değildir. Yapılan deneylerden bütün katyonlar için değiştirici tarafından tutulan metal miktarı 2 pH dan 4 pH a kadar artmakta ve bundan sonra sabit kaldığı görülmektedir.

3.2 Dowex A—I'in Kapasitesi :

Genel olarak bir iyon değiştiricisinin kapasitesi demek, değiştiricinin karşıt iyonlarla yüklenebilme kabiliyeti demektir ve bu ilk olarak değiştiricideki sabit iyonların sayısına bağlıdır; çünkü, sabit iyonların elektriki yükü karşıt iyonların elektriki yükleri tarafından dengede tutulması lâzımdır.

Kapasite, Ağırlık kapasitesi ve Hacim kapasitesi diye ikiye ayrılır. Ağırlık kapasitesi, kurutulmuş iyon değiştiricisinin birim ağırlığı tarafından tutulan iyon miktarıdır. Piyasaya sürülmüş olan çeşitli sun'i reçine değiştiricilerinin ağırlık kapasiteleri 0,5—10 m Eki valan/gr. arasında değişmektedir. Hacim kapasitesi ağırlık kapasitesinin aksine olarak değiştiricinin hacim değişmesine bağlıdır.

İdeal şartlarda kapasite bir materyal sabitesidir. Fakat reel sistemlerde kapasite bazı faktörlerin tesiri altındadır. Bu faktörlerden biri de elektrolitin konsantrasyonudur. Zira değişme olayında bir miktar elektrolit te adsorbe edilecektir. Adsorbe edilen miktar elektrolitin konsantrasyonuna bağlıdır. Diğer mühim bir faktör de elektrolitin pH değeridir. Bu faktör bilhassa zayıf asidik ve zayıf bazik değiştiricilerde rol oynamaktadır. pH değerine göre .dissosiyasyon olmuş ve' dissosiyasyon olmamış aktif grupların miktarları değişmektedir Kapasiteye tesir eden üçüncü bir faktör de çözünücülük içinde mevcut olan hidropen ve hidroksit iyonlarının konsantrasyonlarının, elektrolit içindeki diğer karşıt iyonların konsantrasyonlarına oranıdır, çünkü karşıt iyonlar yer değiştirmek için birbirleriyle rekabet ederler. Sabit bir pH değerinde konsantrasyonu büyük olan karşıt iyonun değiştirici tarafından tutulması ihtimali daha fazladır.

Dowex A—1 in kapasitesi, değiştirici Na iyonları ile yüklü iken tesbit edildiği gibi, H iyonları ile yüklü iken de tayin edilmiştir. Bunun için, 25 mm çapında bir cam sütun 40 mi. Na iyonları ile yüklü değiştirici ile doldurularak 2n H₂ S₀₄ ile H iyonları ile yüklü hale geçirildi ve S₀₄— anyonlarından damıtık su ile yıkanarak temizlendi. Değiştiricinin bil-

hassa Cu iyonlarına karşı olan selektivitesinden dolayı, kapasite tayininde pH değeri 3,26 olan 2n Cu S₀₄ çözeltisi tercih edilmiştir. Çözeltinin akış hızı 100 ml/saat olarak ayarlanmış ve değiştirici yatağından geçen her 50 mi de bir pH değeri ölçülmüş ve bu ameliyeye pH değeri sabit kalıncaya kadar devam edilmiştir. Alınan neticeler Tablo 1 de verilmiştir. Değiştirici yatağı içinde ve üzerinde kalan bakiye CuS₀₄ damıtık su ile iyice yıkanmış ve değiştirici 2 n H₂ S₀₄ ile rejenere edilmiştir. Elde edilen fütürat içindeki Cu miktarı tayin edilerek, kapasitenin 0,0219 gr-Cu/ml-Değiştirici (Na⁺ ile yüklü) olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 1: Kapasite tayininde ölçülen pH değerleri.

Akıtılan CuS ₀ ₄ çözeltisi (mi)	pH
100	1,31
200	1,75
300	2,44
400	2,85
500	3,13
550	3,24
600	3,25
650	3,25
700	3,26
750	3,26
850	3,26

Na iyonları ile yüklü haldeki kapasite tayininde aynı şekilde yapılmış, yalnız bu defa değişme olayı pH değerini ölçmek suretiyle takip edilemediğinden neticenin yanlış olması için 1 lt 2n CuS₀₄ çözeltisi değiştirici yatağından geçirilmiştir. Bu defa kapasitenin 0,0221 gr-Cu/ml-Değiştirici (Na⁺ ile yüklü) olduğu tayin edilerek her iki neticenin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre Dowex A—1'in hacim kapasitesinin 0,69 m Eki valan/ml - Değiştirici (Na⁺ ile yüklü) olduğu hesap edilebilir.

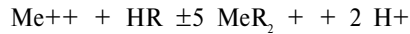
3.3. Dowex A—1 İle Yapılan Denge Deneyleri :

Kapasitenin tayininden sonra çinko elektroliti içinde olabilen metal iyonları ile denge deneyleri yapılmıştır. Bu iyonlar Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, As, Sb, Cd ve Ge idi. Kullanılan değiştirici H iyonları ile yüklü olup, içinde teorik olarak değiştirici tarafından tamamen tutulabilecek miktarda metal iyonları ihtiva eden 250 ml lik çözeltiler kullanıldı.

Tablo 2: Denge deneklerinin neticeleri.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Metal iyon cinsi	Filtrattaki Me++ -miktarı gr/250 ml)	Eluattaki Me++ -miktarı gr/250 ml)	2 + 3 gr/250 ml)	Sütun 3 e tekabül eden ekivalan H+ -miktarı	pH başlangıç (ölçülen)	Başlangıç H+ -konsantrasyonu (250 ml çözelti)	pH son (ölçülen)	Çözelti miktarı (ml)	Son H+ -konsantrasyonu (sütun 8 den hesaplanan)	pH son (hesaplanan)	Analiz ile pH ölç. nin mukayesesi (sütun 5 ile 10 arasındaki fark)
Zn	0,3370	0,0715	0,4085	0,00225	4,19	0,0000161	2,35 2,195teo	330	0,00149 0,0021	2,174	0,000775 0,000116
Mn	0,3124	0,0523	0,3647	0,001902	5,35	0,00000112	2,40 2,24teo	295	0,00117 0,00170	2,10	0,000733 0,000203
Cu	0,1250	0,2465	0,3715	0,00776	4,58	0,0000066	1,87 1,71teo	305	0,00412 0,00595	1,60	0,00364 0,00181
Fe	0,1710	0,2140	0,3850	0,01150	2,12	0,001895	175 1,54teo	285	0,00508 0,00822	1,328	0,008315 0,00518
Ni	0,3250	0,0880	0,4130	0,0030	3,60	0,0000628	2,195 2,035teo	316	0,00202 0,00291	2,012	0,001043 0,000153
Co	0,3194	0,0639	0,3833	0,00216	5,48	0,0000083	2,32 2,15teo	268	0,00129 0,0019	2,097	0,00088 0,00026
Cd	0,7027	0,0640	0,7667	0,00114	5,00	0,0000025	2,10 1,895teo	258	0,00205 0,00328	2,253	
Ge	0,1920	0,00277	0,19477	0,000114	4,15	0,0000177	3,84	265	0,0000383	3,31	0,000093

Hidrojen iyonları ile yüklü bir değiştiricinin metal iyonları ihtiva eden bir çözelti ile reaksiyonu şematik olarak şu şekildedir.



Buradan açıkça görülüyor ki, değişen metal iyonları yerine çözeltiye ekivalan miktarda hidrojen iyonları geçmektedir. O halde hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu ölçmek suretiyle denge durumunu takip etmek mümkün olacak demektir. Hidrojen iyonları ile yüklü değiştirici ile yapılan denge deneylerinde, pH değerleri Knick-ph-metre ile, sodyum iyonları ile yüklü olanlarında çözeltinin elektrikli iletkenliği CDM 2d Radiometre ile devamlı ölçülerek, değerler 50 mV luk otomatik HB - yazıcısı ile kaydedilmiştir. Elde edilen eğrilerden iyon değişmesinin % 90 nın ilk 10 dakika içinde vuku bulduğu ve bir saat sonra denge durumunun hasıl olduğu görülmektedir. Denge durumunun teşekkülünden sonra değiştirici ve çözelti bir cam filtre ile birbirinden ayrılmış, değiştirici da-

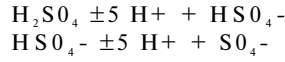
mıtık su ile iyice yıkanmış, 2n H₂ SO₄ ile re-j enere edilmiş, elde edilen her iki filtrat analiz edilerek metal miktarları tesbit edilmiştir. Çeşitli metal iyonları ile yapılan denge deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir. Fakat ölçülen son pH değerleri analiz neticesinde elde edilen değerlerden hesaplanan pH değerleri ile mukayese edildiği zaman, arada farkların olduğu görülmektedir; ölçülen değerler hesaplanan değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Bunun izahını şu şekilde yapabiliriz: Ölçülen pH değeri idi, daha doğrusu hidrojen iyonlarının aktivitesidir. Aktivite ise direkt olarak asidin konsantrasyonu ile identik değildir. Ancak çok seyreltilmiş olan asitlerde hidrojen iyonları ile asit anyonları birbirlerine tesir etmemektedirler, zira asit normalitesinin artması ile asidin disosiyasyonu azalmakta ve dolayısıyla hidrojen iyonlarının aktivitesi de düşmektedir. Bunu tesbit etmek için muhtelif normalitede H₂SO₄ alınarak ölçülen pH değerleri, teorik pH değerleri ile mukayese edilince hakikaten

ârtân normalité ile pH değerleri arasındaki farkın arttığı görülmüştür (Tablo 3).

Tablo 3: Ölçülen, Teorik ve Debye-Hückel formülüne göre hesaplanan pH değerleri.

n H ₂ SO ₄	pH teorik	pH ölçülen	pH Debye - Hückel
0,005	2,301	2,36	2,345
0,01	2,000	2,10	2,08
0,05	1,301	1,49	1,44
0,1	1,000	1,21	1,20
0,5	0,301	0,66	0,741
1,0	0,000	0,45	0,618

Bundan başka H₂SO₄ iki basamakta disosiyasyon göstermektedir:



Bu olayda aradaki farka tesir etmektedir.

Elektrolit içinde bulunan iyonlar interiyonik denilen bazı kuvvetlerin tesiri altında bulunmaktadır. Bu kuvvetlerin tesiri ile karşıt işaretli iyonlar bir merkez iyonun et-

rafında toplanarak iyonlar bulutu demlen yığınlar meydana getirmekte tesirlerini kaybederek aktivite katsayıları değişmektedir. Debye-Hückel tarafından ortaya atılan bu teoriye göre valansız olan bir iyonun aktivite katsayısı f_i ; 25°C de şu formülle hesaplanmaktadır!

$$\log f_i = - (2)^{1/2} \times 0,357 \times z_i^2 \times (J)^{1/2} \quad [61]$$

Burada $J = 1/2 \sum c_i z_i^2$ dir. Bu formüle göre içinde çeşitli iyon cinsleri ihtiva eden bir elektrolitte hidrojen iyonlarının aktivite katsayısı :

$$\log f_{\text{H}^+} = - 0,357 \times (\sum c_i z_i^2)^{1/2} \quad \text{dir.}$$

Görüldüğü gibi hidrojen iyonlarının aktivitesi, diğer iyonların ilâvesi ile veya kendi konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır. Bunu tesbit etmek için muhtelif normalitedeki H₂SO₄ içine çeşitli miktarlarda CuSO₄ tuzu ilâve edilerek ölçülen pH değerleri ile Debye-Hückel formülüne göre hesaplanan pH değerleri mukayese edilmiştir (Tablo 4). Elde edilen değerlerden teorik değerleri absiste, ölçülen değerleri ordinatta göstermek üzere ayar eğrileri teşkil edilerek, denge deneylerinde ölçülen pH değerlerine tekabül eden değerlerle hesaplanan değerlerin analiz neticelerinden elde edilen değerlere uyduğu görülmüştür.

Tablo 4: Asit içindeki metal miktarlarının pH değerlerine etkisi

n H ₂ SO ₄ (asit 1,92 m Ekvivalan me- tal/50 ml ihtiva etmekte)	pH ölçülen	pH Debye - Hückel	n H ₂ SO ₄ (asit 1,31 m Ekvivalan me- tal/50 ml ihtiva etmekte)	pH ölçülen	pH Debye - Hückel	n H ₂ SO ₄ (asit 0,645 m Ekvivalan me- tal/50 ml ihtiva etmekte)	pH ölçülen	pH Debye - Hückel
0,01	2,18	2,153	0,01	2,15	2,131	0,01	2,095	2,102
0,05	1,52	1,516	0,05	1,505	1,482	0,05	1,45	1,46
0,1	1,24	0,76	0,1	1,22	1,226	0,1	1,20	1,212
0,5	0,65	1,24	0,5	0,66	0,754	0,5	0,645	0,746
1,0	0,44	0,634	1,0	0,44	0,629	1,0	0,405	0,624

4. Çinko Elektrolitinde Yabancı İyonların Durumu ve Elektrolitin Hassas Temizlenişi :

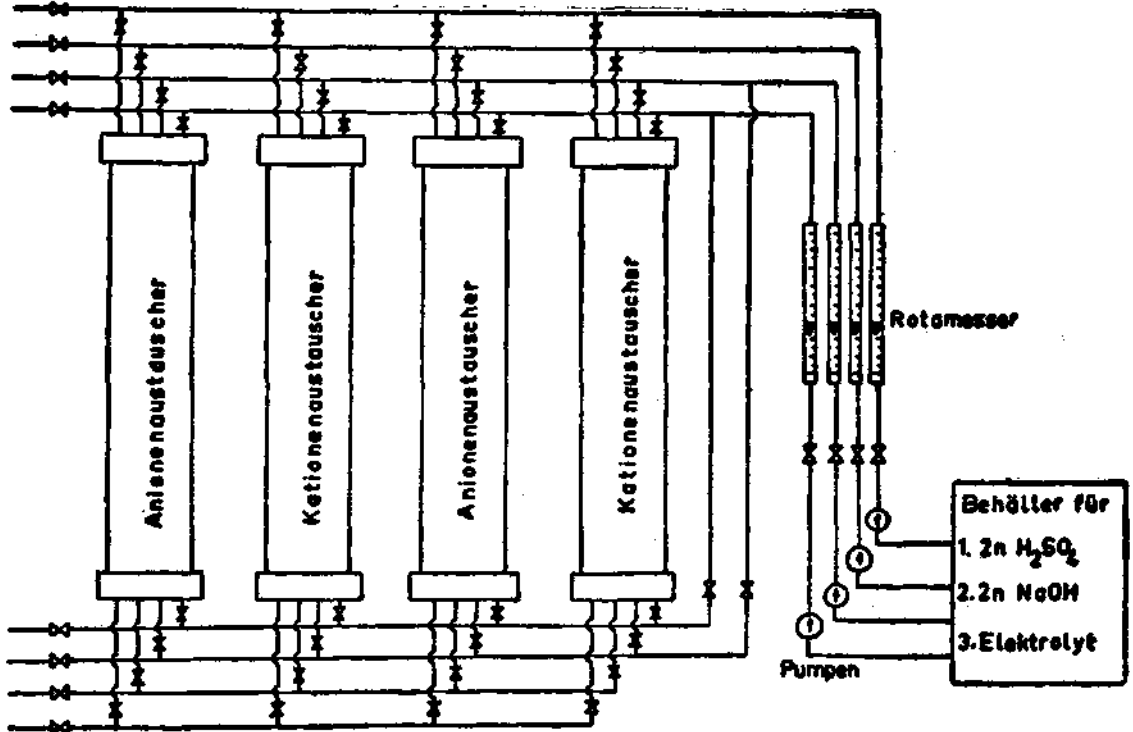
Çinko elektrolitinde, hidrojenin çinko elektrotlarına karşı göstermiş olduğu aşırı po-

tansiyelden dolayı çinko hidrojenen önce katotda ayrılmaktadır. Fakat metallerin potansiyel sıralarını tetkik edecek olursak, Mn hariç, elektrolit içindeki diğer yabancı iyonlar-çinkoya-göre daha pozitif potansiyele sa-

. hip olup, çinkodan evvel katodta ayrılacaklar ve lokal elementler meydana getireceklerdir. Pozitif kutup olarak necip metal, negatif kutup olarak çinkodan meydana gelmiş olan lokal element, katodta ayrılmış çinkonun tekrar elektrolite geçmesine sebep olur ki, bu da akım randımanının düşmesi demektir. Büyük işletmelerde elektrolitin tamamen temizlenmesi pahalı olduğundan, elektrolit bu yabancı iyonlardan tamamen değil de, elektrolizi aksatmayacak miktarlara kadar temizlenmeğe çalışılır. Meselâ; Cu elektrolit içinde litrede azami 5 -10 mg a, Ni ve Co birkaç mg a, Fe 30 mg a, Cd 10-20 mg a. As ve Sb 1 mg a ve Ge 1 mg a kadar olması lâzımdır. Bu miktarların fazlalıkları lokal element teşekkülleri (Cu, Ge gibi), katodta ayrılmış çinkonun korroziyona olan dayanıklılığını azaltmaları (Ni, Co, As, Sb gibi), çinkonun kırıcılığını arttırmaları (Cd gibi), hidrojenin aşırı potansiyelini (Ge gibi) ve akım randımanını (Fe gibi) düşürmeleri gibi zararlı tesirlerde bulunmaktadır.

Denge deneylerine göre, temizlemenin tatbikinde As, Sb, Cd ve Ge un zorluklar çıkaracağı, bu metallerin nötr elektrolitlerde büyük bir ihtimalle anyon kompleksleri halinde bulunacağı tahmin edilmektedir. Kullanılan As ve Sb çözeltileri bu metallerin klorür tuzlarından, Ge ise GeO_2 ten elde edilmiştir. $AsCl_3$ ve $SbCl_3$ çözelti içinde As, Sb katyonları ve Cl anyonlarına ayrıldığı gibi, AsO_3 [7] anyonları ve hidrojen katyonları halinde, yani bir asit gibi de ayrılmaktadırlar. Bunun yanında bir baz gibi de OH anyonlarına ve As, dolayısıyla Sb katyonlarına da ayrılabilirler [7]. Bu iki cins As ve Sb iyonlarından hangisinin daha çok olacağı çözeltinin H^+ , dolayısıyla OH^- iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. O halde. As ve Sb ancak asidik çözeltilerde katyonlar halinde bulunacaklardır. Çalışılan pH değerleri olan 2,5 ile 4,5 arasında bu metallerin anyonlar halinde bulunması normaldir.

Schwarz [7] bu pH değerleri arasında Ge un GeO , ve Ge_5O_{11} anyonları halinde bulun



Rinigungsantag»

Şekil S : Hassas temizleme cihazı

duğunu ispat etmiştir. Bunları göz önüne alarak bazı anyon değiştiricileri ile denge deneyleri yapılmıştır. Ancak Ge Amberlite **İR-4B** anyon değiştiricisi ile tatmin edici netice vermiştir.

ön deneylerden sonra yan teknik deneylere geçilmiş, bunun için 50 mm çapında 500 mm uzunluğunda, plexislastan yapılmış sütunlar Dowex A-1 kation ve Amberlite **İR-4B** anyon değiştiricisi ile 3/4 yüksekliğine kadar doldurulmuştur. Elektrolit pompalar vasıtasıyla, akış hızı Rotameser ile ayar edilerek, sütunlardan akıtılmıştır (Şekil 5). Dowex A-1 Na⁺, Amberlite **İR-4B** OH⁻ iyonları ile yüklü idi. Dow Chemical Company tarafından verilen akış hızının 0,25 lt/saat. cm² olması için, sütunların ebadına göre 5 lt/saat olması lazımdır.

Hazırlanan elektrolit litresinde 98 gr Zn, 12,23 mg Fe, 2,585 mg Cu, 2,79 mg Ni, 7,545 mg Co, 2,719 mg Ge, 5,85 mg Cd, 904 mg Mn, 1,278 mg As ve 0,563 mg Sb ihtiva etmekte, pH değeride 2,5 idi. Yukarıdaki değerlerin alınmasının sebebi, temizlemeden sonra elektrolize tabi tutulan elektrolitin litresinde azami 160 - 170 gr Zn, 3,0 mg Fe, 0,53 mg Cu, 0,5 mg Ni, 1,85 mg Co, 0,6-1 mg Ge, 1,0 mg Cd, 3,0 gr

Mn, 0,1 mg As ve 0,1 mg Sb olması icab ettiğindedir [81].

100 lt lik elektrolit sütunlardan 20 saat müddetle geçirildikten sonra tutulan ve tutulmayan metal miktarları analizle tesbit edildi ve elde edilen temizlenmiş elektrolitin litresinde 0,03 mg Fe, 0,015 mg Cu, 1,36 mg Ni, 4,095 mg Co, 873,2 mg Mn, 0,626 mg Ge bulunmakta ve As, Sb ve Cd hemen hemen temizlenmemiş elektrolitteki değerlerini muhafaza etmekte idiler.

İkinci deneyde, birinci deneydeki şartlar bir farkla aynen muhafaza edildi. Elektrolitin pH değeri 4,5 a ZnCO₃ ilâvesiyle yükseltilecek deney tekrarlandı. Elde edilen değerler birinciye nazaran daha fena idi.

S. Sonuç :

Kaba olarak temizlenmiş çinko elektrolitinde Cu ve Fe tamamen uzaklaştırılabildiği halde, Co ve Ni in kaba temizlemede daha aşağı değerlere düşürülmesi icap etmektedir. Ge Amberlite **İR-4B** anyon değiştiricisi ile elverişli miktarlara kadar uzaklaştırılmakta, As, Sb ve Cd ise mümkün olmamaktadır. Bu metal iyonları için selektif olan iyon değiştiricilerinin ilâvesiyle çinko elektrolitinin hassas temizlenmesi imkân dahilindedir.

REFERANSLAR

- [1] Helfferich, F.; Ionenaustauscher Bd. I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.
- [2] Lazare, L., B. R. Sundheim ve H. P. Gregor; /. Physic. Chem., 60 (1956) S. 641.
- [3] Effertz, P.H.; Dissertation T. H. Aachen (1959)
- [4] Dowex Chelating Resin A-1.; The Dow Chemical Comp., Midland, Michigan (1959)
- [5] Tichane, R. M. ve W. E. Benet; J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) s. 1298
- [6] Stieger, A.; Elektrochemie, Rascher Verlag Zurich 1957
- [7] Reray, H.; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Bd. I. s. 447
- [8] Fischer - Bartelk. C; Freiburger Forschungshefte B 47, 1960 s. 21 - 40