

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128633

ATIKLARDAN RODYUMUN GERİ KAZANILMASI ve
TEKRAR BANYO ÇÖZELTİSİNİN HAZIRLANMASI

Kimyager Figen KÖROĞLU

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

F.B.E Kimya Bölümü Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd. Doç. Dr.
İkbal Koyuncu
[Signature]

Prof. Dr. İzzet Zor
[Signature]

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin AŞAR

[Signature]

İSTANBUL, 2002

128633

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. RODYUM HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Rodyumun Doğada Bulunuşu	2
2.2 Cevherlerden Rodyumun Ayrılması.....	2
2.3 Rodyumun Özellikleri.....	3
2.3.1 Rodyumun Fiziksel Özellikleri.....	3
2.3.2 Kimyasal Özellikleri.....	4
2.4 Rodyumun Alaşımları.....	4
2.5 Kullanım Alanları.....	4
2.5.1 Kuyumculuktaki Önemi.....	5
3. RODYUMUN KİMYASAL REAKSİYONLARI.....	6
3.1 Çözme Reaksiyonları.....	6
3.2 İki Değerli Rodyum Bileşikleri.....	6
3.2.1 Rodyum Monoksit (RhO).....	6
3.2.2 Rodyum Monosülfür (RhS).....	6
3.2.3 Rodyum Diklorür (RhCl ₂).....	6
3.2.4 Sülfito Bileşikler.....	7
3.3 Üç Değerli Rodyum Bileşikleri.....	7
3.3.1 Rodyum Trioksit (Rh ₂ O ₃).....	7
3.3.2 Rodyum (III) Hidroksit [Rh(OH) ₃].....	7
3.3.3 Rodyum Sülfürler.....	7
3.3.4 Trihalojenürler.....	8
3.3.4.1 Rodyum Triflorür.....	8
3.3.4.2 Rodyum Triklorür (RhCl ₃).....	8
3.3.4.3 Rodyum Tribromür (RhBr ₃).....	9
3.3.4.4 Rodyum Triiyodür (RhI ₃).....	9
3.3.5 Rodyum Siyanür [Rh(CN) ₃ .3H ₂ O].....	9
3.3.6 Rodyum Sülfat [Rh ₂ (SO ₄) ₃].....	9
3.3.7 Üç Değerli Rodyum Kompleksleri.....	10
3.4 Çöktürme Reaksiyonları.....	10

4	RODYUM KAPLAMA BANYOLARI.....	12
4.1	Kaplama Banyosu Bileşimleri.....	12
4.2	Diğer Banyo Çözeltileri.....	13
4.3	Kaplama Katkı Maddeleri.....	14
4.4	Kaplama İçin Yüzey Hazırlığı.....	14
4.5	Kaplama Şartları.....	15
4.5.1	Rodyum Konsantrasyonu.....	15
4.5.2	Kaplama Süresi.....	16
4.5.3	Akım Yoğunluğu.....	16
4.5.4	Asit Konsantrasyonu.....	17
4.5.5	Çözeltinin Karıştırılması.....	17
4.5.6	Sıcaklık.....	18
4.5.7	Ağır Kaplamalar.....	19
4.5.8	Çözeltinin Bozulması.....	19
4.5.9	Kaplamalarda Kullanılan Anotlar.....	20
4.6	Rodyum Kaplaması Üzerine Safsızlığın Etkisi.....	20
4.7	Ağır Rodyum Kaplama İşlemi.....	21
4.7.1	Konvansiyonel Prosesler.....	21
5	RODYUMU AYIRMA METODLARI.....	23
5.1	İyon Değişimi İle Ayırma.....	23
5.2	Ekstraksiyon İle Ayırma.....	23
5.3	Çöktürme İle Ayırma.....	23
6	RODYUM TAYİN YÖNTEMLERİ.....	24
6.1	Ayrılma ve Ön Derişikleştirme.....	24
6.2	Enstrümental Metotla Tayin.....	24
6.2.1	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	24
6.2.2	Atomik Emisyon Spektroskopisi.....	25
6.2.3	Nötron Aktivasyonu.....	25
6.2.4	X-Ray Fluoesans Spektroskopisi.....	26
6.3	Gravimetrik Analiz.....	26
6.3.1	Hidrate oksit halinde çöktürme.....	26
6.3.2	Sülfürleştirerek Çöktürme.....	26
6.4	Volumetrik Analiz.....	26
7.	DENEYSEL BÖLÜM.....	27
7.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
7.2.	Kullanılan Cihazlar.....	27
7.3	Ön Denemeler.....	28
7.3.1	Sülfürik Asitle Çözme Denemesi.....	28
7.3.2	Asit Karışımında Çözme Denemesi.....	29
7.3.3	Teflon Bomba ile Çözme Denemesi.....	29
7.4	Eritiş Denemeleri.....	30
7.4.1	Rodyumun Çözülmesine Eritiş Süresinin Etkisi.....	30

7.4.2	Rodyumun Çözülmesine Eritiş Sıcaklığının Etkisi.....	35
7.4.3	Rodyumun Çözülmesine Yükseltgen Kullanımının Etkisi.....	40
7.4.4	Eritiş Denemelerinin Taşlar Üzerindeki Etkisi.....	41
7.5	Çözelti Halindeki Rodyumu Farklı pH Aralıklarında Çöktürme Denemesi.....	42
7.6	Atıklardan Elde Edilen Rodyum ile Kaplama Denemesi.....	44
8	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	45
KAYNAKLAR.....		47
ÖZGEÇMİŞ.....		48



KISALTIMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
AES	Atomik Emisyon Spektrometresi
PGM	Platinyum Grup Metal



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Platinyum grup metallerinin ayrılmasına ait akış şeması.....	3
Şekil 4.1	Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerine etkisi	15
Şekil 4.2	Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerine etkisi	16
Şekil 4.3	Akım yoğunluğu ve çözelti içeriğinin kaplama zamanı üzerindeki etkisi.	16
Şekil 4.4	Rodyum konsantrasyonunun katod verimliliği üzerindeki etkisi.	17
Şekil 4.5	Sülfat banyosundan rodyum kaplamada banyo sıcaklığının katod verimliliği üzerindeki etkisi	18
Şekil 4.6	Akım yoğunluğunun karıştırılmış rodyum sülfatdaki katod verimliliği üzerine etkisi.	19
Şekil 7.1	AAS için hazırlanan kalibrasyon eğrisi.	28
Şekil 7.2	250°C'de 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	31
Şekil 7.3	275°C'de 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	32
Şekil 7.4	300°C'de 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	33
Şekil 7.5	350°C'de 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	34
Şekil 7.6	375°C'de 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	35
Şekil 7.7	15 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi	36
Şekil 7.8	30 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	37
Şekil 7.9	45 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi	38
Şekil 7.10	60 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	39
Şekil 7.11	75 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g K ₂ S ₂ O ₈ + 5 g KHSO ₄ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.	40
Şekil 7.12	275°C'de yapılan persülfatlı ve persülfatsız eritiş denemelerinin değişen sürelerle göre çözünme miktarlarının kıyaslanması.	41
Şekil 7.13	Farklı pH aralıklarında çöken % rodyum miktarları.....	43

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 7.1	Metalik rodyumu çözme üzerine farklı yüzdelerdeki $H_2SO_4 - NaCl$ karışımlarının etkisi.....	29
Çizelge 7.2	Metalik rodyumu çözme üzerine farklı yüzdelerdeki $H_2SO_4 - NaCl$ karışımlarının etkisi.....	30
Çizelge 7.3	250 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	31
Çizelge 7.4	275 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	32
Çizelge 7.5	300 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	33
Çizelge 7.6	350 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	34
Çizelge 7.7	375 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	35
Çizelge 7.8	15 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.....	36
Çizelge 7.9	30 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.....	37
Çizelge 7.10	45 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.....	38
Çizelge 7.11	60 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.....	39
Çizelge 7.12	75 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8 + 5$ g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi.....	40
Çizelge 7.13	275 °C'de sadece 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede ertiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi.....	41
Çizelge 7.14	Sıcaklık ve süreye göre buzlanma miktarı.....	42
Çizelge 7.15	Farklı pH aralıklarında çöken % rodyum miktarları.....	43

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı gerçekleştirme fırsatı tanıyan, çalışmalarımda beni kısıtlamayan, bilgi ve ilgilerini esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR'a

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Göksel AKÇIN'a

Çalışmamda büyük emeği olan, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Dr. Ömer SALTABAŞ'a

Çalışmalarımı yaptığım ATASAY Kuyumculuk Sanayi ve Ticaret A.Ş.'e

Manevi desteğini sürekli hissettiğim sevgili abim Sayın Ramazan KÖROĞLU'na

Yaşamım boyunca her zaman olduğu gibi beni yalnız bırakmayan aileme

Sonsuz Teşekkürlerimi sunarım.

Figen KÖROĞLU

ÖZET

Rodyum, altın ve Platinden daha değerli bir metaldir. Kuyumculuk sektöründe dekoratif amaçlı yaygın olarak kullanılır. Atıklardan Rodyumun geri kazanılmasına ilişkin bir yöntem kullanılmamaktadır.

Bu çalışmada, kuyumcu atölyelerinde rafinasyon ünitesine gidecek olan hurda altınların yüzeyinde kaplı olan rodyumu çözme ve çöktürerek geri kazanma çalışması yapılmıştır. Metalik rodyumu çözmek amacı ile asitte, asit karışımında, basınç altında asit-tuz karışımında ısıtma ve eritiş denemeleri yapılmıştır. Eritiş yöntemi ile çözmek için optimum koşullar bulunmuştur. Elde edilen rodyum çözeltilerinin değişik pH' larda sodyum hidroksit ile çöktürülmesine yönelik çalışmada uygun pH tespit edilmiş ve eldeki çözeltiler bu pH' da çöktürülmüştür. Geri kazanılan rodyum tekrar çözelti haline getirilerek kaplama çözeltisi olarak denenmiştir.



ABSTRACT

Rhodium is a more valuable metal than gold and platinum. It is widely used as a decorative purpose in the jewelery sector. There is no method for regaining rhodium from scrap materials.

In this method the refinement of rhodium has been accomplished from the surface of the scrap materials which were going to the refination unit in the jewelery workshop, by solving and precipitate.

There has been made studies to solve salt metallic rhodium in acid, acid solutions. acid-salt solution under pressure by heating and melting studies. To dissolve the obtained rhodium solution under different pH' s with sodium hidroksit certain pH' s have been obtained on which the solution were dissolved precipitate.

The regained rhodium was solved and has been tried out as a covering solution.



1 GİRİŞ

Rodyum, platin grubu metallere olup, yeryüzünde sınırlı sayıda yataklarda ve çok düşük konsantrasyonda bulunur. Bu nedenle en pahalı metallere bir tanesidir. Kuyumculuk sektöründe çekici, parlak ve eşsiz beyaz rengi ve altına nazaran çok sert olması nedeni ile takıların aşınma özelliklerini iyileştirmek amacı ile kullanılmaktadır. Son yıllarda ülkemizde altın işlemeciliği artmış, altın işlemeciliğinde beyaz takı modası ön plana çıkmış ve buna paralel olarak rodyum tüketimi de artmıştır. Altın işlemeciliği yapan gerek küçük çaptaki kuyumcu atölyeleri gerekse büyük çapta üretim yapan fabrikalarda rodyumun geri kazanılmasına yönelik herhangi bir yöntem bulunmamaktadır. Kaplama atık sularında bulunan rodyumun geri kazanılması amacı ile yapılan tek şey bu atık suların biriktirilerek, atık suyun içerdiği rodyum değerinin çok altında bir fiyat karşılığı yurtdışına gönderilmesidir. Rodyum kaplanmış takılardaki altın ve gümüşün geri kazanılması amacıyla yapılan ifraz işlemi, ya kral suyu yöntemi ya da nitrik asit yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Her iki yöntemde de rodyum çözülmediğinden dolayı geri kazanılamamakta, dolayısıyla çok yaygın olarak kullanılan bu değerli metal kaybolmaktadır.

Dünyada rodyum geri kazanımı yapabilen az sayıda firma bulunmaktadır. Karakteristik özelliklerinin farklılığı nedeni ile rodyumun hem üretimi hem de geri kazanımı oldukça zor ve karmaşık proseslerdir. Tüm bunların yanında çok yüksek fiyatından dolayı her türlü proses verisi azami ölçüde gizli tutulmaktadır.

Bu atıklardan rodyumun kazanılmasını sağlayacak bir yöntemin geliştirilmesi amacıyla bu çalışma başlatılmıştır.

2 RODYUM HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1 Rodyumun Doğada Bulunuşu

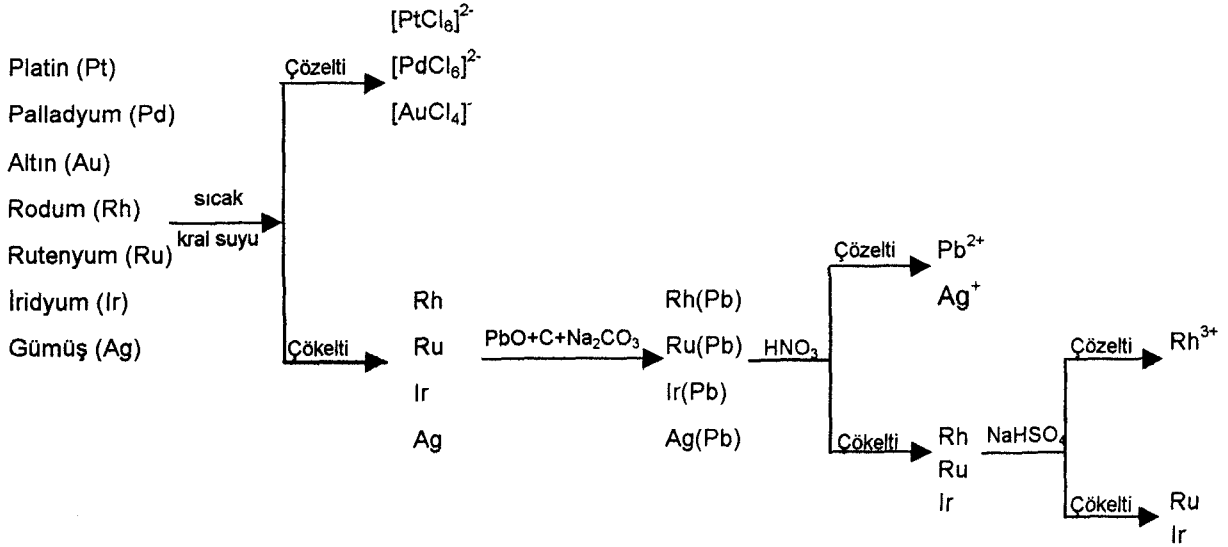
Doğada platinle birlikte bulunur. İlk kez 1803 yılında Wollaston tarafından izole edilmiştir. Tuzlarının çok çeşitli parlak renk alması nedeni ile rodyum ismi verilmiştir (Clark, 1957). İsmi Yunancadaki rhodon=rose' den alır (Treadwell, 1937,1942).

Rodyum yerkabuğunda en az bulunan elementlerden biridir. Fakat doğada, platinyum grubu metallere rutenyumdan daha bol bulunur.

Rodyum tabii olarak Kuzey ve Güney Amerika'da ve Urallarda nehir kumlarının içinde diğer platinyum grupları ile birlikte bulunur. Güney Afrika'daki Cu-Ni sülfid cevherlerinde (sperylite), cooperite ve braggite gibi diğer minerallerde de bulunur. Maden cevherlerindeki miktarı çok az olmasına rağmen büyük tonajlı nikel proseslerinden rodyumun kazanılması ticari olarak karlıdır. Dünyadaki yıllık üretimi 2-3 tondur (Baykut, 1984).

2.2 Cevherlerden Rodyumun Ayrılması

Karışık PGM'nin ekstraksiyonu ve ayrılması burada detayları ile anlatılması imkansız olan oldukça geniş bir dizi karışık kimyasal proses içerir. Cevher kırılır, öğütülür, flotasyonla zenginleştirilerek eritilir. Bu işlem sonunda altın, gümüş gibi değerli metaller ve bakır, nikel içeren bir "matte" elde edilir. "Matte" sülfür cevherlerinin eritilmesinden elde edilen saf olmayan metalik sülfüre verilen isimdir. Bu matte öncelikle bakır ve nikelin ekstraksiyonu için işleme tabi tutulur ve arta kalan çamur, daha sonra değerli metallerin üretimi için kullanılır. PGM'inin ayrılması için basitleştirilmiş bir akış şeması çizelge 2.1'de gösterilmektedir (Grimwade, 1985).



Şekil 2.1 Platinyum grup metallerinin ayrılmasına ait akış şeması.

2.3 Rodyumun Özellikleri

2.3.1 Fiziksel Özellikleri

Sembölü	: Rh
Atom No	: 45
Atom Tartısı	: 102,9
Yoğunluğu	: 12,4 g/cm ³
Atom Hacmi	: 8,3
Erime Noktası	: 1966 °C
Kaynama Noktası	: 4500 °C
Kristal Yapısı	: Kübik
Termik Genleşme	: °C başına 0,0000083 (20 °C'den 100 °C'ye kadar)
Özgül Isı	: 25 °C'de 0,059 Cal/g. °C
Termal Kondüktivite	: 1,29 kcal/h.cm.°C
Elektrik Özdirenci (E ₀)	: 4,51 µΩcm
Korozyona Karşı Duyarlığı	: Atmosfer ortamında parlak ve mat olmayan bir şekilde kalır ve korozyona karşı dayanıklılığı son derece yüksektir.
Kristal yapı	: Yüzey merkezli kübik

Tavlandığında Vickers sertliği yaklaşık 120'dir. Tel halinde çekilebilme özelliği Pt ve Pd'den daha az, Ir'dan daha fazladır (Clark, 1957).

2.3.2 Kimyasal Özellikleri

Rodyum platinden düşük yoğunlukta ve yüksek erime noktasına sahip gümüş beyazı bir metaldir (Baykut, 1984). Periyodik tablonun 8. grubunun altı metalinden biridir (platinyum grup). Rodyum 45 proton, 45 elektron ve 58 nötrona sahip olup elektronik konfigürasyonu [Kr] $4d^8 5s^1$ şeklindedir (Morrissey, 1998). En az 21 izotopu vardır. 3+, 4+ ve 6+ oksidasyon durumlarında olabilirler. En kararlı bileşikler 3+ olanıdır. Rodyum halojenür, siyanür ve amin kompleksleri oluşturur. Çinko, magnezyum ve formikasit gibi güçlü indirgenler rodyum (III)'ü metalik rodyuma indirgerler. $(NH_4)_2S_2O_8$ ve $NaBiO_3$ gibi güçlü yükseltgenlerde rodyum (III)'ü rodyum (IV)'e yükseltger (Marczenko, 1967).

Rodyum çökeltileri toksik değildir ve hipoalerjeniktir. İnsan vücuduyla uzun süreli temas gerektiren kullanımlarında rodyum için kaplama tabakası olarak nikelten çok altın veya gümüş tercih edilir.

Rodyum için atık su deşarj limitleri verilmemektedir (Morrissey, 1998).

2.4 Alaşımları

Rodyum grubun diğer metalleriyle özellikle de platin ve palladyumla önemli alaşımlar oluşturur. En önemli alaşımı, termoçift bağlantılarda ve birçok endüstriyel proseslerde kullanılan 90Pt-10Rh'dur. Aynı alaşım, sentetik fiber (iplik) alanında iplik memeciği ve cam iplik imalinde ve fırın dönemeçleri için yaygın olarak kullanılır. Bu alaşımın çok önemli bir kullanımı da amonyak oksidasyonu ile nitrik asidin üretiminde katalizör görevi yapmasıdır. Pt-10 Rh çok iyi bir ince tabaka (gaz bezi) görevi görür ve uygun şartlar altında % 99'a varan verimle amonyağı aside dönüştürür. Rh-Ni alaşımları da kullanılır. Rodyum altın veya gümüş ile alaşım oluşturmaz (Clark, 1957).

2.5 Kullanım Alanları

Esas olarak takı endüstrisinde, elektrik ve elektronik ürünlerde, cam ve cam elyafı yapım ekipmanlarında, kimya ve petrol endüstrisinde kullanılır.

Rodyumun platin ile yaptığı alaşım termik çift yapımında kullanılır (Breusch, 1959).

Rodyumun platin ile birlikte alaşım oluşturan bir element olarak birçok uygulama alanı bulunur. Üretimi ve kararlılığı bilinen rodyum, uygun standart termoçift platine karşı 10

rodyumdur. Aynı alaşım sentetik fiber alanında iplik memeciği ve cam iplik imalinde madeni zıvanalar olarak aynı zamanda fırın dönemeçleri için uygun olarak kullanılır. Bu alaşımın çok önemli bir kullanımı, amonyak oksidasyonu ile nitrik asidin üretiminde katalizör görevinde olmasıdır.

Rodyum, heterosiklik bileşiklerde olduğu gibi, benzen yapısında ki karbon-karbon çift bağlarının hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılır (Clark, 1957).

1930 yılına kadar mücevherat kaplaması olarak rodyum kullanılmamıştır. Bu yıllardan sonra aynı amaçla rodyum kullanımı artmıştır.

Rodyum kullanımı platin malzemelerin üzerine beyaz cilayı sağlamak ve saf gümüş üzerine donuklaşmayan kaplamayı vermek üzere kullanılmaktadır.

2.5.1 Kuyumculuktaki Önemi

Çeşitli tercih edilen özelliklerinden dolayı platinyum grubu metallere rodyum geniş bir kullanım alanına sahiptir. Beyaz rengi kendisini kuyumculuk sektöründe oldukça popüler yapmıştır. Az bir rodyum miktarı bile gümüşü mat olmaktan kurtarır ve görünümünde istenmeyen bir etki bırakmaz. Bu özellikler daha yumuşak ve daha gri olan platinyum kaplamaları için geçerli değildir (Fischer ve Weimer, 1964).

3 RODYUMUN KİMYASAL REAKSİYONLARI

3.1 Çözme Reaksiyonları

Rodyum erirken oksijeni absorbe eder. Akkor ısıda hava yada oksijen ile Rh_2O_3 'e yavaşça okside olur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yine elementlerine parçalanır. Klor, akkor halde rodyumu triklorüre dönüştürür. Ancak florüre karşı oldukça dirençlidir.

Kütlesel haldeki metalik rodyum kral suyu dahil asitler içinde çözünmez. Ancak iyi öğütülmüş ise çözünebilir. Metal, potasyum bisülfat ile eritilirse $Rh_2(SO_4)_3$ oluşturmak üzere çözünür (Griffith, 1967).

3.2 İki Değerli Rodyum Bileşikleri

Rodyum monoksit, rodyum monosülfür, rodyum diklorür ve bazı kompleks sülfito tuzları bilinmektedir. Ancak bu bileşiklerin yapısı yada bileşimi ile ilgili bazı şüpheler vardır.

3.2.1 Rodyum Monoksit (RhO)

Bu maddenin $1113-1121^\circ C$ arasında Rh_2O_3 'den oluştuğu söylenmektedir. Bu derecenin üstünde oksijen kaybetmeye başlar. Ancak varlığı oldukça şüphelidir (Griffith, 1967).



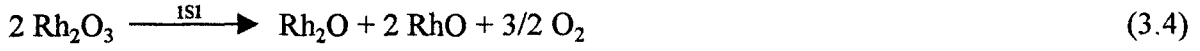
3.2.2 Rodyum Monosülfür (RhS)

Rodyum monosülfürün, rodyum metalinin kükürt ile ısıtılması yada $Rh(SH)_3$ çökeltisinin yakılması ile elde edildiği bilinir (Griffith, 1967).



3.2.3 Rodyum Diklorür ($RhCl_2$)

Rodyum triklorür ($RhCl_3$) ısıtıldığında daha düşük klorürlere ($RhCl_2$ ve $RhCl$ 'e) ayrışır. Tıpkı Rh_2O_3 'ün Rh_2O ve RhO 'a ayrıştığı gibi (Griffith, 1967).



3.2.4 Sülfito bileşikler

Rodyum triklorür (RhCl_3) çözeltisine sodyum sülfid ilave edildiğinde sarı bir çökelti oluşur (Griffith, 1967).

3.3 Üç Değerli Rodyum Bileşikleri

Rodyum elementinin en kararlı oksidasyon basamağıdır. Bileşiklerin çoğu buradan türetilir. Basit tuzları nadiren çok saf olarak elde edilebilir. Otokompleks oluşturmaya çok yatkındırlar. Çözeltide rodyum (III) tuzları genellikle kırmızıdır ve kendine özgü acı bir tadı vardır.

3.3.1 Rodyum Trioksit (Rh_2O_3)

Metalin, nitratinın yada klorürünün havada veya oksijen ortamında ısıtılması ile elde edilen bir üründür. Isı ile oluşan bu üründe üç oksitin (Rh_2O_3 , Rh_2O , RhO) karışım halinde bulunduğu söylenmiştir (Griffith, 1967).



3.3.2 Rodyum (III) Hidroksit [$\text{Rh}(\text{OH})_3$]

Na_3RhCl_6 çözeltisine baz ilave edildiğinde, rodyum (III) hidroksit siyah amorf kütle olarak çöker. Bazılarına göre bu çökeltiyi çözünür hale getirmede hiçbir zorluk olmadığı söylenirken, bazılarına göre de asitlerde çözünmediği söylenir. Eğer potasyum hidroksit yavaş bir şekilde eklenirse $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde sarı kristaller ayrılır. Bu madde asitlerde çözünür (Griffith, 1967).

3.3.3 Rodyum Sülfürler

Yüksek sıcaklıkta (1100°C 'ye kadar) kükürt ve rodyumun direk reaksiyonundan rodyum sülfürler oluşur. Diğer sülfür bileşikleri daha düşük sıcaklıkta elde edilebilirler. Bu şekilde oluşan bileşikler Rh_2S_5 , Rh_2S_3 , Rh_3S_4 ve Rh_9S_8 'dir. Bunlar birbirleriyle katı çözeltiler oluşturmaz. Rodyumun en yüksek selenit ve tellüridi Rh_2Se_7 ve Rh_2Te_7 kompozisyonuna

sahiptir. Bu da pentasülfüre (Rh_2S_5) eşdeğerdir. $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen sülfürün aşırısı, rodyum (III) çözeltisinden geçirildiğinde rodyum hidrosülfür ($Rh(SH)_3$) oluşur. Bu siyah bir çökeltidir ve amonyumsülfür $[(NH_4)_2S]$ çözeltisinde çözünmez (Griffith, 1967).

3.3.4 Trihalojenürler

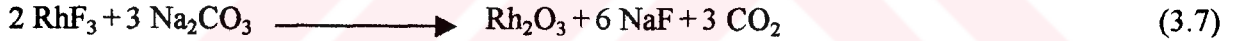
Bunlardan 4'ü bilinmektedir. Ancak bazıları hakkında bilgiler azdır. Bunlar özellikle klorür de olduğu gibi, oto kompleks yapısı göstermektedir.

3.3.4.1 Rodyum Trifluorür (RhF_3)

Fluor metalik rodyum ya da $RhCl_3$ ile oldukça yavaş bir reaksiyona girer. Reaksiyon $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında oluşmaz. Fluorinasyon $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılmaktadır. RhF_3 kırmızı toz halindedir. Higroskopik değildir (Griffith, 1967).



Na_2CO_3 ile eritilmesi sonucu Rh_2O_3 ve NaF oluşur.



RhF_3 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojenle reaksiyon verir. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de su ile reaksiyon verir ve hidroliz olur. İyot, kükürt ve karbon ile reaksiyon vermez (Griffith, 1967).

3.3.4.2. Rodyum Triklorür ($RhCl_3$)

Klor rodyumla $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $RhCl_3$ oluşturmak üzere reaksiyon vermeye başlar. Bu reaksiyon, fluora olan reaksiyondan $150\text{ }^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir. $RhCl_3$ suda ve asitlerde çözünmeyen kırmızı bir tozdur.



$Rh(OH)_3$ 'in HCl 'de çözülerek buharlaştırılması sonucunda 4 yada 3 su içeren hidratı (her ikisi birden de olabilir) oluşur. Bu suda çok çözünür, $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de HCl akımında kristal sıvıyı

kaybeder. Fakat bu susuz ürün suda oldukça çok çözünür haldedir ve direk elementten elde edilenden farklıdır. Bu çözünebilir susuz klorür daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılırsa çözünmez hale gelir. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (koyu kırmızı) suda çözündüğünde kahverengi bir çözelti verir. Bu çözelti soğukta oldukça kararlıdır. Fakat bu kahverengi çözelti kaynamaya yakın ısıtıldığında sarı hale döner (Griffith, 1967).

3.3.4.3 Rodyum Tribromür (RhBr_3)

Doğrudan sentezle ya da RhCl_3 'ün HBr ile reaksiyonuyla elde edilmesi çok zordur (Griffith, 1967).

3.3.4.4 Rodyum Triiyodür (RhI_3)

Diğer halojenlerle benzerdir. Fakat suda çözünmez. Hatta sulu çözeltileri hazırlandığında bile çözünmez (Griffith, 1967).

3.3.5 Rodyum Siyanür [$\text{Rh}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]

$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ 'nin derişik sülfürik asit ile 100°C 'de bozunması ile elde edilir. $\text{Rh}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 145°C 'de bir su kaybeder ve daha sonra bozular. Amonyak suyun yarısıyla $\text{Rh}(\text{CN})_3 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vermek üzere yer değiştirir. $\text{Rh}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KCN 'de siyanür kompleksi oluşturarak çözünmez. Derişik KOH çözeltisinde bozularak çözünür (Griffith, 1967).

3.3.6 Rodyum Sülfat [$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$]

Basit rodyumsülfat ($\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq}$) iki şekilde bulunur. Biri sarı ve diğeri kırmızıdır. Kırmızı olanı kesinlikle bir komplekstir. Fakat sarı olanı kompleks olmayabilir

Eğer $\text{Rh}(\text{OH})_3$ soğuk sülfürik asitte çözülürse ve çözelti alkolle çöktürülürse, sarı bir tuz $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ elde edilir. Bu tuzun sulu çözeltisinden baryum klorür bütün sülfatı bir seferde çöktürür. Bu nedenle bu olayda kompleks oluşumunun kesin delili yoktur. Eğer çözelti kaynatılarak suyu alınırsa kırmızı-kahverengi $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oluşur. Eğer trihidroksit sıcak sülfürik asitte çözünüyorsa bu hemen oluşur. Bu kırmızı oluşum kesinlikle bir komplekstir. Taze hazırlanmış baryum klorür veya potasyum hidroksit ile çökelti vermez. İletkenliği düşüktür, fakat yaklaşık 12 saat sonra kendiliğinden iki katına çıkar (Griffith, 1967).

3.3.7 Üç Değerli Rodyum Kompleksleri

Rodyum (III) kimyası çok karmaşıktır. Hekzaaquadodyum per klorat $[(\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_8)(\text{ClO}_4)_3]$ kompleksinin sudaki çözeltisi sarı renklidir. Kaynatıldığında koyu kahverengiye dönüşür. Bu haldeki kompleksi çöktürmek mümkün değildir.

Diğer trivalent Rodyum III komplekslerin bazıları aşağıda görülmektedir. Peroksi kompleksleri, asetilaseton kompleksleri (Rhacac_3) , $\text{K}_4[\text{Rh}_2\text{O}_2(\text{CN})_8(\text{H}_2\text{O})]$ karboksilik asit kompleksleri $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{OAc})]^{2+}$, $\text{Rh}(\text{OAc})_3 \cdot 2(1/2)\text{H}_2\text{O}$, EDTA kompleksleri $\text{KRh}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})$, format kompleksleri, heptonat kompleksleri $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{COO})_3$, okzalat kompleksleri $\text{K}_3[\text{RhCOX}_3] \cdot 4(1/2)\text{H}_2\text{O}$, aquaokzalat kompleksleri $\text{K}[\text{RhOX}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, nitrat ve nitrito kompleksleri, fosfato ve fosfito kompleksleri, sülfato $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ sülfito kompleksleri $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, tiyoüre kompleksleri $[\text{Rh}(\text{tiyoüre})_6]\text{Cl}_3$, ditiyo karbamat kompleksleri $\text{Rh}(\text{R}_2\text{NCS}_2)_3$ (R=Me, Et, Bu), tiyosiyanat kompleksleri $\text{Rh}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Griffith, 1967).

3.4 Çöktürme Reaksiyonları

Rodyumun iki oksiti (Rh_2O_3 , Rh_2O) iyi tanımlanmıştır. Carter'a göre rodyum 600°C 'de Rh_2O_3 oluşturmak üzere okside olmaya başlar. Bu işlem için 1000°C uygundur. Rodyum kral suyunda çözünmez. Formik asit yada diğer indirgen belirteçler ile klorür çözeltisinden çöktürüldüğünde çökme fazı iyi bir şekilde gözlenir. Bu siyah rodyum çökeltisi eğer yakılmaz ise kaynamakta olan konsantre H_2SO_4 içinde hızla çözülür. Kral suyunda ise daha hızlı çözünür. NaCl varlığında metal ile klorürün muamelesinde çözünebilir. Na_3RhCl_6 tuzu oluşur. Bu tuz kimyacılar için çok önemlidir. Na_3RhCl_6 çözeltisi ısıtılarak konsantre edilip soğumaya bırakıldığında koyu kırmızı renkteki hidro tuzu kristalize olur. Bütün rodyum bileşikleri hidrojen atmosferinde ısıtılmak suretiyle metale çevrilir.

Na_3RhCl_6 içeren bir çözeltiden değişik çökeltme ürünleri olabilir:

- H_2S İle: Sıcak çözelti, H_2S ile RhS oluşturur. Alkali sülfürler içinde çözünmez.

- KNO_2 İle: Ilık çözeltiden zorlukla çöktürülür. Portakal-sarı renkli $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_3$ oluşur. HCl 'de çözünür, bunun Na tuzu ise suda çözünür.

- KI İle : Sıcak çözeltiden koyu kahverengi RhI_3 olarak çöker.

- SnCl_2 İle : % 30'luk HCl içindeki % 40'luk SnCl_2 'e Rh tuzu çözeltisi ilave edilir ve kaynayanaya kadar ısıtılırsa kahverengi bir renk oluşur. Bu da soğumayla ahududu renk tonuna değişir. Bu yöntem 1 mL çözeltideki 0,001mg'dan daha az rodyumu belirler.

-Formikasit İle : Amonyum asetat varlığında formikasit rodyumu siyah toz formunda çöktürür.

-Metalik Çinko İle : Asit varlığında metalik çinko ve magnezyum, metalik rodyuma çöktürür (Bugbee, 1940)



4 RODYUM KAPLAMA BANYOLARI

Rodyum, platinyum grubu içerisinde en geniş kaplama alanına sahip bir metaldir.

Endüstride kullanıldığı gibi dekoratif ve kuyumculuk gibi alanlarda da kullanılır.

4.1 Kaplama Banyosu Bileşimleri

Dekoratif rodyum elektrolizi için kullanılan kaplama karışımlarında düşük bir metal konsantrasyonu vardır. Banyo çözeltisinde metalin yanında sülfürik asit, fosforik asit yada her ikisinin eşit karışımı kullanılır. En geniş olarak kullanılan kaplama çözeltileri aşağıdaki gibidir:

a) Rodyum [$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$]	2,5 g/L
Sülfürik asit	40 mL/L
b) Rodyum (RhPO_4)	2 g/L
Fosforik asit	40 mL/L

Rodyum kaplama çözeltilerinin hazırlanması oldukça zordur. Büyük bir çoğunluğu konsantre halde satılır ve kullanımdan önce su ile seyreltilir. Bu konsantreler platinyum grubu metallerin kullanımında ve rafinasyonunda uzmanlaşmış kurumlar tarafından yapılır. Bu kurumlar aynı zamanda rodyum tuzlarını gerekli olan saflık derecesine çıkarmak için gereken tecrübeye sahiptirler.

Kirlerin oluşturabileceği bozulmalar rodyum kaplamaları üzerinde ciddi renk bozukluklarına sebep olur. Hafif bir sararma bile ürünlerin reddine neden olur.

Genel olarak saf sülfürikasit kaplamaları, kaplama özellikleri ve kaplama şartları bakımından fosforikasit ve karışık asit kaplama banyolarından üstün olduğu kabul edilir.

Optimum işlem sıcaklığı 40-45 °C ve akım yoğunluğunda 93-930 amp/dm² olarak tespit edilmiştir.

Fosforikasit banyosunun daha dar bir akım yoğunluk aralığı vardır.

Seyreltik çözeltiler sadece dekoratif amaçlı rodyum kaplamaları (Kaplama kalınlığı 1µ'a kadar olan kaplamalar) için uygundur. Daha konsantre kaplama solüsyonları ağır rodyum kaplamaları için gereklidir. Endüstriyel rodyum kaplamaları için kullanılan solüsyonlar 5-20 g/L rodyum içermektedir. Ancak 100 g/L rodyum içeren çözelti vardır.

Raid ve Rhodes'un ağır rodyum kaplama çözelti konsantrasyonları Çizelge 4.1'de gösterilmektedir (Fischer ve Weimer, 1964).

Çizelge 4.1 Ağır rodyum kaplama çözelti konsantrasyonları

Çözelti cinsi	Rodyum konsantrasyonu (g/L)	Serbest asit (mL/L)
Sülfat	10-50	20-200
Fosfat	10-50	40
Sülfat-fosfat	20	20-150
Fluoborat	20-90	83 (30 % asit)
Sülfomat	20-50	30 (g/L)

Raid'e göre sülfat banyoları diğerlerine göre daha üstündür. Nedeni ise daha kolay temini ve katot verimliliğinin daha yüksek olmasıdır.

Fluoborat banyolarının sülfat banyoları üzerinde herhangi bir avantajı olmamakla birlikte, bunların hazırlanması daha zordur. Ancak sülfatlı solüsyonlar kolay hazırlanabilmeleri ve değişik derecelerde iyi kaplama banyoları yapabildiğinden ilginçtir.

4.2 Diğer Banyo Çözeltileri

Diğer rodyum kaplama çözeltileri pratik olarak önemli değildir fakat şunlar teorik olarak ilginçtir:

Rodyum hidroksit	4 g/L
Amonyumsülfat	30 g/L
Sülfürikasit	80 g/L
Uygulama sıcaklığı	50 °C
Akım yoğunluğu	47-84 amp/dm ²

Sitrikasit, tartarikasit, borikasit yada fluoborikasitde eklenebilir. Diğer çözeltilerin içerikleri şöyledir:

Rodyumaminonitrit	8-52 g/L
Sülfürikasit	33 mL/L
Uygulama sıcaklığı	40 °C
Akım yoğunluğu	47 amp/dm ²

Yada;

Rodyumaminonitrit	5 g/L
-------------------	-------

Sülfürikasit	20 g/L
Sodyumnitrit	120 g/L
Uygulama sıcaklığı	25 °C
Akım yoğunluğu	19-47 amp/dm ²

4.3 Kaplama Katkı Maddeleri

Günümüzde rodyum kaplamalarının rengini ilave maddelerle iyileştirme önerilerinin herhangi bir önemi kalmamıştır. Tamamen saf beyaz bir rodyum kaplama çözeltisi için rodyumun dikkatli bir şekilde saflaştırılması yeterlidir.

İçerisinde okzalat, sitrat, laktat, tartarat yada benzoat bulunduran alkalın kaplama çözeltilerinden metali kaplamak ilginç bir fikirdir. Banyonun uygulama sıcaklığı 60-90 °C ve 300 amp/sf ft gibi oldukça yüksek bir akım yoğunluğu vardır. Bu banyoda kaplama için hidrojen kullanılmamaktadır.

Düşük gerilimli rodyum banyoları elde etmek için son zamanlarda yapılan çalışmalarda ticari olarak uygulanabilen iki çözelti geliştirilmiştir.

4.4 Kaplama İçin Yüzey Hazırlığı

Rodyum kaplamasına girecek parçaların önce çok iyi bir şekilde cilalanmış olması gerekir. Özellikle kuyumculukta rodyum kaplanacak cilalanmış gümüş yada gümüşle kaplanmış parçaların matlaşmasını engellemek için gereklidir. Bu tip yüzeylerde rodyum parlak bir şekilde kaplanır. Mat yüzeylerde rodyum kaplama da mat olur.

Cilalamadan sonrada parçaların temizlenmesi normal bir şekilde yapılır. Elektrolit temizleme bunun için en iyi temizleme metodudur. Eğer tam olarak temizlenmemiş parçalar banyoya daldırılırsa rodyum kaplamalar özellikle bu yağlı bölgelere etki edip temel yapının bozulmasına neden olur. Bu bozuklukların giderilmeside oldukça zordur. Bundan sonra parçalar rodyum kaplamasına sokulmadan önce alkali tuzlarının uzaklaştırılması için % 5 sülfürikasit çözeltisine daldırılır. Bu tuzların alışılmış yöntemlerle temizlenmesi oldukça zordur. Bu tuzlar uzaklaştırılmadan rodyum banyosuna girerse kaplamanın kararmasına neden olur. Siyanür tuzları özellikle zararlıdır ve rodyum banyosunun işlemini tamamen bozabilir.

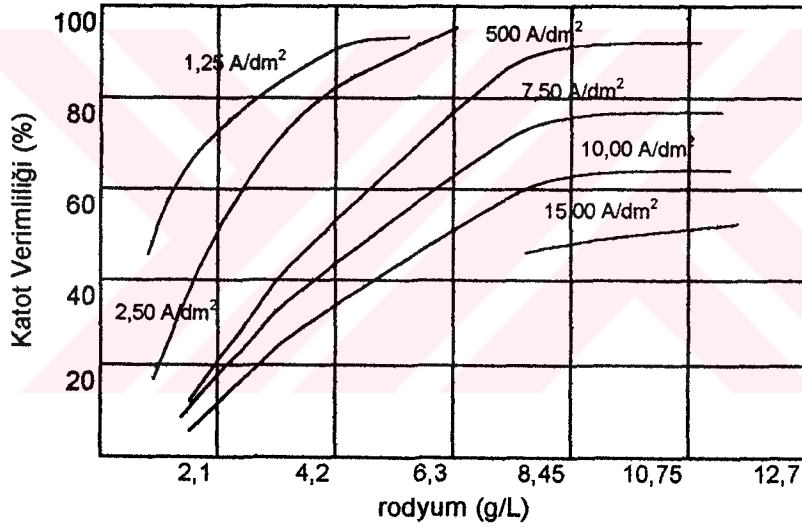
Kaplanacak olan parçaların çok ince parlak bir Ni kaplamasına daldırılması pratikte faydalıdır. Ni çözeltisi, rodyum banyosundan önce iyi bir temizleyicidir. Genelde yapılması gereken, parçaların akım verilmeden önce birkaç saniye için rodyum banyosu içinde bekletilmesi ve daha sonra kaplamaya başlanmasıdır.

4.5 Kaplama Şartları

Rodyum kaplamasıyla ilgili özellikler solüsyonun metal konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve işlem sıcaklığının katot verimliliğini kuvvetle etkilediği Wiesner ve Parker tarafından verilmiştir. Parker tarafından verilen sonuçların bazıları aşağıda belirtilmiştir (Fischer ve Wiemer, 1964).

4.5.1 Rodyum Konsantrasyonu

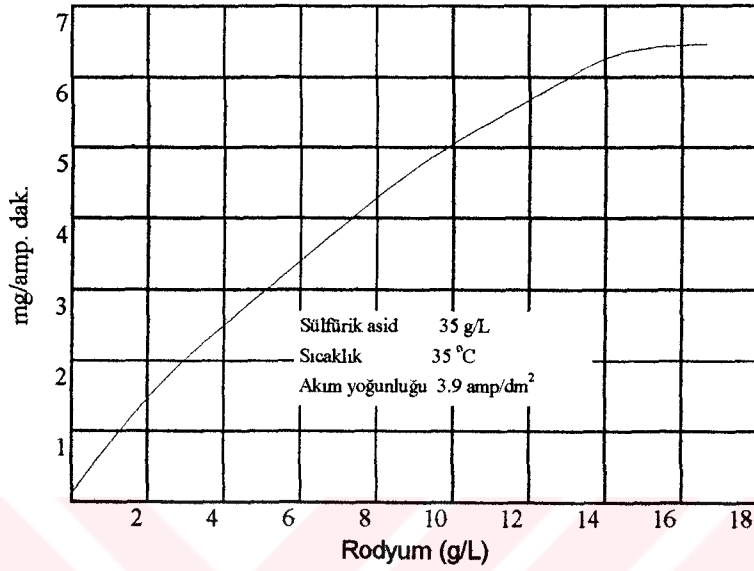
Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerinde önemli bir önemi vardır. Eğimler çok dik olmakla birlikte elektrolitteki rodyum miktarının azalmasıyla katot verimliliğininde aşırı bir miktarda azaldığını göstermektedir. Rodyum konsantrasyonunu kaplama banyosunda sabit bir değerde tutmak için çok dikkat etmek gerekir. Buda solüsyonun aralıklarla incelenmesini ve yeni konsantrasyonlarla takviye edilmesini gerektirir. Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerine etkileri şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerine etkisi (50 °C ve 26,4 mL/L sülfürik asit)

4.5.2 Kaplama Süresi

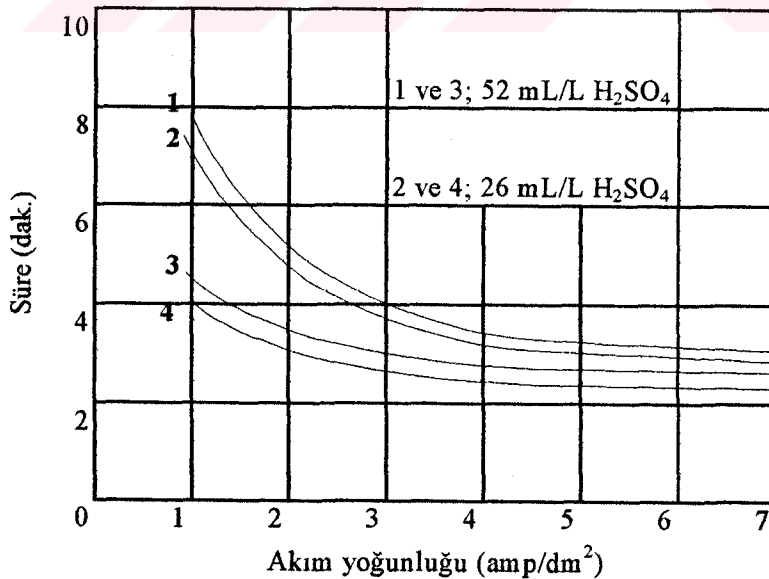
Pratik kaplayıcı birim zamanda ne kadar metal kaplayabileceği konusunda ilgilidir. Bununla ilgili data şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu aynı zamanda artan metal konsantrasyonu ile ilgili eğimdeki dikliği de gösteriyor.



Şekil 4.2 Rodyum konsantrasyonunun katot verimliliği üzerine etkisi (50° C ve 26,4 mL/L sülfürik asit)

4.5.3 Akım Yoğunluğu

Şekil 4.3 akım yoğunluğu ile kaplama banyosu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Akım arttıkça zaman aralığı azalmaktadır.



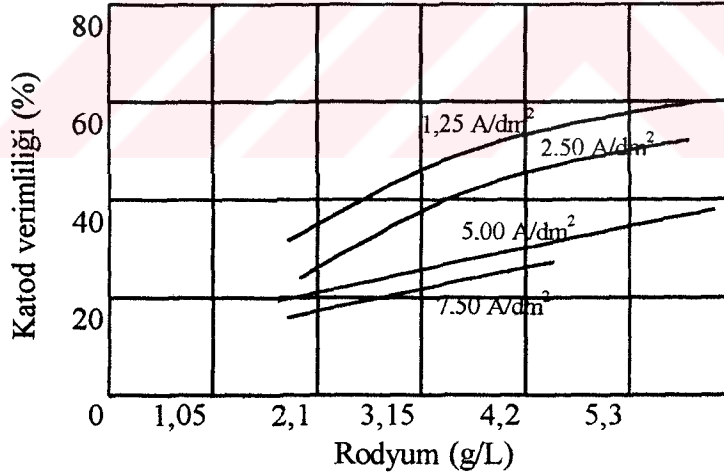
Şekil 4.3 Akım yoğunluğu ve çözelti içeriğinin kaplama zamanı üzerindeki etkisi (2,11 g/L rodyum sülfat çözeltisinden 0,1 µ rodyum kaplanması için)

4.5.4 Asit Konsantrasyonu

Kaplama banyosunun sülfürik asit konsantrasyonu mümkün olduğunca en az seviyede tutulur. Çünkü bu katod verimliliğini etkiler. Artan serbest asit ile birlikte katod verimliliği başlangıçta hızlı bir düşüş gösterir. Sülfürik asit konsantrasyonu 70 mL/L aştığında katod verimliliğindeki düşme de azalır. Parker'in bu tespiti Wiesner'in yapmış olduğu artan sülfürik asit konsantrasyonunun katod verimliliği üzerindeki etkisinin önemsiz sayılacak bir seviyede olduğu görüşü ile çelişmektedir. Öte yandan, Wiesner'a göre rodyum fosfat banyosundaki artan fosforik asit konsantrasyonu, katod verimliliği büyük bir şekilde azalır. Parker'a göre bu açıdan iki kaplama tipi arasında çok az fark vardır.

4.5.5 Çözeltinin Karıştırılması

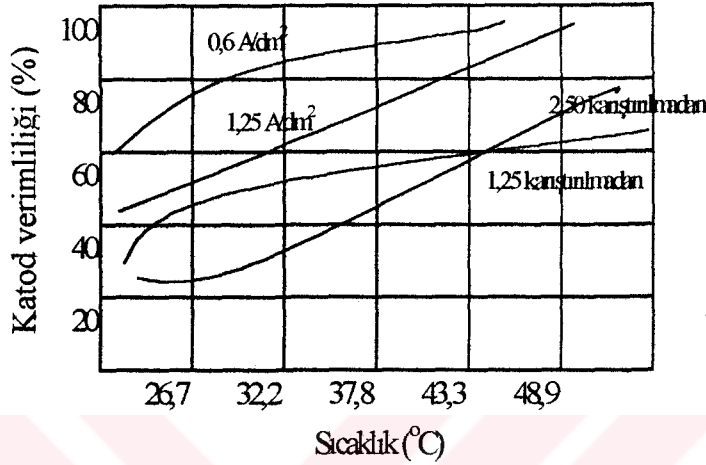
Diğer etkenlerin yanında kaplama banyosunun karışmasının katod verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kaplamanın yapısı üzerindeki etkisi bir yana, Şekil 4.4'de görüldüğü gibi karıştırma yapılmamış bir solüsyondaki artan rodyum konsantrasyonu ile birlikte katod verimliliğindeki artış da yavaştır. Bunda % 60 katod verimliliği ancak oldukça yüksek konsantrasyonlarda elde edilebiliyor.



Şekil 4.4 Rodyum konsantrasyonunun katod verimliliği üzerine etkisi (50 °C ve 26,4 ml/L sülfrik asit içeren karıştırılmamış çözelti).

4.5.6 Sıcaklık

İşlem sıcaklığının da katod verimliliği üzerinde görülebilir bir etkisi vardır. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, sıcaklık artırıldığında % 100'e yakın katod verimliliği elde edilebilmektedir. Düşük katod verimliliği olsa bile sadece basitlik açısından dekoratif rodyum kaplamaları oda sıcaklığında yapılmaktadır.

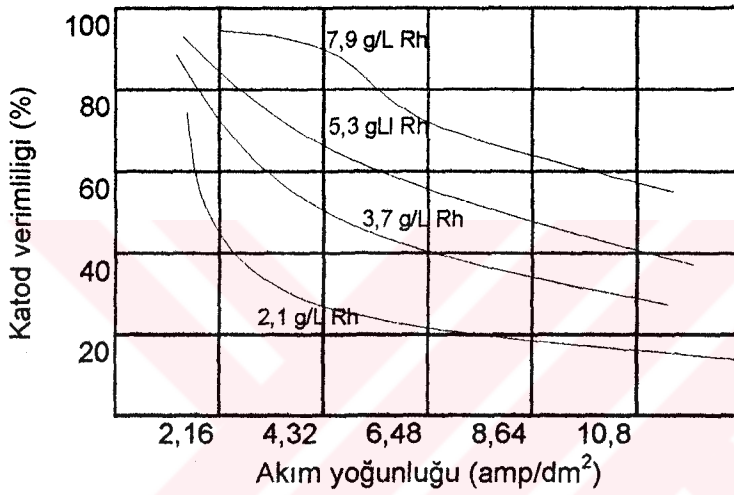


Şekil 4.5 Sulfat banyosundan rodyum kaplamada banyo sıcaklığının katod verimliliği üzerindeki etkisi (4,5 g/L amonyum sülfat, 6 g/L rodyum ve 52,8 ml/L sülfirik asit içeren banyo çözeltisi.)

Diğer taraftan teknik açıdan ağır kaplama banyoları için daha yüksek derecelerin kullanılması gerekmektedir. Bu tür kaplamalar için en azından semi-mat ile semi- açık arasında bir rodyum kaplaması gerekmektedir. Bu tür ağır kaplamalar için 50 °C derece sıcaklık gerekir. Bu yüzden yüksek derecelerin kullanılması daha güvenlidir. Bununla ilgili çok çeşit düşünceler vardır. Cinemon en iyi kaplamayı 80 °C'de ki seyreltik solüsyonlardan elde ettiyse de, Pinner 60 °C'nin üstünü tehlikeli olarak nitelendirmektedir. Fischer'e göre, çekici ve açık kaplamalar 70 ile 80 °C'ler arasında çözelti dekompozisyona uğramadan kaplanabilmektedir (10 ile 20 mikron arasındaki kalınlıklar ile). Gerçekten de dekompozisyon riski sadece rodyum tuzlarının yüksek derecelerde hidrolize edilmelerine izin verecek serbest asit konsantrasyonunun oluşmasıyla meydana gelir.

4.5.7 Ağır Kaplamalar

Ağır kaplamalarda daha öncede belirtildiği gibi, kaplama yapısının tatmin edici olması ve katod verimliliğinin de olabildiği en yüksek seviyede olması önemlidir. Bu yüzdende kaplama solüsyonunun düşük akım yoğunluğunda işletilmesi önemlidir, çünkü katod verimliliği akım yoğunluğuna doğrudan bağlıdır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi solüsyonun karışmış olmasına rağmen, katod verimliliği akım yoğunluğu artırıldığında hızlı bir şekilde düşmektedir. Pratikte uygun olan başlarda yüksek bir akımın kullanılıp daha sonra katod verimliliği artması için daha düşük akım yoğunluğuna geçilmesidir.



Şekil 4.6 Akım yoğunluğunun karıştırılmış rodyum sülfatdaki katod verimliliği üzerine etkisi.

4.5.8 Çözeltinin Bozulması

Grafikler katod verimliliğinin rodyum konsantrasyonuna, solüsyonun karıştırılmasına, banyo sıcaklığına ve akım yoğunluğuna bağlı olduğunu göstermektedir. Solüsyonun elektrolizi sırasında banyoda rodyumun bir kısmının okside olduğu gerçeği bir zorluk oluşturmaktadır. 3 değerlikli rodyumun bir kısmı anotta 4 yada 6 değerlikli duruma okside olmaktadır.

Komponentlerin varlığı solüsyonun renginin akım geçmesinden az bir zaman sonra değişmesinden anlaşılmaktadır. Gerçekten de onların varlığı kaplama prosesi için önemlidir. Çünkü iyi kaplamalar bu kısa periyotlardan sonra elde edilmektedir. İyi ağır kaplamaların elde edilmesi rodad bileşiğinin varlığından kaynaklanmaktadır. Ancak, yüksek değerlikli maddelerin konsantrasyonunun artması solüsyonun başka işlemler için uygunluğunu bozmaktadır. Bu da banyonun renginin değişmesine neden olur. Kırmızı-kahverengi ya da yeşil – kahve renginden yeşil – siyaha dönüşmektedir. Oksidasyon reaksiyonun tamamen

durdurulması imkansız gözükmektedir. Kromik asit yada vanadium sülfat gibi maddelerin eklenmesi kaplamanın yapısı üzerinde herhangi bir etki oluşturmamaktadır.

Ancak oksidasyon sonucunda bozulan solüsyonların tekrar yapılandırılması mümkündür. Bu hidrojen peroksit sayesinde yapılmaktadır. Çünkü bu bileşik yüksek değerlikli madde miktarını azaltmaktadır. İşlem sırasında hidrojen peroksidin fazlasının tamamen alınması önemlidir. Bu da solüsyonun ısıtılmasıyla yapılmaktadır. Hidrojen peroksit varlığında katot verimliliği öyle değerlere indirgenmektedir ki adeta rodyumun kaplaması imkansız hale gelmektedir.

4.5.9 Kaplamalarda Kullanılan Anotlar

Daha öncede belirtildiği gibi rodyum kaplama için çözünmeyen anotlara ihtiyaç vardır ve platin de bunun için idealdir.

Kaplama platin anot kullanılacaksa daha ucuz olması için platin kaplanmış titanyum kullanılabilir. Çalışmalar göstermiştir ki çözünmeyen anot kullanıldığında anot kısmında gazların oluşması daha kolay olmaktadır. Bunun sonucunda rodyum kaplamada daha verimli sonuçlar alınmaktadır.

4.6 Rodyum Kaplaması Üzerine Safsızlığın Etkisi

Rodyum kaplamada en yüksek kalite kaplamanın yapısından ve renginden anlaşılır. Bu yüzden bu saflıkları engellemek için olağan üstü gayret ve çaba gösterilir, özellikle kullanılan tuzlar en iyi kaliteden olmalıdır. Bir yazar tarafından makul olarak görülebilen az bir safsızlık bir başkası tarafından makul görülmemektedir. Bu yüzden safsızlıkların etkisi üzerinde tam bir birlik sağlanmış değildir. Bunu bir örnek ile açıklarsak, 7 mg/L den biraz fazla bakır içeren eden bir rodyum solüsyonunda bir yazara göre kahverengi sütümsü kaplamalara neden olduğu ileri sürülüyor. Başka bir yazara göre 1g/L kadar bakır içeren eden solüsyonlarla halen iyi kaplama yapılabilmektedir. Bu ayrı görüşlerin nedeni, yazarların deneylerini değişik şartlar altında gerçekleştirmelerinden kaynaklanmaktadır.

Akım yoğunluğu önemli bir etken olarak görülüyorsa da, elektrolit üzerinde rodyum ve sülfürik asit konsantrasyonlarından daha az bir önemi bulunmaktadır. Ancak Laister ve Benham'a göre solüsyonların safsızlığa hassaslığı asit konsantrasyonunu artırmakla azalmaktadır. Kaplama zamanının ise çok büyük bir etkisi vardır.

Parker 5 μ 'a kadar olan kaplamalar üzerinde araştırmalar yapmış sadece nikelin (1g/L'e kadar) rodyum kaplaması üzerinde bir etkisi olmadığını bulmuştur. Diğer metallerin 5 g/L'den fazlası tehlikelidir. Anorganik safsızlıklarını engellemek daima tercih edilir.

Kaplamalar için diğer bir öneri, kaplanacak olan parçaların önce akım açık bir haldeyken kaplama banyosuna daldırılmasıdır. Aksi halde metal asit kaplama solüsyonunun etkisi altında kalabilir ve bunun sonucunda da metal parçaları tarafından rodyum banyosunun saflığı bozulabilir. Bir başka yazar ise parçaların akım açılmadan 5 sn kadar önce banyoya daldırılması gerektiğini belirtmektedir.

Saflığı bozan katkılardan olan organik maddelerin kaplama üzerinde iyi bir etkisi olabilir. Ağır rodyum kaplamaları için faydalı olan fenol buna iyi bir örnektir. Dezavantajı ise bazen katot verimliliğini düşürmesidir. Eğer organik bileşikler daha büyük oranlarda eklenirse siyah kaplamalar elde edilir.

Sonuç olarak rodyum kaplamanın saflığı bozan maddelere hassas olmasına karşı bazı maddelerin kaplamayı iyi yönde etkilediğini göstermektedir. Bu yüzden saf sülfürik asiti yerine az miktarda kurşun içeren asit kullanmayı önermektedirler.

Yabancı maddelerden dolayı kirlenerek işlevini yitiren rodyum banyolarının bu yabancı maddeleri potasyum ferrosiyanit ile çöktürerek tekrar saf hale döndürebilir. Organik maddeler ise aktif karbon ile temizlenebilir.

Rodyum kaplamada alkali metaller, toprak alkali metaller ve amonyum tuzları istenmeyen bir etki oluşturabilirler. Bunlar genelde kaplama üzerinde sarı bir renge neden olabilir. Tam zıttı olarak amonyum ve kalsiyum iyonlarının çok az bir miktarı kaplamanın etkisini iyileştirebilir. Maksimum konsantrasyon için herhangi bir data bulunmamaktadır. Parker'e göre amonyum tuzlarının varlığı katot verimliliğini oda sıcaklığında düşürmektedir.

4.7 Ağır Rodyum Kaplama İşlemi

Bu tip depozitler İngiltere ve ABD için önemlidir. Çünkü bu ülkelerde elektrik sektöründe 25 μ 'a kadar olan kaplamalar kullanılmaktadır. Almanya'da bu alanda ağır rodyum kaplamaları kullanılmamaktadır.

4.7.1 Konvansiyonel Prosesler

Çatlaksız rodyum kaplamanın elde edilebilmesi ile ilgili çalışmalar birçok araştırmaya konu olmuştur. Parker aşağıdaki hususların rodyumun kaplamalarının internal stresini azalttığını belirtmiştir.

1. Kaplama solüsyonu içerisinde yüksek metal konsantrasyonu
2. Kaplama solüsyonunda yüksek asit konsantrasyonu
3. Yüksek işlem sıcaklığı
4. Rodyum tuzunun yüksek saflık derecesi
5. Baz metalinin yüksek temizliği

Ağır kaplamalar parlak değildir, açık gri ve mattırlar. Bu birçok uygulama için istenmeyen bir sonuçtur.

Rodyum kaplamaları konusunda yapılan çoğu araştırmalar bir birbirinin zıttıdır. Egre az miktarda çatlaktan oluşan ağır rodyum kaplamaları için şu miktarların gerektiğini ileri sürmektedir: 10' dan 50 g/L' ye kadar rodyum, 100 ml/L sülfürik asit ve 50 °C' yi geçmeyen bir ısı. Diğer taraftan Reid'e göre, 0 ile 50 °C bu amaçlar için uygun değildir, ve internal stres 60 °C üstünde azalabilir.

Reid'e göre 20 g/L rodyum ve 112mL/L sülfürik asit içeren bir solüsyon aşağı yukarı 160 kg/mm² lik bir internal strese tekabül etmektedir. Akım yoğunluğu 930 amp/dm² 'ye çıkartıldığında stres 180 kg/mm², ye kadar çıkabilmektedir. Tatmin edici kaplamalar elde edebilmek için internal stres 90 kg/mm², nin altında tutulmalı.

Organik yada anorganik katkıların kaplamanın yapısı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Örneğin, kurşun yada phenolsulphonic asitin belli bir konsantrasyondaki varlığı istenen bir etki olabilir. Diğer yandan başka katkı maddelerin çok az bir miktarda eklenmesi dahi katod verimliliğini büyük bir hızla azaltır. 200 mg/L lik bir phenolsulphonic asit, hiçbir şey ilave edilmeksizin olan % 98'lik katod verimliliğini % 25'e düşürür.

Yazarlara göre gelecekte daha iyi organik katkı maddeleri bulunacaktır.

5 RODYUMU AYIRMA METODLARI

5.1 İyon Değişimi İle Ayırma

İridyum (IV), platin (IV), ve palladyum (II)'a benzemeyerek rodyum (III), hidroklorik asit ortamında katyonik bir kompleks olarak bulunur. Diğer platin metalleri kolonda kalırken bu rodyum kompleksi bir anyon değişim kolonuna geçer. Tiyoüre içeren seyreltik hidroklorik asit (0,3 M) çözeltisinde, Dowex 50 üzerinde tutulabilen diğer bir katyonik rodyum kompleksi oluşturulur. Aynı şartlar altında hazırlanan anyonik iridyum kompleksi yıkama suyuna geçer. Bunu takiben rodyum sıcak 6 M 'lık HCl ile yıkanarak alınır (Marczenko, 1974).

Donör nitrojen özel sülfür atomları içeren kovalent bağlı fonksiyonel gruplu polimerlerin üretilmesi için çalışmalar kısa zaman önce yapılmıştır. Bu reçinenin rodyum için seçici olması bakımından umut vericidir ama metalin geri kazanımının zor olması ve asitte bozulma eğiliminin olması bu reçinenin uygulama alanını sınırlayabilir.

5.2 Ekstraksiyon İle Ayırma

Rodyum (III), iridyumdan (IV)' dan hidrobromik asit veya kalay (II) içeren asitli bir ortamda izoamil alkol kullanılarak ekstraksiyonla ayrılır.

Piperidinditiyokarbamid rodyum kompleksi nitrit ortamından ekstrakte edilebilir (Marczenko, 1974).

5.3 Çöktürme İle Ayırma

Rodyum (III), sıcakta antimon tozu ile seyreltik H₂SO₄ ile 1 M HCl'de bakır tozu ile veya sodyumbor hidrit (NaBH₄) ile iridyumdan metalin indirgenmesi ile ayrılabilir (İridyum, Ir (III)' e indirgenir).

Rodyum aynı zamanda tiyoasetanilid kullanılarak, ve formamidin sülfürikasit kullanılarak çökelme ile iridyumdan ayrılabilir.

Rodyum Fe(OH)₃ ile ve organik kollektörler ile çöktürülebilir (Marczenko, 1974).

6 RODYUM TAYİN YÖNTEMLERİ

6.1 Ayrılma ve Ön Derişikleştirme

Bir çok durumda rodyumun belirlenmesi düşük konsantrasyonundan ve matrix etkileşiminden dolayı imkansızdır. Alışagelmiş analitik metotların hassasiyetini arttırmak için genellikle solvent aekstraksiyonu yada iyon değiştirme kromatografisi ile ön konsantrasyon işlemi yapılır. Rodyumun ön konsantrasyonu için birkaç anyon değişim yöntemi vardır.

Sıvı ekstraksiyon tekniği fazla hacimli çözeltideki rodyumun konsantre edilmesini ve de organik kısımdaki çözeltilinin analitik sinyali arttırmasını sağlar. Organik fazdaki sinyal sulu fazdakinden daha güçlüdür.

Rodyumun madenlerden atıklardan ve endüstriyel ürünlerden ayrıştırılması için mevcut olan ayrıştırma metotlarının çoğu kompleks yorucu ve zaman alıcıdır. Etkili bir ön konsantrasyon ve buna uygun basitleştirilmiş bir analitik prosedür akışkan enjeksiyon ile elde edilebilir (Encyclopedia of analytical science).

6.2 Enstrümental Metotla Tayin

Enstrümental metotla tayinde, hangi yöntemin kullanılacağı rodyum seviyesine, örnek matrixinin yapısına ve enstrümentallerin ulaşılabilirliğine bağlıdır (Encyclopedia of analytical science).

6.2.1 Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden kararsız, uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Kuramsal temelleri 19. yy'dan beri bilinmesine rağmen AAS'nin özellikle eser miktardaki metallerin nicel analizlerinde çok güçlü bir yöntem haline gelmesi 1955 yılında, ilgilenilen elementin kendine özgü dalga boyunda ışıma yapabilen ışık kaynaklarının bulunmasından sonra mümkün olmuştur. AAS ile nicel analiz moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Beer Lambert yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışıma şiddetinin (I_0), ortamdan çıkan ışıma şiddetine (I), oranının logaritması olarak tanımlanan absorbans (A), ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

AAS' nin en önemli bileşenleri analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltilisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör ve şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

Oyuk katot lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasına 100-400 Volt'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyon ve elektronlar katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yaparlar. Oyuk katot lambaları, AAS yönteminde en fazla kullanım alanı bulan ışık kaynağıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir (Yıldız ve Genç 1993).

Örnek asit içinde çözünebiliyorsa rodyumu belirlemek için kullanılan en iyi yöntem AAS'dir. Hava-asetilen alevi ile kullanılır. Spesifik ve spesifik olmayan etkileri ortadan kaldırmak için çeşitli kimyasallar ve tampon çözeltiler kullanılır (genelde vanadyum ve lantalyum tuzları). Özellikle platinyum grup metallerinden ayırıştırma, girişim sorununu ortadan kaldırmak için uygulanır. Bu yöntemin çok zaman alıcı olmasıyla birlikte, rodyumun bir ön konsantrasyonuna gerek kalmaz.

Elektrotermal AAS daha düşük belirleme limitleri sağlar. Ancak spektral etkileşimler ve matrix etkilerden ötürü problemlere yol açabilir.

Kullanılan grafit tüpün yapısı çok önemlidir. Bu amaçla kalsiyum klorür kullanılır, buda rodyumun metalik sinyalini artırır.

AAS metodu genellikle ucuz ve kullanım olarak kolay olduğundan rodyum belirlemede yaygın olarak kullanılır (Encyclopedia of analytical science).

6.2.2 Atomik Emisyon Spektroskopisi

Emisyon spektroskopisi katı örneklerle de uygulanabilir olmasına rağmen bu yöntem ile tayinde bazı sorunlar vardır. Plazmada mevcut olan yüksek ısıdan dolayı zengin çizgi spektrumları elde edilmektedir. Bu da spektral bozukluklar için büyük bir potansiyel demektir. Emisyon spektrometresi için gerekli iyi bir plazma çok pahalı olduğundan ve eğitilmiş spektropist gerektirdiğinden bu teknik, rodyumun belirlenmesi için yaygın olarak kullanılmamaktadır (Encyclopedia of analytical science).

6.2.3 Nötron Aktivasyonu

Bu teknik özellikle yüksek saflıktaki soygazlardaki rodyumun belirlenmesinde kullanılır.

Bu tekniğin hassasiyeti diğerlerine nazaran birkaç derece daha düşüktür. Ancak gerçek örneklerle çalışıldığında bunu elde etmek diğerlerinde işin içine girmesi nedeniyle daha zordur. Bu teknik genelde çok az bir örnek gerektirir (1g yada daha az) Bu nedenle asıl önemli olan incelenecek malzemenin örneklenmesidir (Encyclopedia of analytical science).

6.2.4 X-Ray Fluoresans Spektroskopisi

Bu teknik uygulamada genelde tercih edilir. Çünkü analizdeki hızı oldukça yüksektir. Ancak bu tekniğin hassaslığı daha düşüktür. Ve örneğin mg yada daha yüksek miktarlar için sınırlıdır. Tipik uygulamalarda analizler Pt-Rh ve Pt-Pd-Rh alaşımları içerir. Otomatik katalistler rodyumun ölçümü için kullanılmaktadır (Encyclopedia of analytical science).

6.3 Gravimetrik Analiz

6.3.1 Hidrate oksit halinde çöktürme

Çözeltiye hidroksit ilave edilerek hidrate oksit halinde çöktürülür, süzülür. Çökelti kızdırılarak oksit haline dönüştürülür. Ele geçen Rh_2O_3 bileşimi kesin bilinen bir madde olmadığından hidrojen atmosferinde ısıtılarak metalik hale indirgenir ve metalik rodyum olarak tartılır.

6.3.2 Sülfürleştirerek Çöktürme

Rodyum çözeltisinden H_2S geçirilerek sülfürü halinde çöktürülür. Kolay süzme amacıyla koagülatör olarak ortama $Al(OH)_3$ katılır. Çökelti süzülür. Önce H_2SO_4 ile sonra HCl ile yıkanan çökelti yakılarak okside dönüştürülür. Daha sonra hidrojen atmosferinde ısıtılarak metalik rodyuma çevrilir ve tartılır.

6.4 Volumetrik Analiz

Rodyumu (III)'ün sodyum bizmutat ile rodyum (IV) hale yükseltgenmesi ve demir alüminyum sülfat çözeltisi ile titre edilmesine dayanır. Titrasyon sırasında 4 değerli rodyum yeniden 3 değerli hale indirgenir (Hillebrand ve Lundell, 1953).

7. DENEYSEL BÖLÜM

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Rodyum Standartı : Accu Standart, atomik absorpsiyon rodyum standartı, 1000 ppm.

Sülfürik Asit : Merck sülfürik asit (713), H_2SO_4 , % 95-98'lik, başlatıcısı herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Hidroksit : Teknik, sodyum hidroksit, NaOH, % 47-48'lik, Asit Ticaret Ltd. Şti. herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Hidroklorik Asit : Atabay Kimya San., hidroklorik asit, HCl, % 30'luk, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Sodyum Klorür : Merck sodyum klorür (6405), NaCl, başlatıcısı herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Potasyum Hidrojensülfat : Merck potasyum hidrojensülfat (4883), $KHSO_4$, başlatıcısı herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Potasyum Persülfat : Teknik, potasyum persülfat, $K_2S_2O_8$, Asit Ticaret Ltd. Şti., başlatıcısı herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Saf Su : Tüm denemelerde ters osmos yöntemi ile saflaştırılmış su kullanıldı.

7.2 Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazi : Bütün tartımlar Mettler Toledo AB54-S marka terazide 0,1 mg hassasiyetle yapıldı.

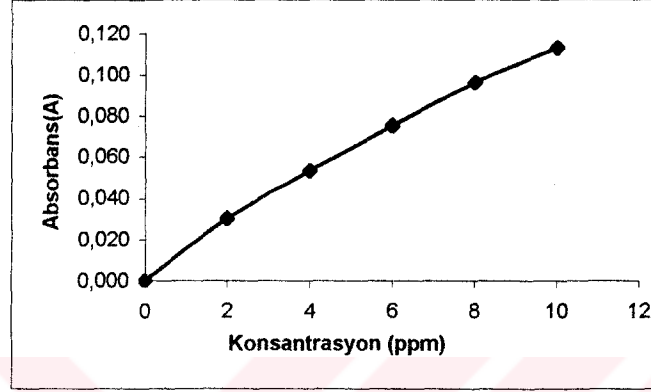
Teflon Bomba : 9 gözlü, 50 mL hacimli, kapaklı teflon kaplardan oluşan, vidayla sıkıştırılan paslanmaz ünite. 0-300 °C

pH Elektrodu : Prominent marka pH elektrodu ile çalışıldı.

pH Göstergesi : Prominent marka, dijital göstergeli, 0,01 hassasiyetle çalışan gösterge ile ölçümler alındı.

Kül Fırını : NiCr-Ni termokupllu, 1200 °C'ye kadar ölçebilen, sıcaklığı ayarlanabilir, dijital göstergeli bir kül fırınında denemeler yapıldı.

Atomik Absorpsiyon Cihazı : Rodyum tayinleri Varian Spectr AA 20 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapıldı. Standart ve örnek çözeltilerinin hepsi için absorbans okumaları üçer kere yapılmıştır. Yüzde bağıl standart sapmalar 1.5' in üstüne çıkmamıştır. Dalga boyu 343 nm, slit aralığı 0.5 nm'de, 1.5 asetilen-3.5 hava karışımı ile çalışıldı. Lamba akımı 10 mA'dir. AAS için hazırlanan kalibrasyon eğrisi aşağıda görülmektedir.



Şekil 7.1 AAS için hazırlanan kalibrasyon eğrisi

7.3 Ön Denemeler

Yüzeyi rodyum kaplı olan hurda altın takılar, altını geri kazanmak amacı ile ramathane bölümüne gönderilir. Burada altın suyu (3 hacim HCl+1 hacim HNO₃) ile reaksiyona giren altın, çözelti haline geçerken, altın suyunda çözünmeden kalan kısımda gümüş klorür ve rodyum vardır. Buradaki Ag ve kalan altının geri kazanılması amacı ile çökelti siyanürasyon işlemine tabi tutulur. Ag geri kazanılırken Rh atıklarla birlikte deşarj olur.

Yüzeyi rodyum kaplı olan altın, altın suyu ile reaksiyona girmeden önce yüzeyindeki rodyumu çözmek ve geri kazanmak amacı ile aşağıdaki denemeler yapılmıştır.

7.3.1 Sülfürik Asitle Çözme Denemesi

Rodyum kaplamalı hurda şeklindeki kübik zirkonyum esaslı sentetik taş içeren altın numunesinden 60 g alındı. 500 ml derişik sülfürik asit bulunan 1000 mL'lik beherde 200 °C'ye kadar ısıtıldı. Kaplama halindeki rodyumun çözünmediği görüldü.

Yukarıda anlatılan deneme tekrarlanarak rodyumun çözündüğü sıcaklığa gelene kadar ısıtıldı. Yüzeydeki kaplamanın renginin beyazdan altın rengi olan sarıya döndüğü ve rodyumun çözündüğü görülen sıcaklık 280 °C olarak ölçüldü. Deneme sonucunda mamulün üzerindeki taşların buzlandığı görüldü.

7.3.2 Asit Karışımında Çözme Denemesi

Sülfürik asitli ortamda klorür varlığının çözünmeye yardımcı olacağı düşünülerek 50 g yüzeyi rodyum kaplı altın numunesi 1000 mL'lik behere alındı ve içine 120 mL HCl ile 280 mL H₂SO₄ karıştırılarak (% 30 HCl + % 70 H₂SO₄) eklendi. Isıtma işlemi başlatıldı. Yüzeydeki kaplamanın renginin beyazdan sarıya döndüğü görüldü ve rodyumun çözüldüğü sıcaklık 280 °C olarak ölçüldü. Deneme sonucunda örneğin üzerindeki taşların buzlandığı görüldü.

7.3.3 Teflon Bomba ile Çözme Denemesi

7.3.2'deki asit karışımı baz alınarak HCl yerine NaCl kullanılıp ve basınçlı ortamda daha düşük sıcaklıkta çözebilmek amacı ile teflon bomba denemesi yapıldı. Yaklaşık 1'er gram yüzeyi rodyum kaplı altın numunesi teflon kaplara konuldu. Her bir teflon kaptaki değişik oranlarda HCl ve NaCl içeren karışımlar kullanılarak kullanılarak 2 farklı sıcaklıkta çalışıldı.

Değişik oranlarda NaCl ve H₂SO₄ içeren karışımdan 25 g teflon kroze konuldu. İçerisine yüzeyi rodyum kaplı 1 g altın örneği konuldu ve kroze yerine yerleştirilerek ısıtılmaya başlandı. 200 °C'ye ulaşıldığında bu sıcakta 20 dak. bekletildi. Daha sonra soğumaya bırakıldı. Çıkarılan teflon kapların içindeki çözeltiler saf su ile 50 mL' ye tamamlandı ve Rh miktarı AAS'de ölçüldü. Denemelerin sonuçları çizelge 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Metalik rodyumu çözme üzerine farklı yüzdelerdeki H₂SO₄ - NaCl karışımlarının etkisi (200 °C sıcaklık, 20 dak. işlem süresi)

		%	Gözlemler	çözünme miktarı (mg)
TEFLON I	NaCl	10	Çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	90		
TEFLON II	NaCl	30	Tamamen çözüldü	0,76
	H ₂ SO ₄	70		
TEFLON III	NaCl	50	Çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	50		
TEFLON IV	NaCl	70	Çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	30		
TEFLON V	NaCl	90	Çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	10		

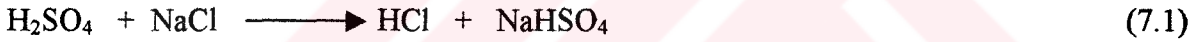
Geniş olarak taranmış olan karışım bileşiminde % 30 NaCl - % 70 H₂SO₄ karışımında çözme olayının başarılması üzerine bileşim oranı daha dar alanda araştırıldı. Bu amaçla % 24 NaCl - % 76 H₂SO₄, % 26 NaCl - % 74 H₂SO₄, % 28 NaCl - % 72 H₂SO₄, % 30 NaCl - % 70 H₂SO₄, % 32 NaCl - % 68 H₂SO₄, % 34 NaCl - % 66 H₂SO₄, % 36 NaCl - % 64 H₂SO₄ hazırlandı ve bu kez 100 °C' de 20 dakika beklendi. Alınan sonuçlar çizelge 7.2 de görülmektedir.

Çizelge 7.2 Metalik rodyumu çözme üzerine farklı yüzdelerdeki H₂SO₄ - NaCl karışımlarının etkisi (100 °C sıcaklık, 20 dak. işlem süresi)

		%	Gözlemler	çözünme miktarı (mg)
TEFLON I	NaCl	24	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	76		
TEFLON II	NaCl	26	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	74		
TEFLON III	NaCl	28	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	72		
TEFLON IV	NaCl	30	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	70		
TEFLON V	NaCl	32	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	68		
TEFLON VI	NaCl	34	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	66		
TEFLON VII	NaCl	36	çözünme yok	0
	H ₂ SO ₄	64		

7.4 Eritiş Denemeleri

Teflon bombada yapılan ön denemelerde 200 °C de rodyum çözünürken 100 °C de çözünme olmaması çözmede klorür asidinin etkin olmadığı, ancak



reaksiyonu sonucu oluşan NaHSO₄ ile bir eritişin gerçekleştiği fikrini doğruladı. Bunun üzerine denemeler K₂S₂O₈ + KHSO₄ eritişi ile sürdürüldü. Eritiş süresinin, eritiş sıcaklığının ve yükseltgen varlığının rodyumun çözülmesine etkileri sistematik olarak araştırıldı.

7.4.1 Rodyumun Çözülmesine Eritiş Süresinin Etkisi

Bu denemelerde farklı sıcaklıklarda ve her bir sıcaklık için değişen sürelerde denemeler yapıldı ve süre değişiminin çözünme miktarı üzerindeki etkisi araştırıldı.

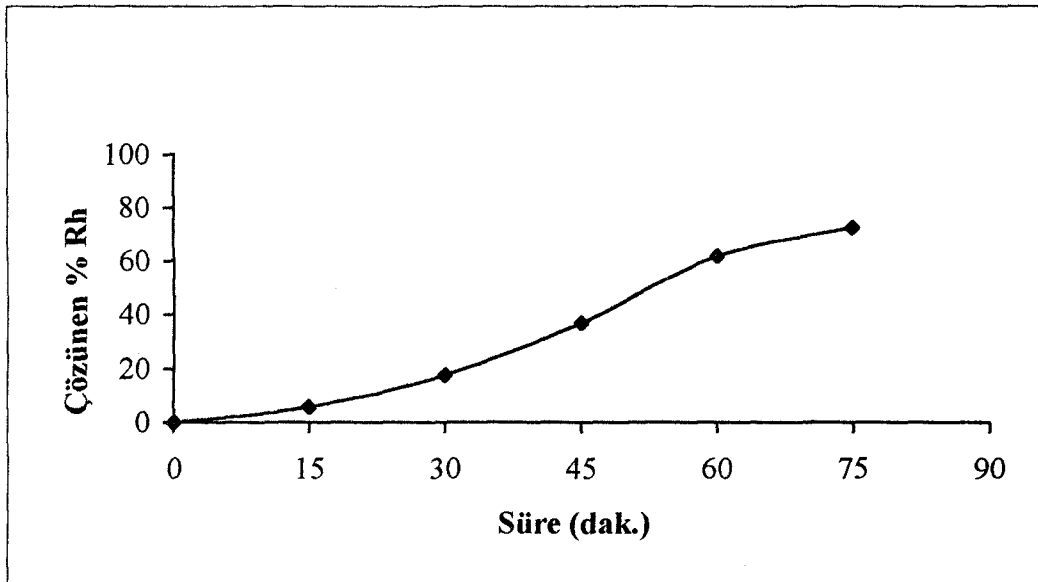
12 µ kalınlığında 14 ayar (585 g has altın içeren 1000 g alaşım) altın levha hazırlandı. Yağ alma, cila, yıkama gibi yüzey temizleme işlemleri yapıldı. Rodyum kaplamasına hazır hale getirildi. 42 °C sıcaklıkta, 5 V ve 42 A kaplama şartlarında her biri 23 saniye olmak üzere 3 kez kaplama işlemine tabi tutuldu. Elde edilen rodyum kaplı levhadan 1'er g kesilerek standart numuneler hazırlandı. Krozeye 1 g rodyum kaplı altın numunesi, 0,5 g potasyum persülfat ve 5 g potasyum bisülfat eklendi ve 250 °C'ye ayarlanmış kül fırınına konarak potasyum bisülfat çözünene kadar beklendi. Potasyum bisülfatın tamamının sıvı hale geldiği gözlenince krozenin kapağı kapatıldı. 15 dakika tutuldu ve daha sonra kroze fırından alınarak,

kapağı açıldı. İçine sıcak saf su eklendi ve katı kısmın tamamı çözünene kadar ısıtıldı. Elde ettiğimiz çözelti adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Kullanılan cam malzemeler saf su ile yıkanarak çözeltilere eklendi. Süzülen çözelti saf su ile 50 ml'ye tamamlandı. AAS'de 2, 4, 6, 8, 10 ppm rodyum standardına karşı ölçüm yapıldı.

Yukarıda ki denemeler 30, 45, 60, 75 dakikalar içinde tekrarlandı. Deney sonucunda alınan ölçümler Çizelge 7.3'de verilmektedir. Değişen sürenin çözünme miktarı üzerindeki etkisi Şekil 7.2'de görülmektedir.

Çizelge 7.3 250 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	15. dak.	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak.
AAS sonuçları mg/L	1,39	4,23	8,89	14,84	17,38
Başlangıç Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,0695	0,2115	0,4445	0,7420	0,8690
Çözünen % Rh miktarı	5,79	17,62	37,04	61,83	72,41

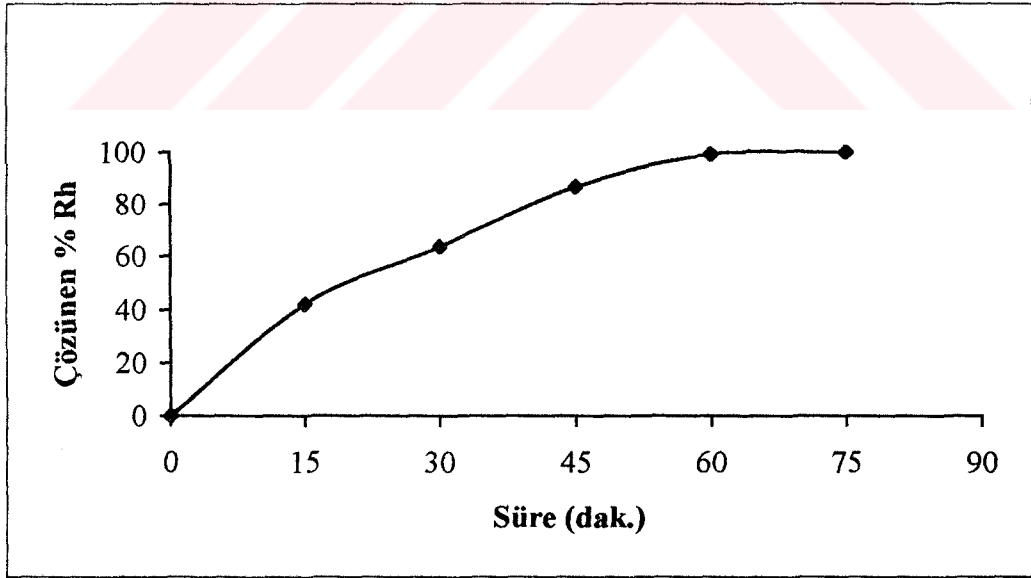


Şekil 7.2 250 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.

Yukarıda ki denemeler 275 °C 'de 15, 30, 45, 60, 75 dakikalar içinde tekrarlandı. Deney sonucunda alınan ölçümler Çizelge 7.4'de verilmektedir. Değişen eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi Şekil 7.3'de görülmektedir.

Çizelge 7.4 275 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	15. dak.	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak.
AAS sonuçları mg/L	11,1	13	20,8	23,8	24
Başlangıç Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,5058	0,7658	1,0399	1,1899	1,200
Çözünen % Rh miktarı	42,15	63,22	86,66	99,16	100

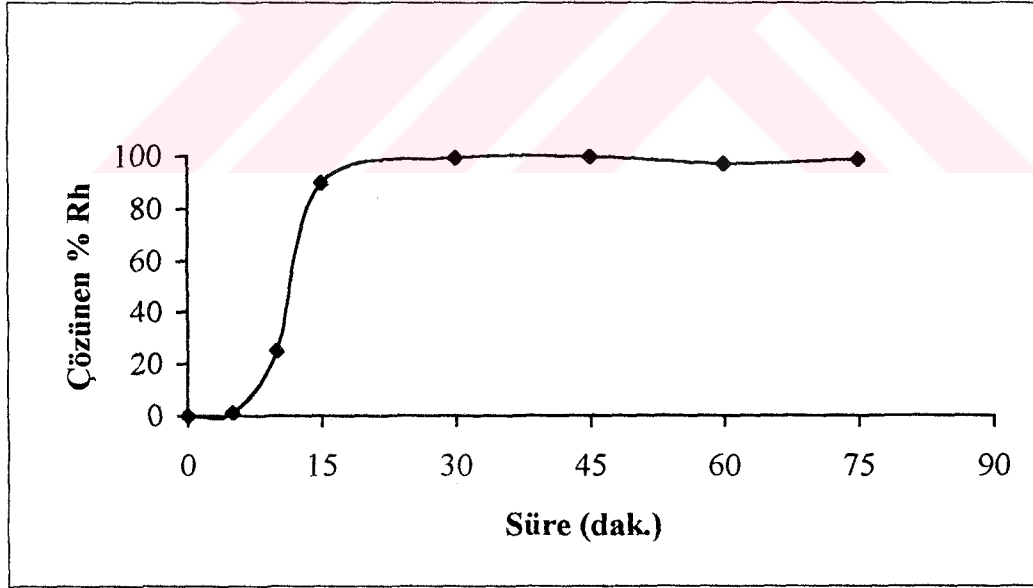


Şekil 7.3 275 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi

Yukarıda ki denemeler 300 °C 'de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75 dakikalar içinde tekrarlandı. Deney sonucunda alınan ölçümler Çizelge 7.5'de verilmektedir. Değişen eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi Şekil 7.4'de görülmektedir.

Çizelge 7.5 300 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	5. dak.	10. dak.	15. dak.	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak.
AAS sonuçları mg/L	0,43	8,95	34,75	33,6	35,75	34,1	35,4
Başlangıç Rh (mg) miktarı	1,7875	1,7875	1,7875	1,7875	1,7875	1,7875	1,7875
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,0215	0,4475	1,7124	1,7767	1,7875	1,7392	1,7696
Çözünen % Rh miktarı	1,20	25,03	95,80	99,40	100	97,30	99,00

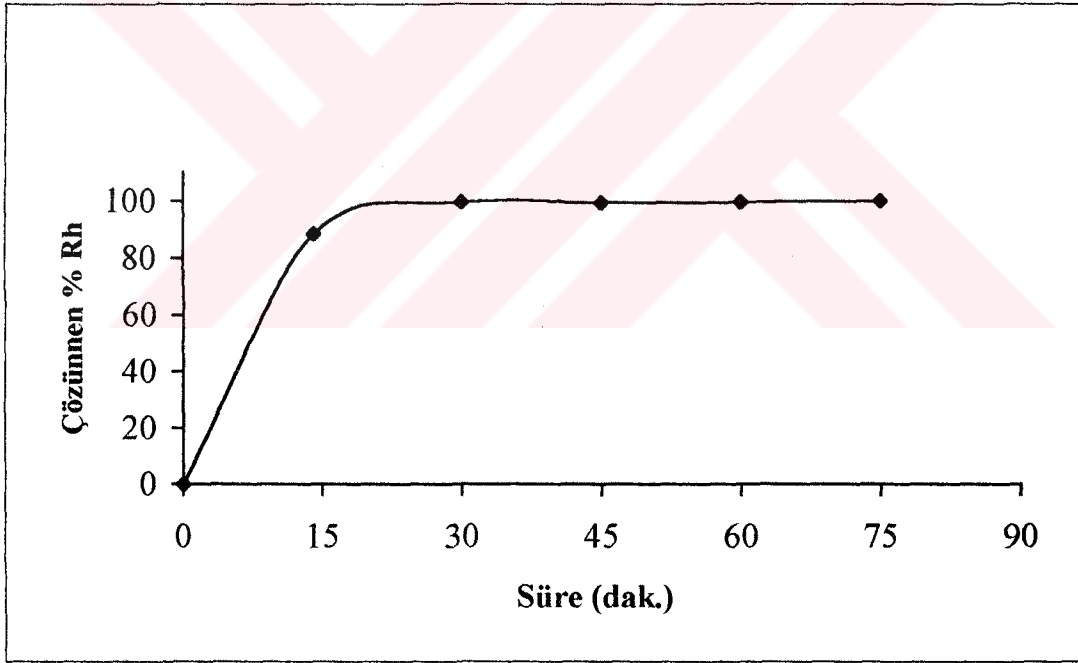


Şekil 7.4 300°C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.

350 °C 'de 15, 30, 45, 60 ve 75 dakikalar içinde tekrarlandı. Deney sonucunda alınan ölçümler Çizelge 7.6'de verilmektedir. Değişen eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi Şekil 7.5'de görülmektedir.

Çizelge7.6 350°C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	15. dak.	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak
AAS sonuçları mg/L	36,86	36,94	36,89	36,96	37,15
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,8575	1,8575	1,8575	1,8575	1,8575
Çözünen Rh (mg) miktarı	1,8426	1,8463	1,8445	1,8478	1,8575
Çözünen % Rh miktarı	99,20	99,40	99,30	99,48	100

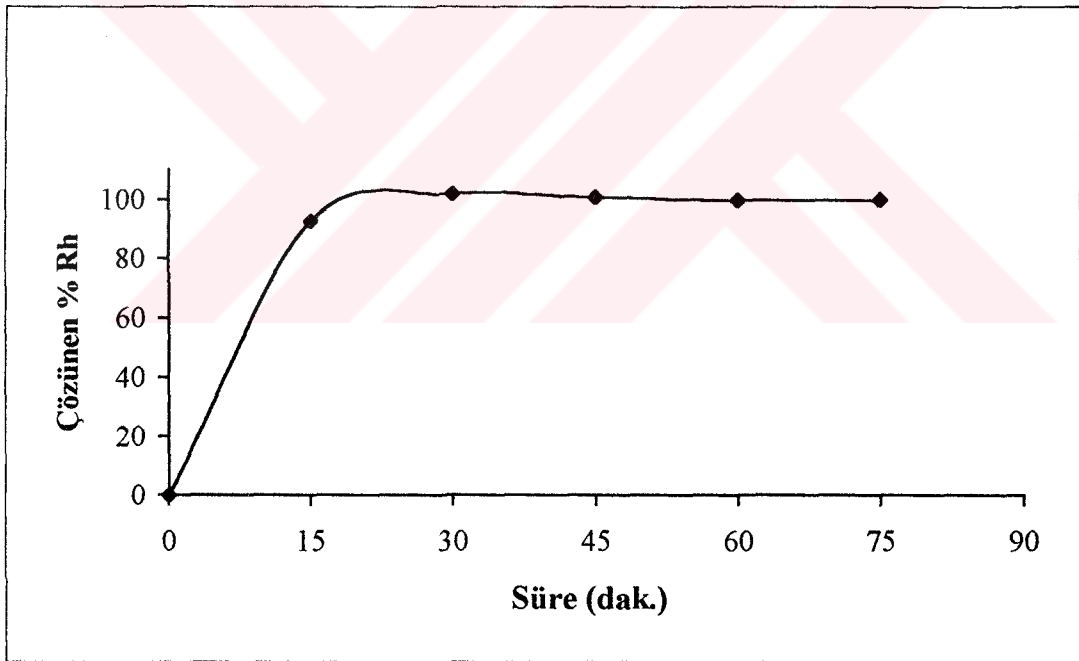


Şekil 7.5 350 °C'de 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.

375 °C 'de 15, 30, 45, 60 ve 75 dakika bekleme süreleri tutularak yukarıdaki işlemler tekrarlandı. Bulunan deney sonuçları Çizelge 7.7'da verilmektedir. Değişen sürelerle göre değişen çözünme miktarı arasında çizilen grafik Şekil 7.6'de görülmektedir.

Çizelge 7.7 375°C'de 0,5 g K₂S₂O₈ + 5 g KHSO₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	15. dak.	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak.
AAS sonuçları mg/L	36,1	36,05	35,95	36,35	36,48
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,8240	1,8240	1,8240	1,8240	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	1,8048	1,8025	1,7974	1,8174	1,8240
Çözünen % Rh miktarı	98,95	98,82	98,54	99,64	100



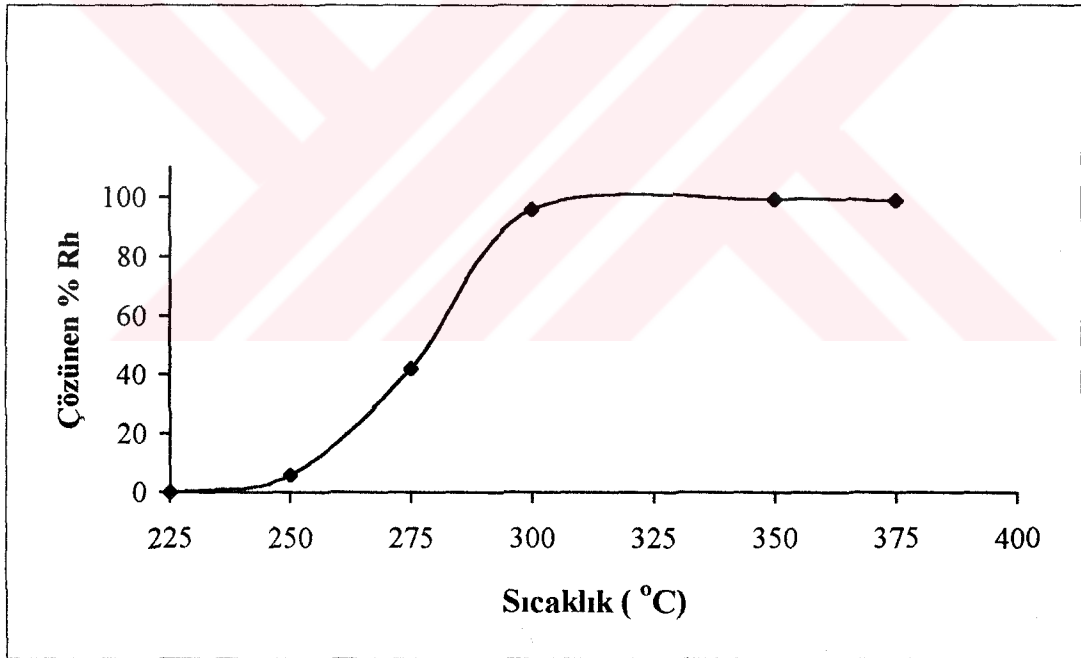
Şekil 7.6 375°C'de 0,5 g K₂S₂O₈ + 5 g KHSO₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarı üzerindeki etkisi.

7.4.2 Rodyumun Çözülmesine Eritiş Sıcaklığının Etkisi

Farklı sürelerde değişen sıcaklıkların rodyumun çözünme miktarı üzerindeki etkisini daha net görmek için aşağıda ki çizelge ve grafikler oluşturulmuştur. Buna göre 250, 275, 300, 350, 375 °C'lerde 15 'er dakika bekleme süresi tutularak yapılan deneme sonucunda çözünen rodyum miktarı Çizelge 7.8 'de, sıcaklığın süre üzerindeki etkisi Şekil 7.7 'de görülmektedir.

Çizelge 7.8 15 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

	250 °C	275°C	300 °C	350 °C	375 °C
AAS sonuçları mg/L	1,39	11,1	34,75	36,86	36,1
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,7875	1,8575	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,0695	1,5058	1,7124	1,8426	1,8048
Çözünen % Rh miktarı	5,79	42,15	95,80	99,20	98,95

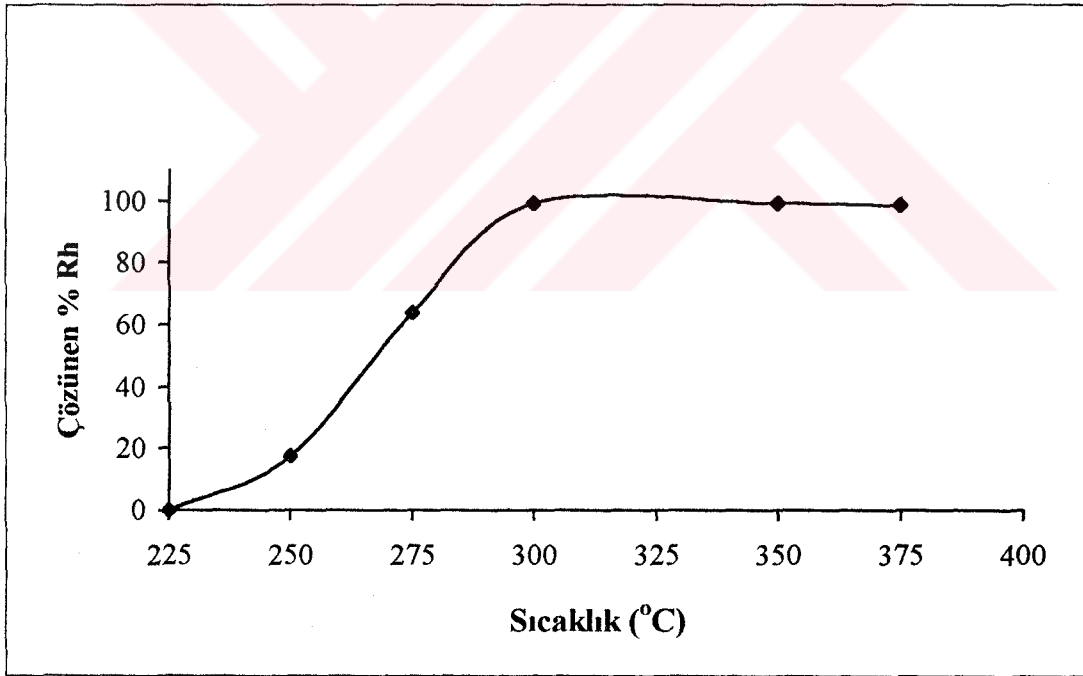


Şekil 7.7 15 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

250, 275, 300, 350, 375 °C'lerde 30 'ar dakika bekleme süresi tutularak yapılan deneme sonucunda çözülen rodyum miktarları Çizelge 7.9 'de, sıcaklığın süre üzerindeki etkisi Şekil 7.8 'de görülmektedir.

Çizelge 7.9 30 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	375 °C
AAS sonuçları mg/L	4,23	13	34,75	36,94	36,05
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,7875	1,8575	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,2115	0,7658	1,7767	1,8463	1,8025
Çözünen % Rh miktarı	17,62	63,82	99,40	99,40	98,82

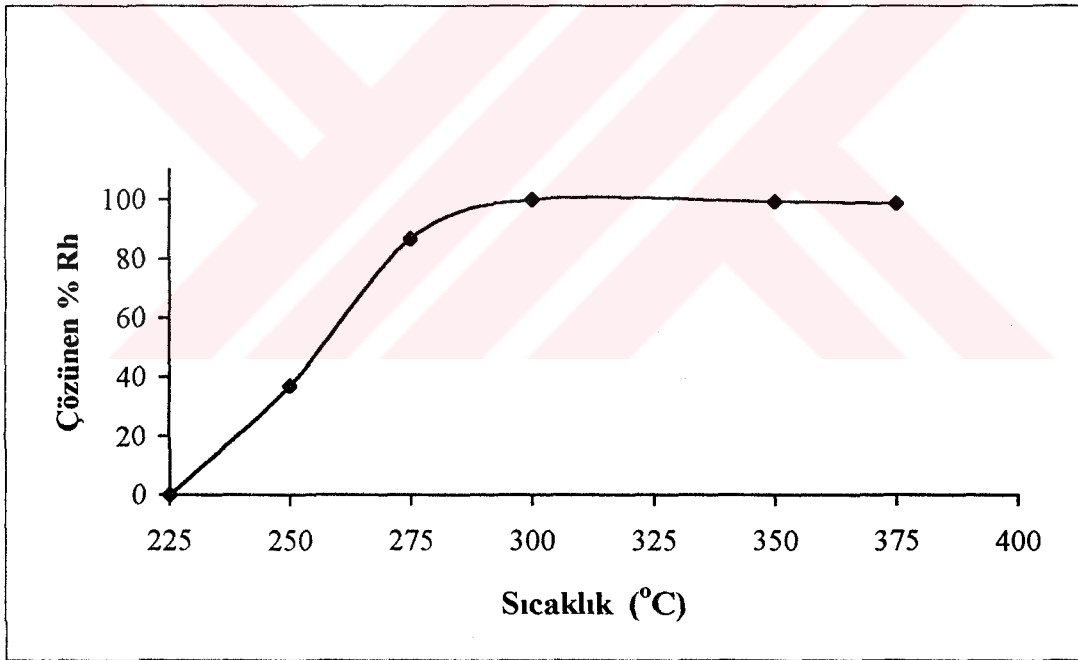


Şekil 7.8 30 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

250, 275, 300, 350, 375 °C'lerde 45 'er dakika bekleme süresi tutularak yapılan deneme sonucunda çözülen rodyum miktarları Çizelge 7.10 'de, sıcaklığın süre üzerindeki etkisi Şekil 7.9 'de görülmektedir.

Çizelge 7.10 45 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	375 °C
AAS sonuçları mg/L	8,89	20,8	35,75	36,89	35,95
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,7875	1,8575	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,4445	1,0399	1,7875	1,8445	1,7974
Çözünen % Rh miktarı	37,04	86,66	100	99,30	98,54

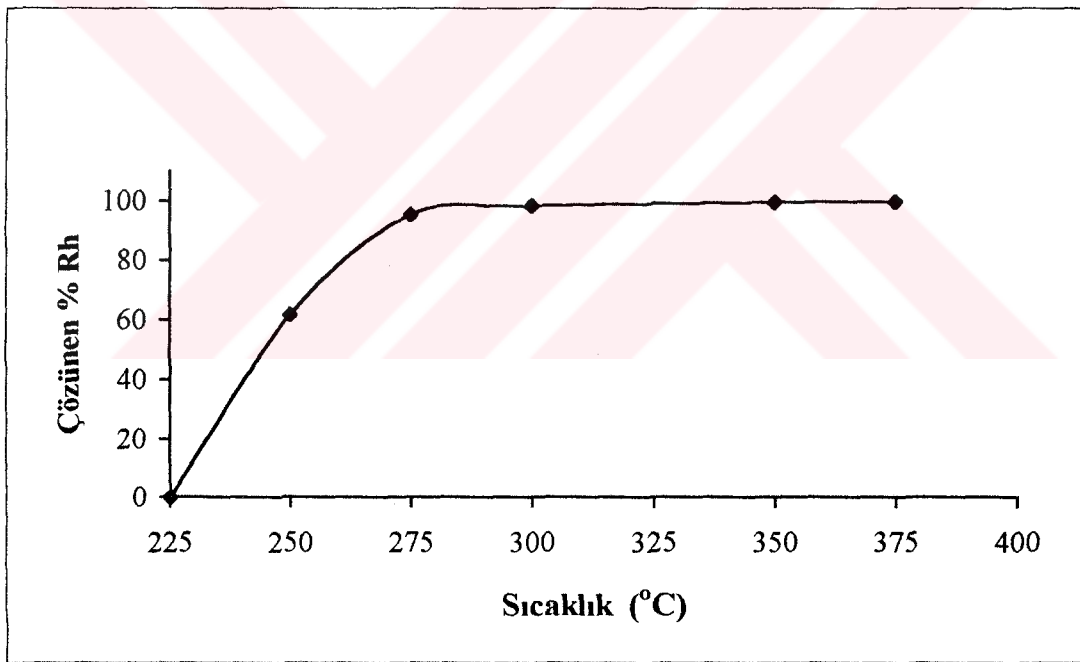


Şekil 7.9 45 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

250, 275, 300, 350, 375 °C'lerde 60 'ar dakika bekleme süresi tutularak yapılan deneme sonucunda çözölen rodyum miktarları Çizelge 7.11 'de, sıcaklığın süre üzerindeki etkisi Şekil 7.10'de görölmektedir.

Çizelge 7.11 60 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	375 °C
AAS sonuçları mg/L	14,84	23,8	34,1	36,96	36,35
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,7875	1,8575	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,742	1,19	1,705	1,848	1,8175
Çözünen % Rh miktarı	61,83	99,16	97,30	99,48	99,64

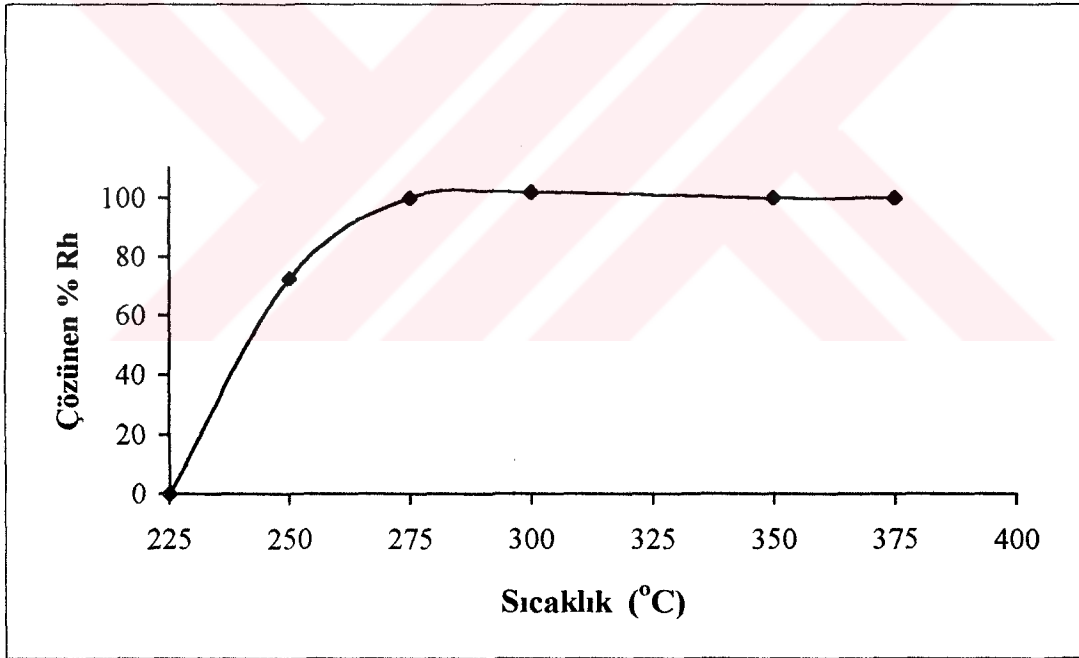


Şekil 7.10 60 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

250, 275, 300, 350, 375 °C'lerde 75 'er dakika bekleme süresi tutularak yapılan deneme sonucunda çözülen rodyum miktarları Çizelge 7.12 'de, sıcaklığın süre üzerindeki etkisi Şekil 7.11 'de görülmektedir.

Çizelge 7.12 75 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

	250 °C	275 °C	300 °C	350 °C	375 °C
AAS sonuçları mg/L	17,38	24	35,4	37,15	36,48
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,2	1,2	1,7875	1,8575	1,8240
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,869	1,2	1,7696	1,8575	1,824
Çözünen % Rh miktarı	72,41	100	99,00	100	100



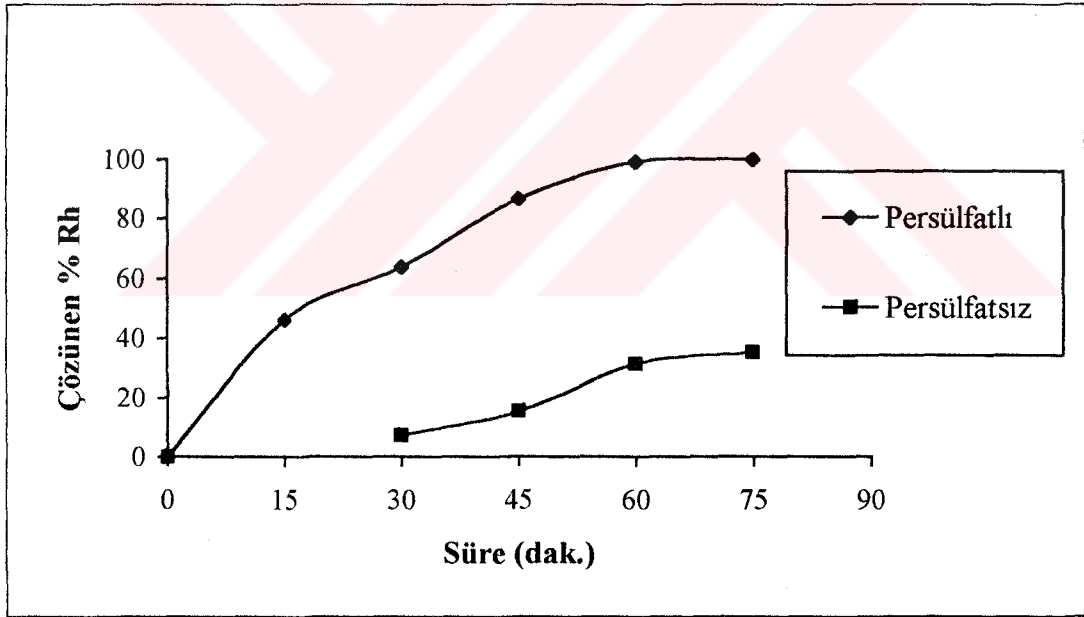
Şekil 7.11 75 dak. bekleme süresi tutularak 0,5 g $K_2S_2O_8$ + 5 g $KHSO_4$ karışımında yapılan eritiş denemesinde sıcaklığının çözünme miktarı üzerindeki etkisi

7.4.3 Rodyumun Çözülmesine Yükseltgen Kullanımının Etkisi

$K_2S_2O_8$ 'in etkisinin tayini için yalnızca 5 g $KHSO_4$ kullanılarak 275 °C 'de yukarıdaki aynı denemeler $K_2S_2O_8$ kullanılmadan yapıldı. Alınan ölçümler Çizelge 7.13 'de değişen sürelerle göre değişen çözünme miktarı arasında çizilen grafik Şekil 7.12'de, Şekil 7.3 'teki persülfatlı eritişe ait grarikle kıyaslama olarak görülmektedir.

Çizelge 7.13 275 °C'de sadece 5 g KHSO₄ karışımında yapılan denemede eritiş süresinin çözünme miktarlarına etkisi

	30. dak.	45. dak.	60. dak.	75. dak
AAS sonuçları mg/L	4,88	4,22	12,1	12,2
Başlangıçtaki Rh (mg) miktarı	1,7385	1,7385	1,7385	1,7385
Çözünen Rh (mg) miktarı	0,1234	0,2642	0,5441	0,6098
çözünen % Rh miktarı	7,10	15,20	31,30	35,08



Şekil 7.12 275^oC'de yapılan persülfatlı ve persülfatsız eritiş denemelerinin değişen sürelerle göre çözünme miktarlarının kıyaslanması

7.4.4 Eritiş Denemelerinin Taşlar Üzerindeki Etkisi

Eritiş denemesinde 300 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda rodyum kaplı metalin de zarar gördüğü ve çözünmeye başladığı gözlemlendi. Taşlı mamülün üzerindeki taşlarda da buzlanma etkisinin aşırı olduğu görüldü. Bu nedenle 250 °C'de 75 dakikalık, 275 °C'de de 15 ve 75 dakikalık bekleme süresi olan 3 deneme yapıldı. Bu denemelerin sonuçları Çizelge 7.14 'de görülmektedir.

Çizelge 7.14 Sıcaklık ve süreye göre buzlanma miktarı

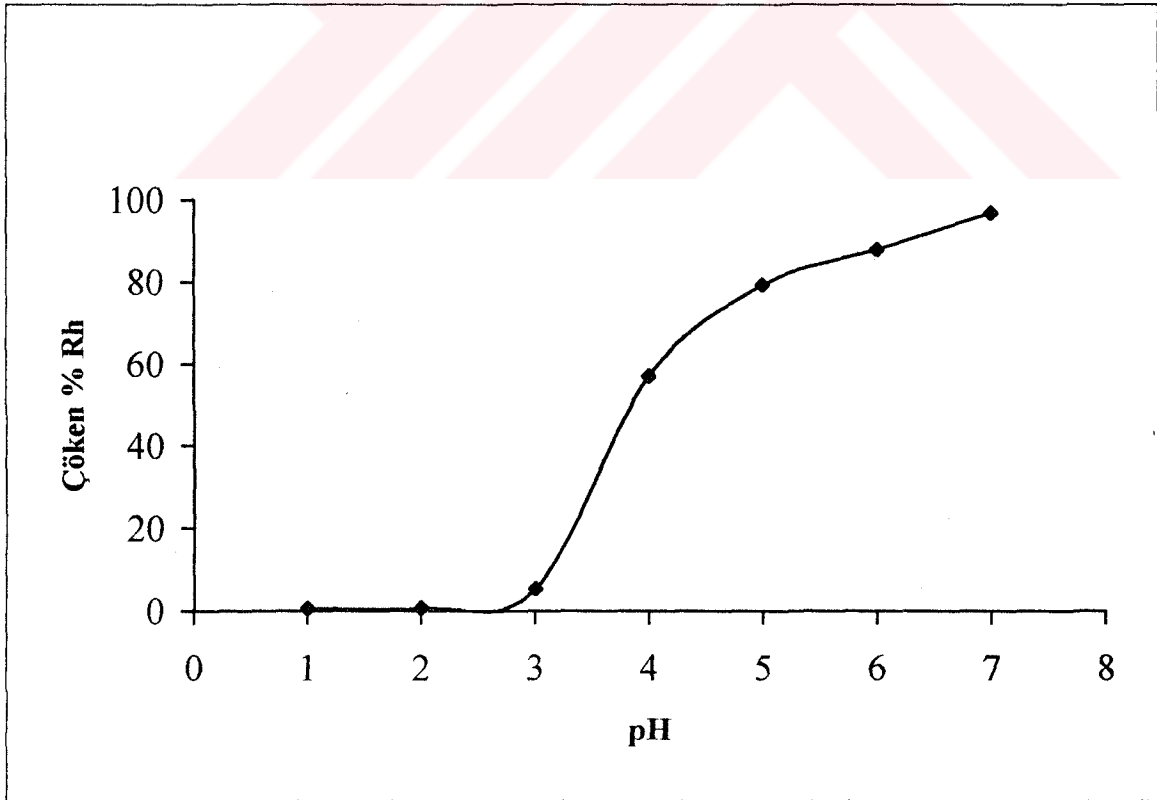
	15 dak.	75 dak.
250 °C	-	Buzlanma var
275 °C	Buzlanma az	Buzlanma var

7.5 Çözelti Halindeki Rodyumun Farklı pH aralıklarında Çöktürme Denemesi

Bölüm 7.3.1' de anlatıldığı şekilde kazanılan rodyum çözeltileri bir kaptaki biriktirildi. 5 lt kadar biriktirilen çözelti 1 lt kalana kadar kaynatılarak konsantre hale getirildi. Elde edilen çözelti yaklaşık olarak pH=0 oluncaya kadar NaOH ilava edildi. pH=0' a yaklaştığında çözelti süzülür ve dipte oluşan kristallerden ve katı partiküllerden arındırıldı. Bu çözülden bir başlangıç numunesi alınarak AAS' de ölçüldü. Daha sonra başlangıç konsantrasyonu belli olan (1094 mg/L) bu çözülden mezur yardımı ile 100 ml örnek alındı. NaOH kullanarak pH=1'e ayarlandı. Bir gece bekleyen çözeltinin dibinde kristaller oluştuğu gözlemlendi. Kristaller süzülür. Kristallerin yüzeyleri ve cam malzemeler yıkanarak süzgeç kağıdına eklendi. Çökelti sıcak saf su ile çok iyi yıkandı ve daha sonra bu çökeltiler asetonla yıkandı. Kurumaya bırakıldı. Kuruyan süzgeç kağıdı üzerindeki çökelti 10 ml der. H₂SO₄ ile erlene alındı. Çok az ısıtılarak çözme işlemi hızlandırıldı. Bu çözeltinin içine süzgeç kağıdı da atıldı ve kağıdın parçalanması sağlandı. Elde edilen bu karışım saf su ile seyreltildi ve süzülür. Kullanılan cam malzemeler ve süzgeç kağıdı saf su ile yıkanarak çözüme eklendi. Elde ettiğimiz çözelti 100 ml'ye tamamlandı. AAS ile rodyum konsantrasyonu ölçüldü. Aynı işlemler pH=2, 3, 4, 5, 6, 7 içinde tekrarlandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.15'te pH değişimi ile çöken % rodyum miktarı arasında çizilen grafik Şekil 7.13'te görülmektedir.

Çizelge 7.15 Farklı pH aralıklarında çöken % rodyum miktarları

PH	1	2	3	4	5	6	7
AAS sonuçları (mg/L)	6,63	7,81	38,90	793,50	870,00	962,50	106,00
Çöken Rh miktarı	0,663	0,781	3,89	79,35	87,00	96,25	106,0
çöken % Rh miktarı	0,61	0,71	3,55	72,5	79,52	87,98	96,89



Şekil 7.13 Farklı pH aralıklarında çöken % rodyum miktarları

7.6 Atıklardan Elde Edilen Rodyum ile Kaplama Denemesi

7.3.5 bölümünde bulunan en yüksek çöktürme değeri pH 7 de çöktürülen rodyumlar yıkandıktan sonra derişik H_2SO_4 ile çözüldü. 42 °C sıcaklıkta, 0,5 V ve 42 A kaplama şartlarında 12 μ 'luk altın numunesi kaplandı. Yeşil altın numunesine beyaz kaplandığı gözlemlendi.



8. TARTIŞMA ve SONUÇ

Eritiş süresinin artışı ile rodyum çözünmesinin arttığı çizelge 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7 ve şekil 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5' de görülmektedir. Aynı şekilde sıcaklığın yükselmesi ile de çözünen rodyumun yüzdesinin arttığı çizelge 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12 ve şekil 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10'da gözlenmektedir. Örneğin 275 °C' de 60 dakikalık süre içerisinde rodyumun hemen hemen tamamı çözünebilmişken 300 °C' de 30 dakikada çözme işlemi gerçekleşmektedir. Sıcaklık 350 °C' ye yükseltildiğinde ise 15 dakika dahi rodyumun tamamını çözebilmektedir. Bu durumda kısa eritiş süresi ve yüksek sıcaklıkta mı çalışılmalı yoksa uzun eritiş süresi ve düşük sıcaklıkta mı çalışılmalı sorusunu yanıtlamak gerekir. Sürenin uzaması zaman ve enerji kaybı anlamına geldiğinden ilk bakışta kısa süre ve yüksek sıcaklık uygun görülmektedir. Eğer rodyum kaplı malzeme üzerinde sıcaklıktan etkilenecek kıymetli taş bulunmuyorsa bu yöntem uygulanabilir. Ancak deneme 7.4.4' te görülmüştür ki bu taşların uzun süre yüksek sıcaklıkta kalması yüzeylerinde matlık yaratmakta, hatta taşlarda çatlama görülebilmektedir. Çatlama genellikle termik şoktan kaynaklanmakta olup yavaş soğutma ile bunun önüne geçilebilirse de matlaşmayı engellemenin tek yolu sıcaklığı olabildiğince düşük tutmaktır. Bu nedenle taşlı rodyum kaplamalarda düşük sıcaklık ve uzun süre tercih edilmelidir. Ayrıca sıcaklığın yüksek olması az da olsa bir miktar altının çözünmesine neden olmaktadır.

Eritiş sırasında persülfat gibi bir yükseltgeyici kullanılmadığında sıfır değerli rodyumu rodyum III haline yükseltmek kuramsal olarak olanaksızdır. Çünkü Rh (III) / Rh⁰ redoks çiftinin standart potansiyeli 0,8 V' tur. Oysa ki SO₄²⁻/SO₃²⁻ standart potansiyeli 0,17 V olup rodyumu yükseltgemeye uygun değildir. Klorürle yapılan denemeden amaç klorürlü ortamda Rh (III)/Rh⁰ çiftinin standart potansiyeli 0,44 V olması ve yükseltgenebilmesinin kolaylaşmasıdır. Ancak çalışma sıcaklığında asidik ortamda oluşan HCl' den kaynaklanan yüksek basınç nedeni ile çok daha karmaşık ve pahalı çalışma düzeneği gerektirecekti. Bu nedenle herhangi bir basınç problemi yaratmayan ve standart potansiyeli 2V olan persülfat kullanımı uygun görülmüştür. Nitekim persülfat kullanılmaksızın yapılan denemede (deney 7.4.3) rodyumun pratik olarak çözünmediği gözlemlenmiştir.

Eritiş ile çözeltilmiş olan rodyumun elektroliz banyosuna katılabilmesi için saflaştırılması, en azından potasyum persülfattan kurtulması gerekmektedir. Rodyumdan çok daha fazla miktarda çözeltide bulunan potasyum sülfat çözeltinin iletkenliğini çok arttıracaktır. Bunun sonucu olarak normal kaplama koşullarında çok yüksek akım şiddeti ortaya çıkacağından kaplama kaba taneli ve kalitesiz olacaktır. Rodyumu yanındaki safsızlıklardan arıtılabilmenin, sayfa 22 'de anlatıldığı gibi iyon değiştirme, çöktürme, ekstraksiyon gibi yöntemler kullanılabilir. Bu çalışmada hidrate oksit şeklinde rodyumu

öktürerek ayırma yöntemi denenmiştir. Ve bu yöntemle elde edilen rodyum sülfat çözeltilisi ile altın üzerine rodyum kaplaması yapılmıştır. Rodyum kaplaması kantitatif olarak değil kalitatif olarak izlenmiştir. Kaplamanın ayrıntılı olarak incelenmemesinin nedeni rodyum banyo konsantratlarının patent olarak hazır gelmesi ve bu konsantrantta rodyum dışında kaplama kalitesini arttırıcı özel katkıların bulunmasıdır. (Rodyumun saflaştırılması işlemine ayrı bir çalışma olarak devam edilecektir).



KAYNAKLAR

- Baykut, F., (1972), Modern Genel Anorganik Kimya, , İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 788-789
- Brauer, G., (1963), Handbook of Preperative Inorganic Chemistry, Akademik Press, New York, 1379-1384
- Breusch, F.L., (1959), Genel Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınlar, İstanbul, 356
- Bugbee, E., (1940), A Textbook of Fire Assaying, Colorado School of Mines Press, Colorado, 262-263
- Clark, L. G., (1957), The Encyclopedia of Chemistry, Reinhold, New York, 835
- Cotton, S. A., (1997), Chemistry of precious Metals, Blackie Academic&preffessional, London, 79-171
- Edward, E. B. (1940), A Textbook Of Fire Assaying, Golden Calo, Colorado, 262-263
- Encyclopedia of Analytical Science, (1995), Vol. 7, Academic Press, 4461-4463
- Fischer, J. ve Weimer, E. D., (1964), Precious Metals Plating, Robert Praper LTD, Great Britain, 167-199
- Griffith, W. P., (1967), The Chemistry of the Rarer Platinum Metals (Os, Ru, and Rh), Interscience Publisher, London , 313-405
- Grimwade, M., (1985), Introduction Precious Metals, Butterworth, London, 10-12
- Hillebrand, V. F. Ve Lundell, G. E. F., Applied İnorganic Analysis, John Wiley & Sons Inc., New York, 381
- Marczenko, Z., (1974), Spectrophotometric Determinationof Elements, Robert Draper LTD, Great Britain, 167-199
- Morrisey, R. J.,(1998), "Rhodium Plating", Journal of the American Electroplaters and Surface Finishers Society, Inc., Nov, 63
- Treadwell, F. P. (1937-42), Analytical Chemistry, J. Wiley & Sons, inc man & Hall, Limited, New York, c.2
- Yıldız., A. ve Genç, Ö., (1993), Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 181-203

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarih : 30.06.1976

Doğum Yeri : İstanbul

Lise : 1990-1993 Kocamustafapaşa Lisesi, İstanbul

Lisans : 1994- 1999 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 1999-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı Kurum :
1998- Atasay Kuyumculuk San. ve Tic. A.Ş.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BAKUR MANTASYON MERKEZİ**