

K.Ü. REKTÖRLÜĞÜ KÜTÜPHANE ve DOKÜMANTASYON DAİRESİ BAŞKANLIĞI	
DEM. NO.	7291
FİYATI	

SENTETİK İYON DEĞİŞTİRİCİLER ÜZERİNDE BAZI KOMPLEKS İYONLARLA İYON DEĞİŞİMİ DENGELERİNİN İNCELENMESİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesince
« Fen Doktoru »
Ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır

Necati BEŞİRLİ

Tezin Dekanlığa Veriliş Tarihi : 8. 10. 1979

Sözlü Sınav Tarihi : 4. 1. 1980

Doktorayı yöneten öğretim üyesi : **Prof. Dr. Bahattin BAYSAL**

Doktora Komisyon Üyesi : **Prof. Dr. Burhan PEKİN**

Doktora Komisyon Üyesi : **Prof. Dr. Güven UYANIK**

İTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Kürsüsü Başkanı, Başbakanlık Atom Enerjisi Komisyonu Ç.N.A.E.M. Müdürü Sayın Prof.Dr. Bahattin BAYSAL'a bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde başından sonuna kadar göstermiş olduğu büyük yardım ve rehberliğinden dolayı en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Trabzon - 1979

Necati BEŞİRLİ

Ö Z E T

Kinyanın her dalında büyük bir başarı ile kullanılmakta olan iyon-değiştirici reçineler, düşük konsantrasyonlarda veya endüstriyel ölçülerde benzer özellik gösteren maddelerin ayrılmasında etkin ve genel bir yöntem sağlarlar. Kimyasal seçicilik ve bunun iyon-değişimi işleminin koşullarına bağlı olarak değişmesi konusunda bir çok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada çeşitli kompleks iyonlardan yararlanarak katyon-değişimi dengesine iyonik yükün, yarı-çapın hidratasyonun ve bileşinin etkileri aydınlatılmaya çalışıldı. Bu amaçla La^{3+} iyonlarına karşı $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$, $Cr(en)_3^{3+}$, $cis-Cr(en)_2Cl_2^+$, $trans-Cr(en)_2(SCN)_2^+$, $Cr(E_2O)_6^{3+}$ kompleks iyonlarının iyon-değişimi dengeleri incelendi. Ayrıca iyon-değiştirici reçineler üzerinde kararlı olmayan $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ kompleks iyonunun $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ iyonuna dönüşümü kinetik olarak incelendi. Tüm kompleks tuzlar laboratuvarında hazırlandı ve saflaştırıldı. Dengede sulu çözeltideki iyonların konsantrasyonları spektroskopik ve potansiyometrik yöntemlerle belirlendi.

A B S T R A C T

Ion exchange resins have been employed with a great success in practically every branch of chemistry. They provide a powerful general method for separation of similar materials, on the tracer or macro level of concentration. Several attempts have been made for predicting chemical specificity, and consequently for predicting its variation with ion exchange operating conditions. The present work is directed toward studying the structural implications for cation - exchange equilibria of the ionic charge, radius, hydration and composition of various complex ions. In this thesis the ion-exchange equilibria of the following complex ions against La^{3+} ions are studied: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{cis-Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$, $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2^+$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. In addition the conversion of $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ into $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ on ion-exchange resins are studied. All complex salts of these are prepared and purified in the laboratory. The concentrations of ionic species are determined by spectroscopic and potentiometric methods.

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM I

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM II

İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER.....	4
II.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Yapısı ve Özellikleri.....	4
II.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Uygulama Alanları.....	10
II.3. İyon Değişimi Seçimliliği.....	13
II.3.1. Seçimlilik Tanımları.....	13
II.3.2. İyon Değişimi Seçimliliğini Etkileyen Faktörler.....	19
II.3.3. İyon-Değişimi Seçimliliğinin Açıklanmasında Önerilen Kuramlar.....	21
II.4.1. Anyon Değişimi Seçimliliği.....	26
II 4.2. Katyon Değişimi Seçimliliği.....	28

BÖLÜM III

DENEYSEL KISIM.....	31
III.1. Kullanılan Maddeler.....	31
III.1.1. İyon-Değiştirici Reçine.....	31
III.1.2. Karşı Tuzlar.....	31
III.1.3. Kompleks Bileşiklerin Hazırlanması.....	31
III.2. Kullanılan Aletler.....	36
III.2.1. İyon-Değişim Kolonu.....	36
III.2.2. Termostatik Çalkalama Apareyi.....	36
III.2.3. Ultraviyole-Görünen Işık Spektrometresi.....	36
III.2.4. Potansiyometre.....	37
III.2.5. pH Metre.....	37
III.3. Deneylerin Yapılışında İzlenen Yöntem.....	37
III.3.1. Reçinenin (rezinin) Kapasitesinin Belirlenmesi.....	37

III.3.2. İyon-Değişimi Dengelerinin İzlenmesi.....	38
III.3.2.1. Spektroskopik Yöntem.....	33
III.3.2.2. Potansiyometrik Yöntem.....	39

B Ö L Ü M İ V

SEÇİMLİLİK SABİTLERİNİN HESAPLANMA YÖNTEMLERİ.....	40
IV.1. Mol-Kesrine Göre Hesaplama.....	40
IV.2. Sulu Çözelti Fazında ve Reçine Fazında Eşdeğer-Kesirlere Göre Seçimlilik Sabitlerinin Hesaplanması.....	42
IV.3. Reçine Fazında Aktiflik Katsayılarının Hesaplanması.....	44

B Ö L Ü M V

KOMPLEKS İYONLARLA İYON DEĞİŞİMİ SEÇİMLİLİKLERİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
--	----

B Ö L Ü M V I

DENEY SONUÇLARI.....	49
VI.1. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Co(NH_3)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	49
VI.2. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(NH_3)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	49
VI.3. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	50
VI.4. Katyon Değiştirici Reçineler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(en)_3^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	50
VI.5. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı cis- $Cr(en)_2Cl_2^+$ İyonlarının Seçimliliği.....	51
VI.6. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı trans- $Cr(en)_2(SCN)_2^{2+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	52
VI.7. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(H_2O)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği.....	52
VI.8. $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ Kompleks İyonunun Reçine Fazı Üzerinde $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ Kompleks İyonuna Dönüşmesi.....	52

B Ö L Ü M V I I

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	54
CETVELLER.....	60
SEKİLLER.....	72
EKLER.....	122
KAYNAKLAR.....	125

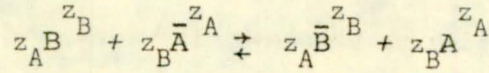
B Ö L Ü M İ

GİRİŞ

iyon-değiştirici reçineler analitik kimyada endüstriyel kimyada fizikokimyada yüksek konsantrasyonlarda veya endüstriyel ölçülerde, benzer özellik gösteren maddelerin ayrılmasında etkin ve genel bir yöntem sağlar. İyon-değişimi yöntemi düşük tenörlü cevherlerin, tükenmiş reaktör yakıt elemanlarının, nükleer kimyada radyoaktif çekirdek karışımlarının ayrılmasında çok yararlıdır.

İyon-değişimi olayı, iyon-değiştirici maddeler üzerinde sıvı fazdaki iyonların iyon-değiştiricilerine bağlı iyonlarla yer değiştirmesidir. Bu değişim sırasında iyon-değiştirici maddelerin yapısında bir değişiklik gözlenmez. Katı haldeki iyon-değiştiriciler iyon-değiştiricinin yapısına bağlı olan "bağlı-iyonlar" ile bunlara eşdeğer yüklü "karşı-iyonlar" içeren ve çözünmeyen maddelerdir. Çeşitli doğal ve sentetik ürünler iyon-değişimi özelliği gösterebilir. Bunlardan en önemlileri doğal anorganik iyon-değiştiriciler, iyon-değiştirici kömürler, sentetik anorganik iyon-değiştiriciler ve iyon-değiştirici reçinelerdir.

Reçinede karşı iyon olarak bulunan A^{z_A} iyonu ile çözelti fazındaki B^{z_B} iyonunun yer değiştirmesine dayanan bir iyon-değişimi reaksiyonu için aşağıdaki denklemi alalım :



m_B , m_A çözelti fazında ve \bar{m}_B , \bar{m}_A reçine fazında B^{z_B} ve A^{z_A} iyonlarının molaliteleri olarak alındığında, molal seçimlilik katsayısı aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$K_m^{B/A} = \frac{\bar{m}_B^{z_A} m_A^{z_B}}{\bar{m}_A^{z_B} m_B^{z_A}}$$

Reçine fazında B^{z_B} ve A^{z_A} iyonlarının mol-kesirleri \bar{X}_B ve \bar{X}_A alındığında rasyonel (izlenen, pratik) seçimlilik katsayısı için :

$$(K_{app})^{z_B z_A} = \bar{X}_B^{z_A} m_A^{z_B} / m_B^{z_A} \bar{X}_A^{z_B}$$

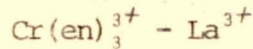
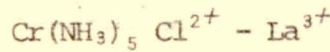
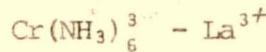
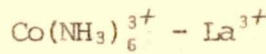
başarısı elde edilir. Bir-bir iyon-değişimi için bu iki seçimlilik katsayısının değerleri birbirine eşittir. Seçimlilik katsayısının sayısal değeri $K_m^{B/A} > 1$ ise, B iyonlarının reçine yüzeyindeki A iyonlarını dışarıya atacağı görülmüştür.

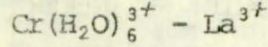
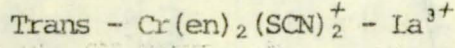
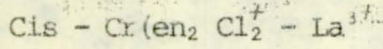
İyon-değişimine giren iyonlar geniş bir seçimlilik spektrumu gösterirler. İyonların iyon-değiştirici yüzeyindeki kimyasal seçimliliğini çeşitli etkenler etkiler. Seçimlilik kuralları kesin olarak ortaya konulamamıştır. Genel olarak, iyon-çapları ve çözücü molekülleri ile sarılmış (solvatize, hidratize) iyonların çapları seçimliliği etkiler. İyonların yüklerinin artması ile seçimlilik geniş ölçüde büyük yüklü iyonun tarafına kayar. Öte yandan, hidratize iyonun çapı büyük ise, bu tür iyonlar yerlerini daha küçük hidratize iyonlara bırakırlar. Ayrıca iyonların polarlılığı da seçimlilik katsayısını etkiler.

İyon-çapı ve iyon-yükü etkenlerinin seçimlilik katsayısı üzerindeki rolünü inceleyebilmek için kompleks iyonlardan yararlanmak uygun bir yaklaşımdır. Çünkü, bu tür iyonlarda iyon-çapına oldukça sabit tutup iyon yükünü değiştirerek, seçimlilik katsayısının büyüklüğüne yük ve çap etkisini sistemli bir biçimde incelemek olanağı vardır.

Bu amaçla, kobalt ve platin kompleks iyonları ile katyon-değişimi incelemeleri Baysal¹ ve Türkmen² tarafından yapılmış, iyon-yükü ile iyon-çapının seçimlilik katsayısı üzerindeki etkileri termodinamik olarak incelenmiştir.

Bu kezde iyon-değiştiriciler üzerinde iyon-değişimi dengelerinin termodinamik incelenmesi çeşitli krom-komplekslerine genişletilmiştir. Bu amaçla, bir katyon-değiştirici reçine olan Dowex-50Wx4 üzerinde aşağıdaki iyon çiftlerinin iyon-değişimi dengeleri incelenmiştir :





Bu dengeler için seçimlilik katsayıları, molar ve eşdeğer tanımlarına dayanan fizikokimyasal yöntemlerle hesaplandı.

iyon-değişimi dengelerinde seçimlilik katsayılarının elde edilmesi için, dengeye getirilmiş çözelti-reçine sistemlerinde kompleks-iyonların konsantrasyonunu spektroskopik yöntemle, lantanyum(III) iyonu konsantrasyonu ise selektif florür elektrodu kullanarak potansiyometrik yöntemle belirlendi. Ayrıca, kararlı olmayan $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ kompleks iyonunun reçine fazı üzerinde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ kompleks iyonuna dönüşümü kinetik olarak incelendi.

B Ö L Ü M II

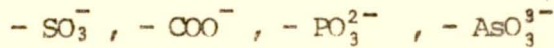
İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

II.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Yapısı ve Özellikleri

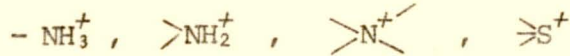
İyon-değiştiriciler yüzeylerinde bulunan iyonları çözeltideki iyonlarla tersinir olarak değiştiren maddelerdir. Genellikle iyon-değiştirici maddelerin uygulandıkları çözeltilerde çözünmezler. Bu tür maddelerin başlıca iki karakteristiği bulunur. Bunlardan biri kapasite, öbürü ise seçiciliktir. İyon-değişimi olayı eşdeğer değişim temeline dayanır. İyon-değiştirici reçine üzerinde reçinenin yapısına bağlı iyonlar bulunmaktadır. Elektronötraliteyi sağlamak için bulunan zıt-yüklü iyonlara karşı-iyonlar (gegen-ion) denir. Bu karşı-iyonlar çözeltili içinde bulunan iyonlarla yer değiştirebilir. Bir iyon-değiştiricide bağlı iyonlar negatif yüklü ise, bu maddeye katyon-değiştirici denir. Çünkü böyle bir iyon-değiştiricide karşı-iyonlar pozitif yüklü katyonlardır. İyon-değiştiricide bağlı iyonlar pozitif yüklü ise, bu tür maddelere anyon-değiştirici denir. Değiştirilen iyonların yükseltgenme sayısını elektron değişimi yolu ile değiştiren bazı özel değiştiricilerin uygulama olanağı daha kısıtlıdır. İyon-değiştiriciler doğal ve sentetik nitelikteki çok çeşitli maddelerden yapılır. Sentetik maddelerin özellikleri daha kolay denetlenebildiği için, bu tür maddeler daha etkin verişli iyon-değiştiricilerin hazırlanabilmesini sağlar.

En önemli iyon-değiştirici reçineler (rezinler) sentetik organik yapıdaki maddelerden elde edilir. Bu tür reçinelerin yapısı üç boyutlu çapraz-bağlı polimerik zincirlerden oluşmaktadır.

Katyon-değiştiricilerde, aromatik halkalar bağlı iyon olarak,



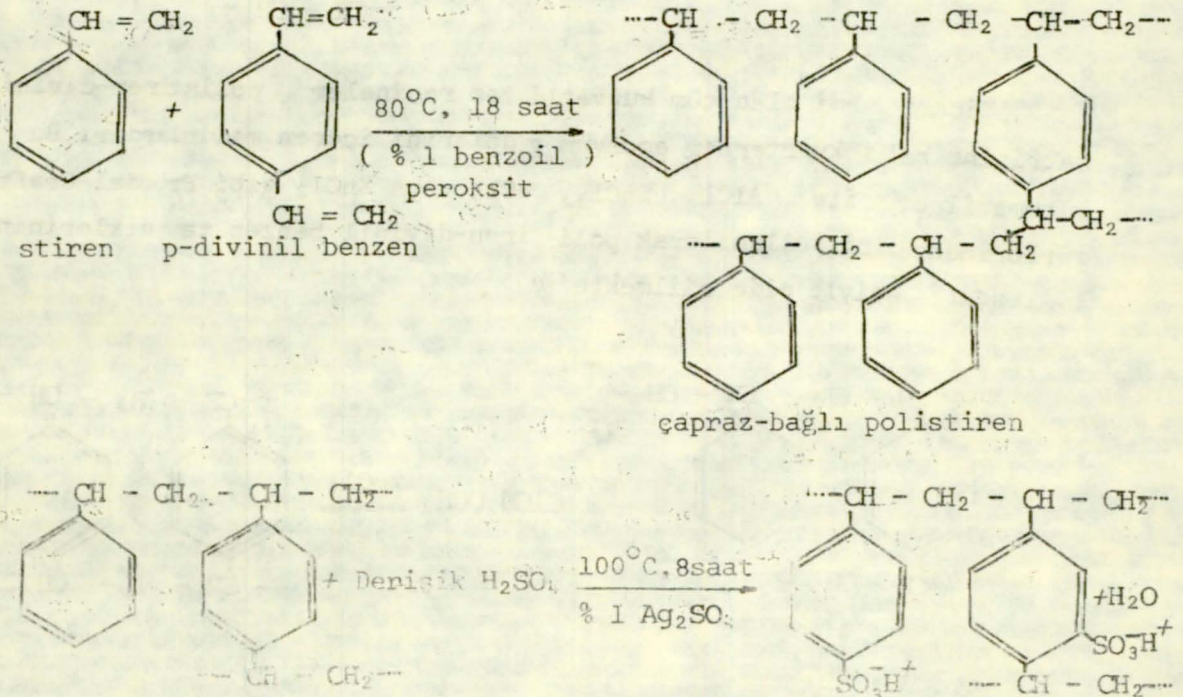
gruplarını, anyon-değiştiriciler ise



fonksiyonlu grupları taşırlar.

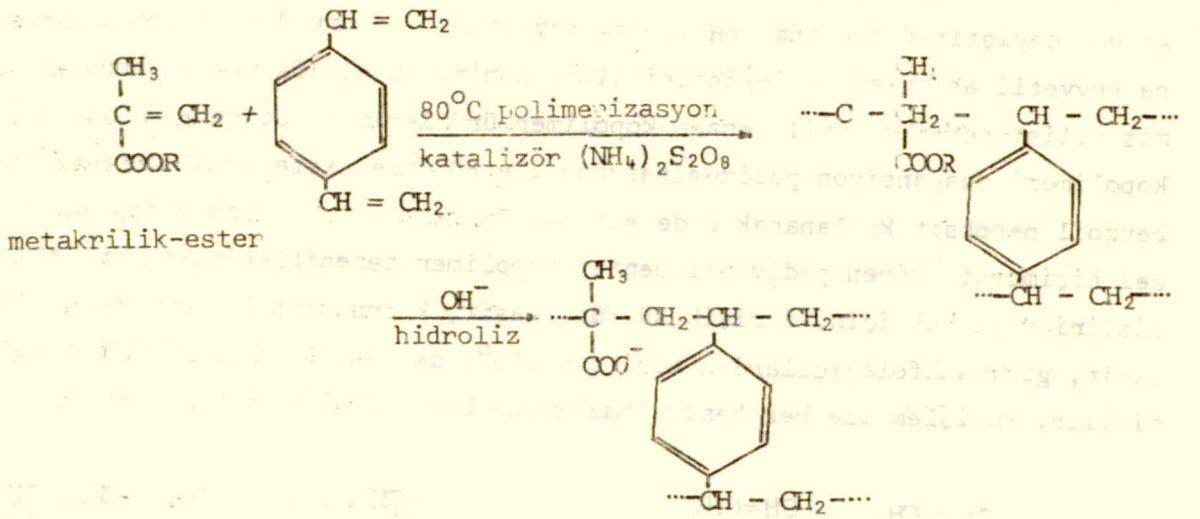
Bu tipteki maddeler ilk olarak 1934 de Adams ve Holmes³ tarafından uygun fenoller veya arilaminlerle formaldehitin kondensasyon polimerizasyonundan elde edilmiştir. Şekil 1 de çapraz-bağlı formaldehit m-fenol sulfonik asit polimerinin iki boyutlu modeli verilmiştir. Polistiren zincirlerini birbirleriyle çapraz-bağlamak için D'Alelio⁴ çapraz-bağlayıcı olarak divinil benzen (DVB) kullanarak daha iyi özellikli reçineleri elde etmiştir. Bu tür iyon - değiştiriciler kararlı, yüksek kapasiteli maddelerdir.

iyon-değiştiriciler, yapılarına bağlı olan asidik ve bazik grupların kuvvetine göre sınıflandırılabilir. Bağlı polar grupları kuvvetli bir asit olan katyon-değiştiriciler tüm pH bölgesinde H^+ iyonunu değiştirebilirler. Bunlara kuvvetli asit katyon-değiştiricileri denir. Bu sınıfa en iyi örnek sulfolanmış polistiren-p-divinil benzen kopolimer ürünleridir. Stiren-p-divinil benzen kopolimeri suspansiyon polimerizasyonu ile $80^{\circ}C$ de, katalizör olarak % 1 lik benzoil peroksit kullanarak elde edilir. Çapraz-bağlı olarak elde edilen küresel biçimdeki stiren-p-divinil benzen kopolimer taneciklerinden bir katyon-değiştirici yapmak için, derişik sülfürik asit, klorsulfonik asit veya slfrtrioksit, gibi sulfolayıcılardan biri ile $100^{\circ}C$ de Ag_2SO_4 katalizörü ile sulfolanır. Bu işlem ile her benzen halkasına bir $-SO_3H^+$ grubu sokulur:

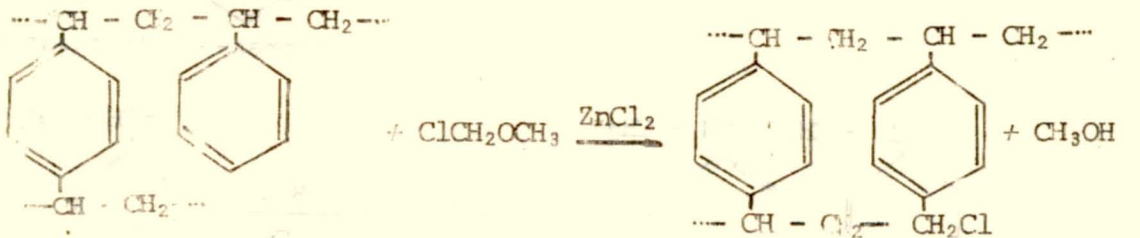


Sekil 2'de sulfolanmış bir polistiren katyon-değiştirici reçinenin iki boyutlu modeli verilmiştir.

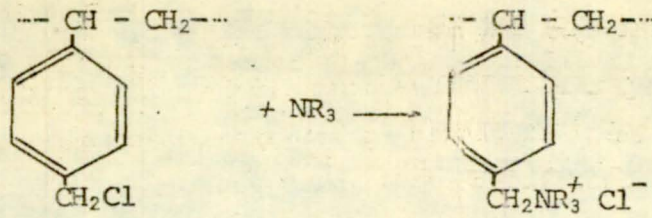
Zayıf asit reçineleri çeşitli yöntemlerle hazırlanmıştır. Fonksiyonlu gruplar fenolik, karboksilik asit türevleri olabilir. Karboksilli asit reçineleri arasında ticari önemi olanlar ; doymamış karboksilli asitler veya onların esterleri yada anhidritlerinin çapraz-bağlayıcı bir madde ile polimerizasyonundan elde edilir. En çok kullanılan zayıf asit reçineleri, akrilik asit, metakrilik asit veya bu asitlerin esterlerinin divinil benzen ile polimerizasyonundan elde edilmektedir :



Ticari önemi olan tüm kuvvetli baz reçineler polistiren-divinil benzen matrisine bağlı kuarterner amonyum gruplarını içeren maddelerdir. Bu reçineler klormetil eter ile, AlCl_3 , SnCl_4 , FeCl_3 veya ZnCl_2 gibi Friedel-Crafts katalizörlerinden biri kullanılarak polistiren-divinil benzen tansiklerinin klormetilendirilmesiyle elde edilmektedir :



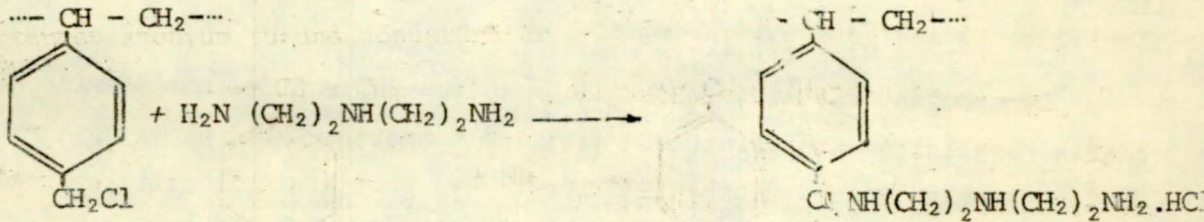
Klormetillendirme işleminden sonra, madde tersiyer aminle reaksiyona sokularak kuarterner amonyum tuzuna dönüştürülür



Şekil 3 de bir polistiren metilen trimetil amonyum anyon-değiştirici reçinesinin iki boyutlu modeli görülüyor.

Piyasada satılan baz reçinelerin en önemlileri trimetil amin ve dimetil amin türevleridir. Özellikle yüksek pH larda birinci grup reçineler diğerlerine göre kimyasal olarak daha kararlıdır.

Zayıf-baz anyon-değiştirici reçineler genel olarak primer, sekonder veya tersiyer amin gruplarını yada bunların karışımlarını içerirler. Bu reçineler genellikle formaldehit, alkilhalojenürler (etilendiklorür gibi) veya epiklorhidrin gibi maddelerle alifatik poliaminlerden elde edilen kondensasyon ürünüdür. Ancak alkil aminler veya alkil poliaminlerle stiren-DVB den katılma polimerizasyonu ile elde edilen ürünler, ticari bakımdan bu maddelerin yerlerini almışlardır.



İyon-değiştirici reçinelerde çapraz-bağlanma derecesi divinil benzen miktarı ile değişmektedir. Divinil benzenin artması ile çapraz-bağlanma derecesi yükselir, azalması ile düşer. Öte yandan, çapraz-bağlanma derecesi reçinedeki gözeneklerin büyüklüğünü etkilemektedir. Çapraz-bağlanmadaki artma ile gözeneklerin çapı küçülür ; çapraz-bağlanma derecesi yüksek olan reçinelerde bu gözeneklerin çapı birkaç angstrom kadardır. Fakat oldukça düşük artma-bağlanmış reçinelerde gözeneklerin çapı birkaç mikron kadar olabilir. Örneğin % 10 çapraz-bağlı bir reçinede ortalam gözenek çapı 50 Å dır. Çapraz-bağlı b. v. ya-

piya sahip olan iyon-değiştiriciler esnek maddelerdir, gözeneklerine çözücü (veya su) girdiği zaman reçine şişer. Şekil 4 de bir katyon-değiştiricinin küçük bir parçasının iki boyutlu bir modeli çizilmiştir. Polimerik zincirlere fenil grupları bağlı, ayrıca zincirler divinil benzen gruplarıyla çapraz bağlanmıştır. Bu nedenle polimerik yapı çözücülerde çözünmez. Fenil gruplarına para durumlarında sulfon iyonları bağlanmıştır. Bu şekilde karşı-iyon olarak sodyum iyonları bulunmaktadır.

Piyasadaki iyon-değiştirici reçinelerin çoğu, küresel yapıda, sert inci biçimindeki taneciklerdir. Tanecik büyüklükleri 400 mesh ($\approx 40 \mu$) ile 16 mesh (1-2 mm) arasında değişir.

Reçinelerin Kapasitesi : Bir gram kuru iyon-değiştirici reçinenin (H^+ biçiminde bir katyon-değiştirici, RH , veya Cl^- biçiminde bir anyon-değiştirici, RCl) yüzeyinde adsorblanmış bulunan karşı-iyonların (H^+ veya Cl^-) meq değerine iyon-değiştirici maddenin kapasitesi denir. Çapraz-bağlanmanın artması ile polimerik yapıya fonksiyonlu grupların sokulması güçlettiğinden, reçinedeki her bir aromatik halka bir bağlı iyon içeremez. Bu nedenle reçinenin kapasitesi çapraz-bağlanma derecesi ile değişir.

Uygulamada önemli olan reçinede değişebilen karşı-iyonların miktarıdır. Seyreltik bir çözeltide, iyon-değiştirici tarafından tutulan iyonlara eşdeğer miktarda iyonlar çözeltiye geçer. Ticari iyon-değiştirici reçinelerin kapasiteleri 2 ve 10 meq/gr arasında değişmektedir.

İyon-Değiştiricilerin Kararlılığı : İyon değiştirici maddelerin kimyasal olarak kararlılığı sınırlıdır. Bu sınırların dışına çıkıldığında bu tür maddelerden yararlanılamaz. Sıcak nitrik asit veya kromik nitrik asit karışımı polimerik yapıyı hızla parçalar. Katalitik yükseltgenme ile daha yavaş bir parçalanma sağlanabilir. Bu nedenle yükseltgenici bir çözeltide, Fe, Mn, Cu gibi metal iyonlarının konsantrasyonları çok düşük tutulmalıdır. Parçalanma sırasında katyon-değiştirici maddenin polimerik ana zinciri etkilendiği halde, anyon değiştiricilerde fonksiyonlu gruplar değişmeye uğrar.

İyon-Değişimi Kinetiği : İyon-değişimi hızı çözücüye, tanecik büyüklüğüne, sıcaklığa, konsantrasyona ve fonksiyonlu grupların özelliklerine bağlıdır. Değişim hızları sulu sistemlerde çok yüksektir. Daha az polar çözücülerde ise değişim yavaş olmaktadır. Çapraz-bağ yüzdesi farklı olan, eşit kapasiteli iki

reçinede, düşük çapraz-bağlı olanda değişim daha hızlıdır. Çünkü düşük çapraz-bağlı reçine gözenekli olduğundan daha çok su içerir. İyon-değişimi olayını iyonların ve su moleküllerinin diffüzyonu denetler. İyon-değişimi reaksiyonları üç kademede düşünülebilir, a) Yeni gelen iyonların, çözeltilerden reçine taneciklerini saran diffüzyon tabakasına girmeleri, b) Bağlı iyonların reçineden göç etmeleri, c) Bu ayrılan iyonların diffüzyon tabakasından çözeltilere geçmeleri. Seyreltik çözeltilerde iyon-değişimi hızlarının diffüzyon tabakası denetler (film diffüzyonu). Derişik çözeltilerde ise bu hızı tanecik diffüzyonu denetler. Reçinenin tanecik büyüklüğü de hızı belirleyen bir etkidir. Yüksek sıcaklıklarda değişim hızları artar. Oda sıcaklığında ve orta çapraz-bağlı reçinelerde, küçük iyonlar için değişim oldukça hızlıdır.

Şişme : İyon-değişimi olayı bir değiştirici ve bir çözelti arasında olduğundan, çözücü ve değiştirici arasındaki etkileşimler önemlidir. Kuru bir iyon-değiştirici reçine bir çözücü içine konulduğu zaman şişer. Bu olayda, reçinenin çapraz-bağları ve reçine gözeneklerine giren sıvının özellikleri önemlidir. Reçinenin polar gruplarının ve iyonik bileşenlerinin çözücü ile sarılmasına polimerik matrisin esnek kuvvetleri karşı koyar. İç çözelti ve çözücü aktiflikleri arasındaki farktan meydana gelen osmatik basınç, reçine matrisinin karşı basıncına eşit olduğu zaman şişme durur. Çoğunlukla iyon-değiştiricilerde şişme basıncı birkaç yüz atmosfer kadardır. Çapraz-bağlanma ile şişme basıncı doğrusal olarak değişir.

Bir iyon-değiştirici reçine benzen veya kerosen gibi organik çözücülerde de şişer. Bunun nedeni, reçine matrisi ile çözücü arasındaki London kuvvetleri ve iyonlar ile çözücü arasındaki etkileşimlerdir.

Elektrolit ve Elektrolit Olmayan Maddelerin Sorptionu : Kuru iyon-değiştiriciler yüzeylerinde sudan başka maddeleri de adsorplayıp tutulabilir. Bu proses gaz fazından (örneğin etanol ve metanol buharından), sıvı fazdan yada çözelti fazından tutulan maddelerle sağlanabilir. İyon-değiştiricilerin en önemli özelliği kuvvetli elektrolitler ile elektrolit olmayan maddeler arasında kesin olarak ayırma yapabilmeleridir. Reçinede kuvvetli elektrolitler elektrolit olmayanlardan çok daha fazla tutulmaktadır.

Bir sorption olayının gerçekleşmesi için, reçine, bağlı iyonlar, karşı iyonlar arasında kuvvetli etkileşmelerin olması gerekir. İskaletle etkileşmenin

London kuvvetleri ile belirdiğini yukarıda açıkladık. İyonlarla etkileşme sulu çözeltilerde hidrasyon, susuz çözeltilerde ise solvasyon şeklindedir. İyonların yapısı da sorptionu etkileyen önemli etkenlerden biridir. Çapraz-bağ etkisine yukarıda değinilmiştir.

Elektrolit olmayan maddelerin yapısı da reçinenin sorptionunda önemli bir yer tutar. Örneğin bazı alifatik alkoller veya asitlerin zincir uzunluklarının artması ile sorptionun arttığı görülür⁶.

Karşı-iyonlarla kompleks oluşturan maddeler büyük bir kuvvetle yakalanırlar. Örneğin, karşı iyonları transisyon metalleri olan katyon-değiştiriciler amonyak ve aminleri çok kuvvetli tutar^{7,8}.

İyon-değiştirici reçineler hareketsiz bağlı yükler taşıdıkları için, karşı iyonların çözücüye diffüzyonu sırasında çözücü ve reçine yüzeyleri arasında bir elektriksel potansiyel meydana gelir. Donnan potansiyeli adı verilen bu potansiyel, reçinedeki bağlı yüklerle aynı yükteki iyonların, reçine fazına geçmesine karşı koyar.

Reçinenin kapasitesi ve çapraz-bağlanma derecesi yüksek, çözelti seyreltik, karşı-iyon değeri düşük, ortak iyon değeri büyük ise, Donnan itmesi (exclusion) kuvvetlidir. Ancak seyreltik çözeltilerde bile elektrolitin bir kısmı reçine fazına girmektedir. Bu olaya akın (invasion) denir. Derişik çözeltilerde elektrolitin reçine fazına bu tür akını daha da önemli olmaktadır.

II.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Uygulama Alanları

İyon-değiştirici reçineler kimyanın her dalında ve endüstride çok çeşitli uygulama alanları olan maddelerdir. Bu uygulama alanlarından bazıları aşağıda açıklanmıştır.

a. Su Sertliğinin Giderilmesi

İyon-değişiminin endüstriyel bakımdan önemli uygulamalarından biri su sertliğinin giderilmesinde kullanılmasıdır. Reçine dikey bir sütuna doldurulmuş sodyum biçiminde, RNa, bir katyon değiştiricidir. Sert su reçinenin üzerinden dökülür. Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları reçinedeki Na^+ iyonlarının yerlerini alırlar; bu olay reçinenin kapasitesi tükeninceye kadar devam eder. Sütundan çıkan çözeltide Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları görüldüğünde, NaCl çözeltisi ile reçine rejenere edilir.

b. Saf Su Eldesi

Kimyasal amaçlara uygun saf su elde etmek için, doğal su önce hidrojen biçiminde HR, bir katyon-değiştirici reçineden geçirilir. Bu işlem sırasında su da tüm katyonlar reçinenin H^+ iyonları ile değişime girer. Sonra OH^- biçiminde bir anyon-değiştiriciden geçirilerek tüm anyonlar adsorplanır. Bu işlem sırasında da birinci işlemde asitlenmiş olan su da nötralize edilmiş olur.

Yüksek saflıkta suyun eldesi için (örneğin; yüksek basınç türbinlerinde gerekli olan su için) karışık-yatak (mixed-bed) yöntemi uygulanır. Karışım H^+ ve OH^- biçimindeki reçinelerdir. Bu yöntemle en son kalan eser halindeki iyonların da tutulma olanağı vardır. Bu yöntemle hazırlanan suyun iletkenliği, $0.1 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir.

c. Çözeltileri Bileşenlerine Ayırma

A, B ve C iyonlarını içeren belirli miktardaki bir çözelti bir sütundan geçirildiği zaman (Şekil 5), bu iyonlar sütunun tepesinde dar bir bölgede adsorplanır ve reçinedeki X karşı-iyonları ile yer değiştirirler. Şimdi X iyonlarını içeren bir eluent reçineden geçirilirse, iyon-değişimi dengesi kurulur ve X' in fazlası bulunduğu A, B ve C iyonları yer değiştirirler. Her bir iyonun yer değiştirmesi o iyonun seçicilik sabitine bağlıdır. Bu nedenle A, B ve C iyonları sütunun altına farklı hızlarla inerler. Böylece adsorpsiyon bölgeleri üç banda ayrılmış olur. Sonuç olarak sütun yeterli miktarda uzun ise kesin bir ayırma elde edilebilir.

d. Düşük Tenörlü Cevherlerden Uranyum Eldesi

Uranyumun nükleer yakıt endüstrisinde önemli oluşu, gelişen dünya istekleri karşısında yüzde bir oranında uranyum içeren cevherlerin önemini artırmıştır. Bu cevherlerin zenginleştirilmesiyle, bunlardan uranyumun klasik kimyasal yöntemlerle eldesi oldukça pahalıdır. Bu sorun iyon-değiştirici reçinelerin kullanılmasıyla çözülmüştür⁹.

Çok iyi şekilde toz haline getirilerek sulfat asidinde çözülen uranyum cevheri, çözeltide $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ kompleksi halinde bulunur. Kompleks iyonun değerliği büyük olduğu için, çözeltideki diğer iyonlara göre, bir anyon-değiştirici reçine tarafından kolaylıkla tutulur.

Bu yöntemin esası ; içerisinde sulu uranyum sulfat suspansiyonları bulu-

nan dizi haldeki tanklardan, bir anyon-değiştirici reçine yardımıyla uranil kompleksinin ekstraksiyonuna dayanmaktadır.

e. Nadir Toprak Elementleri (Lantanitler) ve Trans Uranyum Elementlerinin (Aktinitler) Ayrılması

iyon-değişimi teknolojisinin en önemli başarılarından biri, atom enerjisi endüstrisinde (fisyon olayı) büyük yer tutan nadir toprak elementlerinin ayrılması yolunda gösterdiği yarara dayanır. Nadir toprak elementleri reçineye karşı benzer seçicilik katsayıları gösterirler. Bu nedenle element'e bir kelasyon maddesi katılarak bu maddelerin reçineye karşı seçicilikleri artırılmış olur, aynı zamanda daha yüksek ayırma faktörleri elde edilir. Şekil 6 da, sulfolanmış bir polistiren katyon değiştirici ile, yüzde beşlik sitrik asit (pH = 3.20) çözeltisi kullanarak 100°C de tipik bir nadir toprak ayırması görülmüřü¹⁰. Spedding bu prosesi eser miktarlardan kilogram ölçüsüne çıkarmayı başarmıřtır¹¹. Laktat, hidrokso butirat ve EDTA gibi kompleks oluşturucu maddeler sitrattan daha etkindirler.

Kademeli elüsyon¹², pH'ı sabit bir hızla devamlı olarak değiştirerek daha etkin bir ayırmaya olanak sağlamıştır. Şekil 7, tüm 15 nadir toprak elementinin 8 saat içinde ayrılmasındaki etkinliği gösteriyor. Başlangıç pH'ı 3.19 olup, eluentin pH'ı saatte 0.107 pH birimi kadar değiştirilmektedir. Her iki şekilde de elementlerin atom sayıları ile ters olarak kazanıldıkları görülmektedir. Bu sıra ile hem hidrat yarıçapları, hem de kompleks oluşturma eğilimi artmakta ve reçineye karşı ilgi azalmaktadır.

Üç değerlikli trans uranyum elementleri (aktinitler), benzer yarıçaplı nadir topraklarla aynı elüsyon sırasını gösterirler. Fakat bunların 9 ve 12 M HCl içinde daha kuvvetli kompleks oluşturma eğilimleri nedeniyle, nadir topraklardan daha önce ayrı bir grup olarak ayrılması sağlanabilir. Bu amaçla, bu asit ile hazırlanan bir çözelti bir katyon değiştiriciden geçirilir¹³.

Bilim adamlarının ellerinde sadece sayılarla ifade edilebilen moleküller bulunduğunda, moleköl mühendisliği çetin bir sınav geçirmiştir. 101. elementin (Mendeleevium, Md) sentez ve tanınmasında mikrogram miktarlardaki einsteinium $^{250}_{99}\text{E}$ in α -partikülleri ile bombardımanı ile bir kaç yüz $^{256}_{101}\text{Md}$ elde edilmiřtir¹⁴. Bu ürün, iyon-değişimi ile, yoğun radyoaktif einsteinium'dan yan ürün olarak elde edilen 100. elementten (Fermium, Fm) ve fisyon ürünleri olan nadir topraklardan ay-

rılır. Ayırma karakteristiği elementin kimyasal olarak tanınmasını sağlamıştır. Ayırma sırasında sayım yapmak için sadece 17 atom bulunuyordu.

f. İyon-Değişimi Zarları

Reçine tanecikleri plastik bir bağlayıcı ile bir arada tutularak veya bir destek kafes üzerine doğrudan doğruya polimerizasyon ile toplanarak iyon-değiştirici zarlar (membrane) elde edilir¹⁵. Zarların bu amaçla kullanılışı mekanik sağlamlığa, iletkenliğe, kimyasal dayanıklılığa, birim hacimdeki kapasitelerine ve seçimli-geçirgenliğe bağlıdır. Bir iyon-değiştirici zar " zar gerilimi " ile karakterize edilir. 25°C de yarı-geçirgen bir zarla ayrılmış pilin E_m :

$$E_m = 0.0592 (t_+ - t_-) \log \frac{C_2 \gamma_2}{C_1 \gamma_1}$$

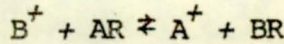
Bu bağıntıda t_+ ve t_- katyon ve anyonların taşıma sayıları, γ_1 ve γ_2 membran'ın her iki yanında kalan çözeltilerin ortalama aktiflik katsayılarıdır. İyon-değişimi zarları yalnızca, konsantrasyonları 0.1 - 0.0001N arasında değişen ve bir çeşitten fazla karşı iyon içermeyen çözeltilerde kullanılabilir.

II.3. İyon Değişimi Seçimliliği

II.3.1. Seçimlilik Tanımları

II.3.1.a. Bir Değerlikli İyonların Seçimliliği

İyon-değişiminin en basit şekli bir değerlikli iyonlar arasındaki değişimdir. Çözeltideki B^+ iyonu ile, reçinede karşı-iyon olarak bulunan A^+ iyonunun yer değiştirmesine dayanan bir-bir iyon-değişimi reaksiyonu aşağıdaki denklemle gösterilebilir (reçine $\equiv R$).



Bu reaksiyon için termodinamik denge sabiti :

$$K_{\text{ter}}^{B/A} = \frac{a_A \cdot \bar{a}_B}{a_B \cdot \bar{a}_A} \quad (\text{II.1.})$$

Bu denklemde, a sulu çözeltide, \bar{a} reçine fazında aktifliklerdir. Referans ve standart hallerin tanımlarına bağlı olarak K_{ter} için farklı sayısal değerler elde edilir. Bazı yazarlar, reçine ve çözelti fazındaki iyonlar için molalitetleri kullanmışlardır. Buna göre, çözeltide veya reçinede iyonların aktiflik katsayıları-

nın bire eşit olduğu hal referans hal ; çözeltili veya reçinede iyonların aktifliklerinin bire eşit olduğu hal ise standart hal olarak seçiliyor. Bu varsayım-
la hesaplanan seçimlilik sabitine molal seçimlilik sabiti denir. Öte yandan, ba-
zı yazarlar, reçine fazında iyonların mol-kesirlerini, çözeltide ise molalite-
lerini dikkate almışlardır. Bu durumda, su ile dengede bulunan reçinenin tek-
iyonlu biçimlerinden biri standart ve referans hal olarak seçilir :

$$X_{AR} \rightarrow 1, a_{AR} \rightarrow 1 \text{ ve } g_{AR} \rightarrow 1$$

ve

$$X_{BR} \rightarrow 1, \bar{a}_{BR} \rightarrow 1 \text{ ve } g_{BR} \rightarrow 1$$

Burada X ve g sırasıyla, reçine fazında mol-kesri v. aktiflik katsayısını gös-
terir. Bu yolla elde edilen seçimlilik katsayısına rasyonel (izlenen, pratik)
seçimlilik katsayısı denir.

Bu çalışmada ikinci yaklaşım izlendi. Bir başka deyişle, aktiflikler ye-
rine, konsantrasyon (veya mol-kesirleri) ve aktiflik katsayıları kullanıldı :

$$K_{\text{ter}}^{B/A} = \frac{C_A \cdot \bar{C}_B}{\bar{C}_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma_A \cdot g_B}{\gamma_B \cdot g_A} \quad (\text{II.2})$$

Bu denklemde C ve γ sırasıyla sulu çözeltide konsantrasyon ve aktiflik katsayı-
sıdır. Reçine fazında mol-kesirleri sırasıyla,

$$X_A = \frac{AR}{AR+BR} \text{ ve } X_B = \frac{BR}{AR+BR}$$

bağıntıları ile tanımlanır. Öte yandan,

$$\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = \frac{X_B}{X_A}$$

bağıntısı yazılabildiği için, bu son üç eşitlik (II.2) denkleminde yerine ko-
nularak :

$$K_{\text{ter}}^{B/A} = \left(\frac{X_B \cdot C_A}{X_A \cdot C_B} \right) \cdot \left(\frac{\gamma_A \cdot g_B}{\gamma_B \cdot g_A} \right) \quad (\text{III.3})$$

elde edilir. (III.3) bağıntısındaki g_A ve g_B terimlerini, termodinamik bakımdan
kesin olarak belirlemek güç olduğundan, yeni bir seçimlilik katsayısı tanımla-

lamak gerekir. (II.3) denkleminde sağdaki birinci çarpan rasyonel (izlenen, pratik) seçimlilik katsayısı veya izlenen (pratik) denge sabiti olarak alınacaktır.

$$K_{app}^{B/A} = \frac{X_B \cdot C_A}{X_A \cdot C_B} \quad (II.4)$$

$K_{app}^{B/A}$ ile verilen seçimlilik katsayısı, B iyonuna göre A biçimindeki iyon-değiştiricinin seçimliliğini gösterir. Seyreltik sulu çözeltilerde A ve B iyonlarının aktiflik katsayıları oranı bire eşit kabul edilerek, termodinamik denge sabiti, izlenen denge sabitine bağlanabilir :

$$K_{ter}^{B/A} = K_{app}^{B/A} \frac{g_B}{g_A} \quad (II.5)$$

Bir iyon-değişimi dengesi için K_{ter} sabit olup, K_{app} reçinenin iyonik bileşimi ile değişmektedir. W.J. Angersinger¹⁶ iyon-değiştirici faza Gibbs-Duhem denklemini uygulayarak reçine aktiflik katsayıları ve mol-kesirleri arasında bir bağıntı vermiştir:

$$X_A d \ln g_A + X_B d \ln g_B = 0 \quad (II.6)$$

Reçine aktiflik katsayıları ve K_{ter} denge sabiti deneysel değerlerden hesaplanabilir. (II.5) denkleminin diferensiyeli alınarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$d \ln g_B - d \ln g_A = -d \ln K_{app} \quad (II.7)$$

(II.6) ve (II.7) denklemlerinden :

$$d \ln g_A = d \ln g_B + d \ln K_{app} = - \frac{X_B}{X_A} d \ln g_B$$

veya

$$(X_A + X_B) d \ln g_B = - X_A d \ln K_{app}$$

bağıntıları elde edilir.

$$X_A + X_B = 1$$

olduğundan, yukarıdaki denklemi aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$d \ln g_B = - X_A d \ln K_{app} \quad (II.8)$$

Bu denklem $X_B \rightarrow 1$ ve $g_B \rightarrow 1$ sınırlarında integre edilerek :

$$\int_{g_B}^1 d \ln g_B = - \int_{X_B}^1 (1-X_B) d \ln K_{app}$$

kısmi integrasyonla aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\ln g_B = - (1-X_B) \ln K_{app} + \int_{X_B}^1 \ln K_{app} dX_B \quad (II.9)$$

(II.6) ve (II.7) denklemlerinden benzer yolla g_A için aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$d \ln g_A = X_B d \ln K_{app} \quad (II.10)$$

$$X_A \rightarrow 1 \quad X_B \rightarrow 0 \quad g_A \rightarrow 1$$

$$\int_1^{g_A} d \ln g_A = \int_0^{X_B} X_B d \ln K_{app}$$

$$\ln g_A = X_B \ln K_{app} - \int_0^{X_B} \ln K_{app} dX_B \quad (II.11)$$

Sonuç olarak, (II.5), (II.9) ve (II.11) denklemlerinden yararlanılarak K_{ter} için matematiksel bir denklem elde edilebilir :

$$\ln K_{ter} = \int_0^1 \ln K_{app} dX_B \quad (II.12)$$

Bu denklemden K_{ter} belirlemek oldukça zordur. $\log K_{app}$, X_B nin doğrusal fonksiyonu olduğu özel durumlarda :

$$X_B = 0.5 \text{ ise } K_{ter} = K_{app} \quad (II.13)$$

Öte yandan, $\log K_{app}$, X_B nin doğrusal fonksiyonu olmasa bile ; $X_B = 0.5$ de $\log K_{app}$ değerinin interpolasyonu ile, genellikle K_{ter} sabitine çok yakın değerler elde edilir.

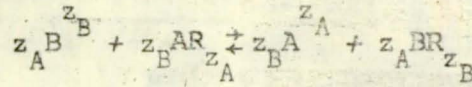
İyon-değişimi reaksiyonlarındaki standart serbest enerji değişimi ile termodinamik denge sabiti arasında bir bağıntı kurulabilir :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{ter}^{B/A} \quad (II.14)$$

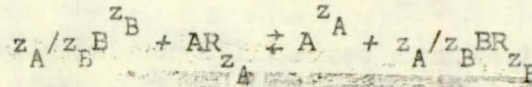
Bu bağıntıda ΔG^0 , bir mol iyon-değiştiricinin A biçiminden B biçimine tam olarak dönüşmesi ile ilgili standart serbest enerji değişimidir.

II.3.1.b. Çok Değerlikli İyonların Seçimliliği

Reçinede karşı iyon olarak bulunan A^{z_A} iyonu ile çözeltili fazındaki B^{z_B} iyonunun yer değiştirmesine dayanan bir iyon-değişimi reaksiyonu için aşağıdaki denklemi alalım :



veya



Bu iyon-değişimi reaksiyonu için seçimlilik katsayısı :

$$K_{app}^{B/A} = \frac{X_B^{z_A/z_B} \cdot C_A}{X_A \cdot C_B^{z_A/z_B}} \quad (II.15)$$

Burada reçine fazında mol-kesirleri sırasıyla :

$$X_B = \frac{BR_{z_B}^{z_B}}{AR_{z_A}^{z_A} + BR_{z_B}^{z_B}} \quad \text{ve} \quad X_A = \frac{AR_{z_A}^{z_A}}{AR_{z_A}^{z_A} + BR_{z_B}^{z_B}}$$

Termodinamik denge sabiti :

$$K_{ter}^{B/A} = K_{app}^{B/A} \cdot \frac{g_A^{z_A/z_B} \cdot \gamma_A}{g_A \cdot \gamma_B^{z_A/z_B}} \quad (II.16)$$

burada γ_A ve γ_B çözelti fazındaki iyonların ferdi aktiflik katsayılarıdır. Ancak bu termodinamik bakımdan doğru değildir. Çünkü her hangi bir işaretli iyonun aktiflik katsayısını zıt işaretli iyonla ilgili olmadan belirlemek olanaksızdır. Fakat ortalama aktiflik katsayıları deneysel olarak belirlenebilir. Buna göre çözeltide klorür iyonu gibi tek tip ortak iyonun olduğunu kabul ederek,

Y_A/Y_B oranı için aşağıdaki bağıntı yazılabilir :

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \frac{Y_{ACL}^{z_A+1}}{(Y_{BCL}^{z_B+1})^{z_A/z_B}}$$

Bu bağıntıdan yararlanarak (II.16) denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$K_{ter}^{B/A} = K_{app}^{B/A} \cdot \frac{g_B^{z_A/z_B}}{g_A} \cdot \frac{Y_{ACL}^{z_A+1}}{(Y_{BCL}^{z_B+1})^{z_A/z_B}} \quad (II.17)$$

Tek-değerlikli iyonların seçimliliği çok-değerlikli iyonların seçimliliğinden çok daha basittir. Çünkü birinci durumda reçine bileşimi yalnızca sulu çözeltideki iyonik konsantrasyonun oranı ile değişir. Fakat ikinci durumda reçine bileşimi sulu çözeltideki toplam konsantrasyonla da değişmektedir.

Çok-değerlikli iyonların bu davranışları matematiksel olarak açıklanabilir ; sulu fazda mol-kesri N ve toplam konsantrasyon C ile gösterilerek :

$$N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} = \frac{C_A}{C}$$

$$N_B = \frac{C_B}{C_A + C_B} = \frac{C_B}{C}$$

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{C \cdot N_A}{C \cdot N_B} \cdot \frac{z_A/z_B}{z_A/z_B}$$

Bu bağıntılar (II.15) denkleminde yerlerine konularak şu bağıntı elde edilir:

$$K_{app}^{B/A} = \frac{X_B^{z_A/z_B}}{X_A} \cdot \frac{C \cdot N_A}{C \cdot N_B} \cdot \frac{z_A/z_B}{z_A/z_B}$$

Bu denklem tekrar düzenlenerek :

$$K_{app}^{B/A} = \frac{X_B^{z_A/z_B}}{X_A} \cdot \frac{N_A}{N_B \cdot C^{z_A - z_B/z_B}}$$

veya

$$\frac{N_A}{N_B \cdot C^{z_A - z_B/z_B}} = K_{app}^{B/A} \cdot \frac{X_A}{X_B^{z_A/z_B}}$$

Reçine fazın belirli bir bileşimi için, bu denklemin sağ tarafı sabit olur. Çünkü $X_A + X_B = 1$ olduğu için $X_A/X_B^{z_A/z_B}$ sabittir. Ancak sol taraf çözeltideki iyonların toplam konsantrasyonu ile değişir. Öte yandan uni-univalent değişme için toplam konsantrasyonun denklemin sol tarafına etkisi yoktur. Çünkü denklemin sol tarafı yalnızca çözeltideki iyonların mol-kesri oranına $N_A/N_B^{z_A/z_B}$ ye bağlı olmaktadır.

II.3.2. İyon Değişimi Seçimliliğini Etkileyen Faktörler

İyon-değişimi seçimliliği üzerinde yapılan çalışmalarda, Bölüm II.3.1 de açıklanan seçimlilik katsayısı $K_{app}^{B/A}$ nın, reçinenin çapraz-bağlanmasına, bileşimine ve kapasitesine, reçinenin fonksiyonlu grubuna, çözeltinin iyonik şiddetine ve bileşimine, sıcaklığa, basınca ve diğer bazı etkenlere bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan yararlanarak, seçimlilik ile ilgili bazı genel kuralların çıkarılması sağlanmıştır.

Reçinede karşı-iyon olarak bulunan A iyonu ile çözelti fazındaki B iyonunun yerdeğiştirmesine dayanan bir iyon değişimi reaksiyonunda ($K_{app}^{B/A} > 1$) reçinenin şişmesinin azalmasına yol açan faktörler seçimliliği artırır. Bu faktörler çapraz-bağ sayılarının artması, reçinenin kapasitesinin düşmesi, fonksiyonlu grupların iyonlaşma derecelerinin azalması, çözelti konsantrasyonunun artması olarak özetlenebilir.

Seçimliliği reçinenin iyonik bileşimine, yani yeğlenen B iyonunun mol-kesrine bağlamak oldukça zor anlaşılmaktadır. Bazı haller akışında, genellikle X_B in

azalması ile seçimliliğin arttığı deneysel olarak saptanmıştır¹⁷.

$$X_B = 0 \text{ da } K_{app}^{B/A} > K_{ter}^{B/A} \text{ ve } X_B = 1 \text{ de } K_{app}^{B/A} < K_{ter}^{B/A}$$

Bu davranışa neden olarak reçinenin homojen olmaması gösterilmektedir¹⁸. Çünkü iyon-değiştirici reçinelerdeki çapraz-bağların dağılımı reçinenin her tarafında aynı değildir. Bazı bölgeler daha çok çapraz-bağlanmışır. Bu düzensiz çapraz - bağlanmadan dolayı, çevreleri farklı olan fonksiyonlu grupların özellikleri değişik olacaktır. Doğal olarak, farklı özelliklere sahip olan fonksiyonlu gruplar reçinenin seçimliliğini etkileyecektir. D. Reichenberg çapraz-bağlanma dereceleri ve kapasiteleri birbirine eşit, fakat fonksiyonlu gruplarının dağılımı farklı olan iki reçine hazırlayarak, bunların seçimliliklerinin birbirinden farklı olduğunu deneysel olarak belirtmiştir¹⁹.

Seçimlilik üzerine toplam çözelti konsantrasyonunun da karışık bir etkisi vardır. Konsantrasyonun artması reçinenin şişmesini ve su aktifliğini azaltarak seçimliliğin artmasına yol açar. Akının (invazyon) önemli olmadığı durumlarda, çözeltinin iyonik şiddetinin etkisi dikkate alınmaz. Derişik çözeltilerde bazı özel etkiler ortaya çıkar. Örneğin seçimlilik tersine döner.

İyon-değişiminde seçimlilik üzerine sıcaklığın etkisi oldukça karışıktır. Isı değişimi kalorimetrik olarak veya seçimlilik sabitinin sıcaklık katsayısından bulunabilir. Genellikle oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda değişim ısıları çok küçüktür. Elde edilen entalpiler iyonların çözelti içindeki seyrelme (hidratasyon) konsantre olma (dehidratasyon) işlemlerine benzerdir. Karşı iyonlar bağlı iyonlara spesifik olarak tutulurlarsa ısı etkisi artabilir.

Özel etkileşmelerden dolayı, reçineye bağlı olan iyonun da seçimlilik üzerine önemli bir etkisi bulunur. Örneğin bir karboksilli asit reçinesinde iyon, $-COO^-$, ile H^+ iyonu bir bağ yapar. Bu nedenle reçinenin H^+ iyonlarına karşı gösterdiği seçimlilik büyür.

Bağlı iyonlar veya iskeletin aromatik halkaları ile çözeltideki organik iyonlar arasındaki etkileşmeler, reçinenin yapısıyla ilgili olup, seçimliliğe etki eden önemli faktörlerden biridir. Örneğin, polistiren tipindeki bir reçine, alifatik iyonlara göre aromatik iyonlara karşı daha büyük seçimlilik gösterir.

Organik iyonların büyüklüğünün artması ile seçimlilik artar.

Seçimliliği iyonların özelliklerine bağlamak çok daha ilginçtir. İyonların özelliklerinin seçimliliğe etkileri üç bölümde toplanabilir :

- Seçimlilik, iyonların yüklerinin artması ile büyür,
- Seçimlilik iyonların yarıçaplarının (hidrat) azalması ile artar,
- Seçimlilik iyonların polarlığının artmasıyla artar.

Şekil 8 da iyonların hidrat yarıçaplarına, r_h , karşı $\log K_{app}$ değerleri çizilmiştir. Benzer yapıdaki iyonlar karşılaştırıldığında; alkali metaller ve toprak alkaliler için b kuralının tutarlı olduğu görülüyor. Öte yandan, hidrat yarıçapları aynı olan iyonlardan, yükü büyük olan iyonların seçimliliklerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Şekil 9 da iyonların kristal yarıçaplarına, r_c , karşı $\log K_{app}$ değerleri çizilmiştir. Bu şekilden de a ve b kurallarının tutarlı olduğu ispatlanmış oluyor. Ayrıca kristal yarıçapları yaklaşık olarak eşit fakat $3+$; $2+$; ve $1+$; yüklerindeki kobalt (III) kompleks iyonlarının seçimlilik sırasının artan yük sırasına göre olduğu B.Baysal tarafından saptanarak a ve b kurallarına bir kesinlik getirilmiştir¹.

II.3.3. İyon-Değişimi Seçimliliğinin Açıklanmasında Önerilen Kuramlar

II.3.3.a. Gregor Kuramı

İyon-değiştirici reçinelerin özellikleriyle ilgili ilk model 1948 de Gregor²⁰ tarafından verilmiştir (Şekil 10). Gregor reçine matrisi için esnek bir yay modeli önermiştir. Reçinedeki karşı iyonların konsantrasyonu çözeltideki iyonlardan büyük olduğu için reçine şişer. Reçine şişerken esnek yaylar gerilir ve şişmeye karşı koyar. Esnek karşı basınç osmotik basınca eşit olduğu zaman şişme durur (Jerge) Esnek şişme basıncı olarak adlandırılan bu basıncın, şişmede, sorptior'da ve iyon-değişimi dengesinde önemli bir rolü vardır. Gregor reçinedeki iyonların hidrat biçiminde olduğu varsayımına dayanarak, seçimliliğe farklı iyonik hacimlerin yol açtığını önermektedir. Bu modelin matematiksel bağıntısı:

$$RT \ln K_{app}^{B/A} = \pi (\bar{V}_A - \bar{V}_B) \quad (II.18)$$

Bu bağıntıda \bar{V}_A ve \bar{V}_B reçinedeki A ve B iyonlarının hidrat iyonik hacimleri, π reçinenin esnek karşı basıncıdır. Elementlerin periyotlu cetvelinde, alkali metaller için hidrat iyonik hacimlerinin grubun altına doğru azaldığı görülür.

Gregor'un matematiksel bağıntısından aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

a. π daima pozitif olduğundan $\ln K_{app}^{B/A}$ pozitif olur veya $\bar{V}_A > \bar{V}_B$ ise $K_{app}^{B/A} > 1$. Buna göre hidrat iyonik yarıçapı küçük olan iyonlara karşı, reçinenin gösterdiği seçicilik büyük olur. Bu sonuç alkali metaller için elde edilen deneysel sonuçlarla uygunluk gösterir :

$$Cs > K > Na > Li$$

b. Belirli bir iyon-çifti için ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$) nin işareti değişirse, $\ln K_{app}^{B/A}$ da işaret değiştirir. ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$) nin işaretini değiştiren koşullar, seçicilik sırasını ters döndürür. Bu olaya ilginin (affinite) ters dönmesi denir.

c. $\bar{V}_A > \bar{V}_B$ ise, X_B in artması ile seçiciliğin azaldığı deneysel olarak saptanmıştır.

d. Belirli bir X_B değerinde, çapraz-bağlanmanın artması ile π ve $K_{app}^{B/A}$ artar. Bir çok durumda bunun doğru olduğu görülür. Ancak orta derecede çapraz-bağlı reçinelerde (% 10 DVB) bile hidrojen-sezyum sistemi için bu yaklaşım doğru olmaktadır. Çapraz-bağlanma derecesi % 25 olan reçinelerde $K^+ - Na^+$ sisteminde seçicilik düşmeye başlar.

Gregor kuramı ilginin ters dönmesini açıklamak için yeterli değildir. b de tartışılan sonuca göre ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$) nin işaretinin değişmesiyle ilgi ters döner. Burada sorun ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$) nin işaretinin nasıl değişeceğidir. Bunun akla uygun açıklaması ; belirli koşullar altında iyonların tamamen dehidrat olabileceğidir. Buna göre ($\bar{V}_A - \bar{V}_B$) nin işareti değişebilir. Ancak bu durum doğru olsaydı, ilginin ters dönmesi olayının ani olması gerekirdi. Gerçekte bu değişmeler yavaş yavaş olmaktadır.

Daha sonra, Lazare ve Gregor²¹ yukarıda açıklanan modelin kapsamına elektrostatik etkileşmeleri de alarak, bu modeli düzelttiler (Şekil 11). Bu modele göre, iyon-değiştirici reçineler, yüzeyi aynı elektrikle yüklü birbirlerine esnek yaylarla bağlanmış paralel plakalar olarak ele alınıyor. Plakalar arasındaki sıvı zıt yük taşıyor. Bu model yalnızca şişme ve elektrolit-sorption dengesine uygulanmıştır.

II.3.3.b. Katchalsky ve Harris-Rice Modeli.

Katchalsky²² ve Harris-Rice²³ tarafından önerilen modeller bir çok noktalarda birbirine benzemektedir. Her iki model de önce lineer polielektrolitler için geliştirilmiş ve daha sonra çapraz-bağlı jelleri de kapsamak üzere genişletilmiştir (Şekil 12). Bağlı iyonik grupları içeren matris sert çubuk biçiminde segmanlarla gösterilir. Bu segmanların oluşturduğu zincirler çapraz-bağlanmışlardır. Her segman bir tane iyonlaşmış grup içerir. Bu modelde elektrostatik çekim kuvvetleri temel olarak alınmıştır. Katchalsky modelinde aynı zincirin tüm bağlı grupları arasında etkileşme dikkate alındığı halde, Harris-Rice modelinde bir bağlı grubun en yakın komşu gruplarla etkileşmesi göz önüne alınmaktadır. Bu nedenle Katchalsky modeli hafif çapraz - bağli jellere uygulanabildiği halde Harris-Rice modeli daha ileri derecede çapraz-bağlı reçineler için uygundur.

Harris-Rice modeli aşağıdaki varsayımlara dayanır :

- Elektrostatik çekim en yakın komşu bağlı gruplar arasında etkindir. Bu gruplar noktasal yükler halinde ele alınır,
- Elektrostatik itmeler nedeniyle jel bir denge hacmine kadar genişler,
- Bağlı polar gruplar karşı iyonlarla sarıldığı gibi bazıları boş durumdadır. Değişebilen iyonların bağlanma gücü K_A veya K_B gibi ayrışma sabitleriyle karakterize edilir,
- Serbest enerjinin en küçük değeri bağlı iyonların sayısının maksimum olduğu bölgededir.
- Bağlı olmayan iyonlar üzerine reçinenin bir etkisi yoktur. Bu nedenle, reçinede serbest A ve B katyonlarının konsantrasyonu dış çözültideki C_A ve C_B konsantrasyonları ile orantılıdır.

İleri sürülen bu modele dayanarak :

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{K_A \cdot C_F}{K_B \cdot C_A} \left(\frac{n_A + n_B + n_0}{n_A} \right) \quad (II.19)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada n_A ve n_B bağlı karşı iyonların sayılarının, n_0 serbest değişim noktalarının sayısını gösterir. İyon-değişimi dengeleri için :

$$K^{B/A} = \frac{C_A}{C_B} \left(\frac{\text{toplam B}}{\text{toplam A}} \right) \text{ reçine} \quad (II.20)$$

bağıntısı verilmiştir. Bu son iki denklemden reçinenin seçimliliğinin n_0 ve $\frac{C_A}{C_B}$ gibi iki bağımsız niceliğin fonksiyonu olduğu anlaşılır.

II.3.3.c. Pauley Modeli

Pauley'e göre karşı-iyonlar ile reçineye bağlı iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler coulomb kanununa uymaktadır²⁴. Burada karşı-iyonlar, bağlı iyonlara mümkün olduğu kadar yaklaşmak zorundadır. Bağlı iyonlar ve karşı-iyonlar AR ve BR ile gösterilerek karşı-iyonların ise, en yakın yaklaşıma uzaklığında oldukları kabul edilirse, A ve B nin değişmesi aşağıda gösterilen iki aşamada ilerliyebilir :

$$AR + A + R \quad (II.21)$$

$$R + B + BR \quad (II.22)$$

Bu iki reaksiyon için ΔG_1^0 ve ΔG_2^0 serbest enerji değişimleri coulomb kanununun uygulanması ile aşağıdaki gibi yazılabilir :

$$\Delta G_1^0 = \int_{a_A^0}^{\infty} \frac{e^2}{r^2 \epsilon} dr = \frac{e^2}{a_A^0 \epsilon} \quad (II.23)$$

$$\Delta G_2^0 = \int_{\infty}^{a_B^0} \frac{e^2}{r^2 \epsilon} dr = - \frac{e^2}{a_B^0 \epsilon} \quad (II.24)$$

Burada e elektronik yük, ϵ dielektrik sabiti, r bağlı yükün merkezinden olan uzaklık a_i^0 karşı-iyon (i) ile bağlı iyon grubu arasındaki en yakın uzaklık (Debye-Hückel parametresi). Buradan tüm proses için serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{a_A^0} - \frac{1}{a_B^0} \right) \quad (II.25)$$

olarak yazılabilir. Termodinamik denge sabiti :

$$\ln K_{\text{ter}}^{B/A} = - \frac{\Delta G^0}{kT} = \frac{e^2}{\epsilon kT} \left(\frac{1}{a_B^0} - \frac{1}{a_A^0} \right) \quad (II.26)$$

olarak bulunur. Bu denkleme göre a^0 değeri küçük olan karşı-iyonun reçine üzerinde daha kuvvetle tutulacağı anlaşılmaktadır.

II.3.3.d.Eisenman Kuramı

Eisenman iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinden başka hidrasyon enerjilerini de dikkate aldı²⁵. Eisenman kuramına göre bir iyon- değişimi reaksiyonu iki kısma bölünebilir.

1. Seyreltik bir çözeltide bulunan B iyonu bağlı grupla temasa geçer,
2. A iyonu bu sırada reçineden ayrılıp çözeltiliye aktarılır.

Bu iki aşamada iyonlar arasındaki etkileşme aşağıdaki biçimde ilerler.

a. Bağlı gruplarla karşı-iyonların arasındaki elektrostatik etkileşme,

b. B iyonu ile bağlı grubun dehidrasyonu olayında ΔG_B^0 ve ΔG_R^0 standart serbest hidrasyon enerjileri iyon-değişimindeki serbest enerjiyi tanımlar.

Termodinamik denge sabiti,

$$K_{\text{ter}}^{B/A} = - \frac{\Delta G_{B/A}^0}{RT} \quad (\text{II.27})$$

ile verilir. Bu denklemde ;

$$\Delta G_{B/A}^0 = \left(\frac{e^2}{r_R + r_A} - \frac{e^2}{r_R + r_B} \right) - (\Delta G_A^0 - \Delta G_B^0) \quad (\text{II.28})$$

bağıntısı Eisenman'ın yukarıda belirtilen görüşlerini toplamaktadır. Eisenman tarafından yukarıda elde edilen bağıntılardan şu sonuçlar çıkarılabilir.

Bağlı polar gruplarının alan şiddetleri düşük ise r_R büyük olacaktır. Sulfolanmış reçineler için durum böyledir. Bu koşullar altında elektrostatik etkileşmelerden gelen serbest enerji değişimi ihmal edilebileceği için tüm proses - $(\Delta G_A^0 - \Delta G_B^0)$ terimi tarafından denetlenir. Bu nedenle hidrasyon enerjileri düşük olan karşı-iyonlar bu tür reçinelerde yeğlenir. Buna dayanarak :

$$Cs > K > Na > Li$$

sırası bulunmaktadır. Öte yandan fonksiyonlu gruplarının alan şiddeti kuvvetli olan reçinelerde r_R küçük olacaktır. Karboksilat reçineleri için durum böyledir. Bu tür reçinelerde elektrostatik terimin katkısı büyüktür. İyon-değiştirici küçük yarıçaplı iyonla karşı yüksek bir seçicilik gösterir. Seçicilik sırası tersine döner.

$$Li > Na > K > Cs$$

II.3.3.e. Ling Kuramı

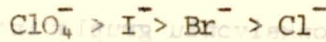
Bir çok bakımdan Eisenman kuramına benzemektedir. Ling²⁶ Eisenman'ın görüşlerinde, çeşitli değişmeler ileri sürdü. Bağlı iyonlara örnek olarak karboksilat taşıyan reçineleri aldı. Modelini başlıca biyolojik sistemlere uyguladı. Ling'in geliştirdiği model daha basit olmakla beraber seçicilik sıraları daha kesin olarak hesaplanabilmektedir.

II.4.1. Anyon Değişimi Seçiciliği

Önceki bölümlerde, iyon-değişimi seçiciliğini açıklamak için önerilen kuramlar ile deneysel sonuçlar arasında ilişkiler kurulurken, seçiciliğin bazı faktörlere bağlı olarak değiştiğine değinilmiştir. Anyon-değişimi seçiciliği de, aynı tipteki etkenlere bağlı olarak açıklanabilir.

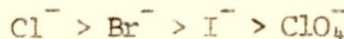
D.Reichenberg²⁷ ayrıntılı hesaplarla, kuvvetli baz anyon-değiştiriciler üzerinde Cl^- , Br^- , I^- ve ClO_4^- iyonlarının anyon-değişimi seçiciliğini etkileyen en önemli faktörün hidratasyon enerjisi olduğunu göstermiştir. Bu durum, elektriksel alan şiddeti çok düşük olan kuarterner amonyum gruplarını içeren reçineler dikkate alınarak açıklanabilmektedir. İyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, iyon-su etkileşmelerinden çok daha küçüktür.

Örneğin, klorür ve perklorat iyonları arasındaki toplam elektrostatik enerji farkı yalnızca 10.4 kcal/mol olmasına rağmen bu iki iyonun hidratasyon enerjileri arasındaki fark 30.5 kcal/mol'dür. Seçicilik sırasını hidratasyon enerjilerinin denetlediği kabul edilirse :

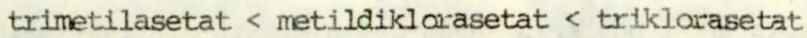


sırası bulunur.

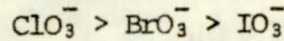
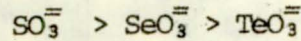
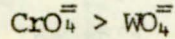
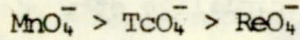
Kuvvetli baz değiştiricilerden zayıf baz değiştiricilere doğru gidildikçe, elektriksel alan şiddeti artar. Bu durumda elektriksel etkileşmeler, seçicilik sırasını etkileyen başlıca faktör olur. Bu tür reçineler için anyonik seçicilik sırası, yukarıda açıklanan sıranın tersine döner :



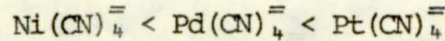
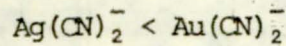
İyon-su etkileşmeleri sulu çözelti fazında çok daha etkindir. Bu nedenle hidratasyon eğilimleri büyük olan, küçük çaplı veya yüksek yüklü iyonlar, büyük iyonları reçine fazına iterler. Bazikliği daha zayıf olan anyonun iyon-su etkileşmesi daha az olacağından seçimliliği büyük olur. Bu durumdaki anyonların seçimliliğine örnek olarak; trimetilasetat, metildiklorasetat ve triklorasetatın seçimlilik sırası verilebilir. Metil grubunun yerine klor grubunun geçmesi iyonun büyüklüğünü değiştirmez, ancak anyonun bazikliğini azaltır. Bu üç iyon aynı büyüklükte olmalarına rağmen, baziklik kuvvetleri farklıdır. Sonuç olarak, bazikliği en az olan anyonun seçimliliğinin daha büyük olması gerekir. Bu yaklaşımla elde edilen seçimlilik sırası deneysel olarak bulunanla aynıdır :



Aynı ligandlarla aynı gruptaki elementlerden yapılan kompleks anyonların baziklik kuvvetleri önceden kestirilebilir. Bir grubun altına doğru elektropozitiflik azaldığı takdirde, baziklik kuvvetinin artması gerekir ve buna bağlı olarak seçimlilik düşer. Örneğin,

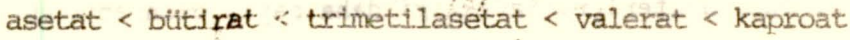


Öte yandan, bir grubun altına doğru inildikçe elektropozitiflik artarsa, aynı yönde seçimliliğin de artması gerekir. Örneğin :



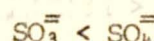
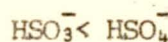
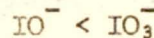
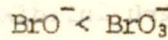
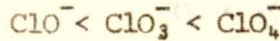
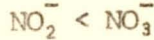
İyon büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak seçimlilikteki değişme tartışıldığında, iyon-su etkileşmelerinden başka su-su etkileşmeleri de dikkate alınmalıdır. Bilindiği gibi su molekülleri hidrojen bağları ile bağlanarak sağlam tetrahedral bir yapı oluşturur. Bu nedenle çözelti fazında suyun oldukça sağlam bir yapısı vardır. Ancak reçine gözeneklerindeki suyun, hidrojen bağlarıyla bağlanmış, sağlam tetrahedral yapıya sahip olma şansı oldukça azdır. Bu nedenle sulu fazdaki sağlam su yapısını parçalamak isteyen büyük iyonlar reçine fazına itilerek, reçineye bağlı kuarterner amonyum iyonları ile iyon-çifti oluşturmaya

zorlanır. Örneğin, yağ asitleri anyonlarının büyüklük sıraları bu duruma uymaktadır:



Bu sıra, klörüre karşı bu iyonların gözlenen seçimlilik sabitleriyle aynı yöndedir. Bu iyonların tümünün baziklik kuvvetleri aynı olup, seçimliliğe etki eden faktör iyonlar arasındaki büyüklük farklarıdır. Ayrıca iyon büyüklüğünün artması ile, seçimlilikteki artma reçinenin gözenek çapının büyüklüğü ile kısıtlanır. Örneğin % 2 çapraz-bağlı bir reçineye 10 Å çapındaki iyonlar kolaylıkla girdiği halde, % 10 çapraz-bağlı bir reçineye 5 Å dan daha büyük olan iyonlar çok zor girerler. Iguchi²⁸ politiyonatların ($S_nO_6^{n-}$, n = 2,3,4,5) farklı büyüklükte olmalarından yararlanarak, bunların anyon-değişimi ile ayrılabilceğini göstermiştir.

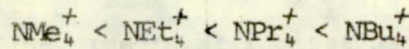
Iyon büyüklüğü ile baz kuvvetinin, iyon-değişimi seçimliliğine etkisi ters yönde olabilir. Örneğin formiyat anyonu asetat anyonundan daha büyük seçimlilik gösterir. Bu iki iyonun büyüklükleri karşılaştırılırsa asetatın seçimliliğinin daha yüksek olması gerekirdi. Burada seçimliliğe etki eden faktör baziklik kuvvetidir. Eğer iyon büyüklüğü ve baz kuvvetinin seçimliliğe etkisi aynı yönde ise reçinenin seçimlilik sırasını kestirmek olanağı elde edilebilir :



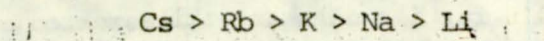
II.4.2. Katyon Değişimi Seçimliliği

Önceki bölümlerde tartışılan temel iyonik etkileşmelerin ışığında; şimdi katyon değişimi seçimliliğini denetleyen başlıca faktörleri açıklayabiliriz. Basit bir değerlikli katyonlar basit bir değerlikli anyonlardan daha küçüktür. Yüksek yoğunluklarının yüksek olması nedeni ile hidrasyon enerjileri katyon-değişimi seçimliliğinde önemli bir rol oynar. Büyük katyonlar için, su-su etkileşmeleri

nedeniyle seçimlilik iyonun kristalografik büyüklüğü ile ilişkilidir. Örneğin , sulfonik asit reçineleri üzerinde tetraalkil amonyum iyonlarının gözlenen seçimlilik sıraları bu duruma uymaktadır :



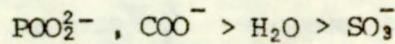
İyon-su etkileşmelerinden dolayı, tek atomlu katyonlar için, kristalografik büyüklük önemli olmayıp, hidrat iyonlarının büyüklüğü seçimliliği etkiler. Örneğin, elementlerin periyotlu cetvelinde alkali metaller grubunun altına doğru inildikçe iyonların kristal yarıçapları artmakta olup, hidrat yarıçapları azalmaktadır. Bu durumda, seçimlilik sırası sulfolanmış katyon- değiştiriciler üzerinde aşağıdaki gibi olmaktadır :



Görüldüğü gibi, yarıçapı daha küçük olan hidrat iyonlar reçine tarafından yeğlenmektedir. Fakat nötral veya alkali çözeltilerde zayıf asit reçineleri ($-COO^-$ ve POO_2^- fonksiyonlu gruplarını içeren reçineler) üzerinde bu katyonların seçimlilik sıraları ters döner :

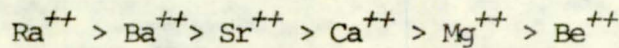


Bu duruma neden olarak iyonların polarlık sırası gösterilebilir. Polarlık sırası şu,



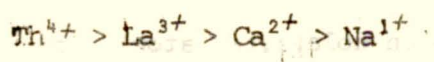
olduğu için, sudan daha polar olan anyonlar alkali metallerdeki suyla yer değiştirerek bu iyonlarla bağ yapar. Bu nedenle, iyonların kristal yarıçaplarının azalmasıyla reçineye karşı ilgi (affinite) artar.

Çok değerlikli iyonların katyon değişiminde, seçimlilik ile ilgili bazı genel kurallar verilebilir. Sulfolanmış reçinelerin üzerinde toprak alkali metallerin seçimlilik sırası :

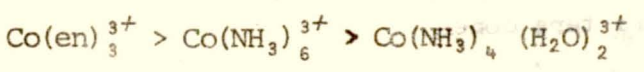


Bu sıradan da görülmektedir ki, aynı yükteki iyonların hidrat yarıçaplarının azalmasıyla seçimlilik artmaktadır. Öte yandan hidrat yarıçapları aynı, yükleri farklı olan katyonların seçimliliği iyon yükünün artmasıyla büyür. Bu duruma

örnek olarak aşağıdaki metallerin seçicilik sırası verilebilir :



Çok değerlikli iyonlar durumunda, elektrostatik etkileşmeler de dikkate alınmalıdır. Genellikle çok değerlikli iyonların kompleksleri reçine fazında ligandlarıyla tutulmaktadır. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ve $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ komplekslerinin seçicilikleri, bu iyonların hidrat komplekslerinin seçiciliğinden daha büyük bulunmuştur. Çünkü su moleküllerinin asidik protonlarına göre daha zayıf asidik olan amonyum grubunun protonları, sulu faz ile daha az etkileşmektedir. Gümüş etilen diamin kompleksi hidrofilik CH_2 gruplarını içerdüğinden, reçine tarafından büyük bir kuvvetle tutulur. Aynı nedenlere bağlı olarak kobalt komplekslerinin seçicilik sırası aşağıda gösterilen sırayı izlemektedir :



B Ö L Ü M III

DENEYSEL KISIM

III.1. Kullanılan Maddeler

III.1.1. İyon-Değiştirici Reçine

Bu çalışmada İyon-değişimi reaksiyonları için, bir katyon-değiştirici reçine olan % 4 çapraz-bağlı hidrojen biçiminde (RH), 20-50 mesh'lik sulfolanmış polistiren (Dowex-50Wx4) kullanıldı.

III.1.2. Karşı Tuzlar

İyon-değişimi dengelerinde karşı tuz olarak Merck ürünü % 99 saflıkta lan-tanyum nitrat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kullanıldı.

III.1.3. Kompleks Bileşiklerin Hazırlanması

a. Hekzamin Kobalt (III) Klorür²⁹, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$

100 gram kobalt (II) klorürün, sudaki oldukça derişik çözeltisine, 30 gram amonyum klorür ve hafif amonyak kokuncaya kadar % 20 lik amonyak çözeltisinden katıldı. İlk kez ayrılan $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]|\text{Cl}_2$ den oluşan çökelek yükseltgenmek için, AgCl in aşırı miktarda % 20 lik amonyaktaki çözeltisiyle reaksiyona sokuldu (Bu çözelti ; 75 gram AgNO_3 ın NH_4Cl çözeltisi ile çöktürülmesinden sonra % 20 lik amonyakla çözülmesiyle elde edildi). Kristaller tamamen çözününceye kadar, karışım yaklaşık olarak 24 saat, 40°C de bekletildi. Bu sırada ayrılan çökelek metalik hale indirgenen gümüşle hekzamin kobalt (III) klorür karışımından oluşmaktadır. Çözelti aktarıldıktan sonra, çökelek metalik gümüşten temizlenmek için 25°C lik su ile bir kaç kez yıkanarak süzldü. Toplanan çözelti su banyosunda yaklaşık olarak 80°C buharlaştırıldı. Buharlaşma sırasında hafif bulanıklık oluşur oluşmaz, derişik klorür asidi katılarak ve soğuk suda soğutularak kristallendirildi. Sarı-kahve renkli $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ saf olarak elde edildi.

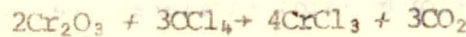
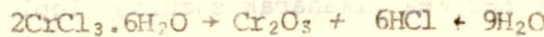
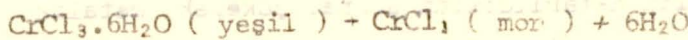
Şekil 13 de bu kompleksin UV-görünen ışık spektrometresiyle çekilmiş spektrumu görülüyor.

b. Hekzamin krom (III) nitrat²⁹ $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$

Susuz krom (III) klorür (hazırlanması aşağıda açıklanmıştır), sıvı haldeki amonyakla reaksiyona sokulduğunda, 5 veya 6 molekül amonyakla sıkıca birleşerek hekzamin veya pentamin krom (III) iyonlarından oluşan kompleks katyonlar verir, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$. Böyle bir çözeltiye nitrat asidi ilave edildiğinde, hekzamin katyonunun nitrat tuzu elde edilir, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$. Çözeltide kalan pentamin kompleksi klorürün asidiyle klorürü biçiminde çöktürülebilir,
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$.

Büyük bir balonda 500 ml amonyak çözeltisinin kaynatılmasıyla çıkan amonyak gazı, içinde susuz CaCl_2 bulunan iki uzun borudan ve sodyum hidroksit taneleri içeren bir U borusundan geçirildi. Bu surette iyice kurutulmuş amonyak içinde 8 gram ince toz halinde susuz krom (III) klorür bulunan bir erlenmayere gönderildi. Erlenmayerin ağzı havadan CO_2 girmesine engel olacak şekilde üzerinde bir gaz çıkış ve giriş borusu bulunan bir mantarla kapatıldı. Reaksiyon kabı içerisinde 80°C lik bir soğutucu karışımı (katı CO_2 ve eter karışımı) bulunan bir devar kabına yerleştirildi. Reaksiyon kabındaki CrCl_3 kristalleri aşırı miktarda sıvı amonyakla örtülerek kırmızımsı kahve renkli bir kütle haline geldikten sonra işlem durduruldu. Karışım küçük bir porselen kapsüle dökülerek amonyağın fazlası havada uçuruldu. Geriye kalan madde 30 ml buzlu suyla ezilerek bir nüçeden süzüldü ve az miktarda soğuk suyla yıkandı (yıkama suyu pembe renkte akıncaya kadar). Açık renkteki çözeltiye derişik nitrat asidi katılarak hekzamin krom (III) nitrat kristaller halinde elde edildi. Küçük bir nüçeden süzülen kristaller temizlenmek için, bir kaç damla nitrat asidi ile asitlendirilmiş az miktarda sıcak suda çözüldü ve nitrat asidiyle tekrar çöktürüldü. Şekil 14 de bu kompleksin UV-görünen ışık spektrometresiyle çekilmiş spektrumu görülmüştür.

Susuz krom (III) klorür³⁰ CrCl_3



Şekil 15 de gösterilen aparat kurulu. 37 gr. şulu krom (III) klorür, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 500 ml lik bir destilasyon balonuna kondu. D. Damlatma borusuna,

A. 100 ml karbentetklorür kondü. Toplama balonunun çıkış borusuna bir lastik hortum takılarak reaksiyon sırasında oluşan feggen gazının dışarıya atılması sağlandı. Soğutucunun uçları su musluğuna takıldıktan sonra, önce reaksiyon kabında bulunan $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ısıtıldı. Bu madde yaklaşık olarak 150°C de eriyor. Su banyosu, C, reaksiyon sonuna kadar bek alevi ile ısıtılarak erimiş krem klorür üzerinden sıcak OCl_2 buharı geçmesi sağlandı. Damlatma hunisi iki saniyede bir damla akacak biçimde ayarlandı. Destilasyon balonu bek alevi ile devamlı olarak ısıtıldı. Bir süre sonra reaksiyon kabındaki erimiş $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ süngerimsi bir hal alarak balonu doldurdu. Yüksek sıcaklıkta feggen gazının çıkması soğutucudan göslenerek, bir süre daha ısıtmaya devam ettikten sonra işleme son verildi (Faran sıcaklığı yaklaşık olarak 550°C ye çıktığı zaman proses durduruldu). Reaksiyon kabında oluşan mor renkli susuz CrCl_3 bir şişeye kenularak ağzı sıkıca kapatıldı.

c. Klere-pentamin krom (III) klorür $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$

Hekzamin krom (III) nitrat tuzunun, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$. Sıcakta, klorür asidiyle çöktürülmesinden kırmızı renkli kristaller halinde elde edildi²⁸.

Bir miktar hekzamin krom (III) nitrat, ağırlığının 11 katı kaynar suda çözüldükten sonra, üzerine aynı hacim derişik klorür asidi katıldı ve 1 veya 1,5 saat kadar hafif bir kaynama halinde tutuldu. Bu sırada ayrılan klere-pentamin krom (III) klorür kristalleri, çözelti soğuduktan sonra küçük bir nüçeden süzüldü. Kristaller yukarda açıklandığı biçimde bir kez daha sudan kristallendirilerek saf halde elde edildi. Şekil 16 da bu kompleksin UV-görünen ışık spektrometresiyle çekilmiş spektrumu görölüyor.

d. Trietilen diamin krom (III) klorür³⁰ $\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

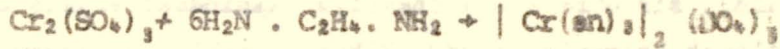


32 gram (0.043M) trietilendiamin krom (III) sulfat (hazırlanması aşağıda açıklanmıştır) 30 ml su ve 5 ml derişik hidroklorik asit karışımında $60-65^\circ\text{C}$ de çözüldü. Çözelti çok çabuk olarak süzülerek süzüntüye 42 ml alkol 27 ml derişik hidroklorik asit karışımı katıldı ve buzda soğutuldu. Trietilendiamin krom (III) klorür sarı kristaller halinde ayrıldı. 20 gram saf olmayan madde elde edildi.

Bu yolla elde edilen saf olmayan maddeyi saflaştırmak için 20 gram madde 65°C derecedeki 20 ml suda çözüldü ve buzda soğutularak kristallendirildi. (12 gram saf madde ele geçti).

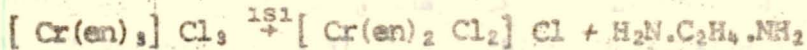
Şekil 17 de bu kompleksin UV-görünen ışık spektrometresiyle çekilmiş spektrumu verilmiştir.

Trietilen diamin krom (III) sulfat³⁰ $[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$



49 gram (0.125 mol) susuz krom (III) sulfat ve 50 ml (0.75 mol) susuz etilendiamin, ağzına hava soğutucu takılmış 300 ml lik eslenmeye hazır banyosu üstünde ısıtıldı. Bir saat içinde (daha az zamanda da olabilir) krom (III) sulfat parlak yeşil rengini ve toz şeklini kaybetmeye başladı. (Bu olay bir kaç saat içinde olmadı takdirde reaksiyonu hızlandırmak için duruma göre bir kaç damla veya daha fazla su ilave etmek gerekir). Bu andan sonra etilendiaminle reaksiyona girmemiş krom (III) sulfat kalmaması için erlenmayer aralıklı zamanlarla çalkalandı. Reaksiyon sonunda kahve renkli bir kütle meydana geldi. Reaksiyon kabı bir gece su banyosu üstünde bırakıldı. Farktal sarı renkte kütle spatülle kazınarak alındı ve havada toz haline getirildikten sonra alkelle yıkandı. Havada kurumaya bırakıldı.

e, Cis-dikloro-dietilendiamin-krom (III) klorür³⁰ $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$

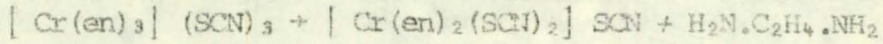
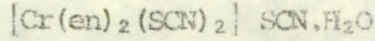


Termik bozunmayı katalitik olarak etkilemesi için $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot 3 \frac{1}{2} H_2O$ tuzu % 1 lik sulu amonyum klorür çözeltisinden kristallendirildi. Kristallendirilen tuz kurutulduktan sonra büyük bir saat camı üzerine serildi. Fırına konarak 210°C de ısıtıldı (Bu sırada sıcaklığın çok dikkati olarak denetlenmesi gerekir, çünkü 215°C nin üstünde artan bir bozunma olur, 200°C nin altında ise reaksiyon çok yavaştır). Bir kaç dakika sonra tuzun rengi yavaş yavaş koyulaşmaya başladı. Bir veya iki saat sonra mor-kırmızı rengi aldı. Termik bozunmanın oluşumu ağırlık azalmasıyla denetlendi. Başlangıçta alınan maddenin ağırlığında % 30.6 kadar bir azalma olduğu zaman proses durduruldu.

Elde edilen saf olmayan madde ağırlığının dört katı 70°C suda çözüldü. Çözelti süzülükten sonra buz-tuz karışımında soğutuldu. Sonra başlangıçta alınan maddenin ağırlığı kadar buzlu derişik klorür asidi katıldı. Mor-kırmızı renkte

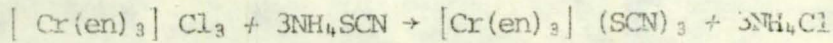
iğnecikler biçiminde kristaller ayrıldı. Kristaller süzülerek, önce alkolle sonra eterle yıkanarak kurutuldu. Şekil 18 de bu kompleksin UV - görünür ışık spektrometresiyle çekilen spektrumu verilmiştir.

f. Trans-ditiosiyano-dietilendiamin-krom (III) tiosiyanat³⁰



$[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2] \text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{en})_3] (\text{SCN})_3$ kompleks tuzunun termal bozunmasından elde edildi (hazırlanışı aşağıda açıklanmıştır). Madde büyük bir saat camı üzerine çok ince tabaka halinde serildi. Farında 130°C da ısıtıldı (sıcaklığın 134°C nin üstüne çıkmaması önemlidir). Başlangıç maddesinin ağırlığında % 18.4 kadar bir azalma olduğu zaman proses durduruldu. Böylece elde edilen sarı kırmızı ürün saflaştırmak için bir çok kez sıcak sudan kristallendirildi. Şekil 19 de bu komplekse ait spektrum görülmektedir.

$[\text{Cr}(\text{en})_3] (\text{SCN})_3$ tuzunun hazırlanması :



30 gram $[\text{Cr}(\text{en})_3] \text{Cl}_3 \cdot 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 100 ml sıcak suda çok çabuk karıştırılarak çözüldü. Buzla soğutulurken, üzerine suda derişik olarak çözülmüş 36 gram NH_4SCN katıldı. Bu sırada ayrılan $[\text{Cr}(\text{en})_3] (\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu süzüldü. Saflaştırmak için 65°C deki 100 ml suda çözümlenerek tekrar kristallendirildi. Kristaller süzülükten sonra alkol ve eterle yıkandı ve havada kurutuldu.

g. Hekzaakuva-krom (III) klorürün hazırlanması³¹ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$

Krom şapının doymuş bir çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiliden 25 ml alınarak buzda soğutuldu ve çökmüş krom şapının üzerindeki sıvı akıtarılarak alındı. Bu çözelti buzda soğutulularak hidrojen klorür gazı ile doyuruldu. Oluşan külmasıvisi renkteki kristaller aseton ve eter ile yıkanarak havada kurutuldu. Şekil 20 de bu kompleksin UV-görünür ışık spektrometresiyle çekilmiş spektrumu görülmüyor.

III.2. Kullanılan Aletler

III.2.1. İyon-Değişimi Kolonu

2.30 cm çapında 40 cm uzunluğunda pyrex camdan yapılmış bir kolon kullanıldı. Kolonun altında bir cam süzgeç bulunmaktadır. Çıkış borusuna takılan bir lastik hortum ve pens yardımı ile çözeltinin akış hızı ayarlanmaktadır.

III.2.2. Termostatik Çalkalama Aşareyi

Grant marka SS 30 tipinde 0-100°C arasında sıcaklığı denetlenebilen bir termostatlı çalkalama aşareyi kullanıldı. Çalkalama sistemi, sürekli olarak bir elektrik motoru ile döndürülen krank ve ona bağlı güçlü bir magnetten oluşmaktadır. Plastik tekerlekli taşıyıcı aletin içindeki reylara yerleştirilir ve üzerine değişik boylardaki balon ve erlenmayerler için uygun olan tepsiyeler birleştirilir. Ancak uygun bir çalkalama 0-200 çalkalama/dakika arasında ayarlanabilen bir hızla yapılmaktadır. Öte yanısıra daha iyi bir çalkalama elde etmek için, balonjojelerin başlarının girebileceği büyüklükte dairesel delikleri olan bir taşıyıcı alete taktım. Taşıyıcının motorla döndürülen krank'a bağlı magnetle ileri-geriye hareketi sırasında, üstteki tepsi yardımıyla balonjojeler sağa ve sola yatay durumlar almaktadır.

III.2.3. Ultraviyole-Görünen Işık Spektrometresi

Spektroskopik ölçmeler " Varian Techtron-635 Model UV-görünen ışık spektrometresi " kullanılarak yapıldı. UV bölgesi 380 nm ile 190 nm dalga boyları arasında, görünür ışık bölgesi ise 900 nm ile 380 nm dalga boyları arasındadır. UV lambası deuterium VIS lambası tungsten-balonjendir. Denge çözeltilerinin absorpsiyon ölçmeleri 1 x 1 x 4.5 cm boyutlarında dikdörtgenler prizması biçiminde kuars hücreler (Cell) içinde yapıldı.

III.2.4. Potansiyometre

Potansiyometrik ölçmeler " Orion Research-801A model digital iyonanalizer " kullanılarak yapıldı. Spesifik iyon elektrodu olarak " Orion 94-09 model florür elektrodu ", referans elektrod olarak " Orion'un 90-00-01 numaralı çözeltisi ile doldurulmuş, Orion 90-01-00 model elektrod " kullanıldı.

III.2.5. pH Metre

pH ölçüleri için " Orion Research 301 model analog pH metre kullanıldı. 0-100°C arasında sıcaklığı ayarlanabilen bir alettir. Elektrod olarak " Orion'un 91-00-04 nolu çözeltisi ile doldurulmuş Orion 91-04-00 model kombin pH elektrodu " kullanıldı.

III.3. Deneylerin Yapılışında İzlenen Yöntem

III.3.1. Reçinenin (rezinin) Kapasitesinin Belirlenmesi

20 gram hidrojen biçiminde bir iyon-değiştirici reçine (Dowex-50Wx4) iyon-değişimi kolonuna dolduruldu. 2M HCl ile rejenere edildikten sonra, alta geçen çözeltide H^+ iyonları kalmayınca dek saf suyla yıkandı. Kolondaki reçine süzgeç kağıdı üstüne boşaltılarak, reçine taneciklerinin yüzeyindeki su damlacıkları iki süzgeç kağıdı arasında kurutuldu. Bir kap içine konularak etüvde 90°C de bir gece bırakıldıktan sonra desikatörde saklandı.

0.1 mg duyarlılıkla 1/2 ile 1 gram arasında reçine tartıldı. 250 ml'lik erlenmayere kondu ve üzerine % 5 lik NaCl çözeltisinde hazırlanmış 200 ml 0.1N standart NaOH çözeltisi katıldı. Erlenmayerin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Reçine üzerindeki çözeltiden pipetle 25 ml çekildi ve fenolftalein indikatörü kullanılarak 0.1N standart HCl çözeltisi ile titre edildi. NaOH çözeltisinin başlangıçtaki ve titrasyon sonucunda bulunan konsantrasyon farklarından yararlanarak iyon-değiştiricinin kapasitesi meq/gr olarak hesaplandı.

III.3.2. İyon-Değişimi Dengelerinin İzlenmesi

III.3.2.1. Spektroskopik Yöntem

III.3.2.1.a. İyon-değişimi sistemlerinde dengeye geliş süresinin belirlenmesi : Bu çalışmada incelenen iyon-değişimi sistemlerinde dengeye geliş süresi spektroskopik yöntemle belirlendi. Bu amaçla, belirli miktarlarda hidrojen biçimindeki katyon-değiştirici Dowex-50Wx4 tartılarak 100 ml lik kahve renkli balonjojelere kondu. Kompleks bileşiklerden ve lantanyum nitrattan da uygun miktarlar tartılarak aynı balonjojeye konulup toplam hacim su ile 100 mililitreye tamamlandı. Bu balonlar sıcaklığı 25°C ye ayarlanmış termostatlı çalkalama aparatına yerleştirildi. Aparat 160 çalkalama/dakika ya ayarlanıp, kapağı kapatılarak çalıştırıldı. Krom komplekslerinin sulu çözeltileri gün ışığına karşı duyarlı olduğu için termostatik koşullardaki çalışmalar karanlıkta yapıldı. Deneye başlama zamanı kaydedildi. Belirli zamanlarda alet durdurularak balonjojelerdeki çözeltilerden pipetle çekilip, 1 x 1 x 4.5 cm boyutlarındaki kuars hücreler içinde UV-Görünen ışık spektrometresiyle, komplekslerin görünür ışık bölgesinde maksimum absorpsiyon gösterdiği ilgili dalga boylarında absorpsiyonları ölçüldü. Bu işlem ölçülen absorpsiyonların sabit değerler aldığı zamana kadar sürdürüldü. Absorpsiyon değerleri ve zaman arasında çizilen eğriden denge zamanı belirlendi.

Şekil 21 ve 22'de $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ ve $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemlerinde denge zamanını belirlemek için çizilen eğriler görülüyor. Bu eğrilerde absorpsiyonun zamanla değişmediği nokta denge zamanı olarak alındı.

III.3.2.1.b. Kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması : Bu çalışmada bir katyon-değiştirici reçine olan Dowex-50Wx4 üzerinde iyon-değişimi dengeleri incelenen tüm kompleks iyonlar için, ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri hazırlandı. Bu amaçla kompleks bileşiklerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden pipetle çekilerek kuars hücreler içersinde, UV-Görünen ışık spektrometresiyle, kompleks iyonların görünür ışık bölgesinde maksimum absorpsiyon gösterdiği, ilgili dalga boylarında absorpsiyonları ölçüldü. Absorpsiyon ve konsantrasyon arasında çizilen grafik kalibrasyon eğrisi olarak kullanıldı. Şekil 23-29 da incelenen kompleks bileşiklerin kalibrasyon eğrileri görülüyor.

III.3.2.1.c. İyon-değişimi dengelerinde çözeltideki kompleks iyonların konsantrasyonlarının belirlenmesi : 100 ml lik balonjojeler içerisinde dengeye getirilmiş, çözelti-reçine sistemlerinde kompleks iyonların konsantrasyonunu be-

lirlemek için, balondaki çözeltiden pipetle çekilerek kuars hücrelere konuldu. UV-Görünen ışık spektrometresiyle dengedeki kompleks iyonların, görünen ışık bölgesinde maksimum absorpsiyon gösterdiği ilgili dalga boylarında absorbansları ölçüldü. Ölçülen bu değerlere karşılık gelen konsantrasyonlar, absorbans-konsantrasyon arasında çizilen ilgili kalibrasyon eğrilerinden saptanarak dengedeki kompleks iyonların konsantrasyonları belirlendi.

III.3.2.2. Potansiyometrik Yöntem

iyon-değişimi dengelerinde sulu çözeltilerde La^{3+} iyonlarının konsantrasyonları potansiyometrik yöntemle belirlendi. Bu amaçla Bölüm III.2.4 de açıklanan potansiyometre ve elektrodlar kullanıldı. Potansiyometrik titrasyon işlemleri aşağıdaki sıra izlenerek yapıldı.

1- 0.03M lantanyum nitrat, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ve 0.03M NaF çözeltileri hazırlandı.

2- 250 ml lik bir plastik behere 25 ml 0.03M NaF çözeltisi konuldu ve üzerine 50 ml saf su katıldı. Bu çözelti 10 ml lik bir bürete doldurulmuş 0.03M lantanyum nitrat çözeltisi ile, $25^{\circ}C$ de magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak potansiyometrik olarak titre edildi. Harcanan çözeltinin hacmi ile elektrot potansiyeli (mv) arasında çizilen eğrinin dönüm noktasından lantanyum nitrat miktarı bulundu (Şekil 30).

3- İncelenen bir iyon-değişimi sisteminde, spektroskopik yöntemle dengedeki kompleks iyonun konsantrasyonu belirlendikten sonra, balonjodaki çözeltiden alınarak 10 ml lik bir bürete dolduruldu. Plastik behere 25 ml 0.03M standart NaF çözeltisi konularak üzerine 50 ml saf su katıldı ve yukarıda açıklandığı gibi potansiyometrik olarak titre edildi. Harcanan çözelti hacmi ve elektrot potansiyeli arasında çizilen eğrinin dönüm noktasından lantanyum nitrat hacmi saptandı. Çizilen her iki grafikten yararlanılarak sulu çözeltideki La^{3+} iyonu konsantrasyonu bulundu.

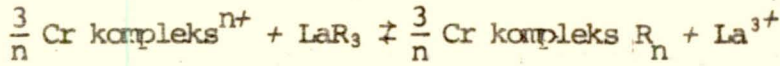
Şekil 31 de $Cr(en)_3^{3+} - La^{3+}$ iyon-değişimi sistemi için (Bakınız cetvel 6 da 2 numaralı deney) potansiyometrik titrasyon eğrisi görülmüyor. Burada La^{3+} iyonu konsantrasyonu 2.78×10^{-2} mol/l olarak bulundu. Bu değer, spektrometrik yöntemle kompleks iyonun belirlenmesine ve reçine kapasitesine bağlı olarak hesapla bulunan değere çok yakın düşmektedir.

B Ö L Ü M İ V

SEÇİMLİLİK SABİTLERİNİN HESAPLANMA YÖNTEMLERİ

IV.1. Mol-Kesrine Göre Hesaplama

Bu çalışmada, kobalt ve krom komplekslerinin katyon-değişimi dengelerinde, La^{3+} iyonu karşı-iyon olarak kullanıldı. İncelenen katyon-değişimi dengelerini Bölüm II.3.1.b de açıklanan genel iyon-değişimi denklemine uygun olarak yazmak için, krom kompleksleri Cr kompleksⁿ⁺ genel formülü ile gösterildi :



bu iyon-değişimi reaksiyonu için seçimlilik katsayısı:

$$K_{\text{ağp}}^{Cr/La} = \frac{X_{(Cr \text{ kompleks})}^{3/n} \cdot C_{La^{3+}}}{X_{La^{3+}} \cdot C_{(Cr \text{ kompleks})}^{3/n}} \quad (IV.1)$$

burada reçine fazında mol-kesirleri (n ilgili iyonların mol sayılarını göstermek üzere) sırasıyla,

$$X_{(Cr \text{ kompleks})}^{n+} = \frac{(n_{Cr \text{ kompleks}})_{\text{reçine}}}{(n_{Cr \text{ kompleks}})_{\text{reçine}} + (n_{La^{3+}})_{\text{reçine}}}$$

$$X_{La^{3+}} = \frac{(n_{La^{3+}})_{\text{reçine}}}{(n_{Cr \text{ kompleks}})_{\text{reçine}} + (n_{La^{3+}})_{\text{reçine}}}$$

bağıntılarıyla tanımlandı. Termodinamik denge sabiti :

$$K_{\text{ter}} = K_{\text{ağp}}^{Cr/La} \frac{g_{(Cr \text{ kompleks})}^{3/n} \cdot \gamma_{La^{3+}}}{g_{La^{3+}} \cdot \gamma_{(Cr \text{ kompleks})}^{3/n}} \quad (IV.2)$$

şakarıdaki bağıntılarda C sulu çözeltide konsantrasyonu, γ ve g sırasıyla sulu

çözeltide ve reçine fazında aktiflik katsayılarını göstermektedir.

Reçine fazında mol-kesrinin fonksiyonu olarak seçimlilik katsayılarının hesaplanması sulu çözeltide kompleks iyonların denge konsantrasyonlarının belirlenmesine dayanmaktadır. Dengeye kompleks iyonların konsantrasyonları spektroskopik yöntemle belirlendi (Bakınız Bölüm III.3.2.1). Öte yandan spektroskopik yöntemle yapılan analizi denetlemek amacıyla, aynı anda potansiyometrik yöntemle dengede La^{3+} iyonları konsantrasyonu belirlendi (Bakınız Bölüm III.3.2.2).

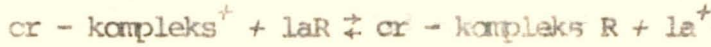
iyon-değişimi dengeleri için, hidrojen biçiminde 0.2 gram kuru katyon -değiştirici Dowex-50Wx4 tartıldı ve 100 ml lik balonjojelerde uygun konsantrasyonlarda lantanyum nitrat ve krom veya kobalt komplekslerinin sulu çözeltileri ile dengeye getirildi (Bakınız Bölüm III.3.2.1). Balonjojedeki çözeltilerden pipetlere çekilerek kuars hücreler içerisinde spektrometre ile dengedeki kompleks iyonların ilgili dalga boylarında absorpsanları ölçüldü. Absorpsan - konsantrasyon arasında çizilen kalibrasyon eğrilerinden, bilinmeyen konsantrasyonlar ilgili iyonların absorpsan değerlerinden saptanarak dengedeki konsantrasyonları mol/l olarak bulundu.

Başlangıçtaki krom veya kobalt komplekslerinin konsantrasyonları ile bunların sulu çözeltideki denge konsantrasyonları arasındaki fark, reçine fazına geçen krom veya kobalt komplekslerinin miktarını vermektedir. Reçinenin toplam kapasitesi bilindiğinden, reçine fazına geçen kompleks iyonların miktarları reçinenin kapasitesinden çıkarılarak reçine fazına geçen La^{3+} iyonlarının miktarı bulundu. Başlangıçtaki La^{3+} iyonu konsantrasyonundan reçine fazına geçen La^{3+} iyonu konsantrasyonu çıkarılarak, sulu çözeltide dengedeki La^{3+} iyonu konsantrasyonu bulundu. Seçimlilik katsayısı, K_{app} , nin hesaplanmasıyla ilgili bir örnek Ek-1 de verilmiştir.

Sulu çözeltide dengedeki La^{3+} iyonu konsantrasyonu Bölüm III.3.2.2 de açıklandığı gibi belirlendi. Yukarıda açıklanan yolla bulunan La^{3+} iyonları konsantrasyonları ile doğrudan doğruya ölçü ile bulunan konsantrasyonlar birbirine oldukça yakın değerlerdedir. Bu da reçinenin kapasitesine ve sulu çözeltide kompleks iyonun konsantrasyonunun belirlenmesine bağlı olarak yapılan hesapların doğruluğunu göstermektedir.

IV.2. Sulu Çözelti Fazında ve Reçine Fazında Eşdeğer-Kesirlere Göre Seçimlilik Sabitlerinin Hesaplanması

Genel denge denkleminde elde edilen, molariteler ve mol-kesirlerine göre yazılan seçimlilik katsayısını veren bağıntı ile, farklı değerlerdeki iyonlar arasındaki iyon-değişimini açıklamak zordur. Bir iyon-değişimi denkleminde, ve genellikle bir kimyasal denge denkleminde denge sabitlerini karşılaştırabilmek için, denge denklemindeki katsayılarından gelen etkiyi ortadan kaldırmak gerekir. Baysal³² çalışmalarında farklı yüklerdeki iyonlar arasındaki iyon-değişimi dengelerini açıklayabilmek için, molar konsantrasyonlar yerine eşdeğer konsantrasyonların kullanıldığı bir denge sabiti tanımlaması yaptı. Bu yöntem ile seçimlilik üzerine yük etkisinin olduğu daha belirgin olarak gösterilmiştir. E. Högfeldt³³ de reçine fazında eşdeğer temele göre seçimlilik sabitlerini hesaplamıştır. Fakat sulu çözelti fazında normaliteler yerine molariteleri kullanmıştır. Bu çalışmada Baysal'ın hesaplama yöntemi kullanıldı. Önceki hesaplama yöntemiyle karıştırmamak için (Bölüm IV.1) Cr kompleksⁿ⁺ nin bir eşdeğeri ($\frac{1}{n}$ mol) cr-kompleks⁺, La³⁺ iyonunun bir eşdeğeri La⁺, LaR₃ nin bir eşdeğeri laR ve sulu çözeltide aktiflik katsayıları ϕ , reçine fazında aktiflik katsayıları f terimleriyle gösterildi. Eşdeğer-değişime uygun olarak iyon - değişimi reaksiyonu aşağıda gösterilen biçimde yazıldı :



Bu reaksiyon denkleminde göre denge sabiti,

$$Q_{\text{app}} = \frac{Y_1 \cdot y_2}{Y_2 \cdot y_1} = Q_{\text{ter}} \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{\phi_1}{\phi_2} \quad (\text{IV.3})$$

bağıntısıyla verilmektedir. Burada Y_1 ve Y_2 reçine fazında krom kompleksi ve lantanyum iyonlarının eşdeğer-kesirlerini, y_1 ve y_2 çözeltideki krom kompleksi ve lantanyum iyonlarının eşdeğer konsantrasyonlarını göstermektedir. Bu yolla elde edilen denge sabitine " eşdeğer-değişim bazına dayanan rasyonel (izlenen, pratik) seçimlilik katsayısı " denir. Yukarıdaki reaksiyon denkleminde göre yazılan " eşdeğer değişim bazına dayanan rasyonel seçimlilik katsayısı " daha açık olarak aşağıda gösterilmektedir :

$$Q_{\text{app}} = \frac{\text{cr - kompleks}^+}{\text{laR}} \cdot \frac{\text{la}^+}{\text{cr-kompleks}^+} \quad (\text{IV.4})$$

Eşdeğer-kesirlere göre hesaplanan Q_{app} ve mol-kesirlerine göre hesaplanan K_{app} arasında bir bağıntı kurmak için aşağıdaki yol izlenmiştir :

$$y_1 = \frac{n c_1}{C}$$

$$y_2 = \frac{m c_2}{C}$$

n reçine fazına bağlı karşı-iyonla yer değiştiren iyonun değerlik sayısı, m karşı-iyonun değerlik sayısı, c_1 ve c_2 sırasıyla bu iyonların sulu çözelti-deki molariteleridir. C litrede toplam eşdeğer konsantrasyonu (normalite) göstermektedir.

$$Y_1 = \frac{n M_1}{C_r}$$

$$Y_2 = \frac{m M_2}{C_r}$$

M_1 ve M_2 reçine fazındaki iyonların mol-sayılarını, C_r reçinenin toplam kapasitesini göstermektedir.

Yukarıdaki bağıntılardan yararlanarak Q_{app} ve K_{app} arasında bir bağıntı kurulabilir :

$$Q_{app} = \frac{Y_1 \cdot y_2}{Y_2 \cdot y_1} = \frac{n M_1}{C_r} \cdot \frac{C_r}{m M_2} \cdot \frac{m c_2}{C} \cdot \frac{C}{n c_1}$$

$$Q_{app} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{c_2}{c_1} \quad (IV.5)$$

$$X_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad , \quad X_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$$

$$Q_{app} = \frac{X_1}{X_2} \cdot \frac{c_2}{c_1}$$

$$Q_{app} = \frac{X_1^{m/n} \cdot X_1^{(1 - \frac{m}{n})}}{X_2 \cdot c_1^{(1 - \frac{m}{n})} c_1^{m/n}} \cdot \frac{c_2}{c_1^{m/n}}$$

$$K_{app} = \frac{X_1^{m/n}}{X_2} \cdot \frac{c_2}{c_1^{m/n}}$$

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \frac{X_1 (1 - \frac{m}{n})}{c_1 (1 - \frac{m}{n})} = K_{\text{app}} \left[\frac{X_1}{c_1} \right]^{\frac{n-m}{n}} \quad (\text{IV.6})$$

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \left[\frac{c_1}{X_1} \right]^{\frac{m-n}{n}} \quad (\text{IV.7})$$

$$c_1 = \frac{y_1 C}{n}$$

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \left[\frac{y_1 C}{n X_1} \right]^{\frac{m-n}{n}} \quad (\text{IV.8})$$

Bu çalışmada incelenen denge sistemine uygun olarak yazmak istersek $m = 3$ almamız gerekir :

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \left[\frac{y_1 C}{n X_1} \right]^{\frac{3-n}{n}} \quad (\text{IV.9})$$

(IV.9) bağıntısı ilk olarak Baysal, Coryell ve Leifer tarafından bulunmuştur³². Bu bağıntıdan yararlanarak Q_{app} nin hesaplanmasıyla ilgili bir örnek Ek-1 de verilmiştir.

IV.3. Reçine Fazında Aktiflik Katsayılarının Hesaplanması

Argersinger¹⁶ in bağıntıları kullanılarak reçine fazında mol-kesrinin fonksiyonu olarak, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$, $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} - \text{La}^{3+}$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemleri için aktiflik katsayıları hesaplandı. Bizim deneysel sonuçlarımız $\log K_{\text{app}}$ ve X_B arasında doğrusal bir bağıntı bulunduğunu gösterdiğinden, aşağıdaki denklemi yazabiliriz :

$$\log K_{\text{app}} = a + bX_B$$

Bu denklemde a ve b her bir sistem için sabitlerdir. Reçine fazında aktiflik katsayılarının logaritmaları aşağıdaki bağıntılarla verilmektedir :

$$\log g_A = X_B \log K_{\text{app}} - \int_0^{X_B} (a + bX_B) dX_B$$

$$\log g_A = aX_B + bX_B^2 - aX_B - \frac{b}{2} X_B^2$$

$$\log g_A = \frac{b}{2} X_B^2 \quad (IV.10)$$

Benzer yöntemle $\log g_B$ için aşağıdaki eşitlik bulunur :

$$\log g_B = \frac{b}{2} (1-X_B)^2 \quad (IV.11)$$

B Ö L Ü M V
KOMPLEKS İYONLARLA İYON DEĞİŞİMİ SEÇİMLİLİKLERİ ÜZERİNDE
YAPILAN ÇALIŞMALAR

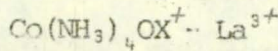
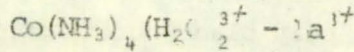
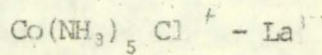
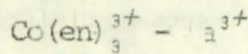
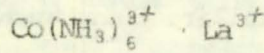
İyon-değiştirici reçinelerin modern analitik kimyada, fizikokimyada, nükleer kimyada ve endüstriyel kimya büyük önem taşıması; bu maddelerin çeşitli iyonlara karşı gösterdikleri seçimlilikler üzerinde çok sayıda çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Bu konuda yapılan çalışmalar başlıca Marcus-Kertes³⁴ ve Marinsky³⁵ tarafından yazılan iki kitapta toplanmıştır.

1954 yılında H.P.Gregor, J.Belle ve Marcus³⁶ tarafından, bir anyon-değiştirici reçine olan % 8 çapraz-bağlı Dowex-2 üzerinde klorür iyonlarına karşı çeşitli anyonların seçimlilikleri incelenmiştir. İncelenen bu iyon-değişimi sistemlerine ait sonuçlar Şekil 32 ve 33 de verilmiştir. Şekil 32 de reçine fazında klorür iyonlarının mol-kesirlerinin artmasıyla seçimlilik katsayılarında çok belirgin bir değişme olmadığı görülmekte, ancak Şekil 33 de verilen bazı iyon-değişimi çiftleri için seçimlilik katsayılarının klor iyonlarının mol-kesri ile büyüdüğü açıkça belirtilmektedir.

1957 yılında D.H. Freeman³⁷ % 8 çapraz-bağlı Dowex-2 üzerinde $\text{ClO}_4^- - \text{Cl}^-$ iyon-değişimi sistemi için, reçine fazındaki klorür iyonlarının mol-kesrine karşı seçimlilik katsayılarının değişimini incelemiştir. Şekil 34 de Freeman³⁷ in incelediği $\text{ClO}_4^- - \text{Cl}^-$ iyon-değişimi sisteminin deneysel sonuçları verilmiştir. Ayrıca Şekil 35 de Gregor³⁶ un aynı sistem için bulduğu sonuçlar gösterilmiştir. Bu iki eğri karşılaştırıldığında $X_{\text{Cl}} = 0.5$ in üstündeki değerlerde seçimlilik katsayılarındaki değişmelerin birbirleriyle zıt yönde olduğu görülür. X_{Cl} in düşük değerlerinde ise, seçimlilik katsayıları birbirine yakın düşmektedir. Her iki sistemin incelenmesinde de aynı tipte reçineler kullanılmasına ve sulu çözeltilerde dengedeki iyonların belirlenmesi aynı yöntemle olmasına rağmen bu kadar farklı sonuçların bulunmaması gerekirdi. Freeman³⁷ in çalışmaları iyonik şiddeti sabit tutulmuş ($\mu = 0.05$) çözeltilerde yapılmıştır. Ancak Gregor³⁶ un

çalışmasında çözeltilerin iyonik şiddeti belirtilmemiştir. Basit iyonların seçicilikleri üzerinde çok sayıda sistemli araştırmalar yapılmış bulunmaktadır^{34,35}.

1958 yılında Baysal¹ bir katyon-değiştirici olan Lewex-50x10 üzerinde, La^{3+} iyonlarına karşı çeşitli kobalt komplekslerinin seçiciliğine, iyon yarıçapı ve iyon yükü etkisini saptamak amacıyla aşağıdaki iyon çiftlerinin iyon-değişimi dengelerini incelemiştir :



İyon-değişimi dengelerinde sulu çözeltide kompleks iyonların konsantrasyonları radyo-izotop ayırma yolu ile (5.8 yıl kobalt (60) izotopu kullanılarak) belirlenmiştir. Sonuçlar, ayrıca sulu çözeltide La^{3+} iyonlarının konsantrasyonlarının belirlenmesiyle denetlenmiştir (40.2 yıl lantanyum (140) izotopu kullanılmıştır). İyon-değişimi dengeleri için 0.200 gram sodyum biçiminde (NaR) Dowex-50 tartılarak, lantanyum nitrat ve kobalt kompleks tuzlarının uygun konsantrasyonlarına bakan 100.0 ml sulu çözeltiyle 25°C de dengeye getirilmiştir. Tüm iyon-değişimi dengelerinde pH \sim 2 de ve iyonik şiddet $\mu \sim$ 0.2 de sabit tutulmuştur.

İyon-değişimi dengeleri için seçicilik katsayıları molar ve eşdeğer tanımlar bağlı olarak hesaplanmıştır. Baysal'ın bu iyon-değişimi dengeleri için elde ettiği deneysel sonuçlar Şekil 36 ve 37 de gösterilmiştir.

Şekil 36 de seçicilik sırasının, $\text{Co}(\text{en})_3^{3+} > \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} > \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} > \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ şeklinde arttığı görülmektedir. Bu durum iyonların polarlılık sırasını uyumaktadır. Görülüyorki, polarlılığı en düşük olan $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ kompleksi sulu fazda en az etkileşmeye sahip olduğu için reçine fazına itilmiştir (su-su etkileşimleri ve su-etkileşmeleriyle bağlı olarak). Ayrıca bu şekilde incelenen tüm kobalt kompleksleri

lekslerinin La^{3+} iyonlarına karşı seçimliliklerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Hekzamin kobalt kompleks iyonlarının kristal yarıçapları 3.3 \AA , La^{3+} iyonunun ise 1.15 \AA olarak verilmiştir. La^{3+} iyonlarının kobalt komplekslerinden daha düşük seçimlilik göstermesinin nedeni olarak, bu iyonların reçine fazına hidrat iyonları biçiminde girmeleri gösterilmektedir¹.

Şekil 36 da farklı yüklerdeki iyonlar arasındaki seçimlilik katsayılarını karşılaştırmak çok zordur. Örneğin, bu şekilde en düşük yüklü iyonun en yüksek seçimlilik katsayısına sahip olduğu sanılabilir. Bunun nedeni iyon - değişimi denklemlerinde 3/2 ve 3 gibi farklı katsayıların bulunmasıdır. Baysal bu çalışmalarda farklı yüklerdeki iyonlar arasındaki seçimlilikleri karşılaştırabilmek için Bölüm IV.2 de açıklanan eşdeğer-değişim bazına dayanan rasyonel seçimlilik katsayısını tanımlamıştır. Şekil 37 de reçine fazında kompleks iyonların eşdeğer-kesrine karşı eşdeğer rasyonel seçimlilik katsayıları çizilmiştir. Bu şekilde, iyon çapları yaklaşık olarak eşit olan kobalt kompleks iyonlarının seçimliliklerinin, yüklerinin artmasıyla büyüdüğü görülüyor.

1974 yılında Baysal-Türkmen² tarafından bir katyon-değiştirici reçine olan Dowex-50Wx10 üzerinde $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3^{2+} - \text{La}^{3+}$, trans - $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2^{2+} - \text{Na}^+$ iyon-değişimi sistemleri ; ayrıca bir anyon-değiştirici reçine olan Dowex-21K üzerinde $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} - \text{Cl}^-$, trans - $\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^- - \text{Cl}^-$ iyon-değişimi sistemleri incelenmiştir. İyon-değişimi dengeleri radyo-izotop sayım yolu ile (5.3 yol kobalt (60) izotopu ve sintilasyon sayacı), ayrıca spektroskopik ve potansiyometrik yöntemle izlenmiştir. İyon-değişimi sistemlerinde çözeltilerin sıcaklığı 25°C de sabit tutulmuştur. Şekil 38 ve 39 da incelenen bu sistemlerin sonuçları görülmektedir.

B Ö L Ü M V I

DENEY SONUÇLARI

VI.1. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Co(NH_3)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği

$Co(NH_3)_6^{3+} - La^{3+}$ iyon-değişimi sisteminde denge değerleri, Bölüm III de açıklandığı gibi spektroskopik yöntemle, iyonik şiddeti $\mu \sim 0.2$ ve $pH \sim 2.05$ olan sulu çözeltilerde $Co(NH_3)_6^{3+}$ kompleks iyonlarının konsantrasyonunun belirlenmesi ile bulundu. Bu sistem için deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel I de toplanmıştır. Bu verilere dayanarak Şekil 40 da reçine fazındaki $Co(NH_3)_6^{3+}$ iyonlarının mol-kesrine karşı çizilen seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri verilmiştir. Daha önce aynı sistem için Baysal¹ ve Baysal-Türkmen² tarafından elde edilen sonuçlar aynı grafikte gösterilmiştir. Bu şekilde 1 numaralı doğru, bu çalışmada yapılan sonuçları göstermektedir. 2 numaralı doğru Baysal¹, 3 numaralı doğru ise Baysal-Türkmen² tarafından yayınlanan sonuçları içermektedir.

$Co(NH_3)_6^{3+} - La^{3+}$ değişiminde reçine fazında aktiflik katsayıları ve aktiflikler (IV.10) ve (IV.11) denklemlerine göre hesaplandı ve sonuçlar Cetvel II de toplandı. Reçine fazında $Co(NH_3)_6^{3+}$ iyonlarının mol-kesrine karşı aktiflik katsayıları ve aktiflikler çizildi (Şekil 41).

VI.2. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(NH_3)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği

$Cr(NH_3)_6^{3+} - La^{3+}$ iyon-değişimi sisteminde denge değerleri, önceki iyon-değişimi sisteminde olduğu gibi, spektroskopik yöntemle, iyonik şiddeti $\mu \sim 0.173$ ve $pH \sim 2.00$ olan sulu çözeltilerde $Cr(NH_3)_6^{3+}$ kompleks iyonlarının konsantrasyonunun belirlenmesi ile bulundu. Bu iyon-değişimi sisteminin deneysel sonuçları ve hesaplar Cetvel III de toplanmıştır. Reçine fazında $Cr(NH_3)_6^{3+}$ iyonlarının

mol-kesirleri ile seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri arasında çizilen eğri Şekil 42 de verilmiştir. Ayrıca Şekil 43 de, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ ve $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemleri için elde edilen sonuçlar birlikte çizilmiştir.

Bu sistem için reçine fazındaki aktiflik katsayıları ve aktiflikler (IV.10) ve (IV.11) denklemlerine göre hesaplandı. Sonuçlar Cetvel IV de toplanmıştır. Reçine fazında $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonlarının mol-kesirlerine karşı aktiflik katsayıları ve aktiflikler çizildi (Şekil 44).

VI.3. Katyon Değişiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ İyonlarının Seçimliliği

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sisteminde denge değerleri, önceki deneylerde olduğu gibi iyonik şiddeti $\mu \sim 0.2$ ve $\text{pH} \sim 2.20$ olan sulu çözeltilerde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonlarının konsantrasyonunun belirlenmesi ile bulundu. Deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel V de verilmiştir. Reçine fazında $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonlarının mol-kesrine karşı seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri çizildi (Şekil 45). Ayrıca reçine fazında $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ kompleks iyonunun eşdeğer kesirleri ile eşdeğer seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri arasında çizilen eğri Şekil 46 da verilmiştir.

VI.4. Katyon Değişirici Reçineler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği

$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemi için deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel VI da toplanmıştır. İyon-değişimi dengelerinde sulu çözeltilerde iyonik şiddet $\mu \sim 0.170$ ve $\text{pH} = 2.10$ da tutulmuştur. Reçine fazında $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ iyonlarının mol-kesirlerine karşı seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri çizildi (Şekil 47).

Reçine fazında aktiflik katsayıları ve aktiflikler (IV.10) ve (IV.11) denklemlerine göre hesaplandı ve sonuçlar Cetvel VII de toplandı. Şekil 48 reçine fazında $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ iyonlarının mol-kesirleri ile aktiflik katsayıları ve aktiflikler arasında çizilen eğrileri göstermektedir.

VI.5. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $cis-Cr(en)_2Cl_2^+$ İyonlarının Seçimliliği

$cis-Cr(en)_2Cl_2^+-La^{3+}$ iyon-değişimi sistemi incelenirken; $|Cr(en)_2Cl_2|Cl.H_2O$ kompleks tuzunun sulu çözeltilerinin kararlı olmaması sorunu ile karşılaşıldı. Bu nedenle iyon-değişimi dengeleri sınırlı zaman aralıklarında incelenebildi. Denegede sulu çözeltide kompleks iyonların konsantrasyonları spektroskopik yöntemle belirlendi. Sonuçlar, ayrıca sulu çözeltide La^{3+} iyonlarının konsantrasyonunun belirlenmesiyle denetlenmiştir (Bakınız Bölüm III.3.2). Bu sistemin incelenmesi için aşağıda açıklanan yol izlenmiştir.

Hidrojen biçiminde 0.2 gram Dowex-50Wx4 tartılarak 100 ml lik kahve renkli balonjojelere kondu. Uygun miktarlarda lantanyum nitrat ve $|Cr(en)_2Cl_2|Cl.H_2O$ tuzları tartılıp aynı balonjojeye konularak $25^{\circ}C$ ye ayarlanmış termostatlı çalkalama aparatına yerleştirildi. Alet kapağı kapatıldıktan sonra 160 çalkalama/dakikaya ayarlanarak çalıştırıldı. İki saat sonra balonjojelerdeki çözeltilerden pipetle çekilerek Bölüm III.3.2.1 de açıklandığı gibi sulu çözeltideki kompleks iyonun absorbanası ölçüldü. İlgili kalibrasyon eğrisinden sulu çözeltideki kompleks iyonun konsantrasyonu bulundu. Bu değer seçimlilik katsayılarının hesaplanmasında kullanılan değerdir. Deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel VIII de toplanmıştır. Öte yandan bu sistem için spektroskopik yöntemle bulunan değerleri denetlemek için, iyon-değişimi dengelerinde sulu çözeltilerde La^{3+} iyonlarının konsantrasyonları potansiyometrik olarak belirlendi. Cetvel VIII de ki 1, 3, 5 ve 6 numaralı deneyler için sulu çözeltide potansiyometrik yöntemle bulunan La^{3+} iyonları konsantrasyonları sırasıyla 2.75×10^{-2} mol/l, 2.54×10^{-2} mol/l, 2.46×10^{-2} mol/l ve 2.35×10^{-2} mol/l olarak bulundu. Görülüyor ki bu değerler kompleks iyonun konsantrasyonuna ve reçinenin kapasitesine bağlı olarak hesapla bulunan değerlere oldukça yakın düşmektedir.

Reçine fazında $Cr(en)_2Cl_2^+$ iyonlarının mol-kesirlerine karşı seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri çizildi (Şekil 49). Ayrıca reçine fazında kompleks iyonların eşdeğer-kesirlerine karşı eşdeğer seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri çizilmiştir (Şekil 50).

VI.6. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı trans - $Cr(en)_2(SCN)_2^+$ İyonlarının Seçimliliği

Trans - $Cr(en)_2(SCN)_2^+$ - La^{3+} iyon-değişimi sisteminde denge değerleri, bu çözeltilerde kompleks iyonların konsantrasyonunun spektroskopik yöntemle belirlenmesi ile bulundu. Bu sistem için deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel I da toplanmıştır. Reçine fazında kompleks iyonun mol-kesirleri ile seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri arasında çizilen eğri Şekil 51 de verilmiştir. Şekil 52 de reçine fazında $Cr(en)_2(SCN)_2^+$ iyonlarının eşdeğer-kesirleri ile eşdeğer seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri arasında çizilen eğri görülmektedir.

VI.7. Katyon Değiştiriciler Üzerinde La^{3+} İyonlarına Karşı $Cr(H_2O)_6^{3+}$ İyonlarının Seçimliliği

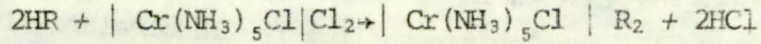
$Cr(H_2O)_6^{3+}$ - La^{3+} iyon-değişimi sistemi için deneysel sonuçlar ve hesaplar Cetvel X da toplanmıştır. Reçine fazında $Cr(H_2O)_6^{3+}$ iyonlarının mol-kesirleri ile seçimlilik katsayılarının logaritmik değerleri arasında çizilen eğri Şekil 53 de gösterilmektedir. İncelediğimiz tüm iyon-değişimi sistemlerinde, reçine fazında kompleks iyonun miktarının artmasıyla seçimlilik düşmektedir. Bu sistemde ise reçine fazında mol-kesrinin artması ile seçimlilik büyümektedir.

Reçine fazında aktiflik katsayıları ve aktiflikler (IV.10) ve (IV.11) denklemlerine göre hesaplandı ve sonuçlar Cetvel XI de toplandı. Reçine fazında $Cr(H_2O)_6^{3+}$ iyonlarının mol-kesirleri ile aktiflik katsayıları ve aktiflikler arasında çizilen eğriler Şekil 54 de verilmiştir.

VI.8. $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ Kompleks İyonunun Reçine Fazı Üzerinde $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ Kompleks İyonuna Dönüşmesi

Kapasitesi 4.631 meq/gr olan, hidrojen biçiminde 0.1057 gram Dowex-50WXL tartılarak 100 ml lik bir kahve renkli balonjojeye kondu. Balondaki reçineye eşdeğer miktarda (reçinenin toplam kapasitesi $4.631 \times 0.1057 = 0.4894$ meq) 0.119 gr $|Cr(NH_3)_5Cl|Cl_2$ kompleks tuzu tartılıp aynı balonjojeye konularak toplam hacim

su ile 100 ml ye tamamlandı. Balonjoje sıcaklığı 25°C ye ayarlanmış termostatlı çalkalama apareyine yerleştirildi. Alet kapağı kapatıldıktan sonra 160 çalkalama/dakika'ya ayarlanarak çalıştırıldı. Bundan sonra belirli zamanlarda alet durdurulup balonjojedeki çözeltiden pipetle çekilerek kuars hücreler içerisinde UV-Görünen ışık spektrometresiyle spektrumu çekildi. Hücredeki çözelti tekrar balonjojeye geri kondu. Çekilen spektrumlarda incelenen piklerin (515 nm) zamanla küçüldüğü saptandı. 6 saat sonra kompleks iyonun bu dalga boyundaki absorbandsının sıfır olduğu görüldü. Bu durum reçinedeki tüm H^+ iyonlarının yerine $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ kompleks iyonlarının girdiğini göstermektedir :



Termostatlı çalkalama apareyi içinde bulunan balonjoje aynı koşullar altında çalkalamaya devam edildi. Yukarıda açıklandığı gibi belirli zamanlarda spektrumların çekim işlemleri sürdürüldü. Şimdi ise spektrumlarda, incelenen piklerin boylarının sıfırdan artarak zamanla sabit değerlere yükseldiği gözlemlendi. Bu piklerin 480 nm de absorbandsları ölçüldü ($\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ kompleks iyonu dalga boyu 480 nm de maksimum absorbands göstermektedir). Deneysel sonuçlar Şekil 57 de topluca verilmiştir.

B Ö L Ü M V I I TARTIŞMALAR VE SONUÇ

1. Dowex-50Wx+ Reçineleri Üzerinde $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve La^{3+} İyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Bu sistemin katyon-değişimi dengeleri üç çalışmada incelenmiştir. Şekil 40 da bu çalışmada elde edilen sonuçlar Baysal¹ Baysal - Türkmen² tarafından verilen sonuçlarla birlikte çizilmiştir. Bu üç çalışmanın sonuçlarının birbirine uyduğu görülmektedir. Seçimlilik katsayıları arasında görülen farklar, bu çalışmalarda kullanılan iyon-değiştirici reçinelerin çapraz-bağlanma yüzdesi ve reçine yapılarının hafifçe farklı olmaları ile açıklanabilir.

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ sisteminde, reçine fazındaki aktiflik ve aktiflik katsayılarının Raoult kanunundan negatif sapma gösterdiği bulunmuştur (Şekil 41). Bu durum Eric Högfeldt³³ in bildirdiği sonuca uygun düşmektedir. Eric Högfeldt³³, herhangi bir iyon için reçine fazında mol-kesrinin artması ile seçimlilik katsayısı azaldığında, aktiflikler ile mol-kesirleri arasında çizilen eğrilerin Raoult kanunundan negatif sapma gösterdiğini termodinamik görüşlerle açıklamıştır.

2. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve La^{3+} İyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Şekil 43 de $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ ve $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemleri için elde edilen sonuçlar birlikte çizilmiştir. Bu şekil, sulu çözeltideki her iki kompleks iyonuna karşı iyon-değiştiricinin gösterdiği seçimliliğin birbirine benzediğini göstermektedir. Burada $X \approx 0.15$ in altındaki değerlerde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleks iyonunun seçimliliğinin $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonunun seçimliliğinden daha düşük, $X = 0.15$ den $X_B = 0.85$ e kadar değişen değerlerde ise büyük olduğu görülmektedir.

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ sisteminde de aktiflik ve aktiflik katsayılarının Raoult kanunundan negatif sapma gösterdiği söylenebilir (Şekil 44). Bu durumun da Eric Högfeldt³³ in bulduğu termodinamik sonuca uygun düştüğü görülmektedir.

Öte yandan, kompleks iyonların reçine fazındaki tüm mol-kesirlerinde, her iki sistem için seçicilik katsayıları birden büyüktür ($B = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ veya $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve $A = \text{La}^{3+}$ için, $K^{B/A} > 1$). Bu durum, yükleri eşit olan üç iyondan, La^{3+} iyonlarına göre kompleks iyonların reçineye karşı seçiciliklerinin daha büyük olduğunu gösterir. Her üç iyonun kristal yarıçapları karşılaştırıldığında (Bölüm V) ; La^{3+} iyonlarının kristal yarı-çapının kompleks iyonlardan daha küçük olduğu görülür^{1,2} . Burada seçiciliğe etki eden faktör kristalografik büyüklük olmayıp, hidrat iyonlarının büyüklüğüdür. Kobalt ve krom kompleks iyonlarının katyon-değiştirici üzerindeki seçiciliklerinin büyük olması La^{3+} iyonlarının çözelti fazında oldukça büyük hidrat iyonları halinde bulunduğunu kanıtlamaktadır.

3. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ ve La^{3+} iyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Şekil 45 ve 46 da verilen $\log K_{\text{app}} - X_{\text{krom}}$ ve $\log Q_{\text{app}} - Y_{\text{krom}}$ çizimleri, seçiciliğin reçine fazındaki $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonlarının mol-kesrinin veya eşdeğer kesrinin artması ile doğrusal olarak azaldığını belirtmektedir. Önceki iki sistemde olduğu gibi bu sistemde de reçine fazındaki kompleks iyonların mol-kesrinin artması ile seçicilik düşmektedir. Bu durum her üç sistem için bulunan sonuçların basit iyonlar için saptanan kurallara uygun düştüğünü göstermektedir (Bakınız Bölüm II.3.2).

$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} - \text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sisteminde de kompleks iyonun seçiciliğinin La^{3+} iyonundan büyük olduğu görülmektedir. La^{3+} iyonlarının yükü kompleks iyonların yükünden büyük olmasına rağmen, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonlarının seçiciliğinin daha büyük olması, seçiciliğe etki eden yük ve yarı-çap faktörlerinden, iyon büyüklüğünün daha etkin olduğunu göstermektedir. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonları, sulu çözeltide, iyon-değişimi dengelerini incelemeye yetecek kadar kararlıdır. Ancak iyon-değiştirici reçine yüzeyine karşı-iyon olarak adsorblandığında bu iyonların $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonlarına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada reçine yüzeyindeki dönüşme olayı kinetik olarak incelenmiş ve bu tartışma sonuçları aşağıda verilmiştir.

4. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ ve La^{3+} iyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} - \text{La}^{3+}$ sistemi, seçiciliğe ligandların etkisini incelemek ve sonuçları $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{La}^{3+}$ sistemi ile karşılaştırmak için seçildi. Her iki sistem de aynı deneysel koşullar altında incelenerek, iyon-değişimi seçiciliğine ligand faktörünün yaptığı etki ortaya çıkarılmaya çalışıldı.

Bu sistem için de reçine fazındaki kompleks iyonun tüm mol-kesirlerinde , seçimlilik katsayılarının birden büyük olduğu bulundu . Bu durum Cr(en)_3^{3+} iyonlarının seçimliliğinin La^{3+} iyonlarının seçimliliğinden büyük olduğunu göstermektedir (Şekil 47).

Reçine fazındaki aktiflik ve aktiflik katsayılarının Raoult kanunundan negatif sapma gösterdiği bulundu (Şekil 48).

5. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{cis-Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ ve La^{3+} iyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Şekil 49 da $\text{cis-Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+-\text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemi için $\log K_{\text{app}}$ değerleri, reçine fazındaki $1+$ değerlikli krom kompleksinin mol-kesirlerine karşı çizilmiştir. Reçine fazındaki tüm yüklemeler için $\log K_{\text{app}}$ değerlerinin 3 den büyük olduğu görülmektedir. Ancak bu sonucun yanıltıcı olduğunu belirtmek yerinde olur. Çünkü $1+$ değerlikli kompleks iyonun $3+$ değerlikli lantanyum iyonlarına göre 1000 kez seçimli olması olanağı yoktur. Bu durum daha önce de değinildiği gibi, denge sabitinin, iyon-değişimi reaksiyonunun molar sisteminde değerlendirilmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. İyon-değişimi dengelerinde denge sabitinin daha gerçekçi bir düzeyde tanımlamak için eşdeğer-değişim bazına dayandırılan Q_{app} seçimlilik katsayısından yararlanmanın uygun olduğu görülmektedir. Gerçekten $\log Q_{\text{app}} - Y_{\text{krom}}$ çiziminde, bu sistem için seçimlilik değerlerinin aynı mertebeden oldukları görülmektedir. La^{3+} iyonlarının sulu çözeltide büyük yarı-çaplı hidrat iyonlar halinde olduğuna yukarıda değinilmişti. $1+$ yüklü $\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ kompleks iyonlarının, La^{3+} iyonları ile reçine fazı için rekabet edebilmeleri, bu kompleksteki etilendiamin (en) ligandlarının organik reçine fazı ile etkileşmesine bağlanmalıdır. Öte yandan, etilendiamin ligandlarının polarlılığı çok düşük olduğundan sulu fazla etkileşmesi azdır. Bu nedenle kompleks iyonlar sulu faz tarafından reçineye itilir.

6. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{trans - Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$ ve La^{3+} iyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Şekil 51 ve 52 de $\text{trans - Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+-\text{La}^{3+}$ sistemi için molar ve eşdeğer seçimlilik katsayılarına dayanan deney sonuçları çizilmiştir. Bu sonuçlar, $\text{cis-Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+-\text{La}^{3+}$ iyon-değişimi sistemi için Şekil 50 deki seçimlilik sonuçları ile karşılaştırıldığında, $\text{trans - Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$ iyonunun reçine yüzeyinde $\text{cis-Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ iyonundan daha büyük bir kuvvetle tutulduğu görülür.

7. Dowex-50Wx4 Reçineleri Üzerinde $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ ve La^{3+} iyonlarının Katyon Değişimi Dengeleri : Şekil 53 de $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}-\text{La}^{3+}$ sistemi için verilen sonuçlar,

reçine fazında kompleks iyonların mol-kesrinin artması ile seçimlilik katsayılarının büyüdüğünü göstermektedir. Bu durum, bu çalışmada incelenen iyon-değişimi sistemlerine uygun düşmektedir. Ancak bu sistem için de, katyon-değiştiricinin La^{3+} iyonlarına göre, kompleks iyonlara karşı daha büyük seçimlilik gösterdiği bulundu.

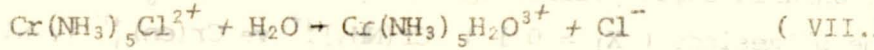
$Cr(H_2O)_6^{3+} - La^{3+}$ sisteminde, reçine fazındaki aktiflik ve aktiflik katsayılarının Raoult kanunundan pozitif sapma gösterdiği saptandı (Şekil 54).

Şekil 55 de $3+$ değerlikli krom komplekslerinin La^{3+} iyonları ile iyon-değişimi seçimlilikleri I, II ve III sayılı doğrularla belirtilmektedir. Bu doğruların karşılaştırılmasından, reçine fazında kompleks iyonların mol-kesri düşük olduğunda (örneğin $X_1 = 0.1$), La^{3+} iyonlarına karşı en büyük seçimliliği $Cr(en)_3^{3+}$ iyonlarının gösterdiği görülmektedir. Etilendiamin (en) ligandlı krom kompleks iyonlarının bu üç kompleks iyon arasında en büyük yarı-çaplı iyonlar olduğu kolayca görülebilir. Bununla beraber Şekil 55'de görüleceği gibi, bu iyonların en büyük seçimliliği göstermesi, ligand-reçine etkileşmesinin kuvvetli oluşuna bağlanabilir. Öte yandan, büyük organik ligandlı $Cr(en)_3^{3+}$ iyonlarının su fazı tarafından itilmesi olanağı da kuşkusuz bu iyonlar için büyüktür (bu tür iyonların düşük polarlılığı). Ayrıca $Cr(H_2O)_6^{3+}$ kompleks iyonlarının bu yüklenme bölgesinde ($X_1 = 0.1$) $Cr(NH_3)_6^{3+}$ ve $Cr(en)_3^{3+}$ iyonlarına göre çok daha düşük seçimlilik gösterdiğini belirtmek yerinde olur. Bu bölgede $Cr(H_2O)_6^{3+}$ kompleks iyonu, hidrat iyon halinde olduğunu bildirdiğimiz La^{3+} iyonları ile aynı büyüklükte bir seçimlilik gösterir. Aynı $3+$ değerlikli iyonlar için reçine fazında kompleks iyonların mol-kesri büyük olduğunda (örneğin $X_1 = 0.8$), La^{3+} iyonlarına karşı seçimlilik değerlerinin bir miktar farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda iyon yarı-çapı en küçük olan $Cr(NH_3)_6^{3+}$ kompleks iyonlarının en büyük seçimliliği göstermesi beklenir. Çünkü bu durumda iyon-değiştiricinin oldukça gizli değiştirme merkezlerinde iyon-değişimi yapılması zorunluluğu vardır. Bu tartışma $Cr(H_2O)_6^{3+}$ kompleksi ile La^{3+} arasındaki değişim için de geçerli olacağından, hidrat La^{3+} iyonlarından daha küçük olduğu anlaşılan $Cr(H_2O)_6^{3+}$ iyonlarının reçine fazının gizli değişim merkezlerine girmesi olanağının büyük olması beklenebilir.

Şekil 55 de $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$, cis - $Cr(en)_2Cl_2^+$, trans - $Cr(en)_2(SCN)^+$ iyonlarının La^{3+} iyonlarına karşı seçimlilikleri de çizilmiştir. $1+$ ve $2+$ değer-

likli bu kompleks iyonları: La^{3+} iyonlarına karşı şekilde görüldüğü kadar ysek seçicilik göstermesi olanağı yoktur. Bu durum, daha önce de ayrıntılı olarak değinildiği gibi, molar seçiciliğe dayanan denge sabiti hesaplarının sistemlere uygulanamadığını belirtmektedir. Karşılaştırmayı anlaşılabilir bir şekilde dayandırabilmek için Şekil 56 da eşdeğer-değişim esasına dayanan hesap sonuçları çizilmiştir. Bu şekilde I numaralı doğru $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}-\text{La}^{3+}$ değişimini, numaralı doğru ise $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}-\text{La}^{3+}$ değişimindeki eşdeğer seçiciliği gösterir. Şekil 56 da V numaralı doğru $\text{cis-Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2^{2+}-\text{La}^{3+}$ iyon-değişimi için eşdeğer seçiciliği belirtmektedir. Gerçekten bu sistem için doğrunun yeri beklenen düşük değerlere inmiş bulunmaktadır. Ancak daha önce de değinildiği gibi kompleks iyonun yükü $1+$ olmakla beraber yarı-çapı hidrat La^{3+} iyonlarından oldukça küçük olduğundan, bu iyonlar bile La^{3+} iyonlarından daha büyük bir seçicilik göstermektedir. Şekil 56 da VI numaralı doğru özel bir durum gösterir. Burada $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2^+$ kompleks iyonlarında etilendiamin ve SCN^- ligandların, topluca reçine fazına karşı büyük bir ilgi göstermeleri söz konusudur.

8. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ Kompleks İyonunun Reçine Fazı Üzerinde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ Kompleks İyonuna Dönüşmesi: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ kompleks iyonu reçine gözeneklerindeki iyonlarla etkileşmektedir.



su molekülleri Cl^- iyonlarına göre daha kuvvetli ligand oluşturma özelliğine sahiptir. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonunun sulu çözeltide yukarıdaki reaksiyona göre aquapentamino kompleksini verdiği bilinmektedir. Ancak bu yerdeğiştirme reaksiyonunun reçine fazında daha hızlı ilerlediği bu çalışmada gözlenmiştir. Benzer durum reçine fazında $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonu için de gözlenmiş, ve bu reaksiyonun kinetiği daha önce incelenmiştir^{38,39}.

Yukarıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi $2+$ yüklü kloro - pentakrom (III) iyonu $3+$ yüklü aqua pentamin krom (III) iyonuna dönüşmektedir. Bu durumda reçine yüzeyinde yük eşitliği bozulur. Elektriksel nötrallüğün sağlanması için $3+$ değerliğe yükseltgenmiş her üç iyondan biri reçine yüzeyinden ayrılır. Bunun sonucu olarak çözelti fazında $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonunun konsantrasyonu artar. Deney sonuçları sulu çözeltideki $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonlarının miktarının, başlangıçtaki $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ iyonlarının $1/3$ ne eşit olduğunu göstermektedir. Bu amaçla yapılan tipik bir deneyin sonuçları aşağıda verilmiştir :

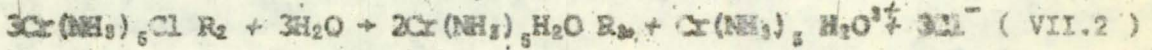
Başlangıçta alınan $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ iyonu,

$$0.2447 \text{ m mol} \times 2 = 0.4894 \text{ meq}$$

Sulu çözelti fazına geçen $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonu,

$$0.055 \text{ m mol} \times 3 = 0.1650 \text{ meq}$$

Görüldüğü gibi, çözelti fazına geçen $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonlarının eşdeğer miktarı başlangıçtaki $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ iyonunun 1/3 ü olmaktadır. Bu durum reaksiyonun stokiometrik olarak ilerlediğini belirtir. Reçine yüzeyinde $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ iyonunun $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonuna dönüşümü reaksiyonu tüm olarak aşağıdaki biçimde yazılabilir :



(VII.1) reaksiyonunun kinetiği Bölüm VI.8 de açıklandığı gibi sulu fazda $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ konsantrasyonunun artışıyla spektroskopik olarak ölçülmesi ile izlendi. Şekil 57 deki deney sonuçları :

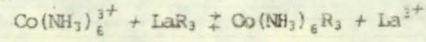
$$\frac{d[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}]}{dt} = k (\text{sabit}) = 8.25 \times 10^{-7} \text{ mol/saat} \quad (25^\circ\text{C})$$

Kinetik hız kanununu izlemektedir. Bu durum dönüşme reaksiyonunun sıfırıncı mertebeden olduğunu gösterir. Dönüşme tanımlandığında erişilen $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ konsantrasyonu, stokiometrik denklemden beklenen sınır değeri göstermektedir. Benzer sonuç $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ iyonlarının reçine yüzeyinde $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}^{3+}$ iyonlarına dönüşmesi için de bulunmuştur^{38,39} ($k = 4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/saat}$, 25°).

Bu iki sistem için, dönüşme reaksiyonlarının diffüzyon ile denetlenen reaksiyonlar olduğunu belirtmek yerinde olur.

CETVELLER

CETVEL I



100 ml Çözelti 0.2 gram Dowex-50W (HR, C = 4.85 meq/gr) ile Dengeye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans 474 nm	Reçine Miktarı gram	Toplam Kapasite meq	X = Y	K = Q	log K = log Q	μ	pH
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10 ²	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10 ²	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (milimol)	La^{3+}								
1	0.351	3.418	0.028	3.124	0.032	0.294	0.0015	0.2018	0.579	0.098	121.22	2.08	0.196	2.07
2	0.825	3.334	0.100	3.077	0.073	0.257	0.0055	0.2044	0.991	0.221	87.29	1.94	0.194	2.08
3	1.248	3.323	0.183	3.111	0.106	0.212	0.010	0.1970	0.955	0.333	84.87	1.93	0.197	2.05
4	1.808	3.102	0.363	2.907	0.146	0.195	0.019	0.2109	1.023	0.428	59.92	1.78	0.186	2.05
5	1.905	3.085	0.460	2.893	0.151	0.192	0.022	0.2118	1.027	0.441	57.06	1.76	0.185	2.05
6	4.846	2.885	2.475	2.790	0.237	0.095	0.135	0.2053	0.996	0.714	28.14	1.45	0.191	2.05
7	5.018	2.902	2.675	2.809	0.234	0.093	0.145	0.2023	0.981	0.720	27.00	1.43	0.193	2.07
8	10.298	2.359	7.500	2.316	0.280	0.043	0.408	0.2000	0.970	0.866	19.96	1.30	0.193	2.07
9	10.657	2.302	7.800	2.256	0.289	0.045	0.425	0.2074	1.004	0.863	18.22	1.26	0.191	2.05

CETVEL II

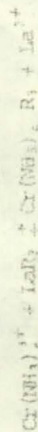
($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{La}^{3+}$) İyon-Değişiminde Reçine Fazında Aktiflik ve Aktiflik Katsayıları

Reçinede mol kesri	Reçine Fazında Aktiflik Katsayısı				Reçine Fazında Aktiflikler	
	X_B	$\log g_B$	g_B	$\log g_A$	g_A	a_B
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	La^{3+}	La^{3+}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	La^{3+}
0.098	- 0.455	0.351	- 0.005	0.988	0.034	0.867
0.221	- 0.340	0.457	- 0.027	0.940	0.101	0.732
0.333	- 0.249	0.564	- 0.062	0.867	0.188	0.578
0.428	- 0.183	0.656	- 0.103	0.789	0.281	0.451
0.441	- 0.175	0.668	- 0.109	0.778	0.294	0.435
0.714	- 0.046	0.899	- 0.285	0.518	0.642	0.148
0.720	- 0.044	0.904	- 0.290	0.512	0.651	0.143
0.866	- 0.010	0.977	- 0.420	0.380	0.946	0.051
0.863	- 0.011	0.975	- 0.417	0.383	0.841	0.053

$$\log g_B = \frac{b}{2} (1-X_B)^2$$

$$\log g_A = \frac{b}{2} X_B^2 \quad \frac{b}{2} = - 0.56$$

SEVEL III



150 ml Çözelti 0.2 gram Dowex-50W (HF, C = 4.23 meq/Gr) ile Pengoye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu	Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu	Pegine Fazında	Absorlan Miktarı Kapasite	Pegine İnciham Miktarı Kapasite	X = Y	K = Q	log K = log Q	μ	pH				
											$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (mol/l) x 10 ²	La^{3+} (mol/l) x 10 ²	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{La}^{3+}$ (millimol/l)	465 nm
1	1.50	2.977	0.040	2.736	0.046	0.241	0.0950	0.2033	0.860	0.160	130.28	2.11	0.175	1.97
2	1.40	2.220	0.140	2.725	0.090	0.195	0.0130	0.2021	0.855	0.316	69.92	1.95	0.174	2.02
3	1.400	2.858	0.265	2.697	0.123	0.162	0.175	0.2016	0.854	0.432	77.41	1.89	0.173	2.01
4	1.623	2.865	0.355	2.717	0.134	0.198	0.0219	0.2004	0.848	0.474	66.97	1.84	0.175	2.02
5	2.016	2.858	0.480	2.725	0.153	0.131	0.0260	0.2010	0.851	0.539	55.02	1.81	0.177	1.97
6	2.036	2.790	0.740	2.682	0.180	0.107	0.0352	0.2006	0.857	0.630	61.71	1.79	0.175	2.00
7	3.12	2.724	1.020	2.641	0.198	0.083	0.0461	0.2000	0.845	0.706	62.18	1.79	0.174	2.02
8	4.11	2.626	1.610	2.550	0.230	0.055	0.0757	0.2020	0.854	0.808	59.29	1.77	0.174	1.97
9	4.51	2.550	2.100	2.507	0.237	0.051	0.0893	0.2044	0.865	0.822	54.10	1.73	0.174	1.97
10	4.80	2.443	2.430	2.445	0.239	0.048	0.0980	0.2035	0.861	0.833	50.20	1.70	0.170	2.05

CETVEL IV

($\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{LaR}_3$) İyon-Değişiminde Reçine Fazında Aktiflik ve Aktiflik Katsayıları

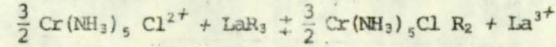
Reçinede mol kesri		Reçine Fazında Aktiflik Katsayısı			Reçine Fazında Aktiflikler	
X_B	$\log g_B$	g_B	$\log g_A$	g_A	a_B	a_A
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		La^{3+}		$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	La^{3+}
0.160	- 0.178	0.663	- 0.006	0.985	0.106	0.827
0.316	- 0.118	0.761	- 0.025	0.943	0.240	0.645
0.432	- 0.081	0.829	- 0.047	0.897	0.358	0.509
0.474	- 0.069	0.851	- 0.057	0.877	0.403	0.461
0.539	- 0.054	0.883	- 0.073	0.845	0.475	0.390
0.630	- 0.035	0.922	- 0.099	0.195	0.580	0.894
0.706	- 0.020	0.951	- 0.126	0.748	0.671	0.220
0.808	- 0.009	0.978	- 0.165	0.684	0.791	0.131
0.822	- 0.008	0.982	- 0.170	0.676	0.807	0.120
0.833	- 0.007	0.984	- 0.175	0.668	0.819	0.111

$$\log g_B = \frac{b}{2} (1-X_B)^2$$

$$\log g_A = \frac{b}{2} X_B^2$$

$$\frac{b}{2} = - 0.253$$

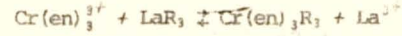
CETVEL V



100 ml Çözelti 0.2 gram Dowex-50W (HR, C = 4.40 meq/gr) ile Dengeye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans 515 nm	Reçine Miktarı gram	Toplam Kapasite meq	X	K	logK	Y	Q	logQ	μ	pH
	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ (mol/l) x 10 ³	La^{3+} (mol/l) x 10 ²	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ (mol/l) x 10 ³	La^{3+} (mol/l) x 10 ²	$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+} \text{La}^{3+}$ (milimol)												
1	1.010	3.436	0.78	3.150	0.023	0.286	0.036	0.2057	0.905	0.074	31.24	1.49	0.051	3.20	0.505	0.198	2.19
2	1.498	3.403	1.200	3.126	0.030	0.277	0.049	0.2026	0.891	0.098	25.37	1.40	0.067	2.81	0.448	0.197	2.20
3	2.012	3.431	1.600	3.160	0.041	0.271	0.064	0.2034	0.895	0.131	26.94	1.43	0.092	2.97	0.473	0.201	2.20
4	2.862	3.334	2.320	3.076	0.054	0.258	0.088	0.2004	0.882	0.173	23.90	1.38	0.122	2.70	0.431	0.198	2.20
5	3.012	3.334	2.450	3.077	0.056	0.257	0.092	0.2007	0.883	0.179	23.47	1.37	0.127	2.74	0.438	0.198	2.20
6	4.262	3.307	3.530	3.061	0.073	0.246	0.130	0.2009	0.884	0.229	20.72	1.32	0.165	2.57	0.410	0.198	2.20
7	8.000	2.836	6.700	2.624	0.130	0.212	0.238	0.2037	0.896	0.380	18.09	1.26	0.290	2.39	0.380	0.184	2.20
8	10.008	2.750	8.530	2.554	0.148	0.196	0.298	0.2012	0.885	0.430	16.03	1.20	0.334	2.26	0.353	0.185	2.20
9	12.156	2.737	10.250	2.567	0.191	0.170	0.358	0.2025	0.891	0.529	9.51	0.98	0.428	1.32	0.120	0.191	2.20
10	13.100	2.748	11.250	2.555	0.185	0.193	0.393	0.2157	0.949	0.489	14.33	1.16	0.389	2.17	0.337	0.194	2.18
11	15.174	2.743	13.300	2.570	0.187	0.173	0.462	0.2032	0.894	0.519	13.02	1.11	0.418	2.08	0.318	0.200	2.21
12	20.028	2.380	17.900	2.224	0.213	0.156	0.620	0.2034	0.895	0.577	9.62	0.98	0.476	1.69	0.229	0.193	2.20
13	21.047	2.280	18.800	2.133	0.225	0.147	0.650	0.2028	0.892	0.605	9.86	0.99	0.504	1.74	0.240	0.191	2.20
14	22.053	2.162	19.750	2.021	0.230	0.141	0.683	0.2005	0.882	0.620	9.35	0.97	0.522	1.67	0.222	0.187	2.20
15	24.965	1.964	22.500	1.833	0.246	0.131	0.775	0.2009	0.884	0.653	8.26	0.92	0.556	1.53	0.185	0.184	2.20
16	28.800	1.909	26.100	1.793	0.270	0.116	0.894	0.2020	0.889	0.699	8.25	0.92	0.607	1.59	0.202	0.192	2.20
17	30.882	1.847	28.100	1.736	0.278	0.111	0.963	0.2019	0.888	0.715	7.82	0.89	0.626	1.55	0.190	0.195	2.20
18	36.120	1.459	33.000	1.371	0.312	0.088	1.125	0.2021	0.889	0.780	7.16	0.85	0.702	1.47	0.168	0.188	2.20

CETVEL VI



100 ml Çözelti 0.2 gram Dowex-50Wx4 (HR, C = 4.12 meq/gr) ile Dengeye Getirildi.

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans	Reçine Miktarı	Toplam Kapasite	X = Y	K = Q	log K = log Q	μ	pH
	Cr(en)_3^{3+} (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10 ²	Cr(en)_3^{3+} (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10 ²	Cr(en)_3^{3+} (milimol)	La^{3+}	455 nm	gram	meq	Cr(en)_3^{3+}				
1	0.283	6.931	0.030	6.681	0.025	0.250	0.005	0.2006	0.826	0.091	222.94	2.35	0.409	2.10
2	0.497	3.005	0.030	2.776	0.047	0.229	0.005	0.2007	0.827	0.170	189.53	2.28	0.175	2.10
3	0.699	2.950	0.060	2.737	0.064	0.213	0.006	0.2017	0.831	0.231	137.03	2.14	0.173	2.10
4	1.008	2.903	0.140	2.715	0.087	0.188	0.011	0.2000	0.824	0.316	89.59	1.95	0.172	2.10
5	1.501	2.878	0.300	2.723	0.120	0.155	0.023	0.2004	0.826	0.436	70.17	1.85	0.173	2.10
6	2.001	2.823	0.530	2.695	0.140	0.128	0.040	0.2000	0.824	0.535	58.50	1.77	0.173	2.10
7	2.999	2.740	1.260	2.638	0.174	0.102	0.095	0.2008	0.827	0.631	35.80	1.55	0.174	2.10
8	4.017	2.601	2.095	2.515	0.192	0.086	0.156	0.2027	0.835	0.690	26.72	1.43	0.171	2.10
9	7.044	2.312	4.860	2.254	0.218	0.058	0.367	0.2008	0.827	0.791	17.55	1.24	0.172	2.10
10	8.010	2.154	5.760	2.103	0.225	0.051	0.435	0.2008	0.827	0.816	16.19	1.21	0.169	2.10
11	9.021	2.001	6.640	1.963	0.236	0.038	0.500	0.2010	0.828	0.862	18.47	1.27	0.166	2.10
12	10.029	1.899	7.660	1.860	0.237	0.039	0.577	0.2010	0.828	0.858	14.67	1.17	0.166	2.10

CETVEL VII

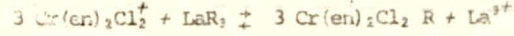
($\text{Cr(en)}_3^{3+} + \text{LaR}_3$) İyon-Değişiminde Reçine Fazında Aktiflik ve Aktiflik Katsayıları

Reçinede mol kesri	Reçine Fazında Aktiflik Katsayısı			Reçine Fazında Aktiflikler		
X_B	$\log g_B$	g_A	$\log g_A$	g_A	a_B	a_A
Cr(en)_3^{3+}	Cr(en)_3^{3+}	La^{3+}	La^{3+}	Cr(en)_3^{3+}	La^{3+}	La^{3+}
0.091	- 0.633	0.238	- 0.006	0.986	0.021	0.896
0.170	- 0.528	0.297	- 0.022	0.950	0.050	0.789
0.231	- 0.459	0.352	- 0.041	0.910	0.081	0.700
0.316	- 0.358	0.438	- 0.076	0.839	0.138	0.574
0.436	- 0.244	0.570	- 0.146	0.714	0.248	0.403
0.535	- 0.166	0.682	- 0.219	0.604	0.365	0.281
0.631	- 0.104	0.786	- 0.305	0.495	0.496	0.183
0.690	- 0.074	0.843	- 0.365	0.431	0.582	0.134
0.791	- 0.033	0.126	- 0.480	0.331	0.732	0.069
0.816	- 0.026	0.942	- 0.510	0.309	0.169	0.057
0.862	- 0.014	0.968	- 0.569	0.270	0.834	0.038
0.858	- 0.015	0.966	- 0.564	0.273	0.829	0.039

$$\log g_B = \frac{b}{2} (1-X_B)^2$$

$$\log g_A = \frac{b}{2} X_B^2$$

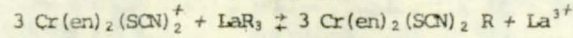
CETVEL VIII



100 ml Çözelti 0.2 Gram Dowex-50W (HR, C = 4.36 meq/gr) ile Dengeye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans 390 nm	Keçine Miktarı gram	Toplam Kapasite meq	X	K	logK	Y	Q	logQ	u	pH
	$\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10	$\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ (mol/l)×10 ³	La^{3+} (mol/l)×10 ²	$\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ (milimol)	La^{3+}											
1	0.937	3.033	0.860	2.746	0.014	0.287	0.060	0.2007	0.875	0.046	4401	3.64	0.016	1.54	0.187	0.174	2.10
2	2.060	2.924	1.780	2.639	0.028	0.285	0.125	0.2022	0.882	0.089	3620	3.56	0.032	1.45	0.161	0.158	2.10
3	3.078	2.815	2.670	2.536	0.041	0.279	0.187	0.2017	0.879	0.128	3204	3.50	0.047	1.39	0.143	0.163	2.10
4	3.435	2.736	2.960	2.457	0.047	0.279	0.207	0.2029	0.885	0.144	3304	3.52	0.053	1.39	0.143	0.158	2.10
5	4.019	2.742	3.480	2.466	0.054	0.276	0.245	0.2020	0.881	0.164	3096	3.49	0.061	1.39	0.143	0.159	2.10
6	5.088	2.613	4.400	2.344	0.069	0.269	0.310	0.2008	0.875	0.204	2934	3.47	0.079	1.36	0.133	0.153	2.10
7	8.095	2.199	6.940	1.936	0.115	0.260	0.490	0.2050	0.894	0.307	2422	3.38	0.129	1.24	0.093	0.131	2.10

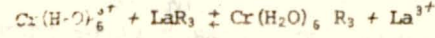
CETVEL IX



100 ml Çözelti 0.2 Gram Dowex-50W (HR, C = 4.51 meq/gr) ile Dengeye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans	Reçine Miktarı	Toplam Kapasite	X	K	logK	Y	Q	logQ	μ	pH
	$\text{Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$	La^{3+}	$\text{Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$	La^{3+}	$\text{Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$	La^{3+}	(milimol)	490 nm	gram	meq	$\text{Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$	$\text{Cr(en)}_2(\text{SCN})_2$					
	(mol/l)x10 ³	(mol/l)x10 ²	(mol/l)x10 ³	(mol/l)x10 ²	(milimol)	(milimol)											
1	0.532	2.563	0.370	2.267	0.016	0.296	0.025	0.2007	0.905	0.051	62534	4.80	0.018	3.29	0.517	0.144	2.10
2	1.017	2.501	0.710	2.209	0.031	0.292	0.048	0.2014	0.908	0.096	60401	4.78	0.034	3.29	0.517	0.141	2.10
3	1.527	2.477	1.080	2.189	0.045	0.288	0.073	0.2016	0.909	0.135	49424	4.69	0.049	3.16	0.499	0.140	2.10
4	2.111	2.386	1.400	2.105	0.071	0.281	0.095	0.2027	0.914	0.202	79235	4.90	0.078	3.80	0.580	0.136	2.10
5	2.542	2.362	1.760	2.086	0.078	0.276	0.120	0.2006	0.905	0.220	52604	4.72	0.086	3.36	0.526	0.135	2.10
6	2.676	2.336	1.750	2.062	0.088	0.274	0.121	0.2017	0.910	0.243	68147	4.83	0.097	3.69	0.567	0.133	2.10
7	3.030	2.236	2.050	1.965	0.098	0.271	0.140	0.2023	0.912	0.265	57749	4.76	0.107	3.45	0.538	0.128	2.10
8	3.560	2.253	2.540	1.986	0.102	0.267	0.172	0.2003	0.903	0.276	35193	4.55	0.113	2.98	0.474	0.130	2.10
9	3.990	2.203	2.820	1.940	0.117	0.263	0.193	0.2006	0.905	0.308	36525	4.56	0.129	3.06	0.486	0.127	2.10
10	4.539	2.153	3.160	1.985	0.138	0.258	0.216	0.2027	0.914	0.148	38818	4.59	0.151	3.19	0.504	0.125	2.10
11	5.071	2.107	3.740	1.851	0.133	0.256	0.255	0.2000	0.902	0.342	21510	4.33	0.147	2.57	0.410	0.123	2.10
12	7.070	1.911	5.140	1.673	0.193	0.238	0.350	0.2010	0.906	0.448	20067	4.30	0.213	2.64	0.421	0.113	2.10

ÇETVEL X



100 ml Çözelti 0.2 gram Dowex-50W (HR, C = 4.25 meq/gr) ile Dengeye Getirildi

S.N.	Başlangıç Konsantrasyonu		Sulu Çözeltide Denge Konsantrasyonu		Reçine Fazında		Absorbans 410 nm	Reçine Miktarı gram	Toplam Kapasite meq	X = Y Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	K = Q	log K = log Q	μ	pH
	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺ (mol/l)×10 ³	La ³⁺ (mol/l)×10 ²	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺ (mol/l)×10 ³	La ³⁺ (mol/l)×10 ²	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺ (milimol)	La ³⁺								
1	1.00	3.002	0.370	2.725	0.013	0.277	0.015	0.2051	0.872	0.045	1.48	0.170	0.177	2.10
2	2.00	2.859	2.160	2.609	0.034	0.249	0.037	0.2003	0.851	0.120	1.65	0.217	0.178	2.10
3	3.00	2.749	2.900	2.525	0.060	0.224	0.050	0.2008	0.853	0.211	2.33	0.367	0.177	2.10
4	4.50	2.641	3.620	2.441	0.088	0.200	0.062	0.2036	0.865	0.305	2.96	0.471	0.176	2.10
5	5.00	2.597	4.080	2.403	0.092	0.194	0.070	0.2019	0.858	0.122	2.80	0.447	0.177	2.10
6	6.00	2.498	4.900	2.322	0.110	0.176	0.084	0.2020	0.858	0.385	2.97	0.473	0.177	2.10
7	7.00	2.411	5.540	2.275	0.146	0.140	0.095	0.2019	0.858	0.510	4.27	0.630	0.178	2.10
8	9.00	2.196	7.00	2.111	0.200	0.085	0.120	0.2011	0.855	0.702	7.10	0.851	0.177	2.10
9	11.00	1.992	8.60	1.945	0.240	0.047	0.147	0.2025	0.861	0.836	11.53	1.06	0.176	2.10

CETVEL XI

($\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{LaR}_3$) İyon-Değişiminde Reçine Fazında Aktiflik ve Aktiflik Katsayıları

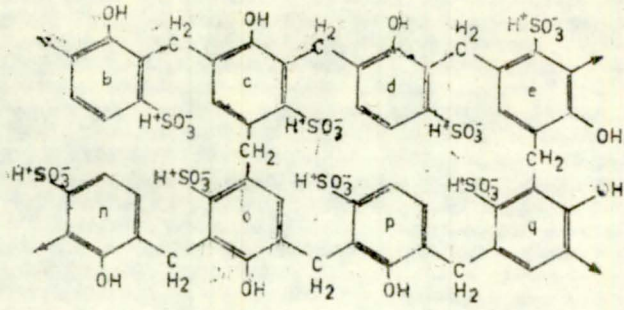
Reçinede mol kesri	Reçine Fazında Aktiflik Katsayısı			Reçine Fazında Aktiflikler		
	X_B	$\log g_B$	g_A	$\log g_A$	g_A	a_B
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$		La^{3+}		$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	La^{3+}
0.045	0.471	2.958	0.001	1.002	0.133	0.957
0.120	0.399	2.506	0.007	1.017	0.301	0.895
0.211	0.321	2.094	0.023	1.054	0.442	0.832
0.305	0.249	1.774	0.048	1.117	0.541	0.716
0.322	0.237	1.726	0.054	1.132	0.556	0.167
0.385	0.195	1.567	0.076	1.191	0.603	0.732
0.510	0.124	1.330	0.134	1.351	0.678	0.670
0.702	0.046	1.111	0.254	1.795	0.779	0.535
0.836	0.013	1.030	0.361	2.296	0.861	0.376

$$\log g_B = \frac{b}{2} (1-X_B)^2$$

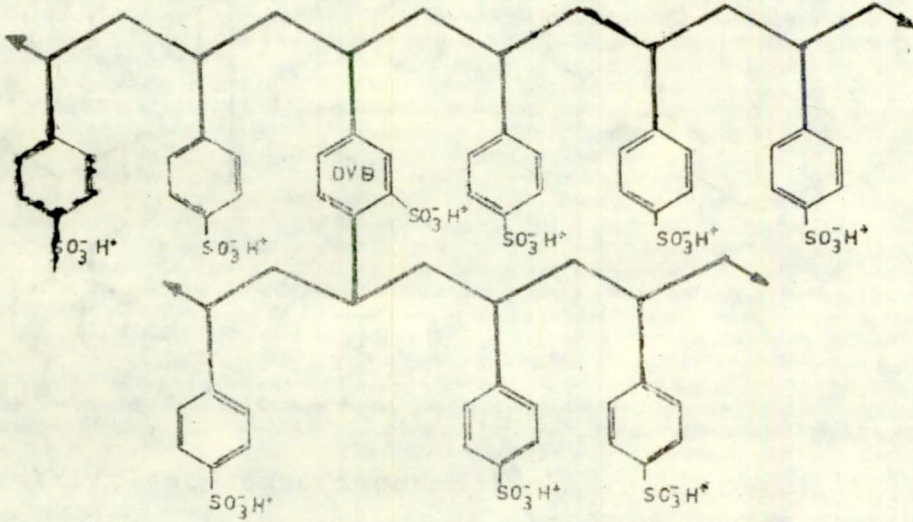
$$\log g_A = \frac{b}{2} X_B^2$$

$$\frac{b}{2} = - 0.516$$

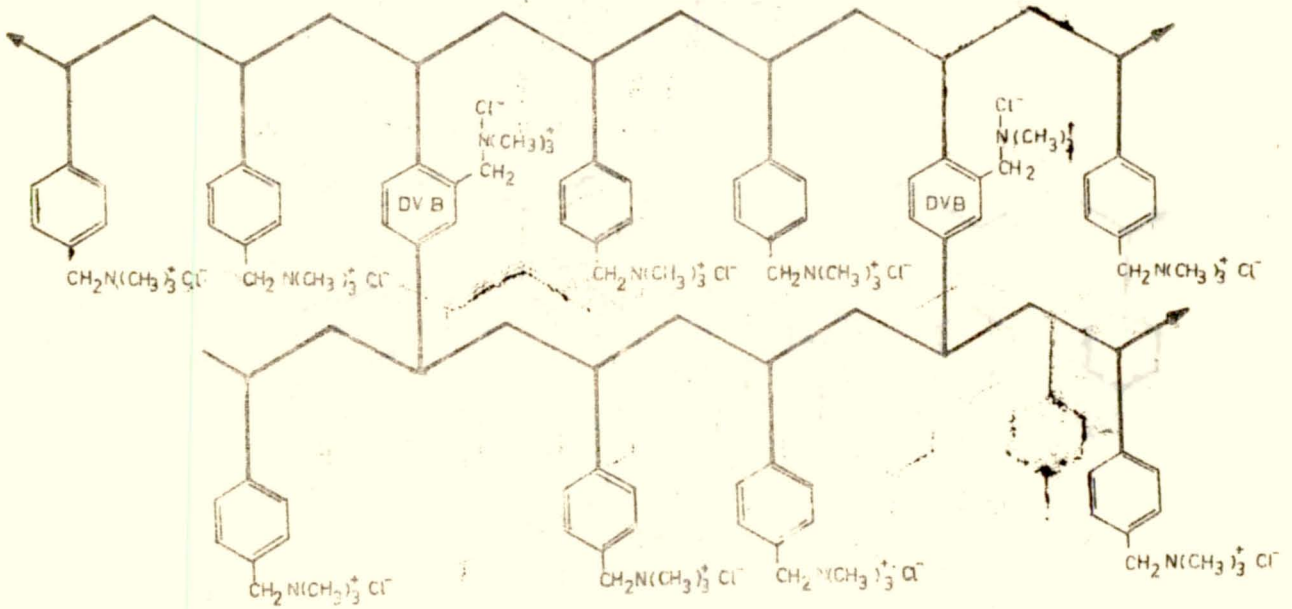
SEKİLLER



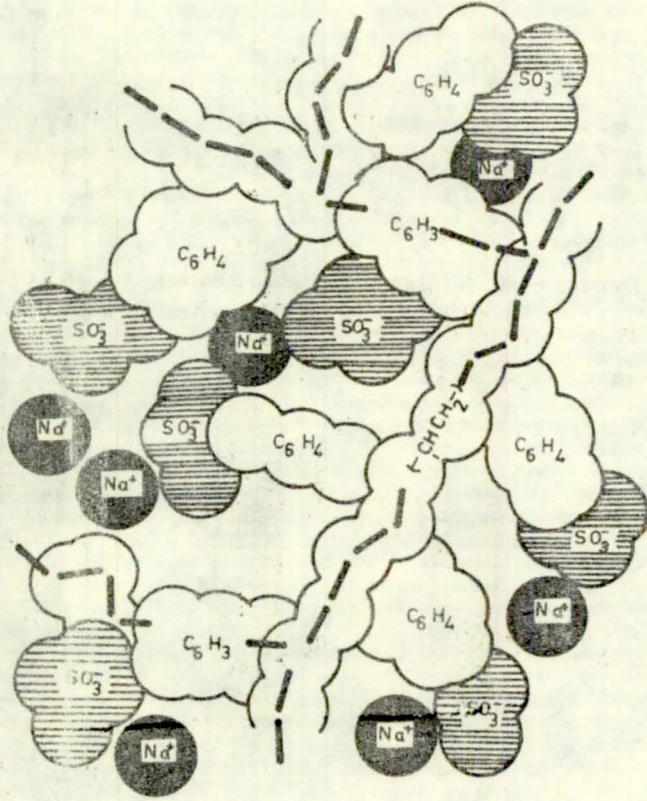
Şekil 1. Çapraz-bağlı formaldehit
m-fenol sulfonik asit polimeri



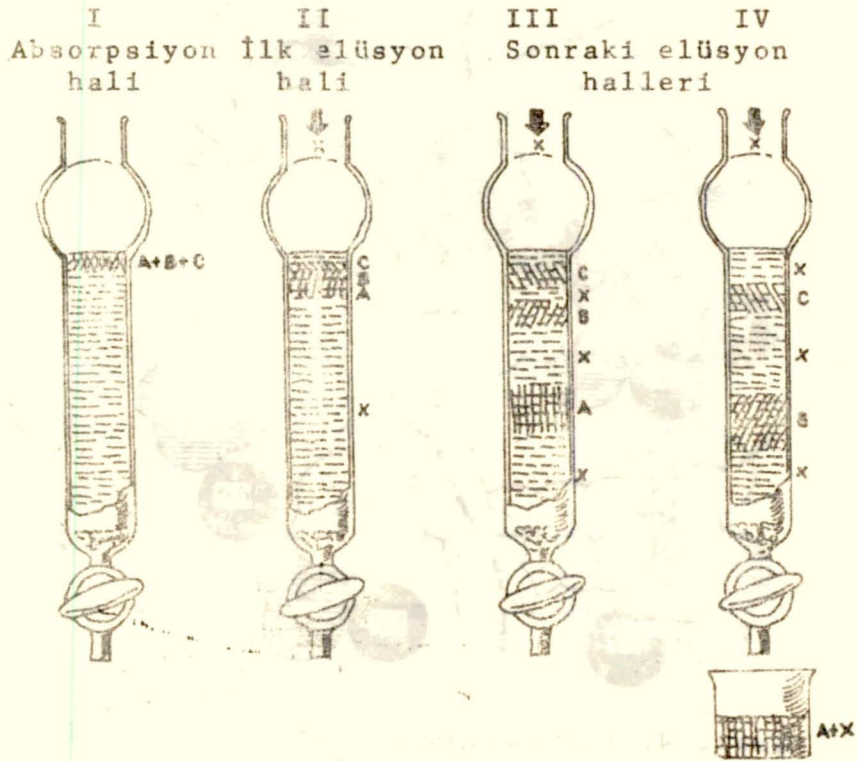
Şekil 2. Sulfolanmış bir polistiren katyon-değiştiricisinin iki boyutlu modeli



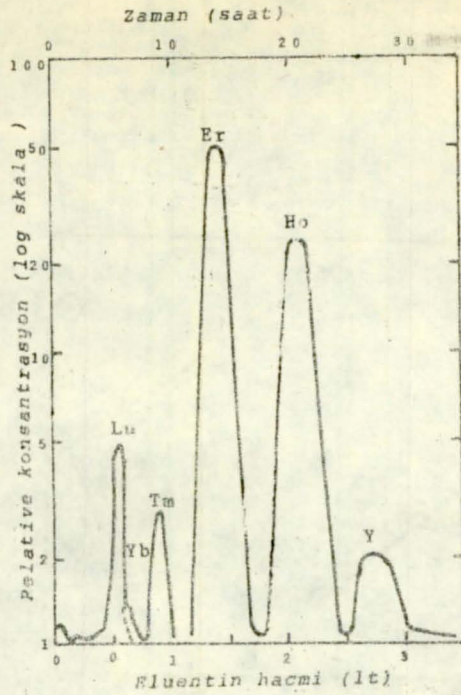
Şekil 3. Polistiren metilen trimetil amonyum anyon-değiştirici reçinesinin iki boyutlu modeli



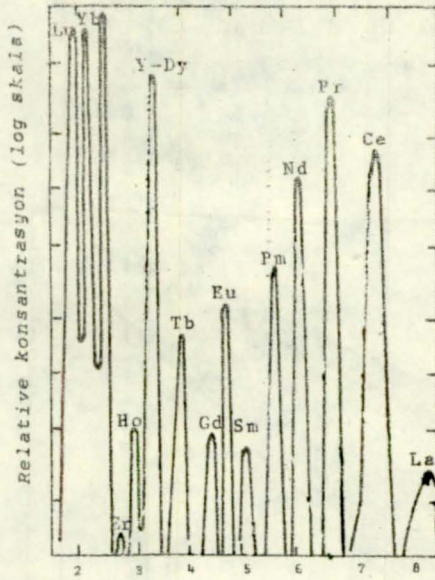
Şekil 4. Bir kation-değiştiricinin iki boyutlu modeli⁶



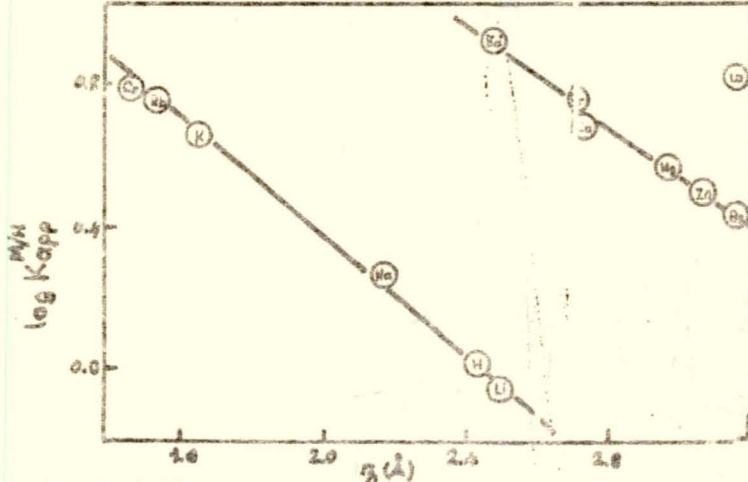
Şekil 5. A, B ve C iyonlarını içeren bir çözel-
tinin bir iyon-değişimi kolonu üzerinde
X iyonunu içeren bir eluent ile ayrılması



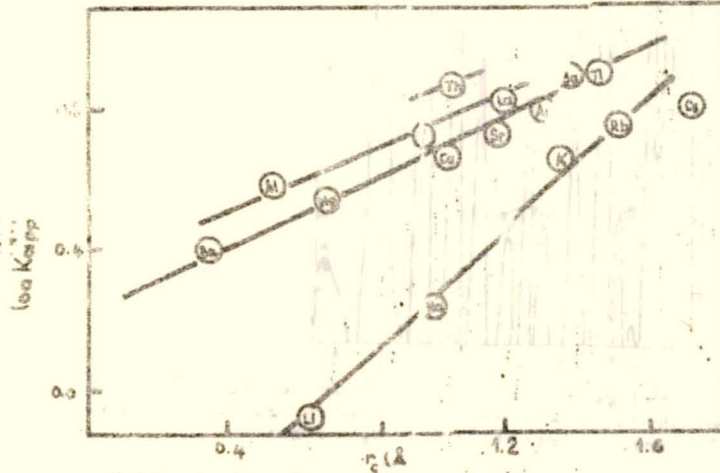
Şekil 6. % 5 lik sitrik asit çözeltisi ile (pH=3.20 ve 100°C de) Dowex-50 katyon-değiştiricisi üzerinde nadir toprak elementlerinin ayrılması



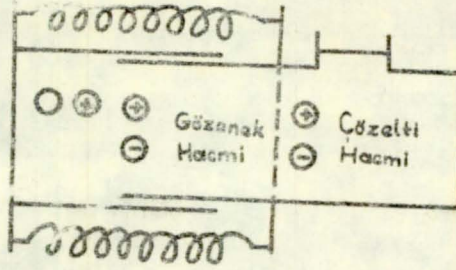
Şekil 7. 1 M laktad çözeltisi ile (90°C de devamlı olarak değişen pH da) Dowex-50 katyon-değiştiricisi üzerinde nadir toprak elementlerinin ayrılması



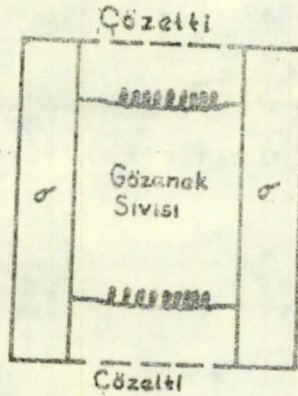
Şekil 8. Dowex-50 t. tipindeki bir katyon-değiştirici reçine üzerinde r_h 'a karşı $\log K_{app}^{M/H}$ grafiği



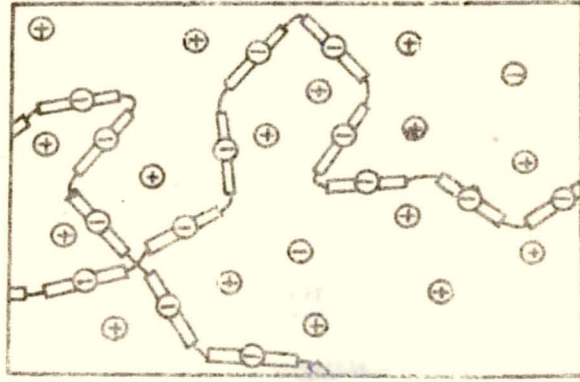
Şekil 9. Dowex-50 t. tipindeki bir katyon-değiştirici reçine üzerinde r_c 'ye karşı $\log K_{app}^{M/H}$ grafiği



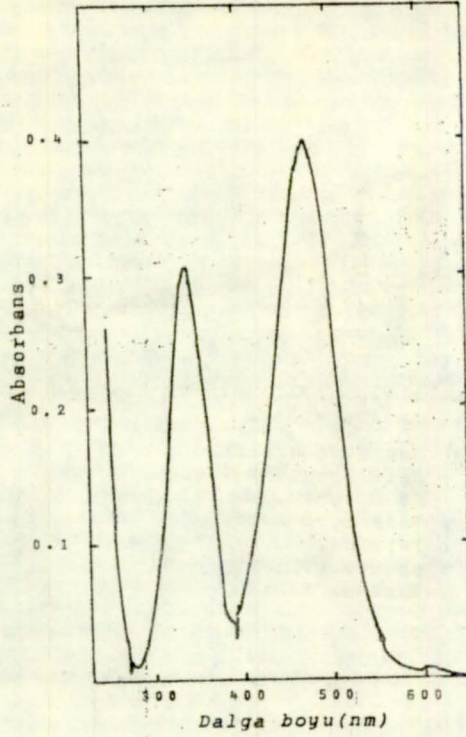
Şekil 10. Gregor'un iyon-değiştirici modeli



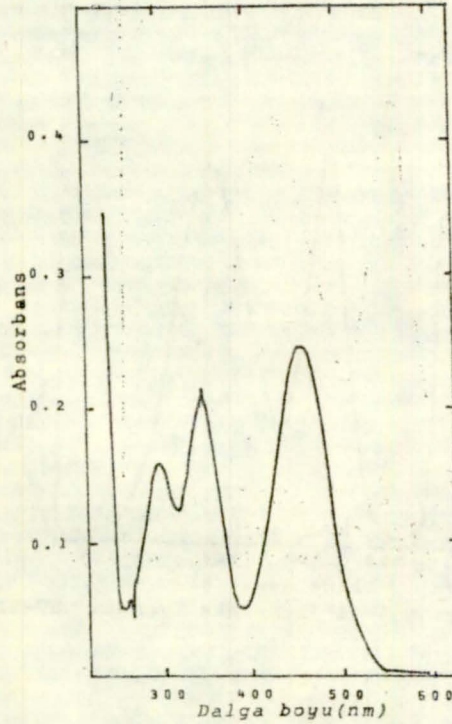
Şekil 11. Elektrostatik etkileşimleri kapsama alan Lazare ve Gregor Modeli



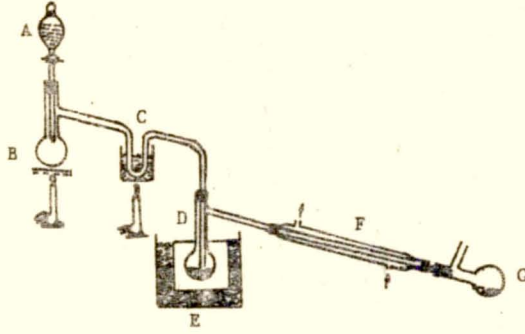
Şekil 11. Katchalsky'nin moleküler modeli⁴⁰



Şekil 13. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu

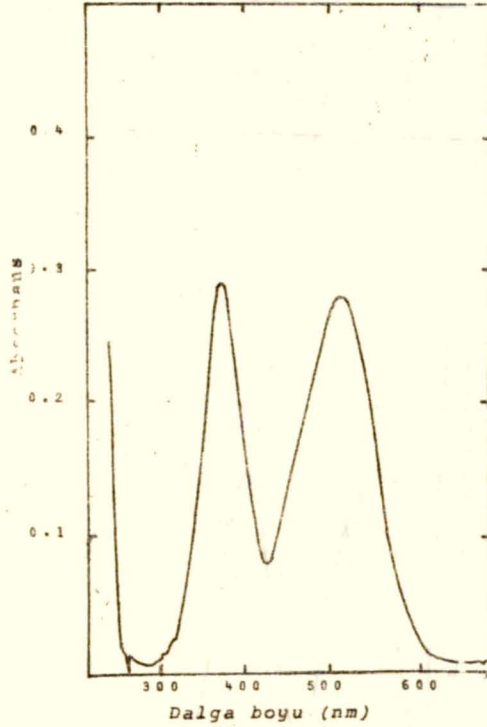


Şekil 14. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu

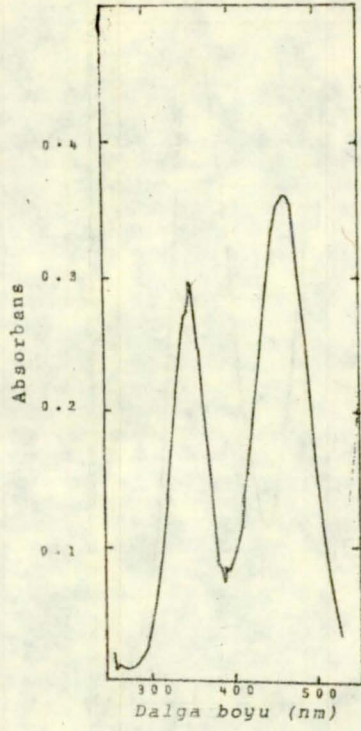


Şekil 15. Susuz krom (III) klorür hazırlanmasında kullanılan aparat

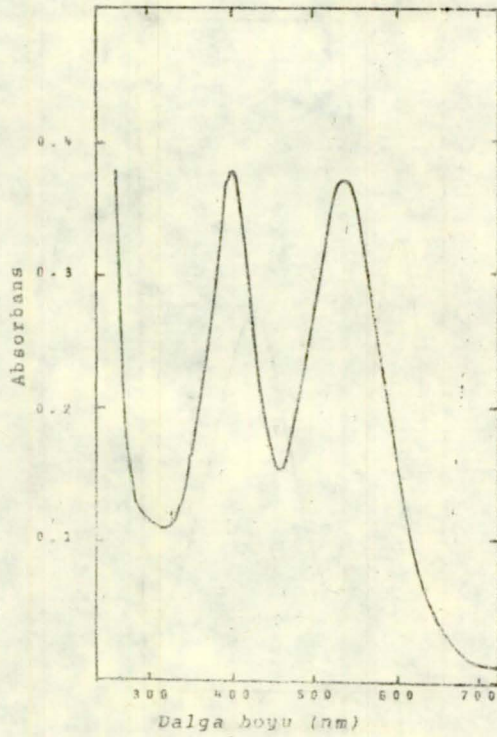
- A : Damlatma hunisi,
 B : Destilasyon balonu,
 C : Su banyosu,
 D : Reaksiyon kabı,
 E : Isıtıcı,
 F : Soğutucu,
 G : Toplama kabı.



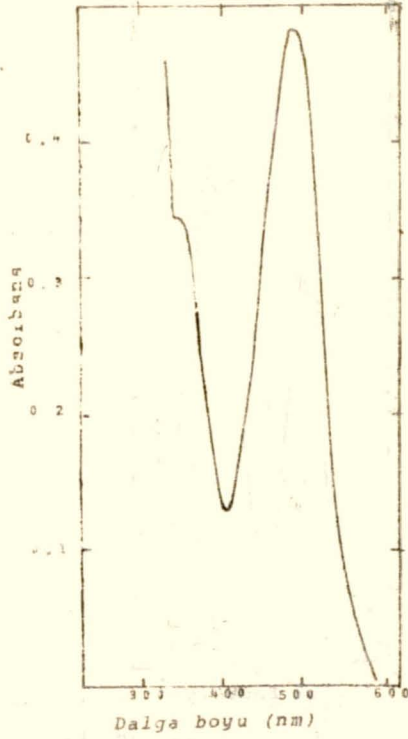
Şekil 16. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2^+$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu



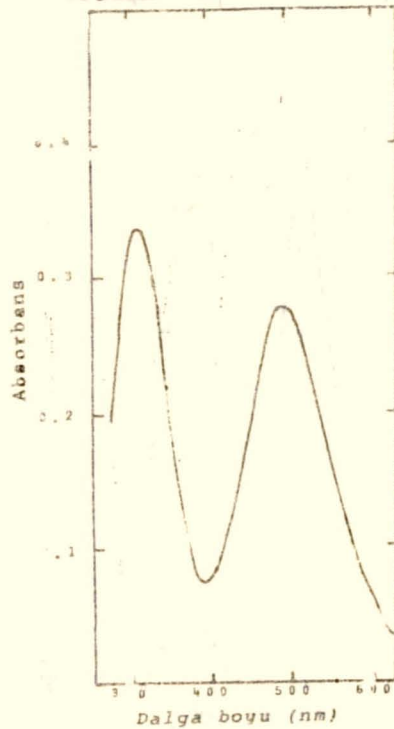
Şekil 17. Cr(en)_3^{3+} kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu



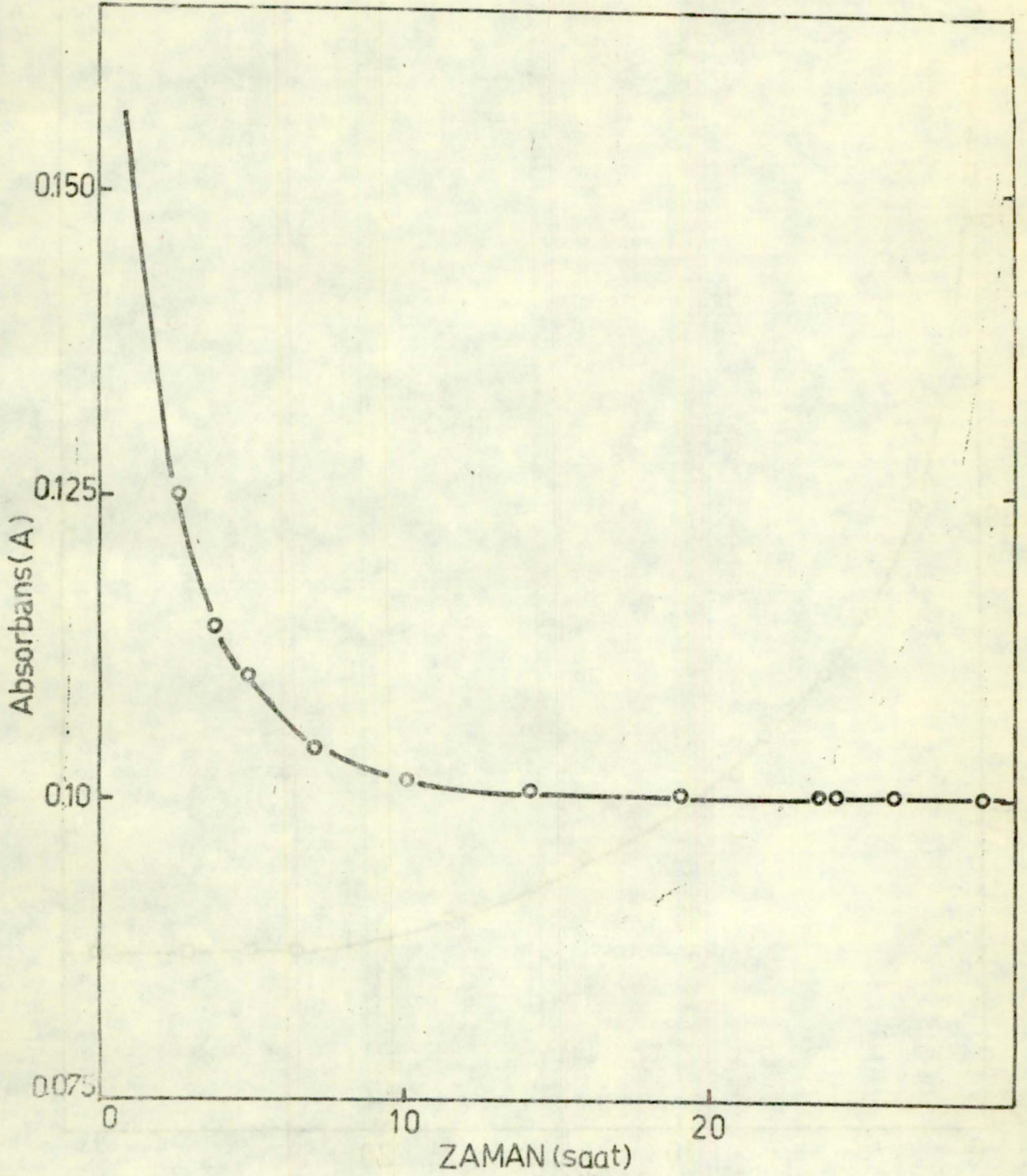
Şekil 18. Cis- $\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu



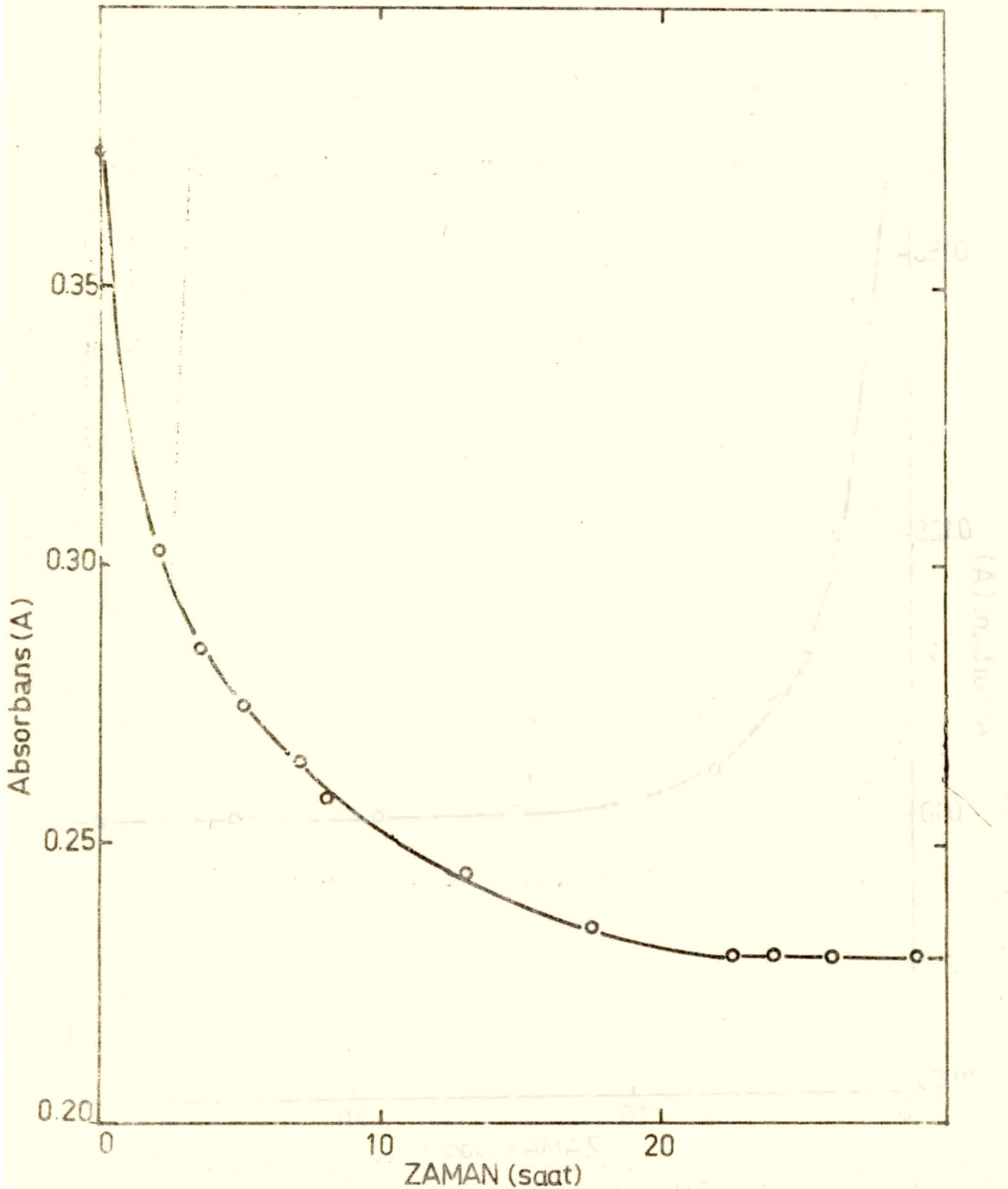
Şekil 19. $\text{Trans-Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu



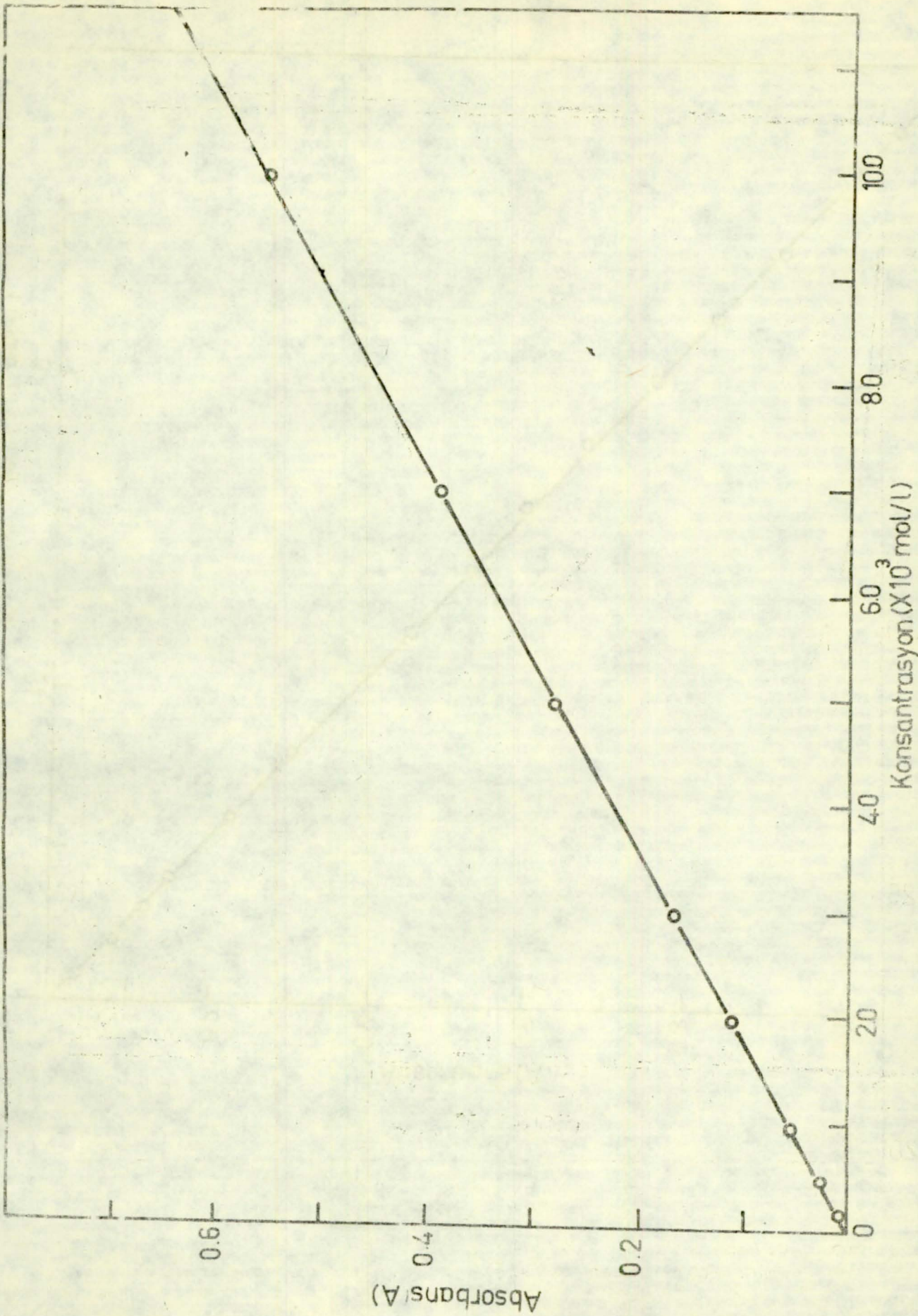
Şekil 20. $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ kompleks iyonunun UV-VIS spektrumu



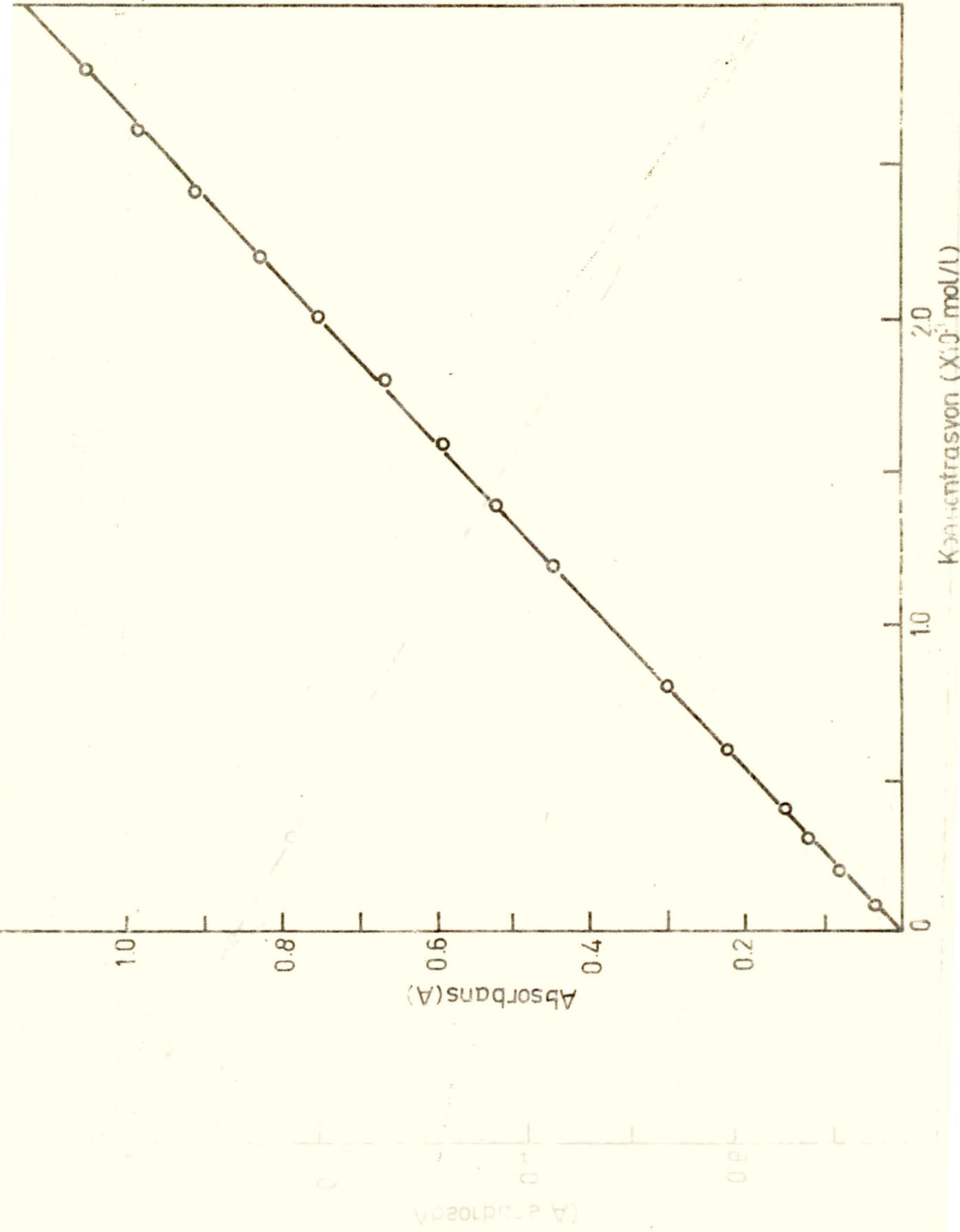
Şekil 21. $(Cr(NH_3)_6^{3+} + LaR_3)$ iyon-değişiminde dengeye geliş süresini sa-
tamak için zaman'a karşı çizilen absorbans grafiği

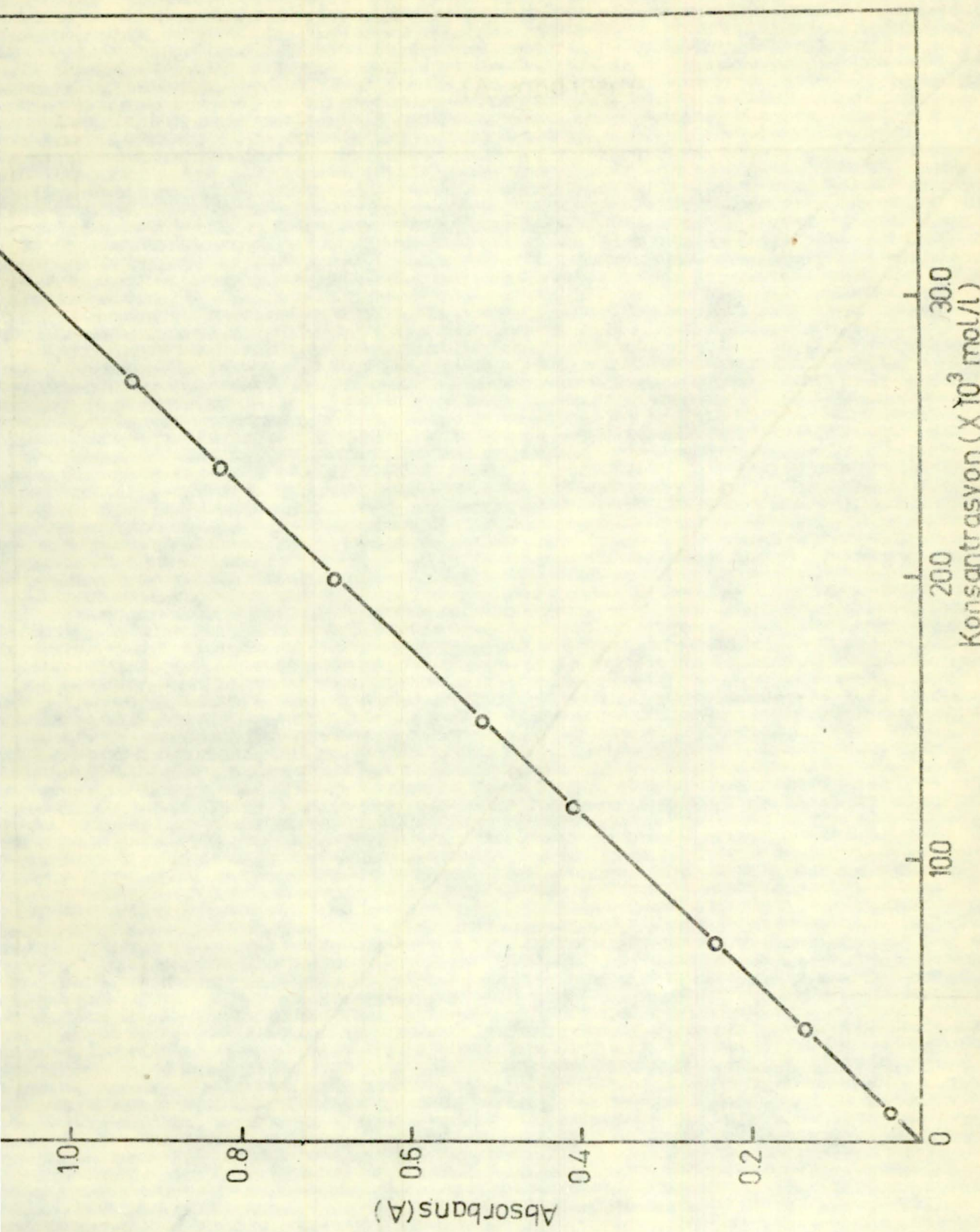


Şekil 22. $(Cr(en)_3^{3+}LaR_3)$ iyon-değişiminde dengeye geliş süresini saptamak için zaman'a karşı çizilen absorbans grafiği

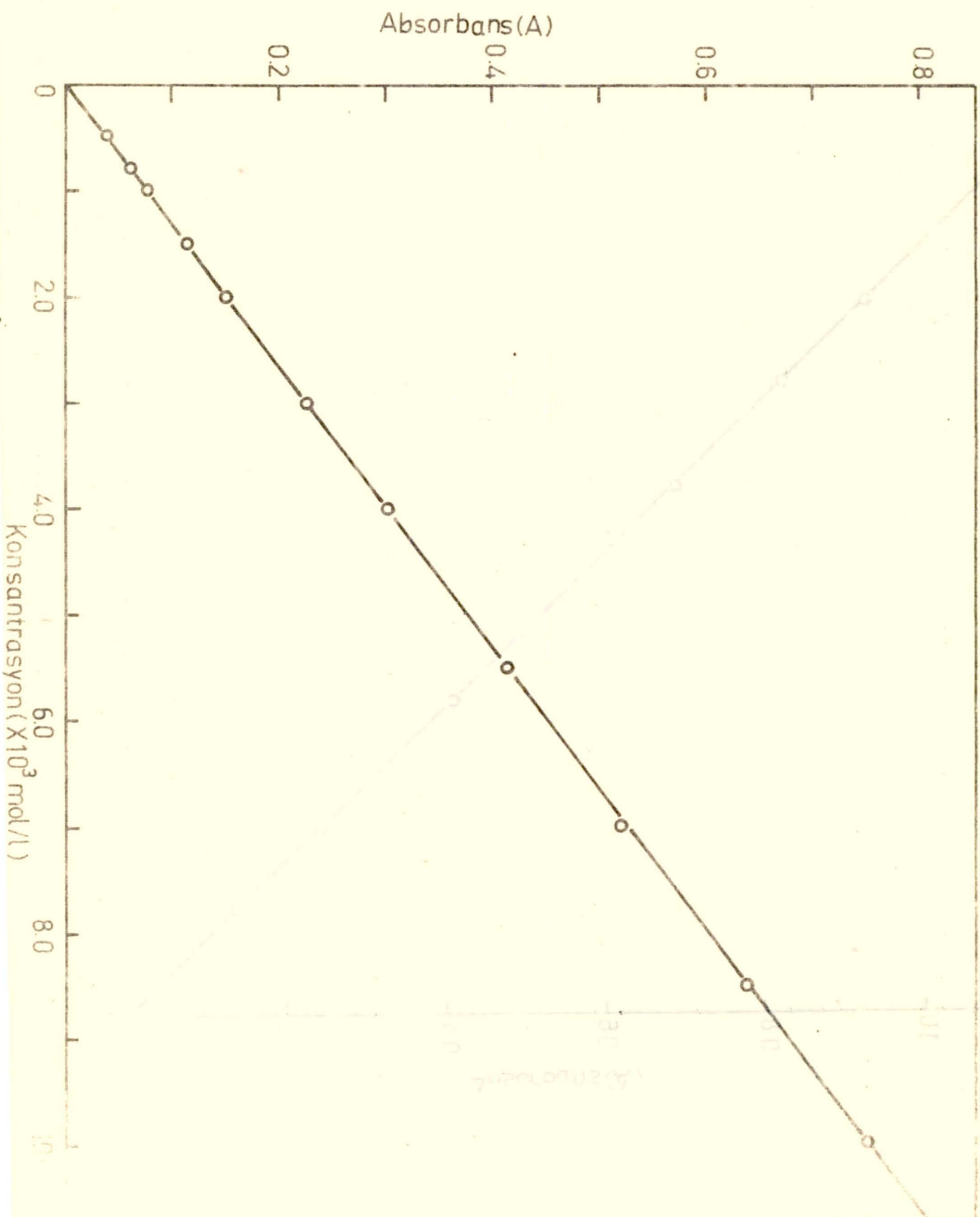


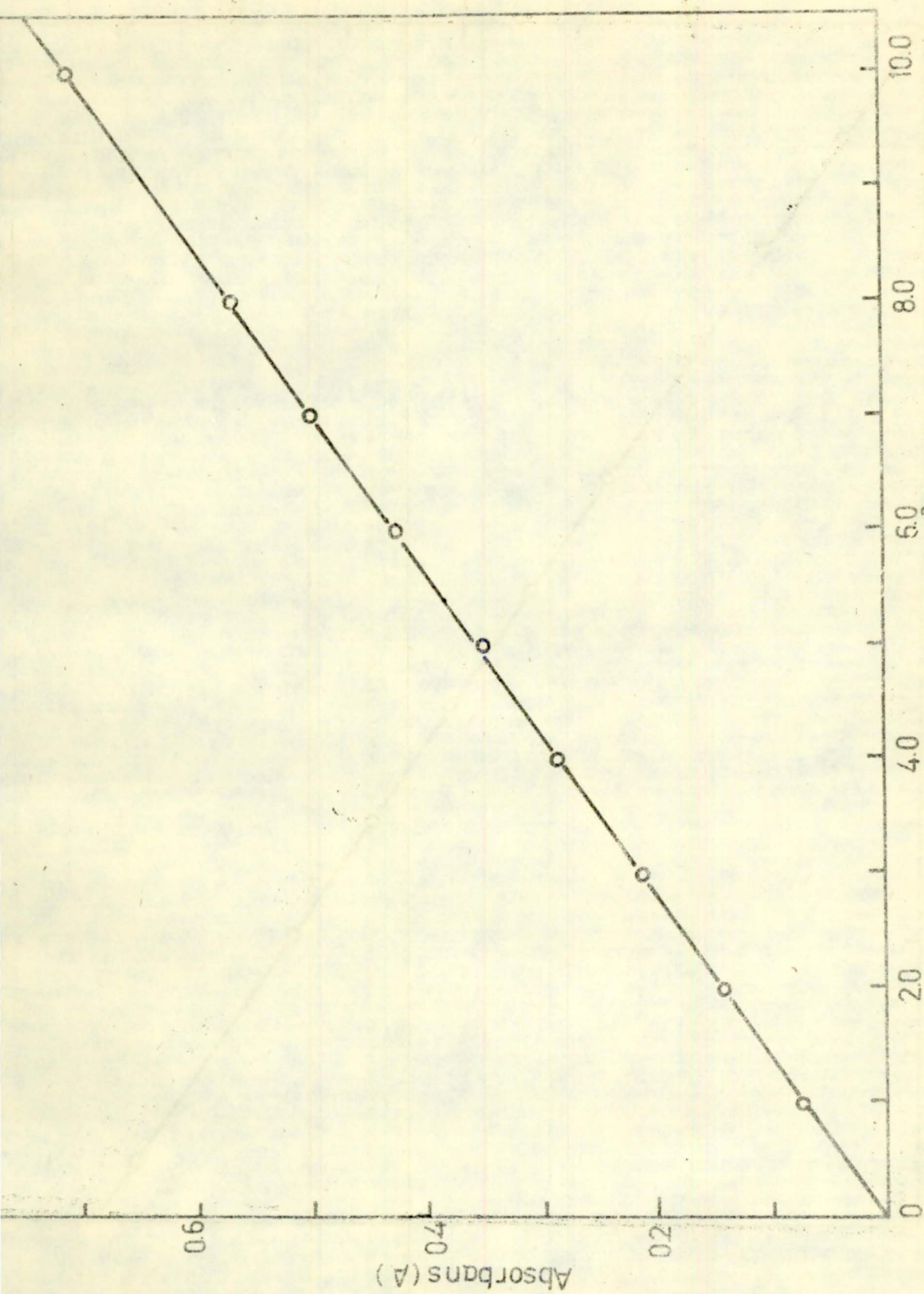
Şekil 23. 474 nm de $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ kompleks iyonunun kalibrasyon grafiği



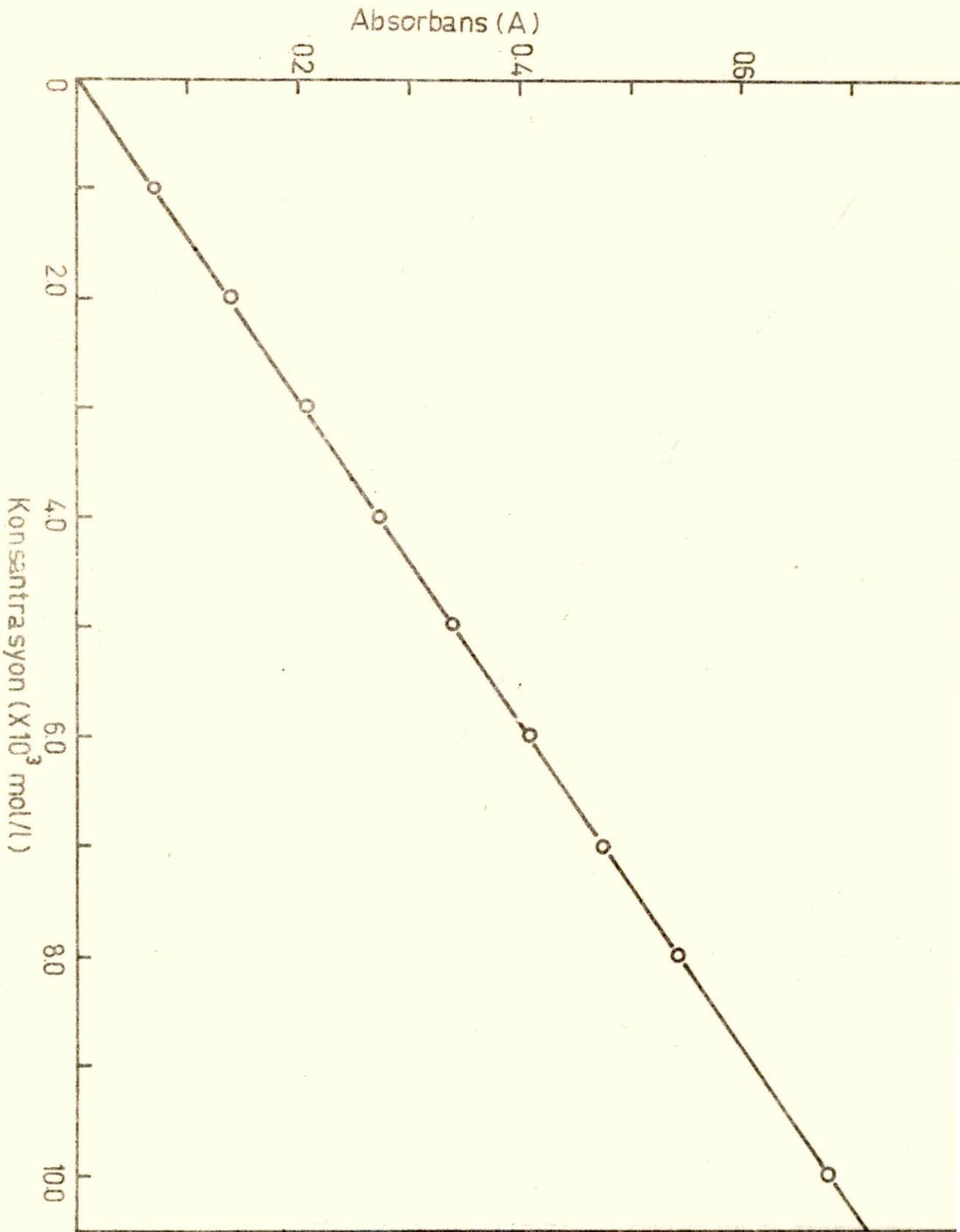


Şekil 25. 515 nm de $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ kompleksinin kalibrasyon grafiği

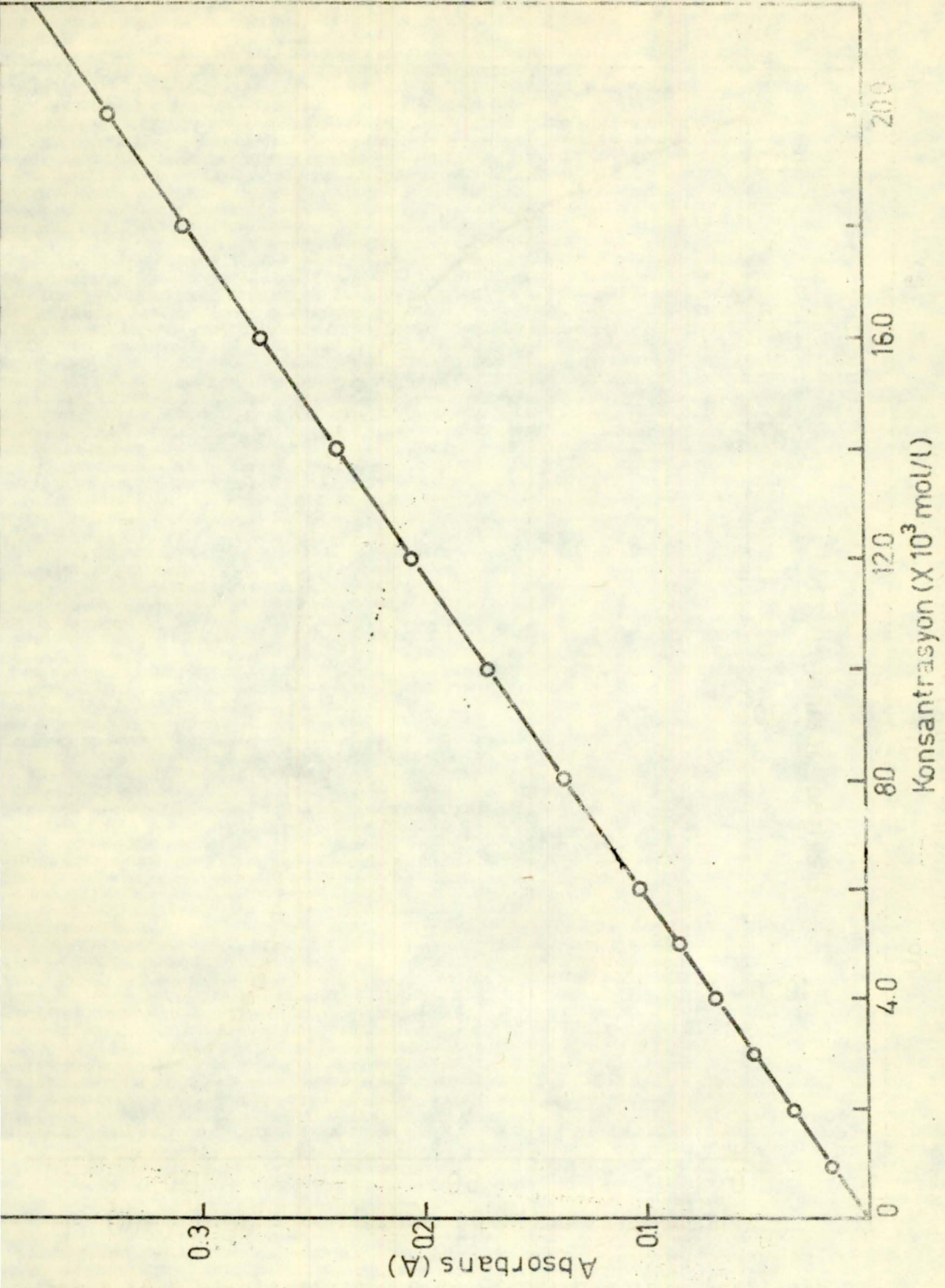




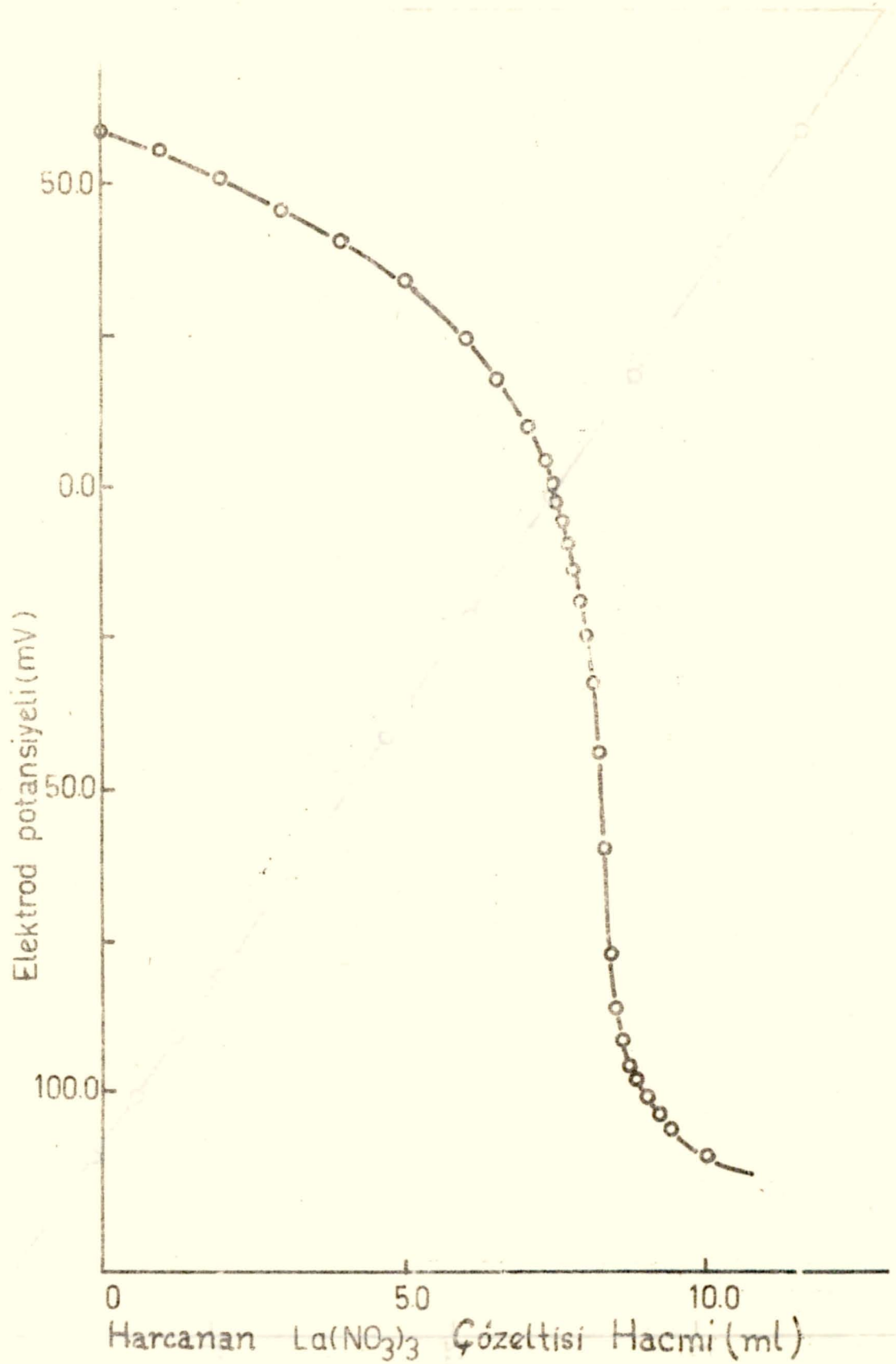
Şekil 27. 390 nm de $\text{Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ kompleks iyonunun kalibrasyon grafiği



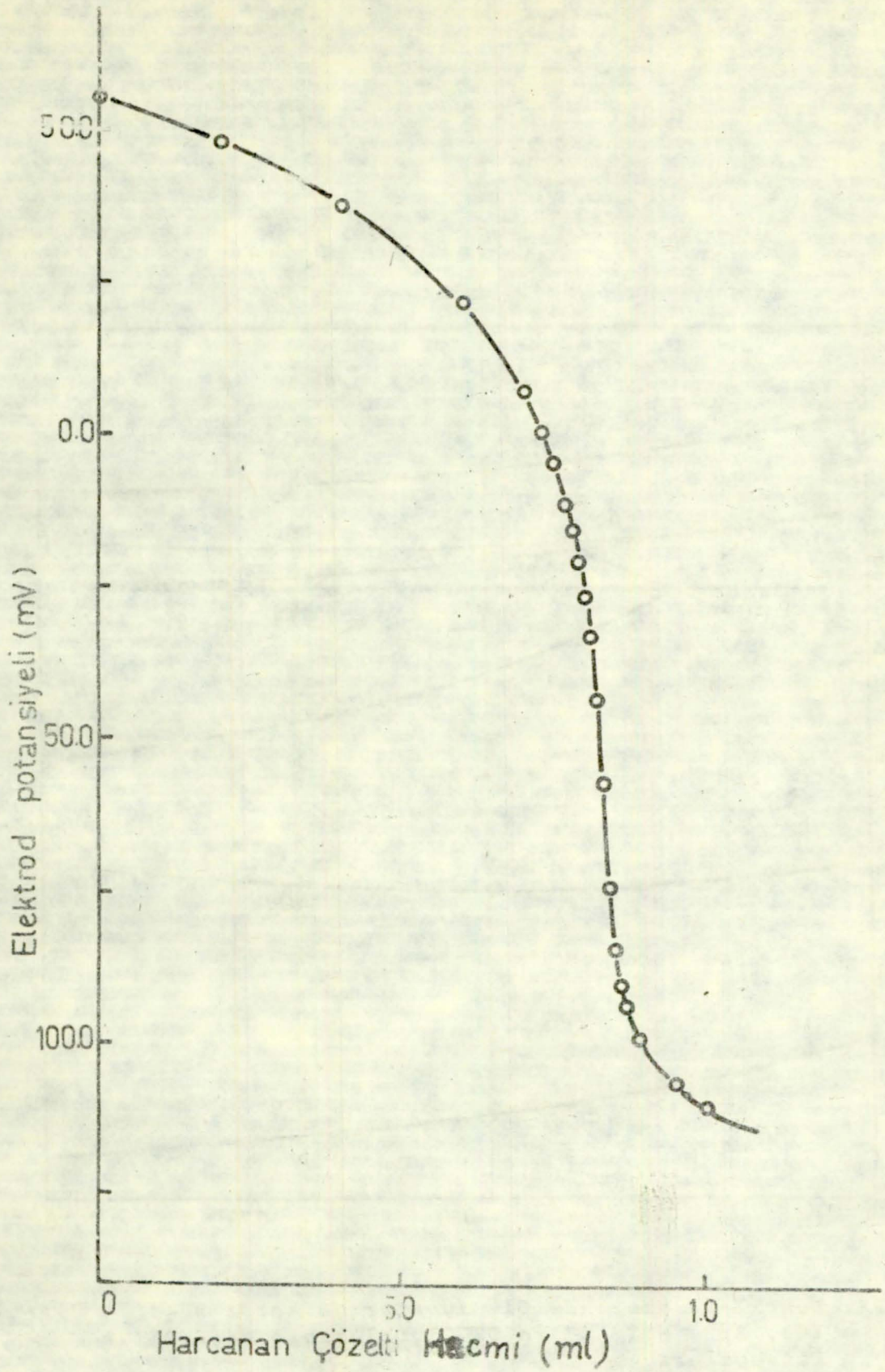
Şekil 28. 490 nm de Trans-Cr(en)₂(SCN)₂ kompleks iyonunun kalibrasyon grafiği



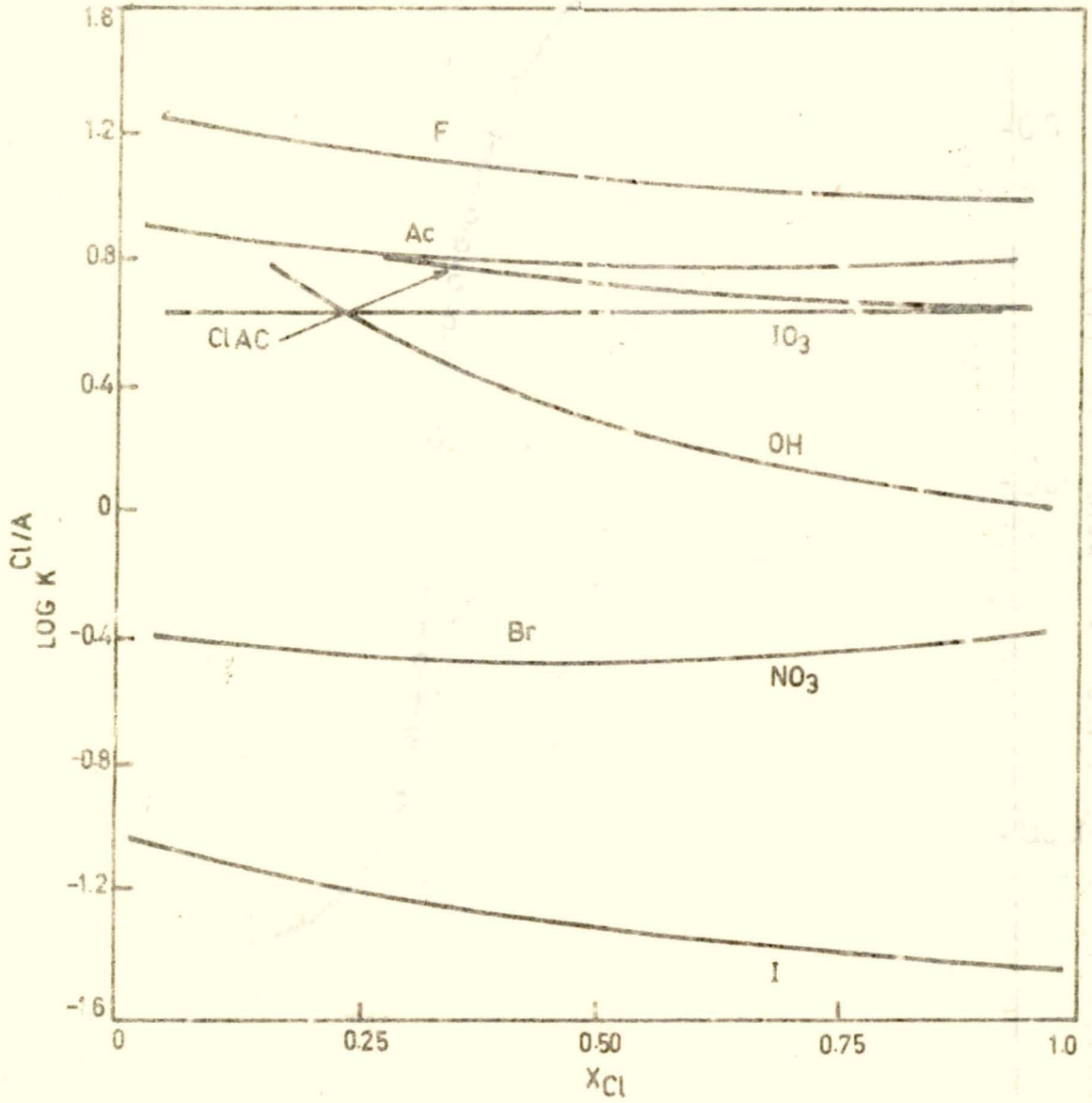
Şekil 2c. 410 nm de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ kompleks iyonunun kalibrasyon grafiği



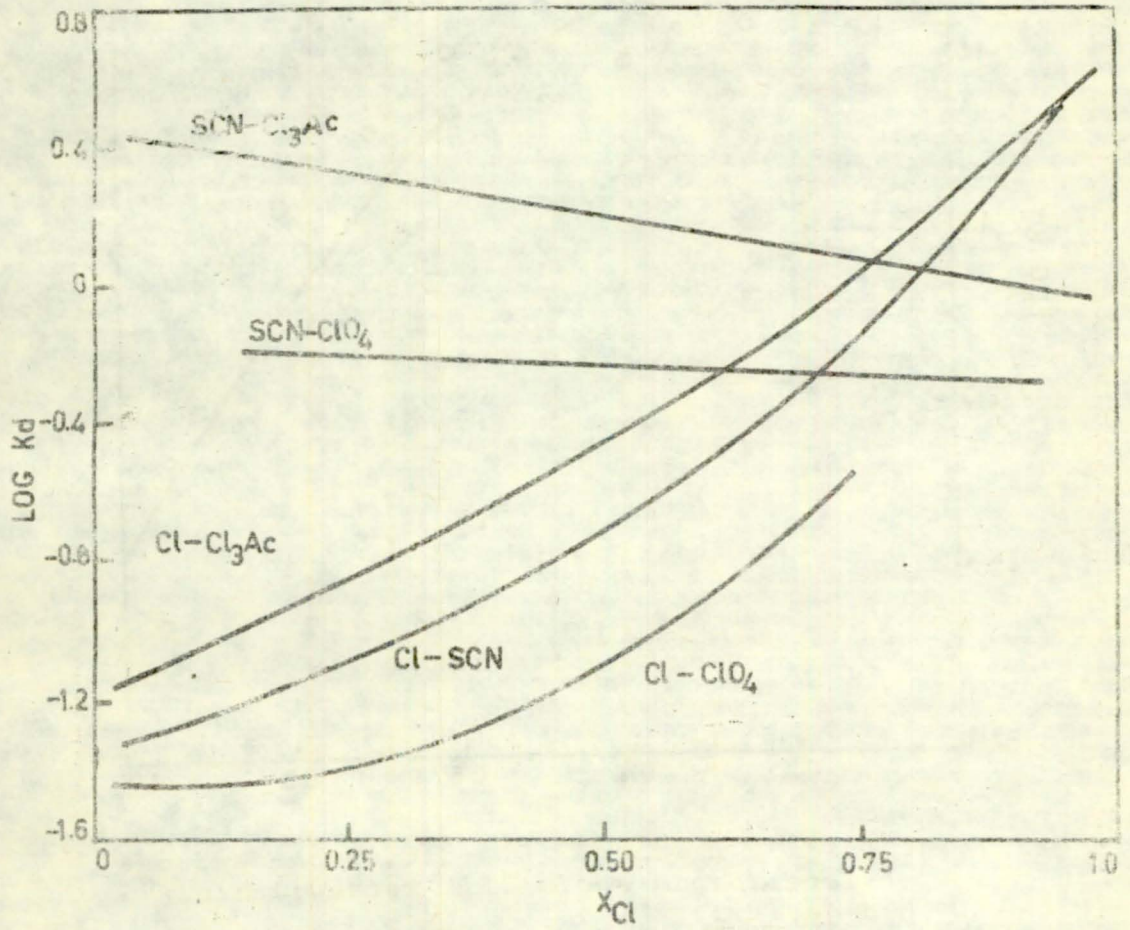
Şekil 30. 0.03 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile 0.03 M NaF çözeltisinin potansiyometrik titrasyon eğrisi



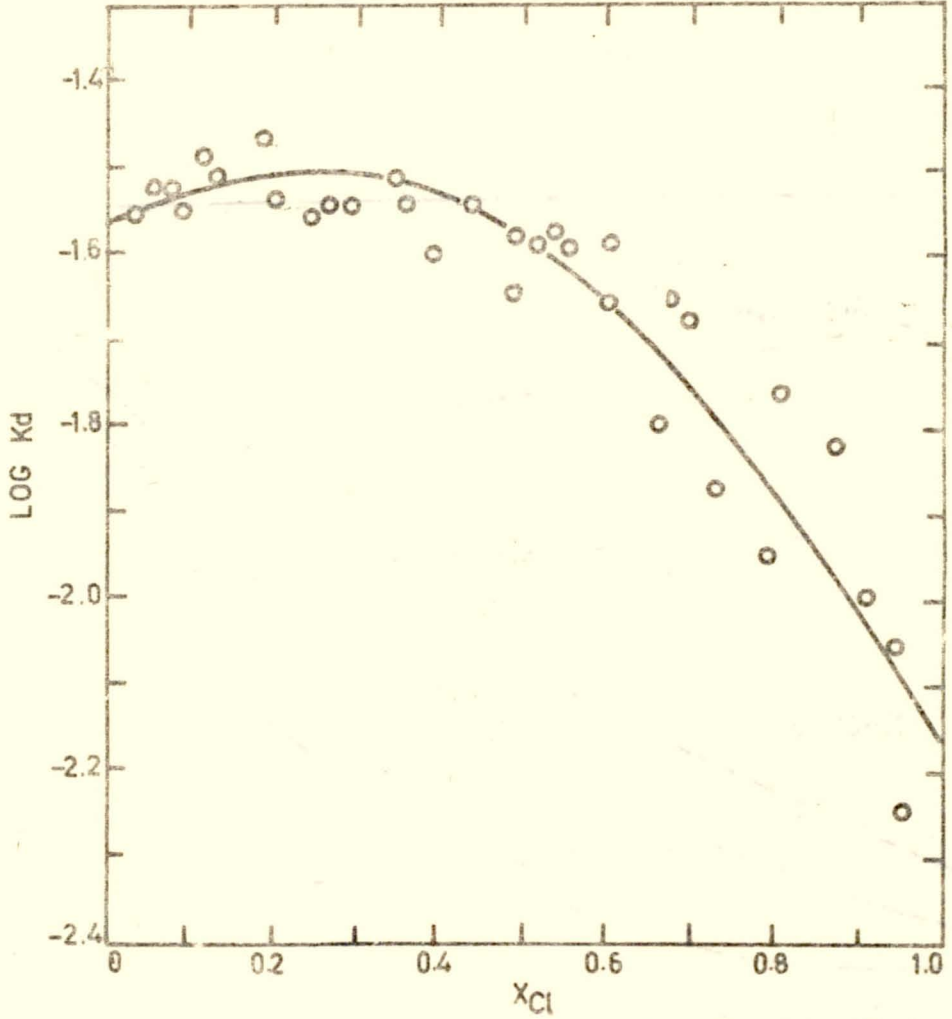
Şekil 31. Cr(en)_3^{3+} - La^{3+} iyon-değişimi sistemi için potansiyometrik titrasyon eğrisi



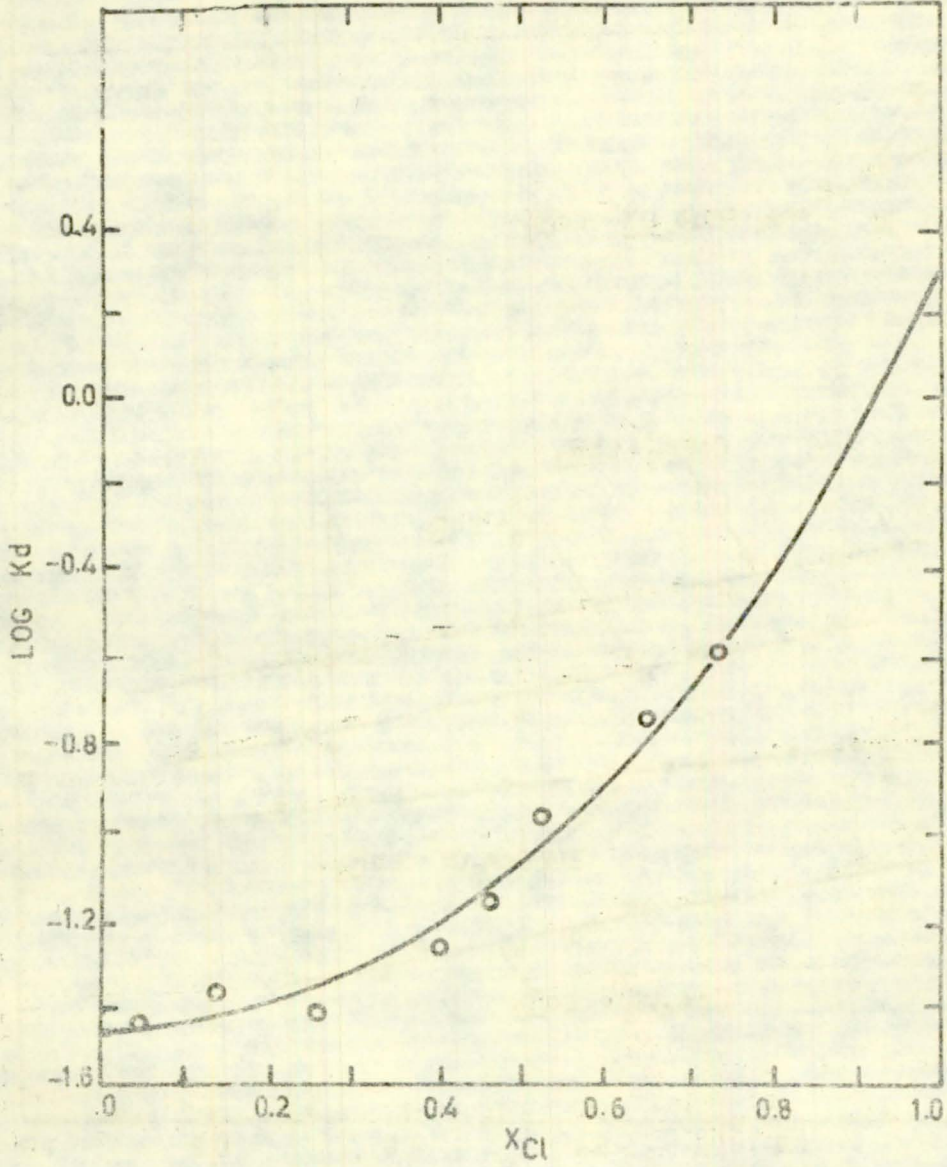
Şeki. 32. Dowex2-x8 üzerinde Cl^- iyonlarına karşı F^- , Ac^- , ClAc, IO_3^- , Br^- , NO_3^- , I^- ve OH^- iyonlarının seçicilik katsayıları



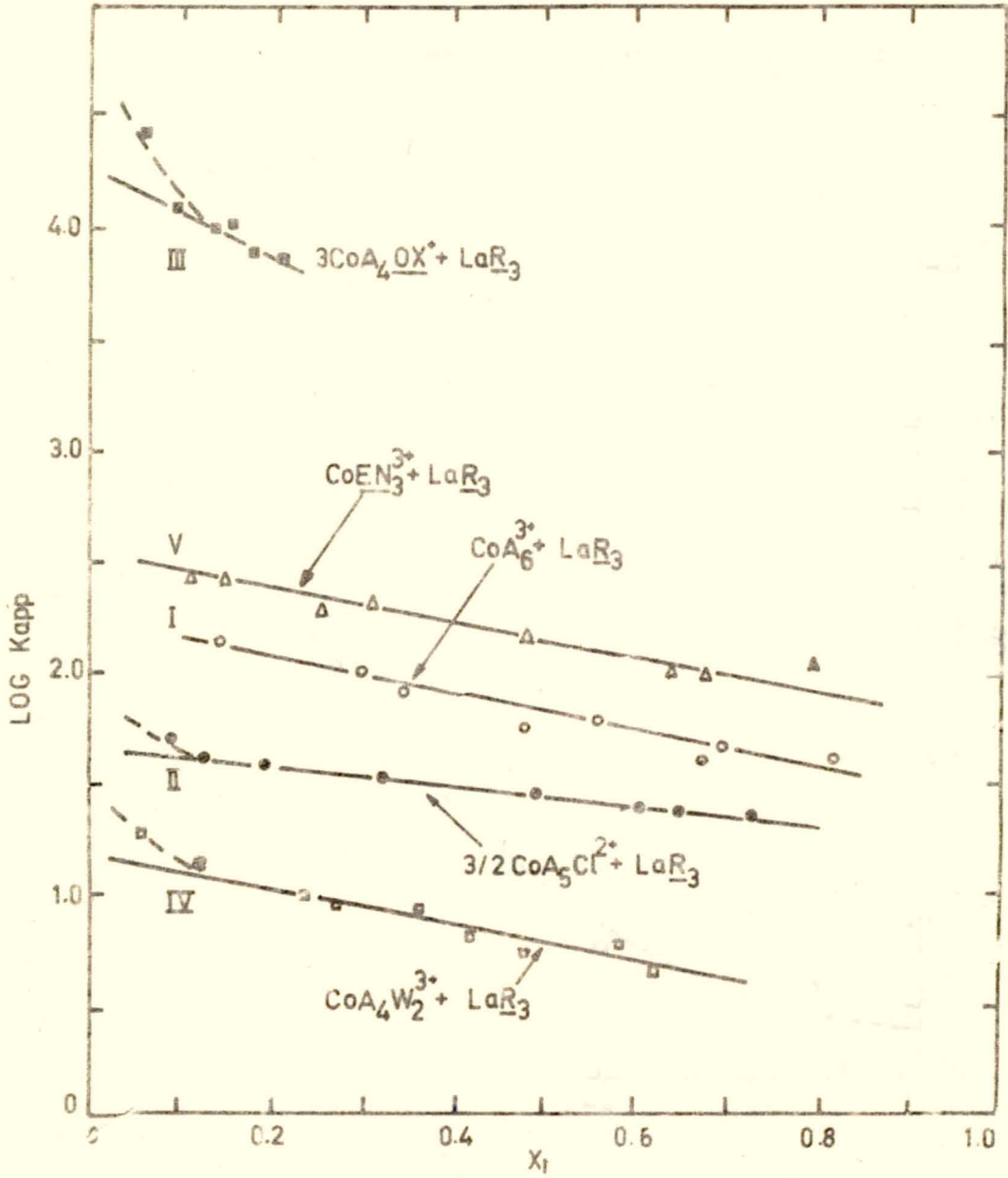
Şekil 33. Dowex-2 & zerinde Cl^- iyonlarına karşı Cl_3Ac^- , SCN^- , ClO_4^- ve SCN^- iyonlarına karşı Cl_3Ac^- , ClO_4^- iyonlarının seçimlilik katsayıları



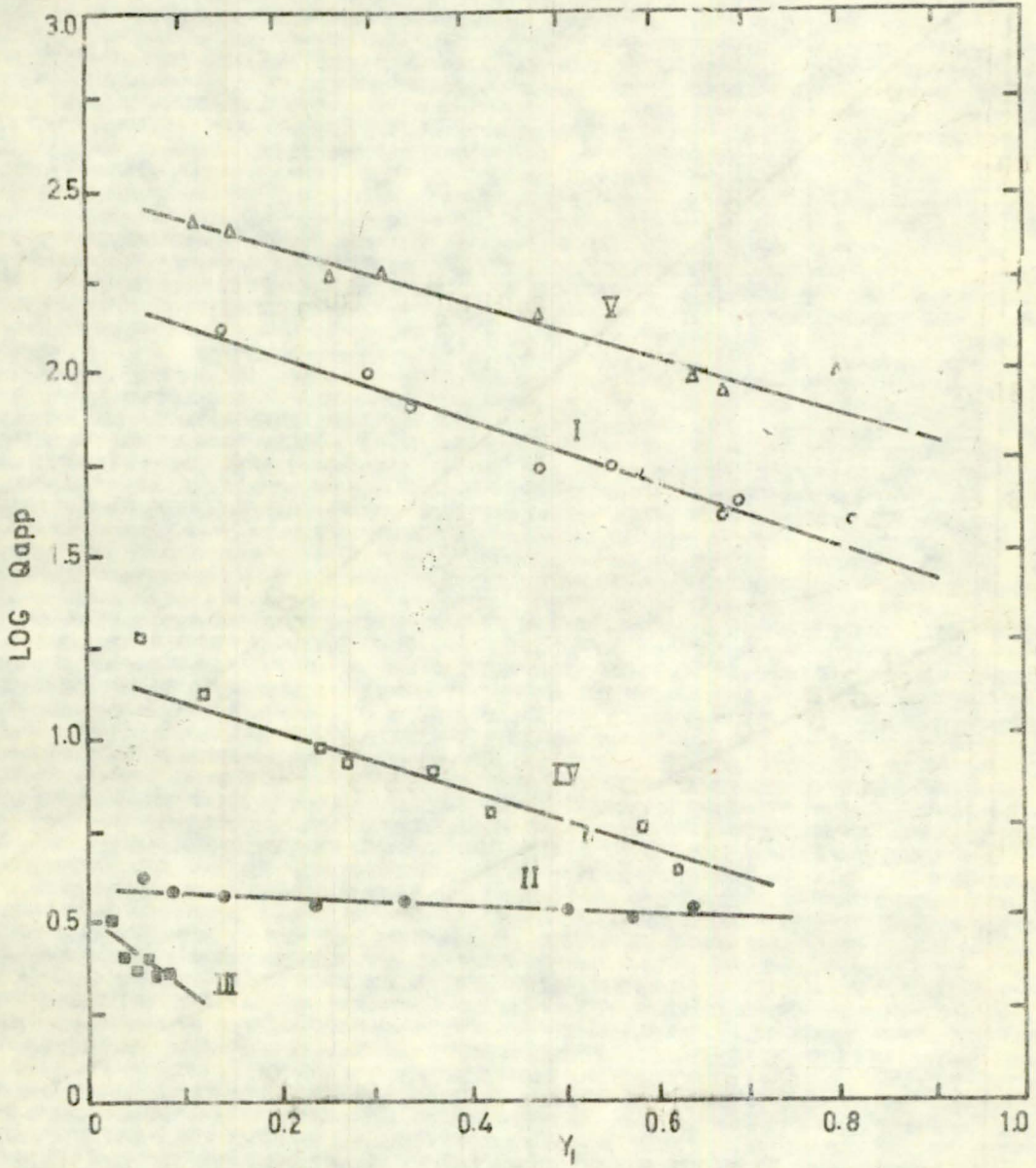
Şekil 34. Dowex-2 üzerinde, $Cl^- - ClO_4^-$ iyon-değişimi sistemi için seçicilik katsayılarının değerleri



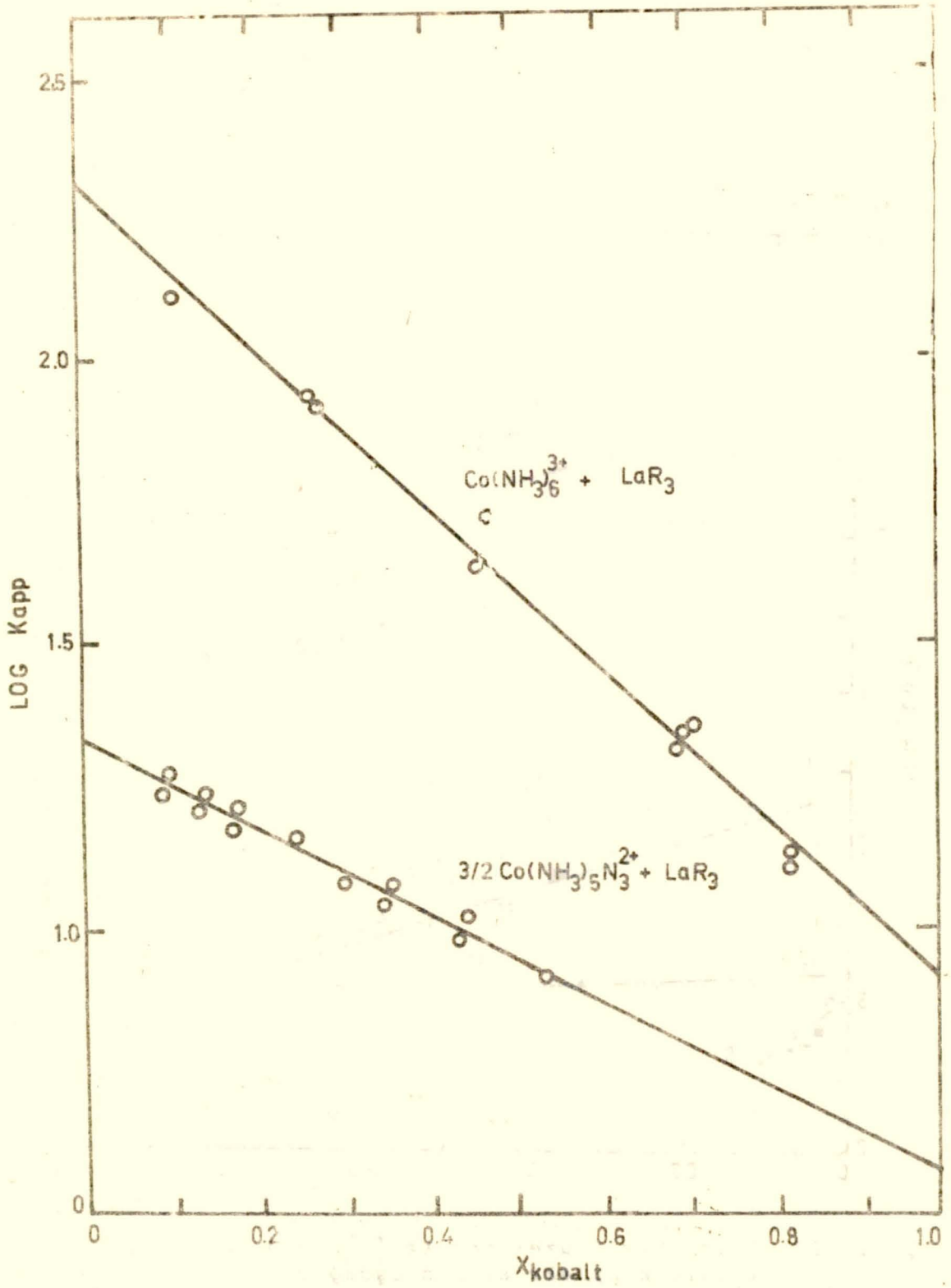
Şekil 35. Dowex-2 üzerinde, Cl-ClO₃⁻ iyon-değişimi sistemi için seçicilik katsayılarının değerleri



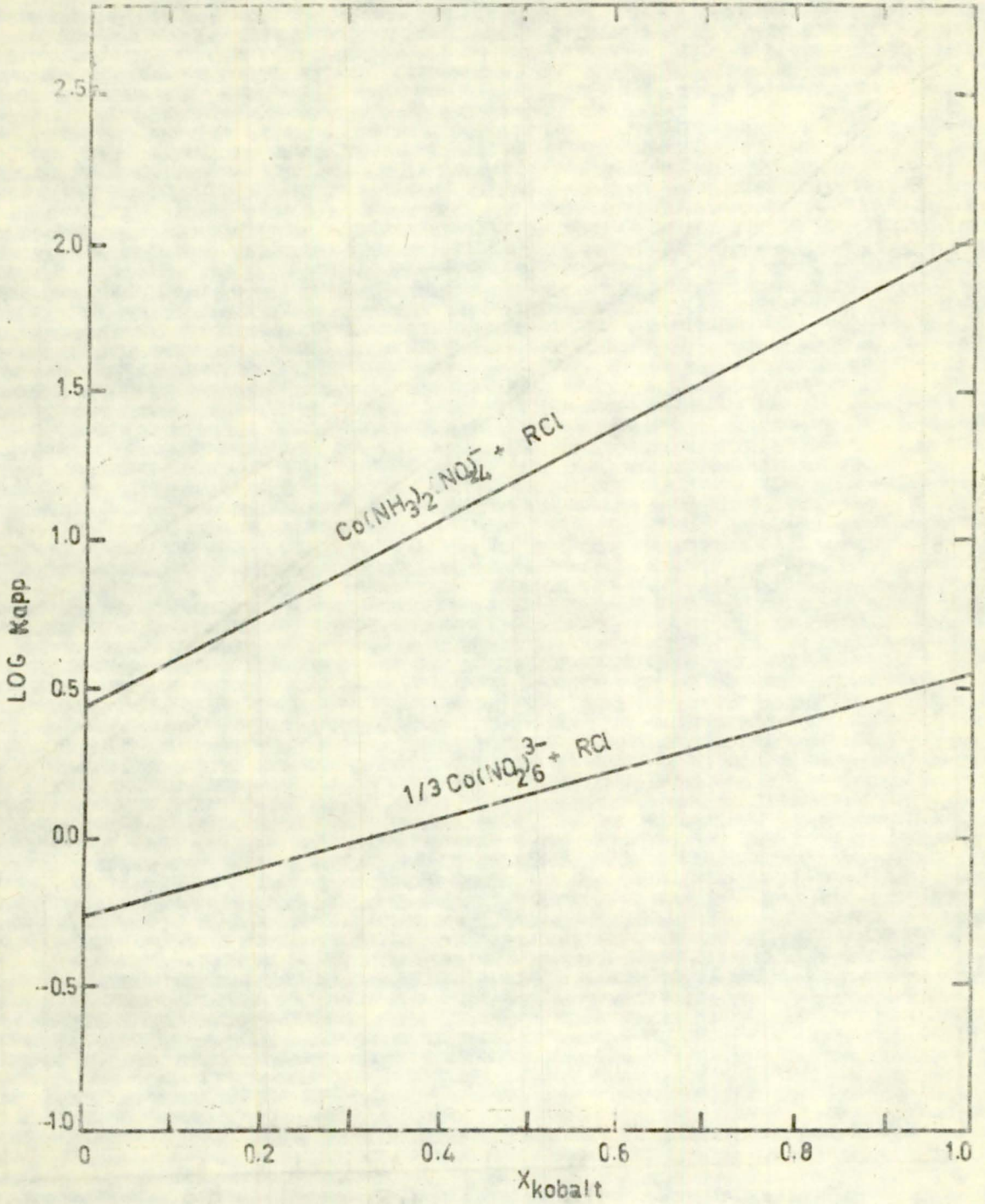
Şekil 36. Dowex-50x10 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı çeşitli kobalt komplekslerinin molar seçicilik katsayıları



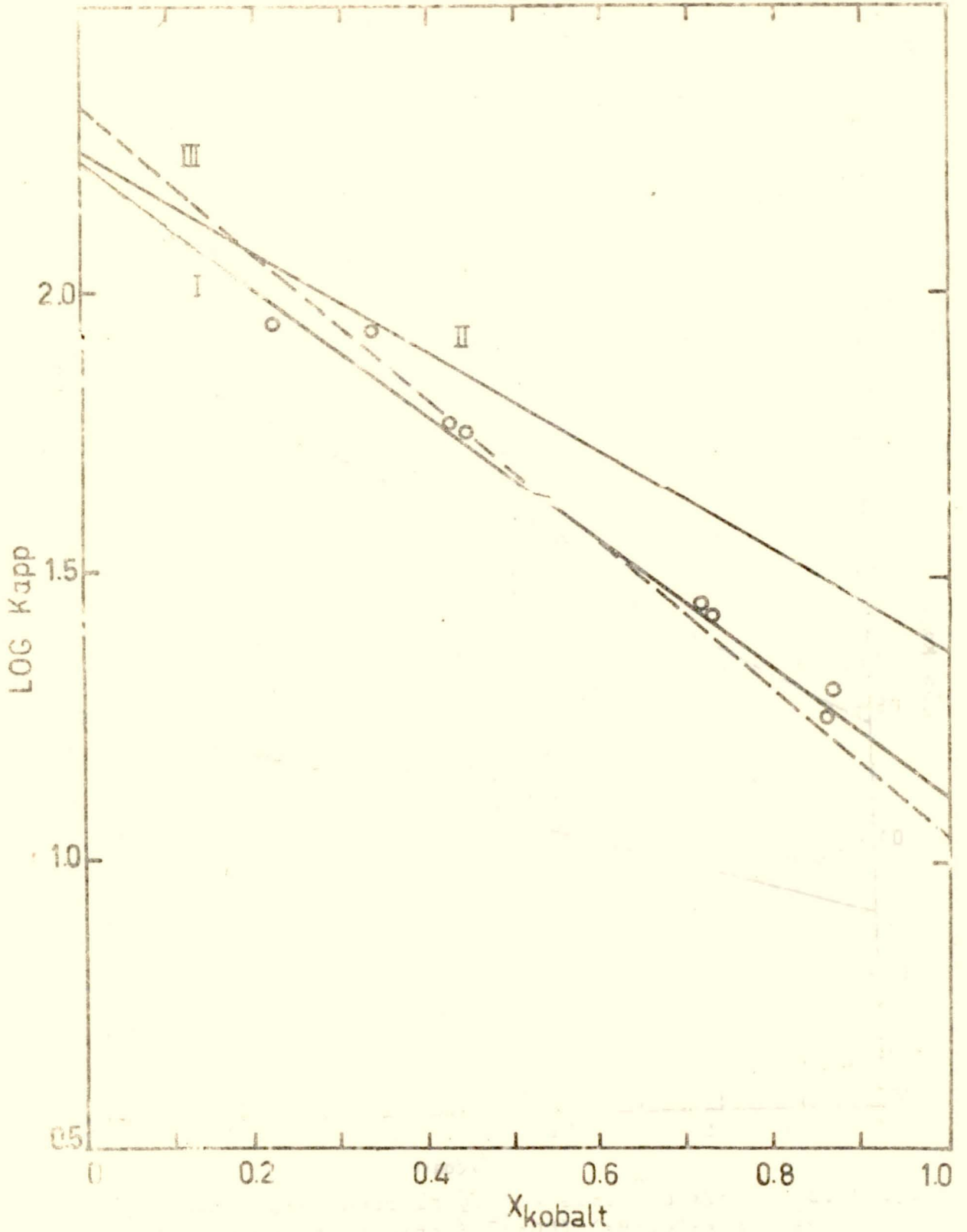
Şekil 37. Dowex-50x10 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı çeşitli kobalt komplekslerinin eşdeğer seçimlilik katsayıları



Şekil 38. Dowex-50Wx10 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ ve $\text{Co(NH}_3)_5\text{N}_3^{2+}$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları

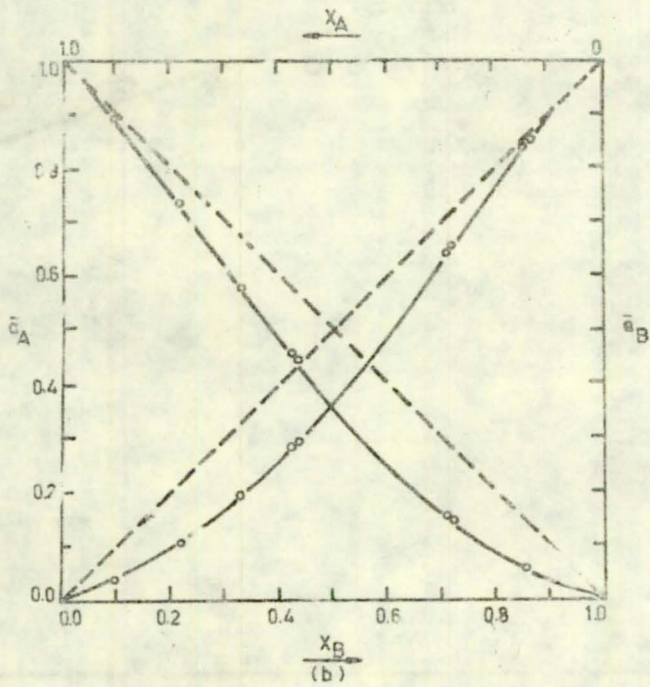
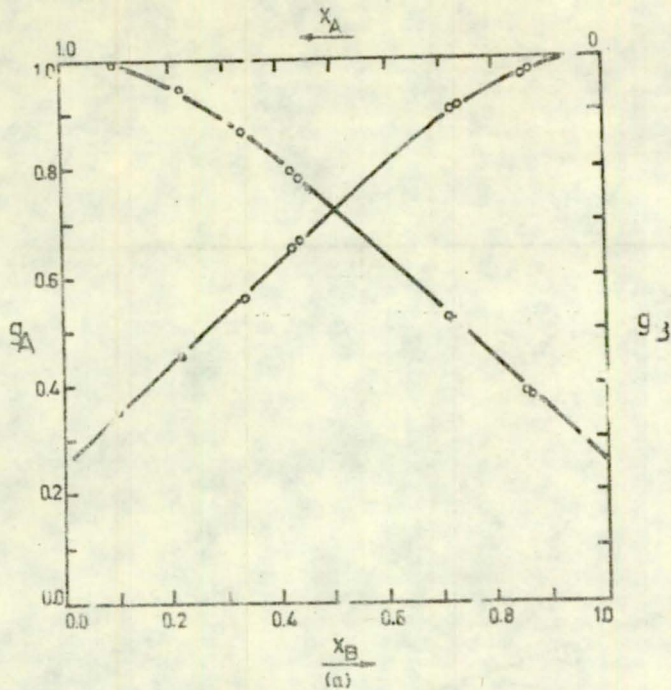


Şekil 39. Dowex.21K üzerinde Cl^- iyonlarına karşı $\text{Co(NO}_2)_6^{2-}$ ve trans- $\text{Co(NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4^-$ iyonlarının seçicilik katsayıları

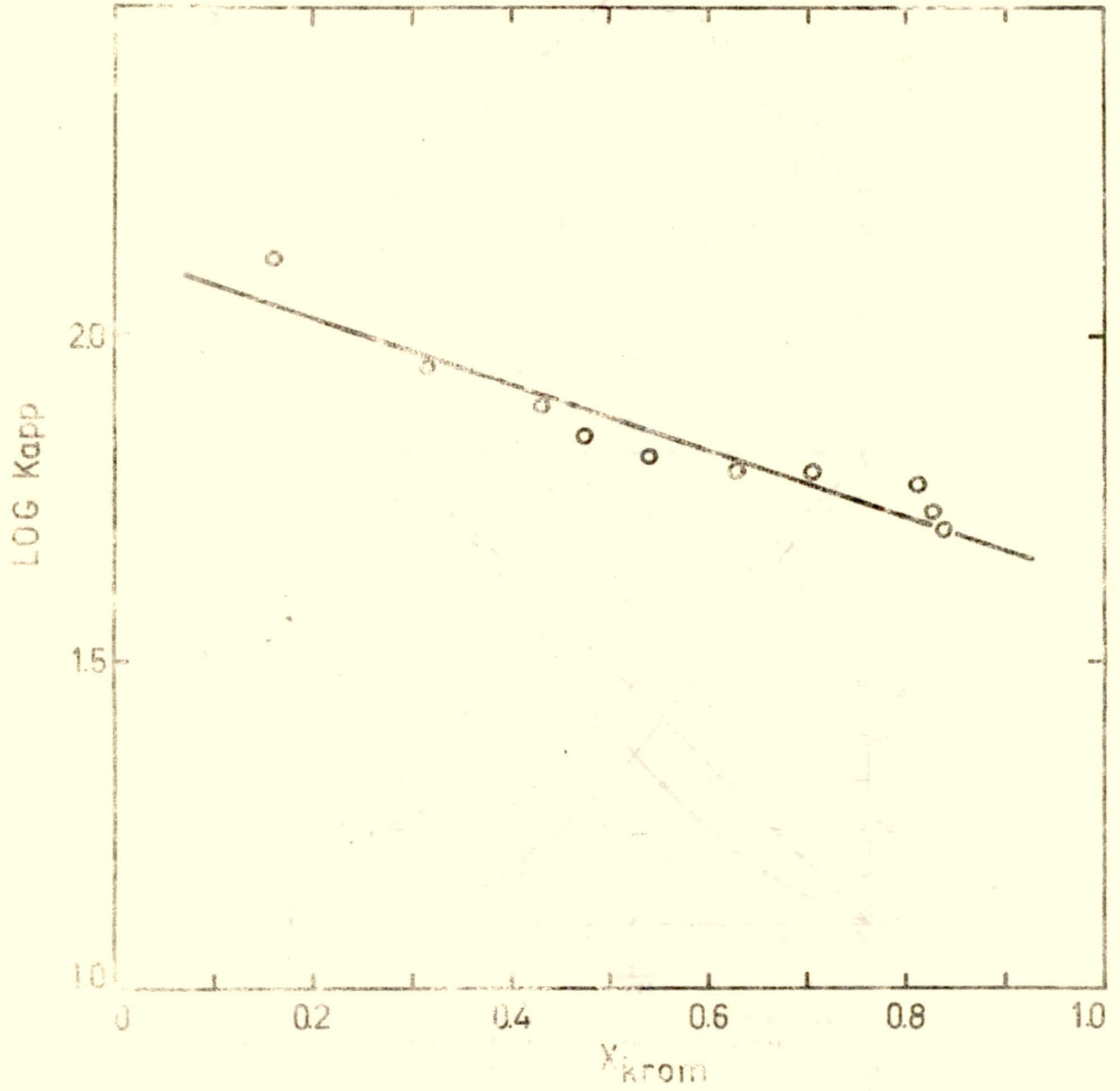


Şekil 40. Kayyon-değiştiriciler üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $Co(NH_3)_6^{3+}$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları

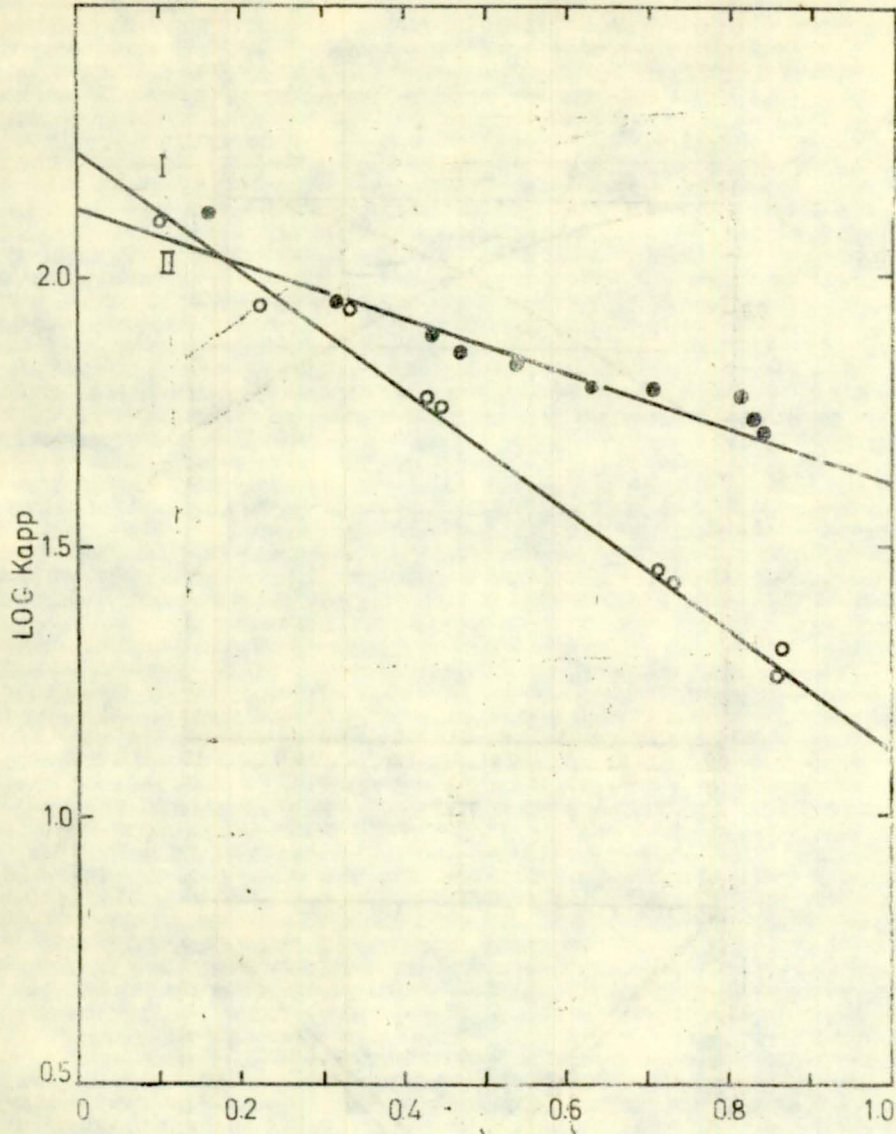
- I. Bu tezde yapılan çalışma,
- II. Baysal¹ tarafından yapılan çalışma,
- III. Baysal-Türkmen² tarafından yapılan çalışma



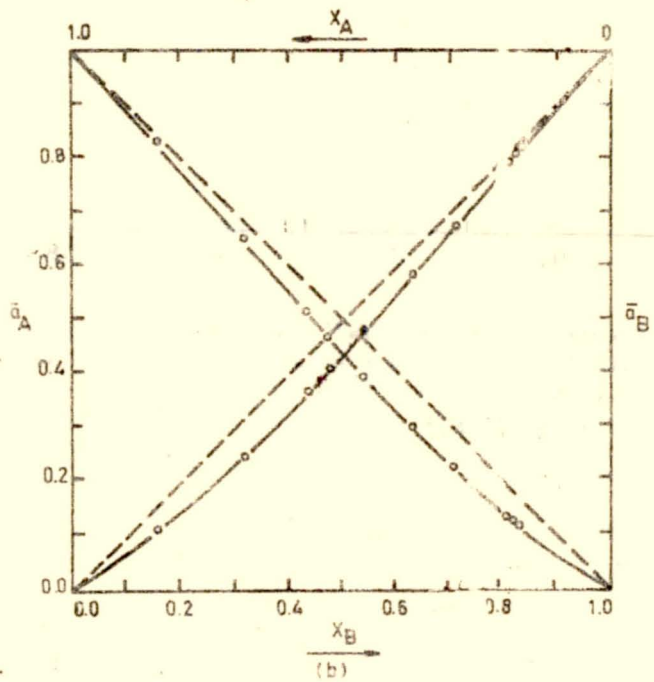
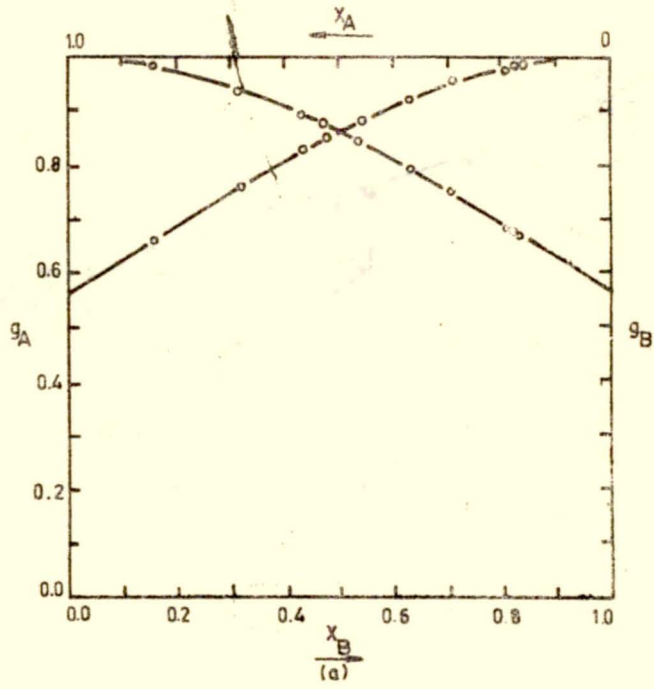
Şekil 41. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}\text{-LaR}_3$ iyon-değişiminde reçine fazında aktiflik ve aktiflik katsayısı eğrileri



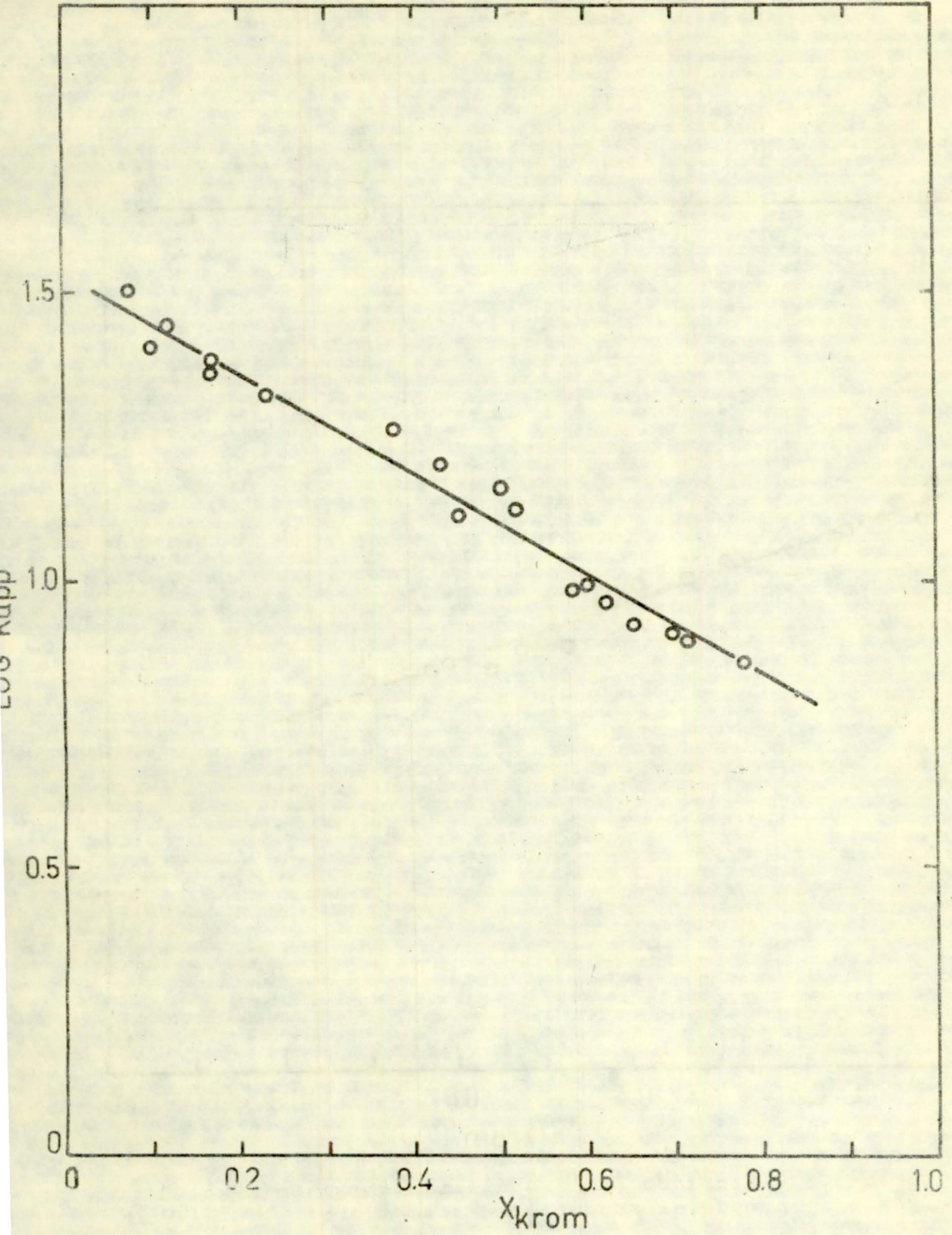
Şekil 42. Dowex-50Wx5 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $Cr(NH_3)_6^{3+}$ iyonları için molar seçicilik katsayıları



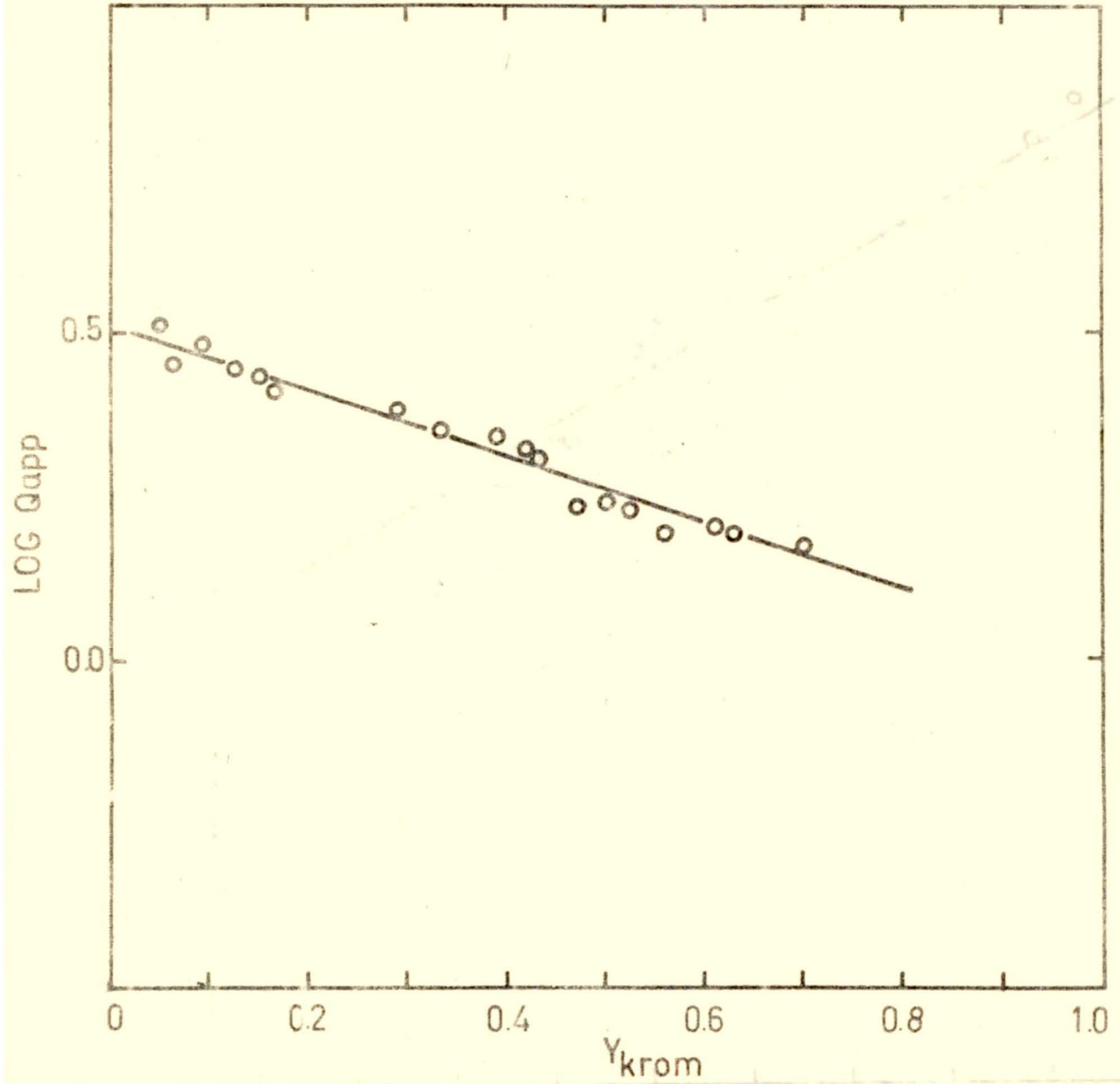
Şekil 43. Dowex-50x4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları
 I. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ - La^{3+}
 II. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ - La^{3+}



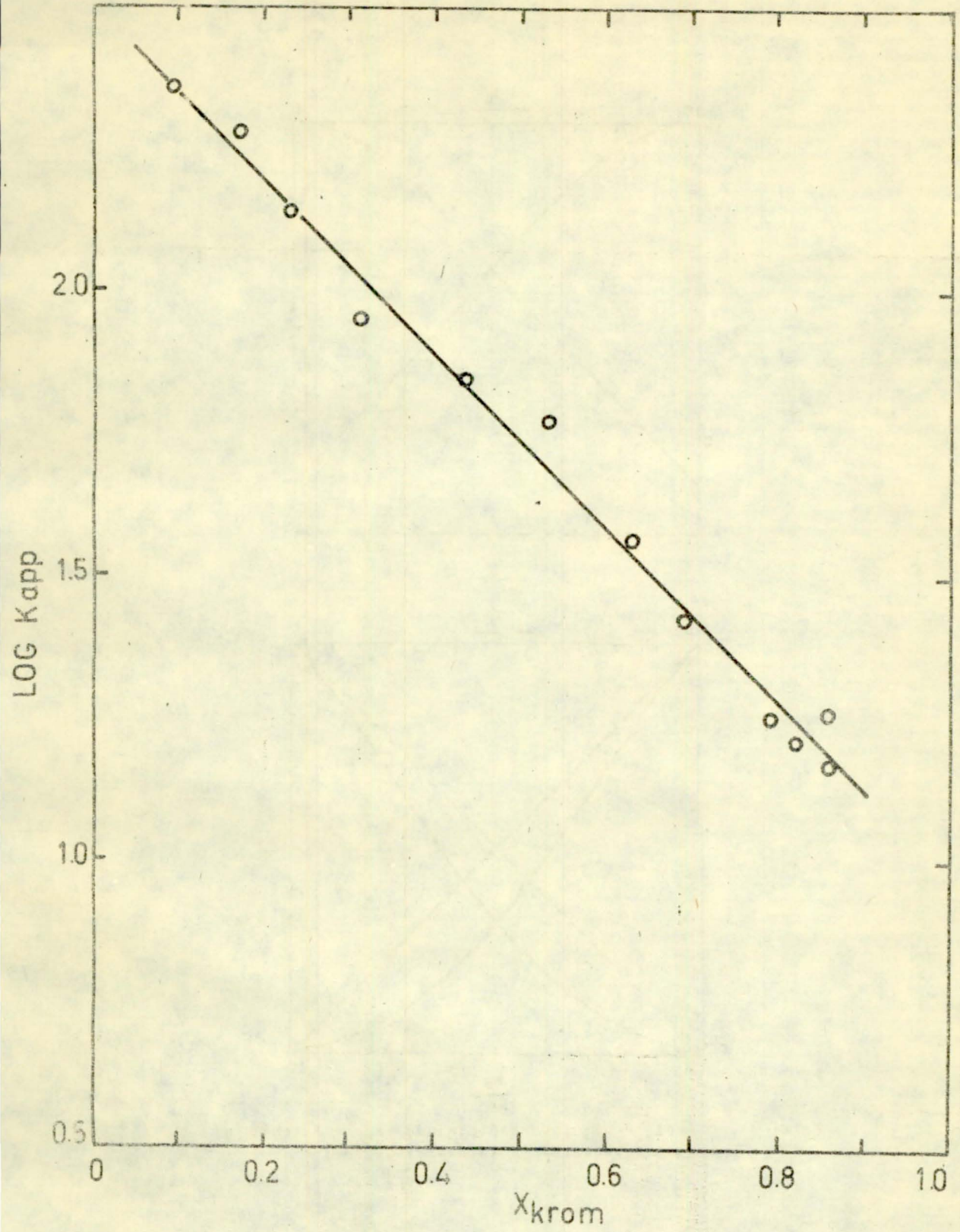
Şekil 44. $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3^{3+} + \text{LaP}_2$ iyon-değişiminde reçine fazında etkinlik ve etkinlik katsayıları eğrileri



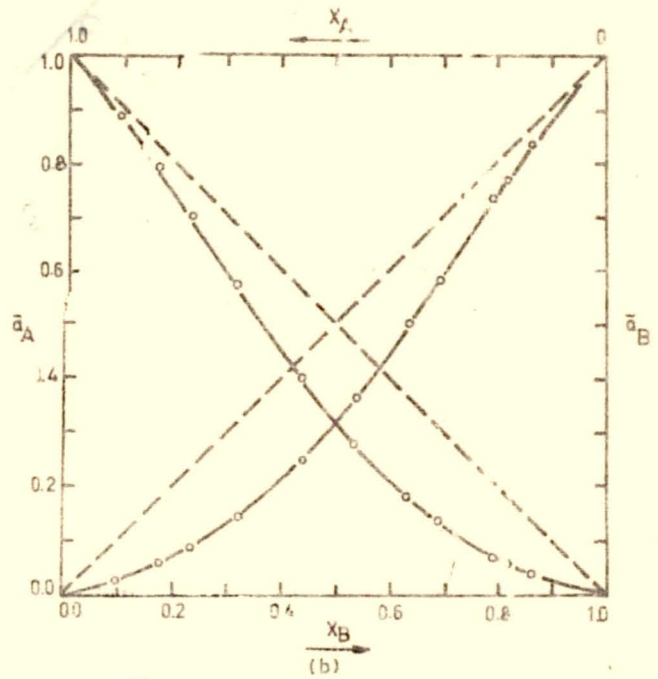
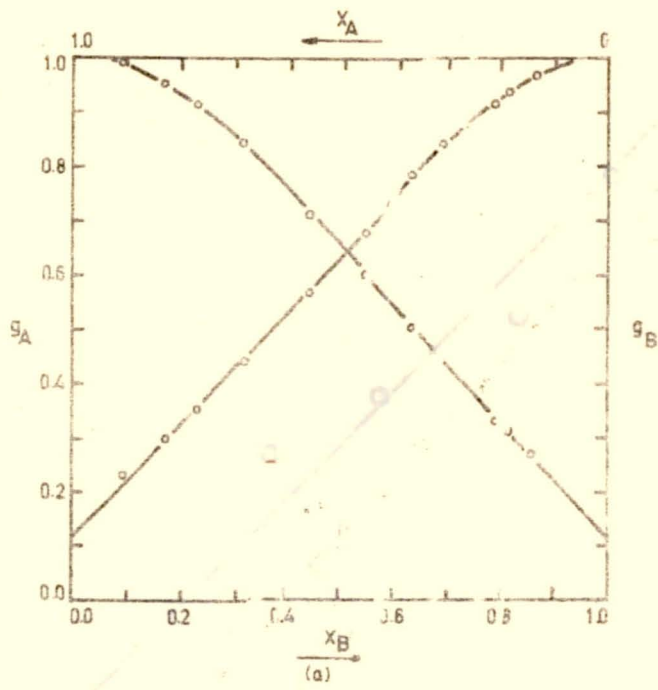
Şekil 45. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları



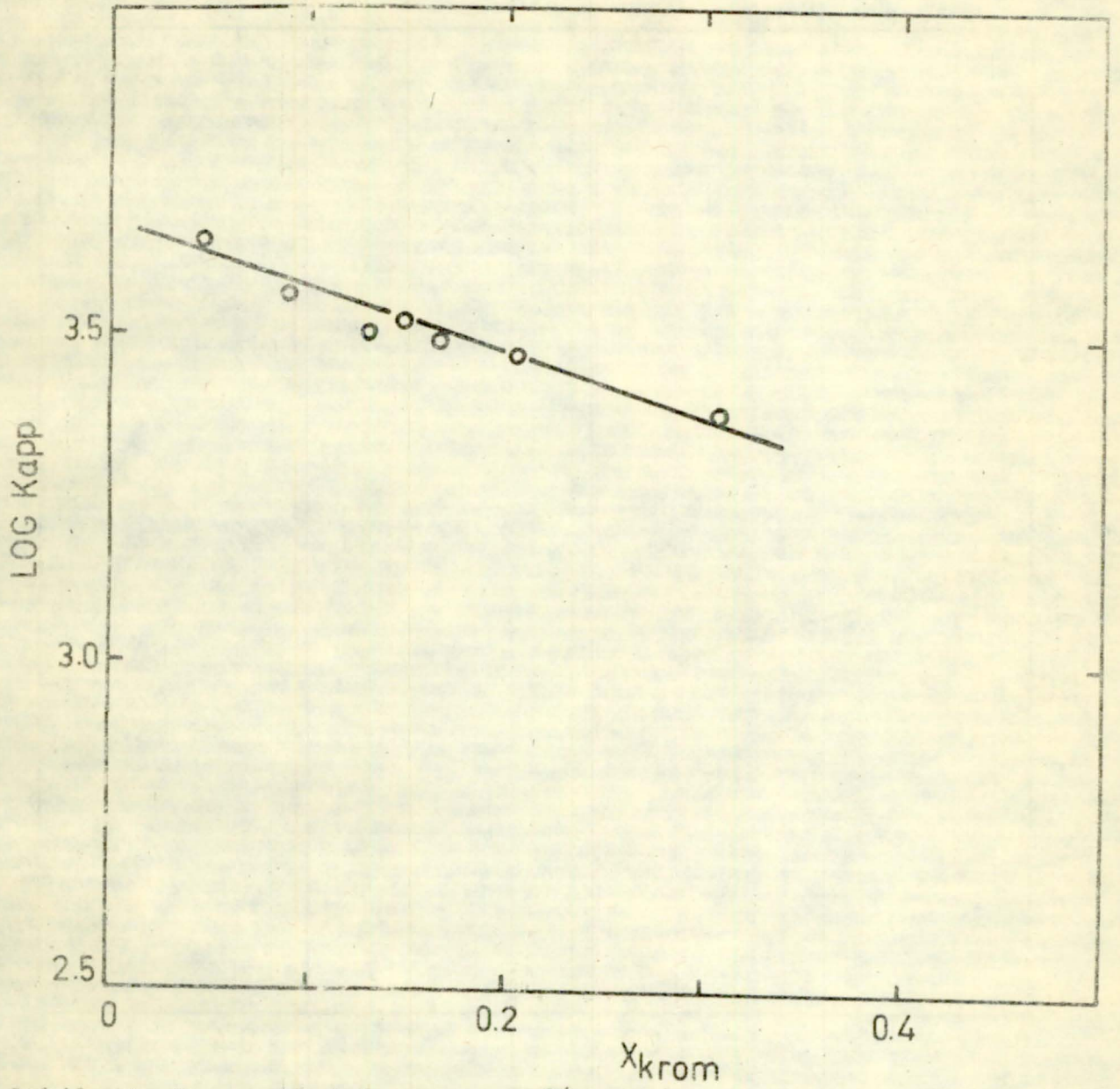
Şekil 46. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ iyonlarının eşdeğer seçicilik katsayıları



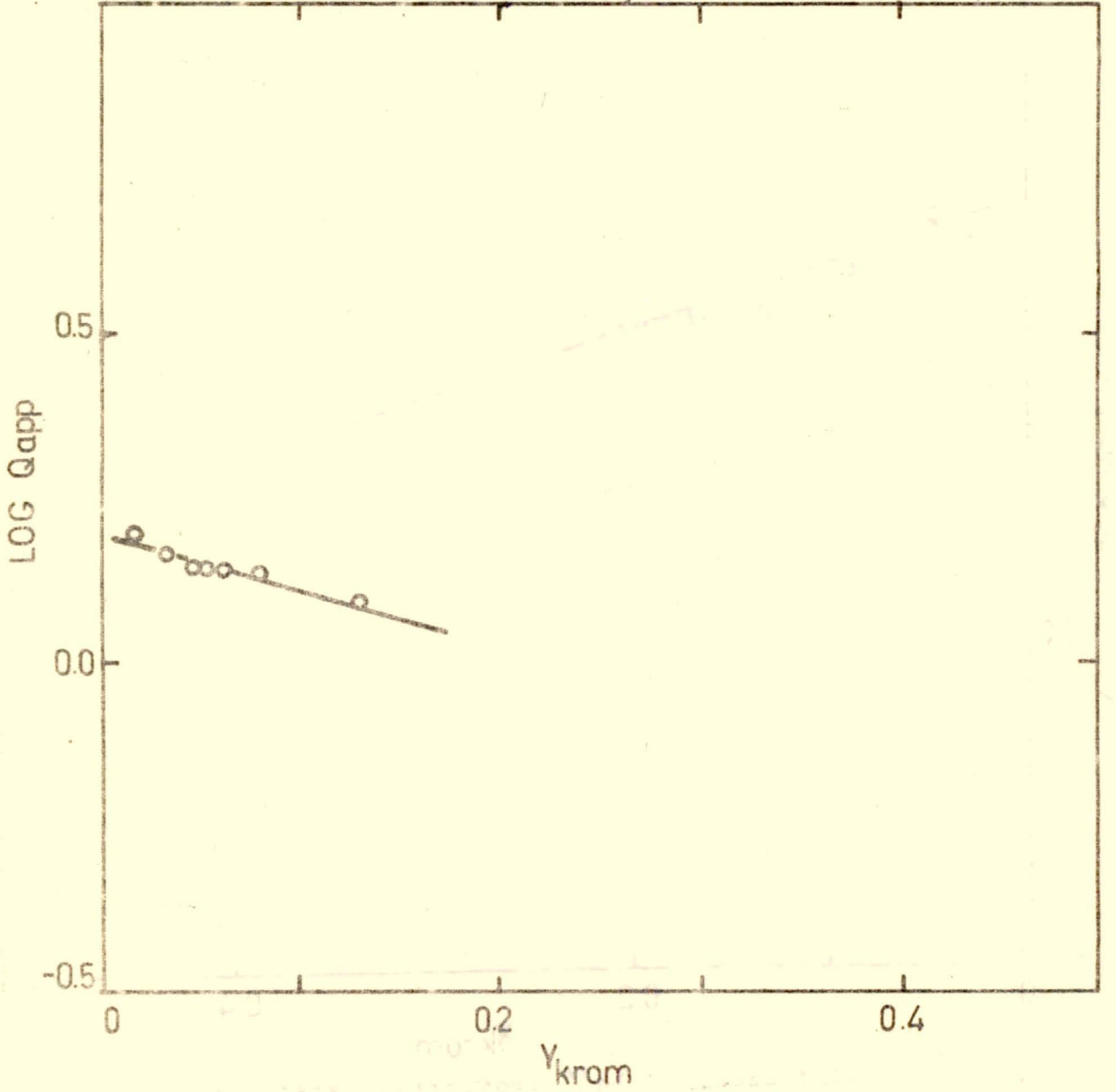
Şekil 47. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları



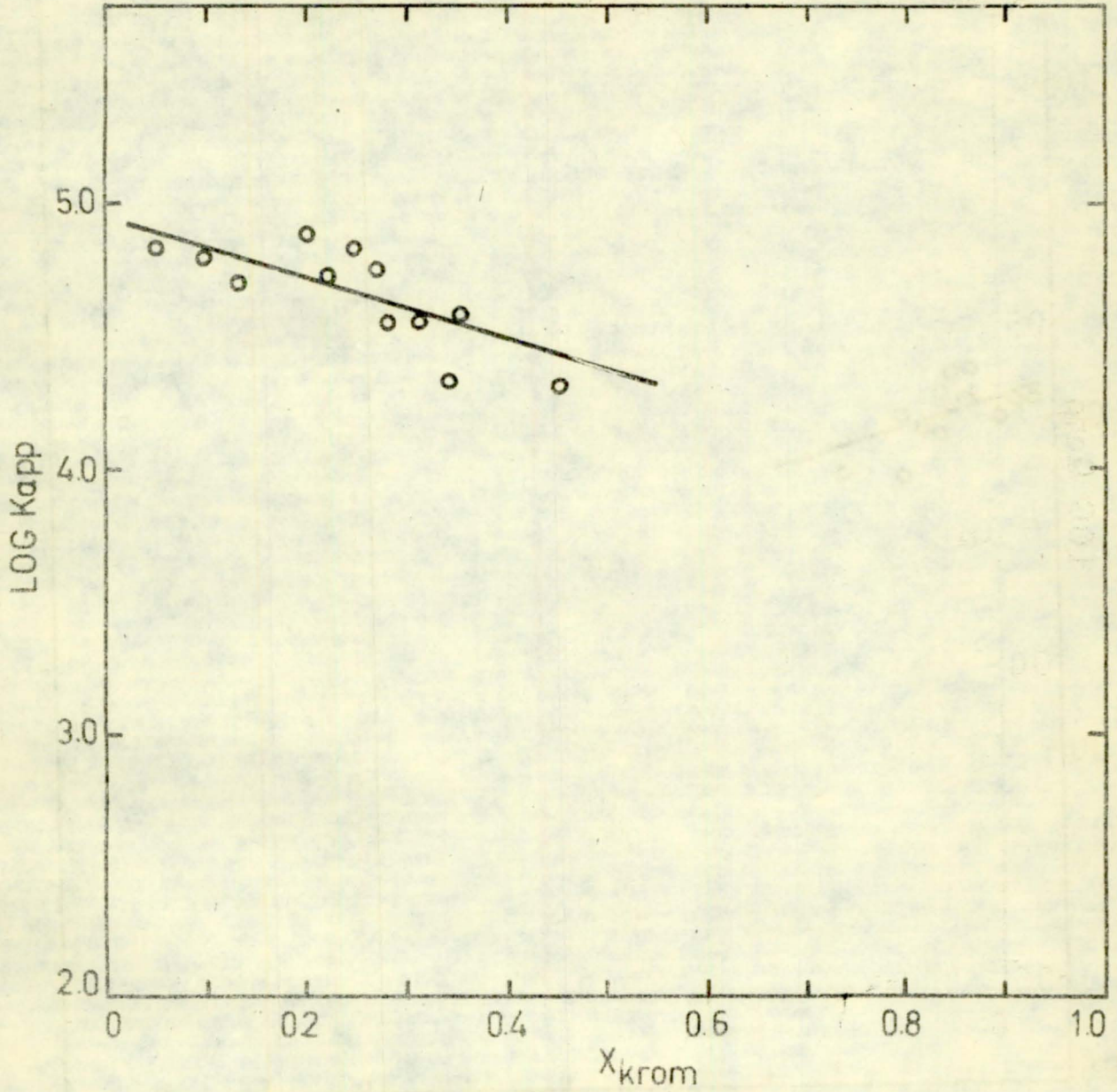
Şekil 48. $Cr(en)_3^{3+} + LaR_3$ iyon-değişiminde reçine fazında aktiflik ve aktiflik katsayıları eğrileri



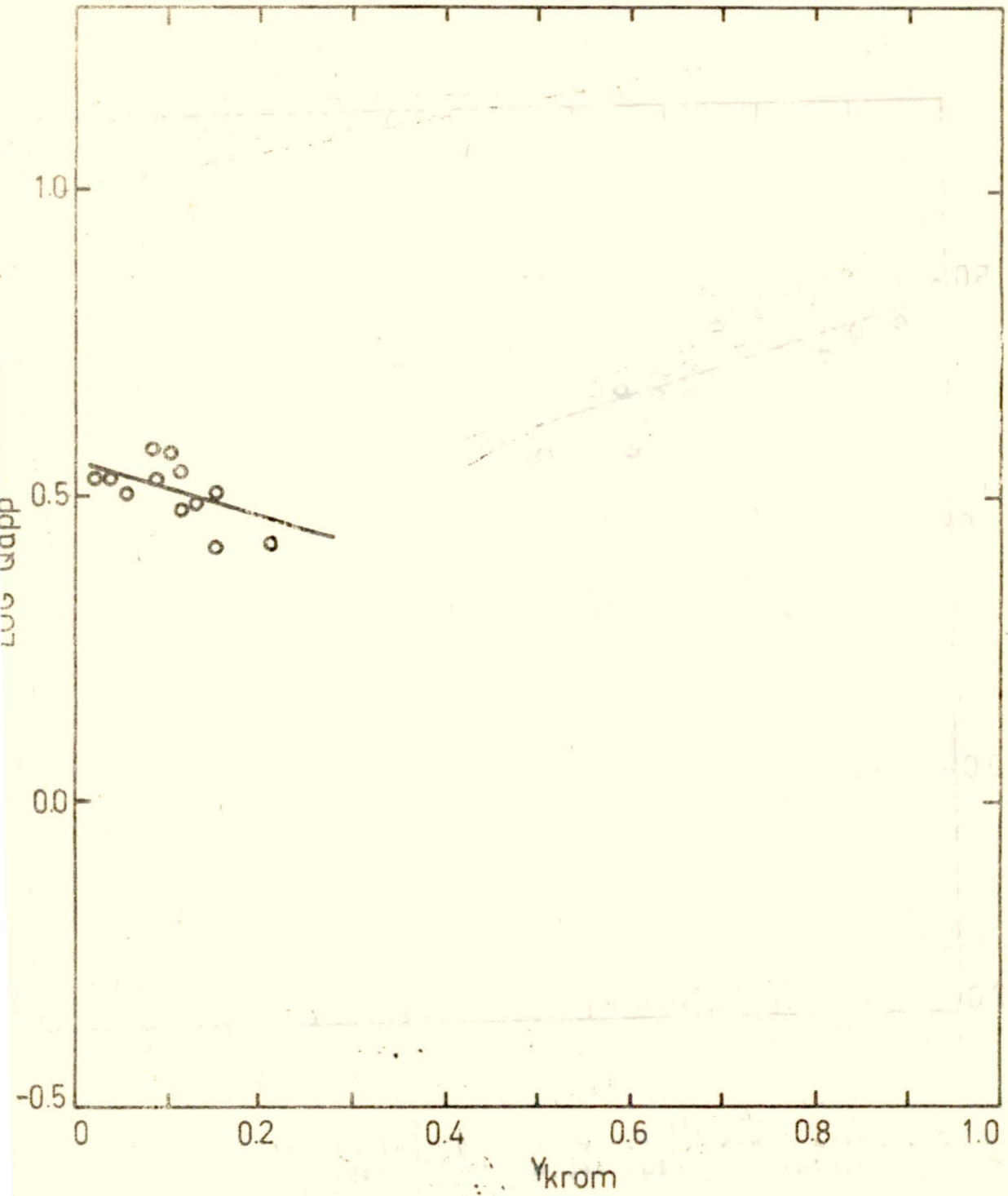
Şekil 49. Dowex-50x4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{cis-Cr(en)}_2\text{Cl}_2^+$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları



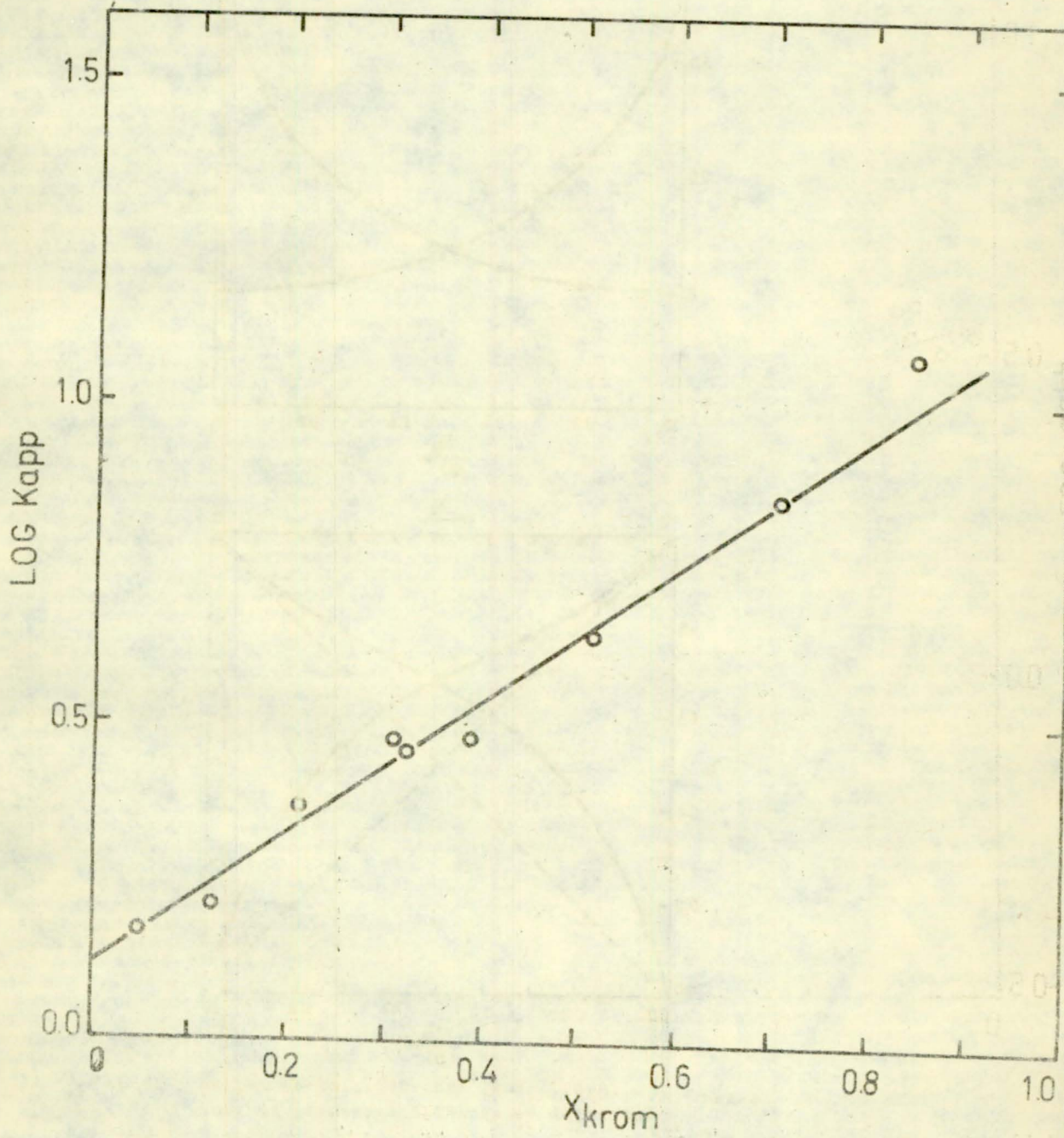
Şekil 50. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $cis-Cr(en)_2Cl_2^+$ iyonlarının eşdeğer seçicilik katsayıları



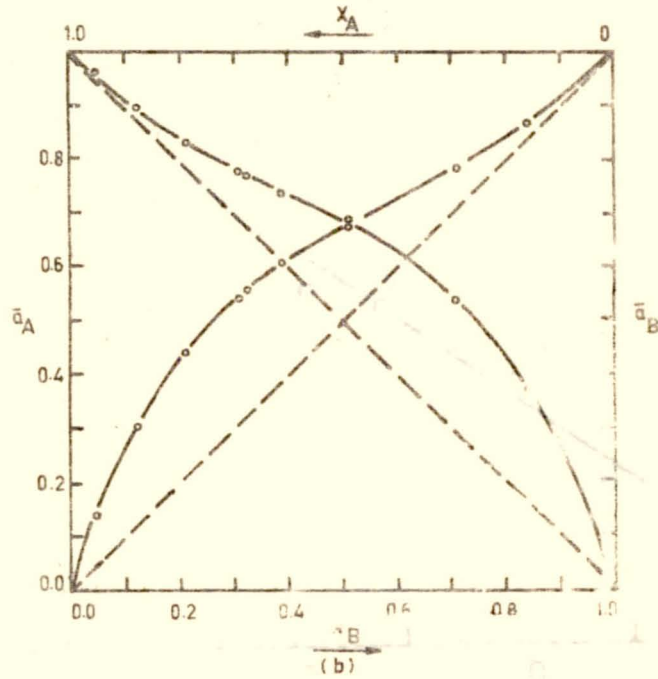
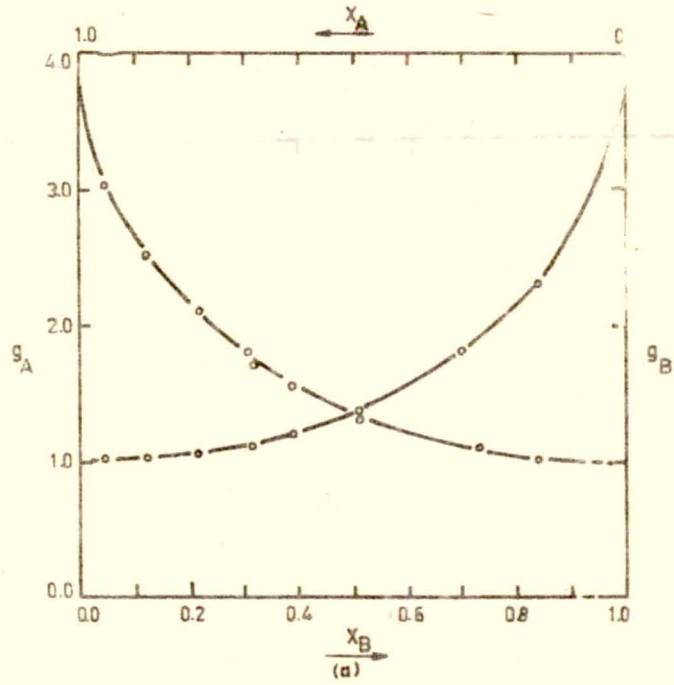
Şekil 51 . Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $trans-Cr(en)_2$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları



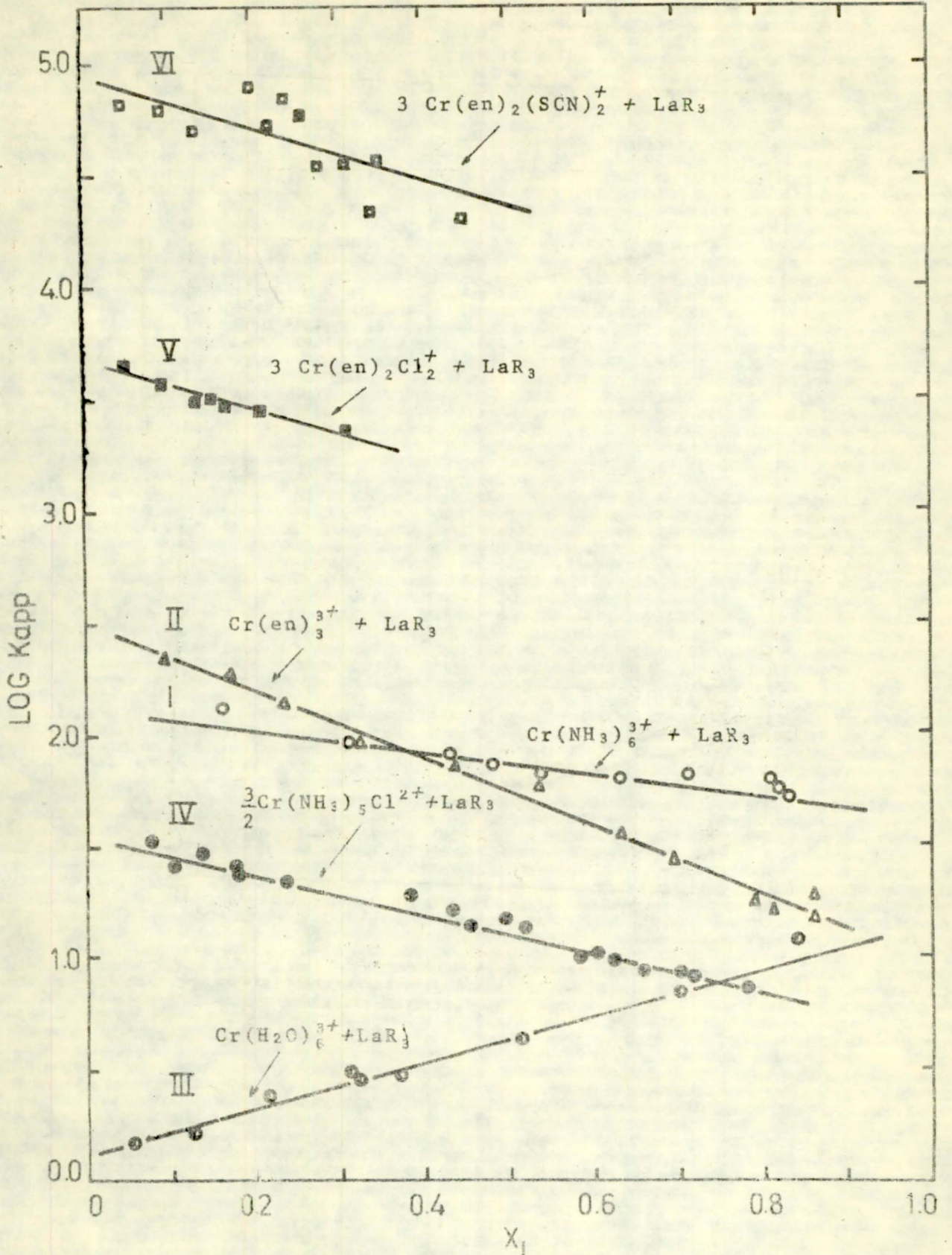
Şekil 52. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{trans-Cr(en)}_2(\text{SCN})_2^+$ iyonlarının eşdeğer seçicilik katsayıları



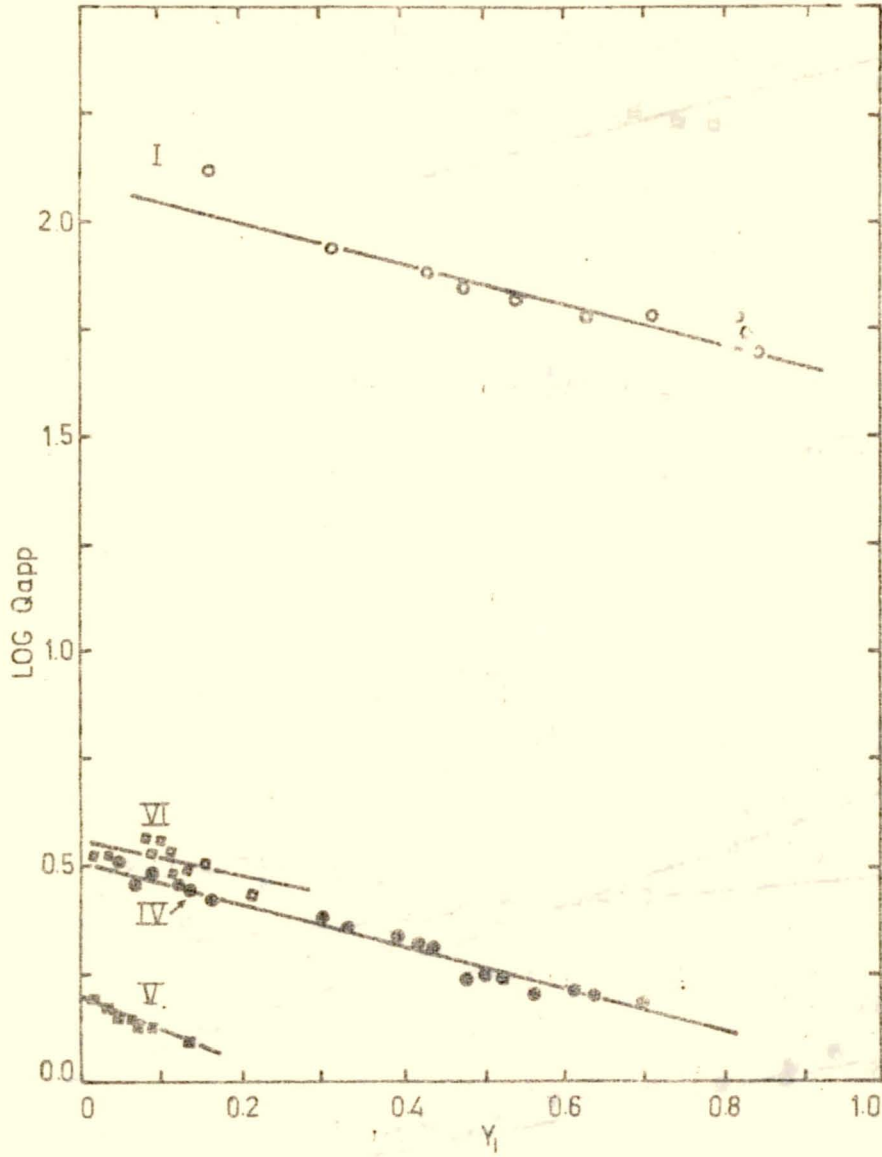
Şekil 53. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ iyonlarının molar seçimlilik katsayıları



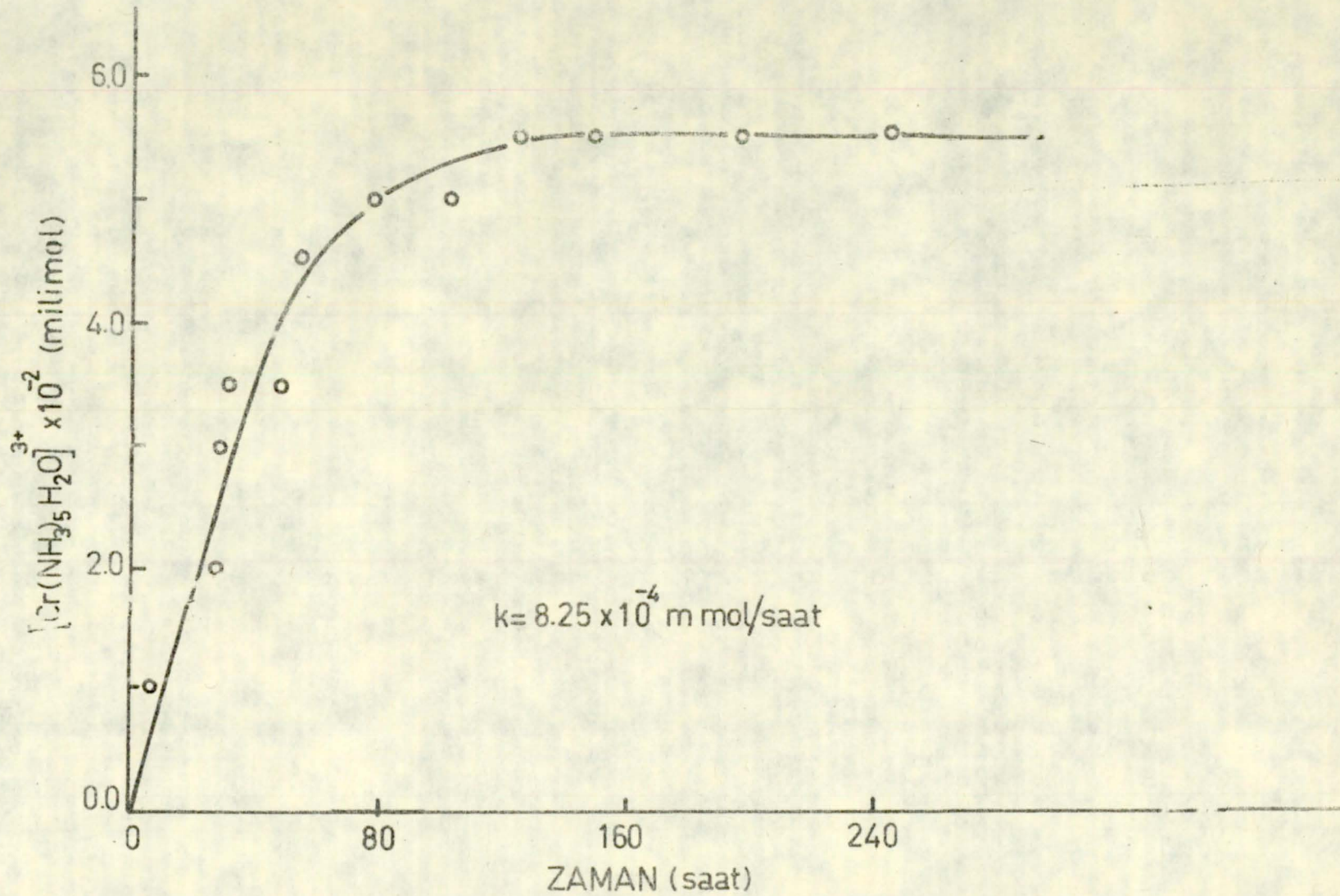
Şekil 11. $Cr(H_2O)_6^{3+} + LaR_3$ iyon-değişiminde reçine fazında aktiflik ve aktiflik katsayısı eğrileri



Şekil 55. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2^+$, $\text{cis-Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ ve $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2^+$ iyonlarının molar seçicilik katsayıları



Şekil 56. Dowex-50Wx4 üzerinde La^{3+} iyonlarına karşı $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$, $\text{cis-Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ ve $\text{trans-Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2^+$ iyonlarının eşdeğer seçicilik katsayıları

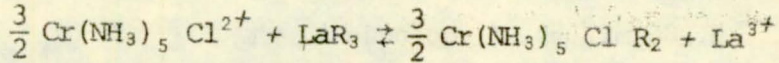


Şekil 57. $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ kompleks iyonunun reçine fazı üzerinde $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ kompleks iyonuna dönüşmesinde; zamana karşı sulu fazda $Cr(NH_3)_5H_2O^{3+}$ iyonunun konsantrasyon değişimini gösteren grafik

E K I

Seçimlilik Katsayılarının Hesaplanması

Seçimlilik katsayıları K_{app} ve Q_{app} aşağıdaki yol izlenerek hesaplandı. Örneğin cetvel 5 de 1 numaralı deney için verilen sonuçları hesaplamak için aşağıdaki yol izlendi. İyon-değişimi reaksiyon denklemi :



Tartılan maddeler : 0.2057 gr reçine (Dowex-50Wx4), 0.0246 gr $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl Cl}_2$ ve 1.4877 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Başlangıç konsantrasyonları :

Krom kompleksi ;

$$\frac{0.0246}{243.5} \times 10 = 1.010 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

La^{3+} :

$$\frac{1.4877}{433.02} \times 10 = 3.436 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Dengede kompleks iyonun 515 nm de absorpsansı 0.036 olarak ölçüldü. Absorpsans-konsantrasyon arasında çizilen kalibrasyon eğrisinden ölçülen bu absorpsans değerine karşılık gelen 0.780 mol/l $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}^{2+}$ iyonunun sulu çözeltide denge konsantrasyonudur.

Reçine fazında krom miktarı :

$$\begin{array}{r} 0.101 \text{ milimol/100 ml (başlangıç çözeltisi)} \\ - 0.078 \text{ milimol/100 ml (denge çözeltisi)} \\ \hline 0.023 \text{ milimol (reçinede)} \\ \times \quad 2 \\ \hline 0.046 \text{ miliekivalent (meq)} \end{array}$$

Reçinenin toplam kapasitesi :

$$0.2057 \times 4.40 = 0.905 \text{ meq}$$

Reçine fazında La^{3+} miktarı :

0.905 meq toplam kapasite

0.046 meq krom

0.859 meq La^{3+} reçinede

$$\frac{0.859}{3} = 0.286 \text{ milimol}$$

Dengede sulu çözeltide La^{3+} konsantrasyonu :

3.436 milimol/100 ml (başlangıç çözeltisi)

0.286 milimol (reçinede)

3.150 x 10⁻² mol/100 ml

3.150 x 10⁻² mol/l (denge çözeltisi)

$$K_{\text{app}} = \frac{X_{\text{krom}}^3 \cdot C_{(\text{La}^{3+})}}{X_{\text{La}^{3+}} \cdot C_{\text{krom}}^{3/2}}$$

$$X_{\text{krom}} = \frac{0.023}{0.023 + 0.286} = 0.074$$

$$X_{\text{La}} = 1 - 0.074 = 0.926$$

$$K_{\text{app}} = \frac{(0.074)^3 \times 3.150 \times 10^{-2}}{0.926 \times (0.780 \times 10^{-3})^{3/2}}$$

$$K_{\text{app}} = 31.24$$

$$\log K_{\text{app}} = 1.49$$

Q_{app} ve K_{app} arasındaki bağıntıdan yararlanarak Q_{app} nin hesaplanması :

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \left| \frac{y_1 C}{n X_1} \right|^{m-n}$$

$m = 3$ ve $n = 2$ olduğundan bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir :

$$Q_{\text{app}} = K_{\text{app}} \left| \frac{y_1 C}{n X_1} \right|^{1/2}$$

$$y_1 = \frac{c_{1n}}{C} = \frac{0.780 \times 10^{-3} \times 2}{0.780 \times 10^{-3} \times 2 + 3.150 \times 10^{-2} \times 3}$$

$y_1 = 0.0162$ (sulu çözültide dengede krom kompleksinin eşdeğer kesri)

$$Q_{app} = 31.24 \left(\frac{0.162 \times 9.606 \times 10^{-2}}{2 \times 0.074} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Q_{app} = 3.20$$

$$\log Q_{app} = 0.505$$

KAYNAKLAR

1. B.M. Baysal, Proc. Intern. Conf. Peaceful uses At. Energy 2nd Geneva 28, 69 (1958).
2. B.R. Türkmen, B.M. Baysal, Ion Exchange Studies With Several Complex Ions Metu Journal of Pure and Applied Sciences 7, 3, 277-299 (1974).
3. B.A. Adams and E.J. Holmes. J. Soc. Chem. Ind (London) 54IT (1935).
4. G.I. D'Alelio, U.S. Pat 2. 366, 007 (1942).
5. C.D. Coryell. Ion Exchange Resin in A.R. Von Hippel Ed. Molecular Science and Molecular Engineerin M.I.T. Press Chap. 23, 397 (1959).
6. D.Reichenberg and W.F. Wall. J. Chem. Soc. 3364 (1956).
7. R.A. Stokes and H.F. Walton, J. Am. Chem. Soc., 76, 3327 (1954).
8. F. Helfferich, Nature, 189, 1001 (1961).
9. F.H. Spedding, Discussions Faraday Soc. No. 7, 214 (1949).
10. B.H. Kettle and G.E. Boyd J. Am. Chem. Soc. 69, 2800 (1947).
11. F.H. Spedding and J.E. Powell, Ion Exchange Technology, F.C. Nachod and J. Schubert, Eds., Academic Press. New York, Chap. 15 (1956).
12. W.E. Nervik, J. Phys. Chem. 59, 690 (1955).
13. K. Street, Jr., and G.T. Seaborg, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2791 (1950) ; S. G. Thompson, B.G. Harvey, G.R. Choppin, and G.T. Seaborg, Ibid. 76 , 6229 (1954).
14. A. Ghiorso, B.G. Harvey, G.R. Choppin, S.G.T. Thompson, and G.T. Seaborg, Phys. Rev. 98, 1518 (1955).
15. K.S. Spiegler, Ref. 45, Chap 6.
16. W.J. Argersinger JR., A.W. Dawidson and O.D. Bonner Trans. Kans. Acad. Sci. , 53, 404 (1950).
17. J.A. Kitchener in Modern Aspects of Elektrochemistry (Ed. J.O'M. Bockris), No 2, Butter worths Sci. Publ. London p, 119 (1959).
18. D. Reichenberg and D.J. McCauley, J. Chem. Soc., 2741-49 (1955).
19. D.Reichenberg in J.A. Marinsky, Ed., Ion Exchange, Vol I, Marcel Dekker Inc., N.Y., 259 (1966).
20. H.P Gregor, J. Am. Chem. Soc., 70, 1293 (1948) ; 73, 642 (1951).
21. L.Lazare, B.R. Sundheim and H.P. Gregor, J. Phys. Chem., 60, 641 (1956).

22. A. Katchalsky J. Polymer Sei., 11, 409 (1953).
23. F.E. Harris and S.A. Rice, J. Chem. Phys. 24, 1258 (1956).
24. J.L. Pauley J.Am. Chem. Soc., 76, 1422 (1954).
25. G. Eisenmån, in Membrane Transport and Metabolizm Academic Press, N.Y., 163 (1961).
26. G.N. Ling, A Physical Theory of the Living State Blaisdell New York, Chap. 4 (1962).
27. D. Reichenberg, in J.A. Marinsky, Ed., Ion Exchange, Vol.I, Marçel Dekker Inc., N.Y. 268 (1966).
28. A. Iguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 600 (1958).
29. M. Vardar Anorganik Preparatlar, İst. Üni. Yayınları No.367 (1948).
30. W.C. Fernelius, Inorganic Syntkesis Vol. II, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1946).
31. F.Basolo, Coordination Chemistry, W.A. Benjamin, Inc. N.Y. Amsterdam (1964).
32. B.M. Baysal, C.D. Coryell and L.Leifer, Un published results.
33. E.Högfeldt, Arkiv für Kemi, Band 5, Nr.13, 147 (1958).
34. Y. Marcus and A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, A. Davidson of John Wiley and Sons Ltd.London New York, Sydney (1969).
35. Jacob A. Marinsky Ion Exchange Marcel Dekker Inc., New York (1966).
36. H.P. Gregor, J. Belle and R.A. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 77, 2713 (1955).
37. C.D. Coryell, D.H. Freeman and E. Yellin, Abstr. 135 Mtg. Am. Chem. Soc., 1959, P. 44R, paper 105 ; Rept. Lab. Nuch. Sei M.I.T., 31 May 1958, p.21.
38. B.M. Baysal, Proceedins of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, p/1600 Vol. 22 p.69. United Nations (1958) and some unpublished results on Kinetics.
39. S. Kocakuşak (Okur) Kinetics of Aquation of Chlow Petslamine Cobalt (III) Complex on Ion Exchange Resins M.E.T.U. (1969), Master Degree in Chemistry
40. F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw Hill Book Comp., Inc., 19 (1962).

Ö Z G E Ç M İ S

1948 yılında Samsun-Terme kazasının Yukarı Söğütlü köyünde doğdum. Aynı yerde İlköğretimimi tamamladıktan sonra 1961 yılında Lâdik Akpınar İlköğretmen okuluna girdim. 1966 da İstanbul Çapa Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık Lisesi, 1 yıl sonra da İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesine girerek 1972 yılında bu fakültenin Kimya Lisans bölümünden mezun oldum. 1972-1974 yılları arasında Muş Lisesi Kimya Öğretmenliği yaptım.

Karadeniz Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümüne Asistan olarak 1974 yılında atandım. Evliyim ve iki çocuğum vardır.