

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

25132

ALÜMÜNA ÇÖZELTİLERİNDEN GALYUM İYONUNUN EKSTRAKTİF METODLA ELDE EDİLMESİ

Doktora Tezi
(Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı)

Hayati FİLİK

Danışman
Doç. Dr. Reşat APAK

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Kasım, 1992

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunu saptayarak yönlendiren,
büyük ilgi ve desteği ile sonuçlanmasını sağlayan
Sayın Doç. Dr. Reşat APAK'a teşekkür ederim.

Ö Z E T

BAZİK ALÜMİNAT LİKÖRÜNDEN SEÇİMLİ GALYUM KAZANIMI İÇİN OKSİN-TÜREVİ EKSTRAKSİYON ARAÇLARININ SENTEZİ VE UYGULAMASI

Bayer Prosesiyle alümina üretiminden gelen sodyum alüminat çözeltileri halen Ga kazanılması için en önemli hammadde kaynağını oluşturmaktadır. Bu çözeltilerde Al/Ga oranı 150 ile 400 arasında değiştiğinden Ga kazanımı için seçimli işlemler gereklidir. Doğrudan elektroliz ve amalgamasyon teknikleri; maliyet yüksekliği, ön işlemlerin fazlalığı ve fazlaca civa stoklarının doğurduğu çevresel risk nedenleriyle dezavantajlıdır. 8-Hidroksikinolin (oksin) türevleriyle sıvı-sıvı ekstraksiyonu Ga için umut verici olmakla birlikte organik faza çekilen galyumun sıyrılma etkinliği ve ligandın geri kazanılması sorunlarının çözümü gerekir.

Bu çalışmada kalevi çözeltiden Ga'un ekstraksiyonu, özellikle fazla miktarda Al içeren kuvvetli kalevi Bayer çözeltilisinden oksin türevleriyle Ga'un seçimli olarak kazanılması hedeflenmiştir. Piyasada mevcut sınıai ekstraksiyon aracı olan Kelex 100, yani 7-dodesenil-8-hidroksikinolin ile rekabet edebilecek türde Ga ekstraksiyonunda etkin ligandlar olarak alkanoil oksinler, Fries çevrilmesi ile sentez edilmiştir. Oksinin ekstraksiyon yeteneğini muhafaza ederken diğer yandan sulu faz çözünürlüğünü azaltmak amacıyla sübstitüe oksinin yan alkil zinciri daha yüksek karbon sayılarına uzatılmıştır. Böylece miristoil ($C_{19}H_{27}$), palmitoil ($C_{15}H_{31}$) ve steoroil ($C_{17}H_{35}$) oksin bileşikleri; tekabül eden asit klorürler ve sodyum oksinattan $AlCl_3$ katalizliğinde çözücü kullanarak veya kullanmadan hazırlanmıştır. Son ürünlerin izolasyonu, nötralleştirilmesi, yıkanması ve kristallendirilmesi ile, yapıları elementel analiz ve IR-spektroskopisi ile doğrulanan saf 5-alkanoil oksinler ($R.CO.Ox$) üretilmiştir.

Sentezlenen alkanoil oksinler pH 13 dolayında Ga ekstraksiyonunda etkili olmuştur; aynı zamanda bu pH'ta Ga'un Al üzerindeki seçimliliği de fazladır. Ekstrakte edilen Ga'un mineral asitleriyle sulu faza sıyrılabilirdiği ve ligandin ciddi kayıplar olmaksızın geri kazanılabildiği görülmüştür. Alkanoil oksinlerle Ga ekstraksiyonu; pH, sıcaklık, zaman ve metal konsantrasyonlarının, sulu faza sıyırma işlemi ise HCl konsantrasyonunun fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, Bayer proses liköründen Ga'un seçimli ayrılması için bir dizi ekstraksiyon-sıyırma adımlarından oluşan bir yöntem geliştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler

Galyum, ekstraksiyon, sodyum alüminat, Bayer çözeltisi, kalevi çözelti, geri kazanma, ayırma.

S U M M A R Y

SYNTHESIS AND APPLICATION OF EXTRACTANT OXINE-DERIVATIVES FOR THE SELECTIVE RECOVERY OF GALLIUM FROM BASIC ALUMINATE LIQUOR

Sodium aluminate solutions from the Bayer process of alumina production currently constitute the main raw material for the recovery of gallium. In such solutions, Al/Ga ratios range between 150 and 400, and thus selective procedures of Ga recovery are required. Direct electrolysis or amalgamation techniques suffer from high costs, preliminary operations, and environmental risks caused by large stocks of mercury. Liquid-liquid extraction by the use of 8-hydroxyquinoline (oxine) derivatives is a promising technique for the recovery of Ga from aluminate liquor provided that the problems of stripping efficiency and ligand recovery are solved.

It has been aimed to extract Ga from basic solution, especially to selectively recover Ga in the presence of excessive Al from Bayer process aluminate liquor by the use of modified oxines as extractants. Alkanoyl oxines were synthesized by the Fries rearrangement for the manufacture of competent Ga extractants compared to the existing effective ligand Kelex 100, the trade name for the commercial agent 7-dodeceny1-8-hydroxyquinoline. The alkyl chain of the oxines were extended to higher carbon numbers for the purpose of maintaining the extracting ability of oxine while decreasing its aqueous phase solubility. Thus 5-alkanoyl-8-hydroxyquinolines where the alkyl is $C_{19}H_{27}$ (myristoyl), $C_{15}H_{31}$ (palmitoyl) and $C_{17}H_{35}$ (stearoyl oxine) were synthesized by refluxing the corresponding acid chloride and sodium oxinate using $AlCl_3$ as catalyst with or without a solvent. The final products were isolated, neutralized, washed and crystallized to yield pure 5-alkanoyl oxines (R.CO.Ox), the structures of which were confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy.

The synthesized alkanoyl oxines were capable of extracting Ga at a pH around 13; the selectivity of Ga over Al was also high at this pH. The extracted Ga could be stripped with mineral acids and the ligand be regenerated without significant loss. The extraction of Ga with alkanoyl oxines was studied as functions of a number of parameters, namely pH, temperature, time, and concentration, and the stripping into the aqueous phase was studied as a function of HCl molarity. Based on these results, a sequential procedure for the selective separation of Ga from Bayer liquor has been developed.

Key words

Gallium, extraction, sodium aluminate, Bayer liquor, basic solution, recovery, separation.

G İ R İ Ő

Yaşadığımız çağı damgasını vuran iletişim devrimi, mikroelektronik ve enformasyon teknolojisinde en büyük ilerlemeyi gerçekleştiren yarı-iletken "chip" (yonga)'larda ifadesini bulur. Yarı-iletken Ga bileşikleri bu alanda silikonun yerini almaya başlamıştır ve günümüzün en önemli stratejik maddelerinden biri olmuştur.

Ga'un önde gelen kaynaklarından biri ülkemizde bol bulunan boksit cevheridir. Boksitteki Al genellikle Bayer prosesiyle kazanılır. Boksitin kalevi liçatı "sodyum alüminat likörü", katı atık "kırmızı çamur"dan ayrılıp elektroliz edilir. Ülkemizde Etibank Seydişehir Alüminyum Tesislerinde uygulanan bu proseste Ga için ek bir kazanma işlemi yapılmamakta ve Ga elektrolizde Al'a karışmaktadır. İşte bu çalışmada Bayer proses liköründen kalan Ga'un kazanılması için pilot projelerle desteklenmesi gereken bir proses önerilmekte, böylelikle ulusal ekonomiye katkı yapılması hedeflenmektedir.

Kuvvetli kalevi alüminat liköründen galyum kazanılması için literatürde çeşitli yöntemler vardır. Bunların başlıcaları elektroliz, sementasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı-sıvı adsorpsiyonu (iyon değiştirme) işlemleridir. Doğrudan elektroliz veya amalgamasyon teknikleri, yüksek elektrik enerjisi maliyeti, ön işlemlerin fazlalığı ve amalgamasyonda kullanılan Hg stoklarının doğurduğu çevresel risk bakımlarından dezavantajlar taşımaktadır. Al yükü çok fazla olan kuvvetli kalevi Bayer çözeltisinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu yoluyla seçimli olarak Ga kazanımı için ticari anlamda kullanılabilen pek az ligand (ekstraksiyon aracı) vardır; çoğu kez 8-hidroksikinolin (oksin) türevleri bu amaçla kullanılmaktadır. Bu konuda literatürde değinilen başlıca problemler, seçilen ekstraksiyon aracının (ligandın) Ga'ı kuvvetli kalevi ortamda ekstrakte edebilmesi, ardışık ekstraksiyon sıyırma işlemleri sonunda ele geçen Ga türünün

mümkün olduğunca Al'dan arındırılmış ve saf olması ve ekstraksiyon aracı ligandın kalevi sulu fazda fazla çözünmeden geri kazanılıp tekrar tekrar kullanılabilmesidir.

Bu çalışmada bir dizi alkanol oksinler sentezlenerek bunların Ga'u kalevi çözeltiden ekstrakte etme etkinliği, fazlaca Al içeren çözeltilerden Ga'u kazanma seçiciliği ve optimal ekstraksiyon-sıyırma koşulları araştırılmıştır. Sonuçta Bayer alüminat liköründen Ga kazanımına ilişkin ekonomik önemi olduğu düşünülen bir sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesi önerilmiştir. Deneysel bulgular, Ga'un seçimli ekstraksiyonunun laboratuvar ölçeğinde gerçekleştiği ve ligandın geri kazanıldığı bu prosesin pilot projelerle desteklenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

İ Ç İ N D E K İ L E R

1- GENEL BÖLÜM	1
1.1- Galyum	1
1.1.1- Özellikleri	1
1.1.2- Bulunuşu	2
1.1.3- Kullanım Yerleri	3
1.1.4- Ekonomik Bakımdan Önemi	5
1.1.5- Toksikliği	5
1.2- 8-Hidroksikinolin	6
1.3- Fries Çevrilmesi	7
1.4- 8-Hidroksikinolin ile galyum tayin metodları	9
1.4.1- Gravimetrik Tayini	9
1.4.2- Volumetrik Metod	9
1.4.3- Spektrofotometrik Tayin Metodu	10
1.4.4- Atomik Absorpsiyon İle Tayin	10
1.5- Galyum'un Sınavı Kazanılma Yöntemleri	11
1.5.1- Alüminat Çözeltisinden Galyum Eldesi	11
1.5.2- 8-Hidroksikinolin ve Metal Oksinatların Ekstraksiyonu	13
1.5.3- Alkillenmiş Oksin Türevleriyle Kalevi Çözeltide Ga(III) Ekstraksiyonu	19
1.5.4- Kelex-100'ün Bayer Çözeltisinden Ga Kazanılmasına Yönelik Diğer Uygulamalar	23
1.5.5- Oksin Tipi Flotasyon Kollektörleri	31
2- DENEL BÖLÜM	36
2.1- Kullanılan Aletler	36
2.2- Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.2.1- Hazırlanan Çözeltiler	36
2.3- 5-Alkanoil-8-Hidroksikinolinlerin Sentezi	37
2.3.1- I. Yöntem	38
2.3.2- II. Yöntem	38
2.3.3- 5-Alkanoil-8-hidroksikinolin sentezinde gözönünde bulundurulması gereken noktalar	39
2.3.4- 8-Hidroksikinolin ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi	40

2.3.5-	Farklı pH'larda Ga(IID)'un % ekstraksiyonunun belirlenmesi	40
2.3.6-	Ga(IID) için standart kalibrasyon eğrisinin çizimi	41
2.3.7-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolin ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonu	41
3-	SONUÇLAR	42
3.1-	Sentezlenen maddelere ait yapı aydınlatma verileri	42
3.2-	8-Hidroksikinolin ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonuna pH'ın etkisi	44
3.3-	Galyum için standart kalibrasyon eğrisinin çizimi	48
3.4-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolin bileşikleri ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonu	49
3.5-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolinlerle galyum ekstraksiyonuna pH etkisi	50
3.6-	Alüminyum ekstraksiyonuna pH etkisi	51
3.7-	Optimum ekstraksiyon süresinin saptanması	55
3.8-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolin ile ekstrakte edilen Ga'un yeniden sulu faza alınması işlemine pH etkisi	57
3.9-	Galyum ekstraksiyonunun sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi	58
3.10-	Ga ve Al ekstraksiyonunun konsantrasyona bağlı olarak incelenmesi	58
3.11-	Ga'un dağılım katsayısına uzun zincirli alkollerin etkisinin incelenmesi	61
3.12-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolinlerin geri kazanılması	63
3.13-	Sentetik alüminat çözeltisinin 5-alkanoil -8-hidroksikinolinler ile ekstraksiyonu	63
3.14-	Seydişehir Alüminyum Tesisleri alüminat çözeltisinden 5-Alkanoil-8-hidroksikinolinler ile Ga eksn.u	64
LİTERATÜR	67

SEKİLLER İNDEKSİ

- Sekil.1- Oksinin CHCl_3 ile ekstraksiyonuna sulu faz pH'sının etkisi 14
- Sekil.2- Lacroix'e göre Ga ve Al-oksinatların ekstraksiyonunun pH'a bağımlılığı 17
- Sekil.3- Ga-oksinatın ekstraksiyonuna pH etkisi 18
- Sekil.4- Kelex 100 ile Ga ekstraksiyonuna temperatur etkisi 21
- Sekil.5- Na, Al ve Ga ekstraksiyonlarına Kelex 100 konsantrasyonunun etkisi 21
- Sekil.6- Na, Al ve Ga'un Kelex 100 ile ekstraksiyonuna n-dekanol konsantrasyonunun etkisi 21
- Sekil.7- Kelex 100 ile ekstrakte edilmiş Al ve Ga'un sıyrılmasında H_2SO_4 ve HCl konsantrasyonlarının etkisi 22
- Sekil.8- Ga'un flotasyon seçiciliği 33
- Sekil.9- 8-Hidroksikinolinin IR spektrumları 45
- Sekil.9a- 5-Alkanoil-8-hidroksikinolinin IR spektrumları . 46
- Sekil.10- 8-Hidroksikinolin ile Ga, Al ekstraksiyonlarına pH'ın etkisi 47
- Sekil.11- Oksin ile galyum standart eğrisi 49
- Sekil.12- Alkanoil oksinlerle Ga(III) ekstraksiyonuna pH etkisi 51
- Sekil.13- Al(III)'ün alkanoil oksinlerle ekstraksiyonuna pH etkisi 52
- Sekil.14- Alkanoil oksinlerle ekstraksiyonda pH'a bağlı seçicilik 54
- Sekil.15- Alkanoil oksinlerle Ga ekstraksiyonunun zamana bağımlılığı 56
- Sekil.16- pH=13'te organik faza çekilmiş Ga(III)'ün sulu faza sıyrılmasının HCl konsantrasyonuna bağımlılığı 57
- Sekil.17- Galyum ekstraksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı ... 59

Sekil.18- Ga ve Al ekstraksiyonlarının konsantrasyona bağımlılığı	61
Sekil.19- Alkanol oksinlerle Ga ekstraksiyonunda çözücü karışımındaki undekanol konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısının değişimi	62
Sekil.20- Bayer prosesi alüminat liköründen sınırlı ölçüde yararlanabilecek bir prosesle Ga(III) kazanımı	66



TABLULAR İNDEKSİ

Tablo.1-	8-Hidroksikinolin ile Ga ve Al ekstraksiyonuna pH'nin etkisi	44
Tablo.2-	Ga'un çeşitli konsantrasyonlardaki adsorpsiyon değerleri	48
Tablo.3-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolinlerle Ga ekstraksiyonuna pH etkisi	50
Tablo.4-	Al(III)'un alkanoil oksinlerle ekstraksiyonuna pH etkisi değerleri	52
Tablo.5-	Al(III) ve Ga(III)'un pH'a bağlı dağılım katsayıları	53
Tablo.6-	Çeşitli pH'lardaki selektivite değerleri	54
Tablo.7-	Optimum ekstraksiyon süresinin saptanması	55
Tablo.8-	5-Alkanoil-8-hidroksikinolin ile ekstrakte edilen Ga'un yeniden sulu faza alınması işlemine pH etkisi	57
Tablo.9-	Ga ekstraksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı	58
Tablo.10-	Ga ekstraksiyonunun Ga konsantrasyonuna bağımlılığı (pH=13)	59
Tablo.11-	Al ekstraksiyonunun Al konsantrasyonuna bağımlılığı (pH=13)	60
Tablo.12-	Undekanol konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısının değişimi	62
Tablo.13-	Sentetik alüminat çözeltisinin ekstraksiyonu ..	64

1- G E N E L B Ö L Ü M

1.1- GALYUM (1,2,3,4,5)

Galyum (Ga), atom numarası 31, atom ağırlığı 69,72 olan, periyodik sistemin 3. grubunda bulunan bir elementtir. Mendelyef 1871 yılından önce galyumun mevcut olduğunu ortaya atmıştı; 1875 yılında LECOQ DE BOISBAUDRAN çinko blendi içinde galyumu keşfetti.

1.1.1- Özellikleri

Galyum gümüş beyazlığında, erime noktası $29,78^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası 2403°C , sertliği 1,5-2,5 HV[†] olan bir metaldir. Birçok sentetik radyoaktif izotoplarının yanında, yarılanma süresi 1/2 dakika ile birkaç saat olan iki dayanıklı izotopu bilinmektedir. Bu iki izotopu tabiatta yanyana bulunur; ^{69}Ga % 60.4, ^{71}Ga % 39.6 bolluk yüzdelerindedir.

Galyum ortorombik, (psödötetragonal) kristallidir. Şebeke sabitleri $a=0.76602$ nm, $b=0.45198$ nm ve $c=0.76602$ nm 'dir. Bu yapıdan dolayı galyum kuvvetli anizotropiktir. Galyumun katılaşması sırasında % 3.2'lik hacim değişmesi olmaktadır. 600°C 'de galyumun yoğunluğu 5.720 g/cm³, 1100°C 'de ise 5.445 g/cm³ 'tür.

Galyum amfoter özellik gösterir, bileşiklerinde çoğunlukla +3, nadir olarak da +1 ve +2 oksidasyon basamağında bulunur. Alüminyum gibi havada okside olur; yüzeyi oksid tabakası ile kaplanarak diğer oksitleyicilere direnç kazanır. Yüksek basınç altında oksijen içinde galyum yanar. Saf galyum seyreltik mineral asitlerinde ve bazlarda yavaş çözünür; buna karşılık altın suyunda (d. HCl/d. HNO₃, 3/1) ve derişik NaOH çözeltisinde kolaylıkla çözünür.

†HV = Sertlik derecesi

Galyum diğler metalllerle (Cu, Al, Ag, Zn) alaşım yapar. Tantal 450°C'ye kadar, Wolfram 800°C'ye kadar galyuma karşı kararlıdırlar. Galyumun ambalajlanması da önem taşır. Galyumun ambalajlanmasında genellikle cam, kuartz, grafit ve polietilen kaplar kullanılır. Ga^{3+}/Ga redoks çiftinin standart potansiyeli -0.52 V'dur. Galyum aynı zamanda arsenik, antimon, fosfor ile de kolayca birleşir.

1.1.2- Bulunuşu

Galyum yeryüzünde çok geniş bir alana yayılmış olarak bulunur. Ancak yer kabuğundaki bolluğı düşüktür (15 ppm). Şimdiye kadar bilinen minerallerinden galyumca en zengin olanı bakır galyum sülfür yani gallit ($CuGaS_2$) olup % 30 galyum içerir. Güney Afrika (Namibya)'da bulunur. Diğler bir mineralde ana bileşen olarak galyum hidroksid içerir. Sözü edilen her iki mineral de germanit ($Cu_3(FeGe)S_4$) içerir. Bazı germanyum minerallerinde % 1.8'e kadar galyum bulunur. Çekoslovakya'da galyum yan ürün olarak germanyum mineralinden kazanılmaktadır. Galyumun iyon yarıçapı 0.062 nm, alüminyumunki 0.051 nm'dir. Galyum ve alüminyum arasındaki kimyasal davranış benzerliğıne karşılık alüminyumun bileşiklerindeki iyon yarıçapı oldukça oldukça sık değışir.

Alüminyumun boksit mineralinde galyum miktarı % 0.01'dir; galyumun kazanılmasında oldukça önemli bir hammaddedir. Galyumun ikinci önemli miktarda bulunduğı mineral sfalerittir; çinko sülfür ile % 0.001-0.02 galyum içerir. A.B.D.'de EAGLE PICHER ve Japonya'da DOWA MINING çinko işletmelerinde galyum elde edilir. Galyum bu işletmelerde çinko destilasyonu artığından kazanılır.

Son olarak galyum, elektrotermik fırınlarda fosforun eldesi sırasında fırın tozundan ele geçer. Kok işletmesinde safsızlık olarak bulunur. Kuzey Avrupa (İngiltere) kömürlerinin baca külünde % 0.75 galyum bulunur ve bunlar da galyumun kazanılması için kullanılır.

1.1.3- Kullanım Yerleri

Galyum periyodik sistemin V. grubunda bulunan elementlerle metallerearası bileşiklerin eldesinde oldukça sık kullanılmaktadır. Bu bileşiklerden GaAs, GaP, GaAsP yarı iletken teknolojisinde, ışık diodlarının yapımında, elektrolüminesans ve lazer diodların yapımında ve güneş jeneratörlerinde kullanılır. Galyumun GaAlAs, GaInSb, GaN gibi bileşiklerinin yarı iletken teknolojisinde gelecekte çok kullanılacağı ve elektronik sanayiinde silikon yongalara (chip) dayalı teknolojinin yerini büyük ölçüde alacağı öngörülmektedir. Öte yandan nikel, zirkonyum, vanadyum ve niobyum gibi metallerele yapmış olduğu bileşikleri süper iletken yapımında, gadolonyum, demir, itriyum, lityum ve magnezyum alaşımları magnetik malzemelerin yapımında oldukça önemlidir.

Galyumun çok az da olsa kullanıldığı diğer alanlar : kaynama noktasının yüksek olması nedeniyle termometrelerin doldurulmasında (400-1200°C), bizmut ve kalay ile verdiği alaşımlar diş dolgularında, düşük erime noktasına sahip alaşımları (SnGa : 20°C) elektrik sanayiinde emniyet amacıyla kullanılır. Öte yandan optik aynaların yapımında da kullanılır. Son yıllarda galyum laser teknolojisi için önemli miktarda üretilmektedir. Ga/As laserinin dalga boyu 890 nm'dir.

GaCl₃ organik kimyada Friedel Crafts alkilleme ve açilleme reaksiyonlarında AlCl₃ yerine katalizör olarak kullanılmaktadır. Çok pahalı olmasına karşılık organik çözücülerde kolay çözünmesi nedeniyle az da olsa kazançlı sayılmaktadır.

Galyum; Na, K, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, La, Ce, Pr, Ti, Zr, V, Nb, Mn, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au gibi çeşitli metallerele alaşımlar verir. Galyumun bazı alaşımları belirtilen sıcaklıklarda süper iletkenlik gösterir : V₃Ga

(16.8 °K), Na₉Ga (14°K), ZrGa₉ (10.6°K).

Galyum alaşım sistemlerinde alüminyum, indiyum, çinko ve kalay ile ötektik oluşturur. Erimiş halde sözü edilen bu metaller birbiriyle çok iyi karışırlar. Öte yandan bilinen alaşımlarından talyum, kurşun, bizmut, kadmiyum, civa ile karışmalarına karşılık bu metallerle alaşımlarında alaşım boşlukları meydana gelir. MnGa alaşımı ferromagnetik özellik gösterir. Ti₉Ga çok yüksek sertlik gösterir (400-500 HV). Titanın tek başına sertliği yaklaşık 200 HV'dir. Dörtlü alaşımların AuGaCuZn (ağırlıkça 65/18/16/1) sertliği 128 HV'dir ve özel amaçlar için kullanılan bir alaşımdır. Çeşitli firmaların yapmış oldukları alaşımlar vardır : GaAg, GaAl, GaAu, GaIn, GaPb, GaSn gibi. Üçlü alaşımlardan ise GaInSn (62.5/21.5/16) e.n.: 10.7°C, GaInAu (27/65/8) e.n.: 30°C önemlidir. Bütün bu alaşımlar elektroteknikte lehim olarak kullanılmaktadır.

Galyum çoğu bileşiklerinde +3 oksidasyon basamağındadır, d orbitallerinde elektron içermediğinden tuzları renksiz olup, sulu çözeltilerinde hemen hidrolize uğrar. Ga(III) tuzları kuvvetli bazlarda çözünür ve bu tür çözeltilerde gallat Ga(OH)₄⁻ oluşur. Aluminat, Al(OH)₄⁻, iyonlarına benzer özellik gösterir.

Galyum (I) bileşikleri yüksek sıcaklıkta gaz fazında galyumtrioksid ile erimiş haldeki galyumun reaksiyonundan elde edilir. İki değerlikli bileşikleri ise GaS, GaSe, GaTe gibi bileşiklerdir.

Digalyumoksid : Esmer toz halindedir. d = 4.77 g/cm³ olup, kuru havada stabilitesini korur.

Digalyumtrioksid : Renksiz toz halindedir. Bu bileşiğin iki şekli mevcuttur. α formu 450°C'ye, β formu 1700°C'ye kadar kararlıdır.

Galyum (III) klorür : Renksiz kristal olup e.n. : 77.8°C'dir. Birçok organik çözücüde moleküller olarak çözünür. GaCl₃ asitli çözeltilerinden eterle ekstrakte edilebilir. Analitik amaçlar için galyumun kazanılması bu yolla yapılabilir. Friedel Crafts sentezinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bundan başka galyum bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

LiGaH₄ : GaCl₃'in eterli çözeltisinden LiH ile elde edilir. Yumuşak indirgen olarak kullanılır. Galyumun organometalik bileşiklerinin teknikte önemi yoktur (6).

GaP, GaAs, GaSb, GaN yarı iletken olarak elektroluminesans ve laser diodlarının yapımında kullanılır. Bileşiğin yarı iletken özellikleri taşıması için ham ürünün oldukça saf olması gerekir. Yaygın teknolojinin dayandığı silikon chip (yonga)'ların yerine bu tür yarı-iletkenler, elektronik enformasyon teknolojisinde gittikçe önem kazanmaktadır.

1.1.4- Ekonomik Bakımdan Önemi

Galyumun 1943 -1945 yılları arasındaki dünya üretimi ancak bir kaç kg olmasına karşın, 1968 yılında yaklaşık 1 ton ve 1973 yılında ise 10 tondur. Galyum bileşikleri son yıllarda yarı iletken olarak oldukça önem kazanmıştır. Bunların başlıcaları yarı iletken teknolojisinde yalıtkan tabaka yapımında AlGaAs ve yarı iletken tabaka olarak da GaAs (Galyum arsenür)'ün kullanımınıdır. A.B.D.'de toplam ihtiyaç yılda 5000 kg kadardır. 1972 yılında yarı iletken amaçlar için %97.7, alaşımlar için %0.7 ve araştırma amacıyla da %1.6 galyuma ihtiyaç duyulmuştur. Dünya üretimi 15-20 ton/yıl'dır. Galyum Japonya, Çin, Almanya, Macaristan, Çekoslovakya ve Rusya'da da üretilmektedir.

1.1.5- Toksikliği

Galyum çok az toksiktir. Galyum ve galyum bileşiklerinin

laboratuvarında ve endüstride zararlı olup olmadığı henüz bilinmemektedir. +3 değerli galyumun fizyolojisi alüminyuma benzer. Galyum bileşikleri mide ve barsak kanallarında biraz resorbe edilir. 14 hafta süreyle yenilen yüksek dozdaki galyum sitrat ve galyum laktat, arsenik toksikliği yanında etkisiz kalmıştır. Çok az da olsa galyumun katı dokular için gerekli olduğu açıklanmıştır. Radyoaktif Ga^{72} osteogener tümörlerin teşhisinde kullanılır. Galyum tartarat triponozoma karşı etkilidir.

Ticari kalitesi = Galyum % 97 - 99.9999 arasında saflıkta olabilir. % 98'lik galyum saf olarak kabul edilir. Düşük kaliteli galyumun ekonomik önemi fazla değildir.

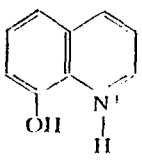
1.2- 8-Hidroksikinolin (Oksin) (7)

Erime noktası	: 75.8°C
Kaynama noktası	: 266.6°C
Molekül ağırlığı	: 145.15
Kapalı formülü	: C_8H_7ON

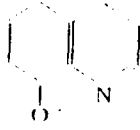
8-Hidroksikinolin renksiz kristaller halinde olup fenolü hatırlatan bir kokuya sahiptir. Suda zor çözünür, eterde az, alkol ve $CHCl_3$ 'da kolay çözünür.

8-Hidroksikinolin, o-aminofenol ile nitrofenolün gliserin ve d. H_2SO_4 ile ısıtılmasıyla elde edilir (Skraup reaksiyonu) (7). 8-Hidroksikinolin nikotinic asidin ana maddesini oluşturur. Suda zor çözünmesine karşılık bir çok metalle kolay kompleks verir, analitik belirlemelerde, metallerin ayrılmasında çok yönlü olarak kullanılır. 8-Hidroksikinolin türevleri azo boyarmaddelerin eldesinde, 8-Hidroksikinolin sülfat fotoğrafçılıkta, sulu çözeltileri Kinol adı ile antiseptik ve kemoterapide oldukça önemli kullanım alanı vardır. Aynı zamanda deri, tekstil ve kağıt endüstrisinde de önemli oranlarda kullanılmaktadır.

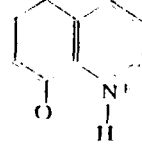
Yapısı



Asid



Nötral



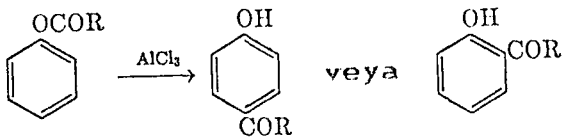
Baz

8-Hidroksikinolin amfoter özelliğe sahiptir. Fenolik yapısı nedeniyle asidik olup, piridin halkasından dolayı ise baziktir. Tuzları mineral asitlerde ve suda çözünür. Halkadaki doğal fenolik OH⁻ grubunun azot atomuna yakın olması nedeniyle tuz oluşturma yeteneğine sahiptir. Metal kompleksleri suda çözünmez, buna karşılık organik çözücülerde fazla derecede çözünürler. Bu da oksinin iç tuz oluşturmaya yatkın olduğunu gösterir.

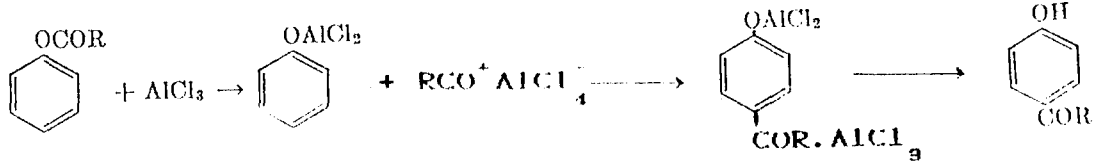
1.3- Fries Çevrilmesi

Alkanoil oksin bileşiklerinin sentez yöntemi Fries çevrilmesidir (8,9,10). Bu yöntemle göre R_nOx (Ox = oksin) alkanoik asit oksin esterinin Fries çevrilmesiyle hazırlanır.

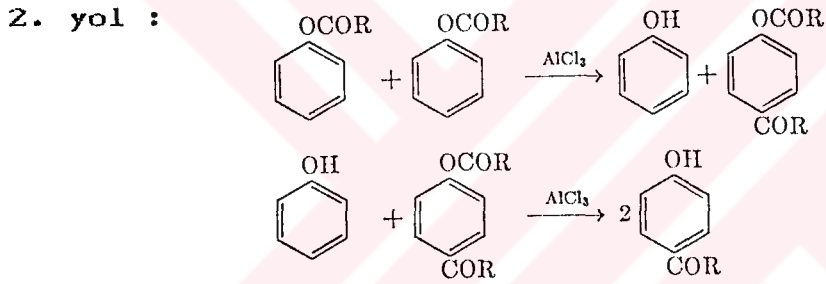
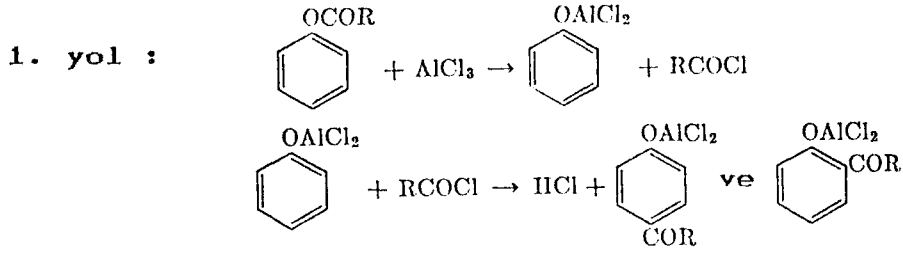
Fries çevrilmesinde bir fenolik ester AlCl₃ ile işleme sokularak o- veya p-hidroksiketona dönüşür.



Fenolik ketonların hazırlanmasında tercih edilen bir yol olan Fries çevrilmesi iki aşamaya ihtiyaç gösterir: Açılma yoluyla ester sentezi ve esterin hidroksiketona iç düzenlemeyle dönüşümü.

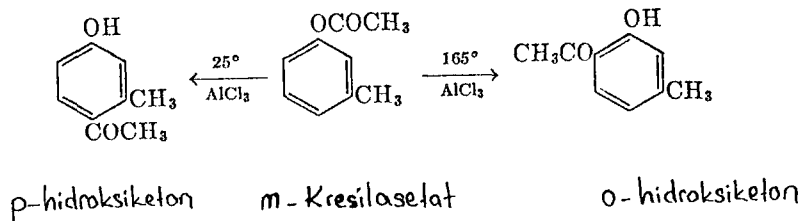


Reaksiyonun üç olası mekanizma üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir:



3. yol : O-atomuna bağlı açıl grubu molekül içi (intramoleküler) bir yeniden düzenlemeyle halkadaki bir C-atomuna kayabilir.

Fries çevrilmesinde temperature bağlı bir seçicilik söz konusudur; $t = 25^\circ\text{C}$ 'de esas olarak, p-hidroksiketon (% 80) ele geçerken $t = 165^\circ\text{C}$ 'de hemen hemen tamamen o-hidroksiketon (% 95) sentezlenir (11).



Fries çevrilme reaksiyonu çözücümüz olarak da yürütülebilirse de nitrobenzen (11,18) varlığında reaksiyonun makul bir hızda yapılabilirdiği sıcaklık düşürülebilir. Tetrakloroetan (13) ve klorbenzen (14) de bu etkiyi yaratabilir. CS₂ (14,15) kullanımında ise reaksiyon bu çözücüyle başlatılır; CS₂ destilasyonla uzaklaştırılır ve reaksiyon çözücümüz olarak ısıtma yoluyla tamamlanır. Çözücü seçimi (o- / p- izomerler oranı) olarak tanımlanabilen ürün seçimliliğini etkiler. Fries çevrilmesinde katalizör olarak genellikle susuz AlCl₃ kullanılır. Bunun yanında SnCl₄, TiCl₄ ve BF₃ kullanılabilir (16,17).

1.4- 8-Hidroksikinolin ile galyum tayin metodları

Görelî olarak fazla miktarda galyum gravimetrik ve volumetrik, düşük konsantrasyonlarda ise atomik absorpsiyon ve UV/görüntür alan spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilir.

1.4.1- Gravimetrik Tayini

Galyum zayıf asidik veya nötral çözeltilerden (19) kantitatif olarak çöktürülerek tayin edilir. Galyum içeren mineral asidli çözelti su ile 100 - 200 ml'ye tamamlanır. Oksinin asetik asid veya alkoldeki çözeltisinin biraz fazlası ilave edilir. Karışım 70-80°C'ye ısıtılıp, damlatma hunisinden çökme tamamlanıncaya kadar seyreltik amonyak çözeltisi ilave edilir. Amonyak ilavesinden sonra kompleks su banyosunda 1 saat tutulur. Olgunlaşan kompleks süzöldükten sonra, çökelti 20 ml su ile yıkanır, sonra süzöntü renksiz oluncaya kadar soğuk su ile yıkanır. 120°C'de kurutulur (20,21).

1.4.2- Volumetrik Metod (Bromometrik oksin yöntemi)

Galyum 8-Hidroksikinolin ile zayıf asidik, nötral (20,23) veya zayıf amonyaklı ortamda çöktürülür. Çöktürme sırasında ortamda bulunabilecek Cu, Zn, Fe gibi metallere çökebilir. Tris-(8-hidroksikinolinato) galyum (III) : Ga(C₈H₆NO)₃

çökeltisi HCl ile çözülür. Serbest kalan 8-Hidroksikinolin KBr aşırısı varlığında standart $KBrO_3$ çözeltisi ile reaksiyona sokulur. Daha sonra ortama KI ilave edilir. Açığa çıkan serbest iyot standart $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile nişasta indikatörlüğünde titre edilir. Bu titrasyonda galyumun ekivalent ağırlığı atom ağırlığının 1/12'sidir. Bu metolla galyum 14-28 mg arasında % 0.2 hata ile tayin edilebilir.



1.4.3- Spektrofotometrik Tayin Metodu

Litresinde 1 g-ekivalent galyum içeren (22,24) 1 N konsantrasyondaki stok çözelti hazırlanır; bu stok çözeltiden bir seri çalışma çözeltisi hazırlanır ve bunlar galyum oksinat şeklinde $CHCl_3$ ile ekstrakte edilir. 392.5 nm dalga boyunda ölçüm yapılır. Ölçümlerde en uygun konsantrasyon aralığı 0.4 - 1.8 mg/l 'dir. Galyum oksinatın kloroformlu çözeltisi zamanla yavaş olarak fotokimyasal bozunma gösterir, özellikle bu olay parlak güneş ışığında daha hızlıdır. Ancak çalışma süresi içinde bu fazla önemli olmamaktadır.

1.4.4- Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi İle Tayin

Galyum için çalışma aralığı sulu çözeltilerde yaklaşık 200 $\mu g/ml$ 'dir. Azotoksit - asetilen alevinde galyumun duyarlık derecesi, 2944 Å 'da 1.1 $\mu g/ml$, 2874 Å 'da galyumun rezonans çizgisinde duyarlık derecesi azotoksit - asetilen alevi ile 1.2 $\mu g/ml$ 'dir. Galyum için en hassas emisyon dalga boyu 4033 Å 'dır. Azotoksit-asetilen alevi tercih edilir. Galyum 4172.1, 2943.6 veya 2944.2 dalga boylarında da tayin edilebilir ancak, hassasiyet azalır. Hava - asetilen alevi de hassaslığı azaltmakla birlikte kullanılabilir.

1.5- Galyum'un Sınai Kazanılma Yöntemleri (1,2,3,4,5)

Galyum ilk defa 1878 yılında LECQO DE BOISBOUDRAN tarafından 4300 kg. çinko blendinden 62 gram olarak kazanılmış, 1950 yılına kadar 100 kg galyum dünyada çeşitli minerallerden elde edilmiştir. Galyum; Germanyum filizinden (Tsumeb/Güneybatı Afrika), çinko destilasyon artığından (ABD), bakır taşından (Almanya) ve kömür tozundan (İngiltere) da kazanılır. Bugün için galyum üretimi çinko ve germanyum filizlerinden (26) ve özellikle alüminyum filizi boksitten yapılır.

Bugün için galyum üretim yöntemleri (27)

- 1- Fraksiyonlu $Al(OH)_3 / Ga(OH)_3$ çöktürülmesi
- 2- Sıvı - sıvı ekstraksiyonu
- 3- Flotasyon
- 4- Hg katod ile elektroliz
- 5- Sodyum amalgam ile sementasyon : Bu işlem dolaylı elektroliz ya da elektrik akımı kullanmadan elektroliz adıyla bilinir.

1.5.1- Alüminat Çözeltisinden Galyum Eldesi

Alüminat bazik çözeltisinde (Bayer Prosesi) Ga/Al oranları ağırlıkça 1/40.000 den 1/200'e kadar değişir. Galyumun kazanılması için iki proses tipi mevcuttur.

- a) Alüminat çözeltisini değiştirmek
- b) Alüminat çözeltisini değiştirmemek

a) Alüminat Çözeltisinin Fraksiyonlu Çöktürülmesi Ve Değiştirilmesi Metodu :

PECHINEY PROSESİ (3) : $Al(OH)_3$ 'in büyük kısmı CO_2 ile çöktürülüp uzaklaştırılır. ALCOA prosesinde kireç ile kalsiyum alüminat, PECHINEY prosesinde HF ile kriyolit ve REYNOLDS

prosesinde ise silikat asidi ile alüminyum silikat olarak ayrılır.

Bütün bu proseslerde sodyum gallat alüminyum çözeltisinden zenginleşmiş olarak geride kalır. Alüminyum ve galyum hidroksidleri CO_2 ile çöktürülür. Alüminyum ve galyum hidroksidleri karışımı NaOH ile (NaOH konsantrasyonu 100 g/l) çözülür ; $50^\circ C$ 'de nikel anod ve çelik katot ile anodik akım yoğunluğu $5-10 A/dm^2$, potansiyel 3-4 V koşullarında elektroliz edilir. Bunların yanında diğer bir proses her iki hidroksidi de klorüre dönüştürmeyi ve galyum klorürün $AlCl_3$ 'den farklı çözünürlüğünden yararlanarak organik çözücü ile birbirinden ayırmayı esas alır. Ele geçen ürün olabildiğince saf $GaCl_3$ 'dir. Elde edilen $GaCl_3$ elektroliz edilerek metalik galyum elde edilir.

b) Alüminat Çözeltisinin Değiştirilmemesi Metodu :

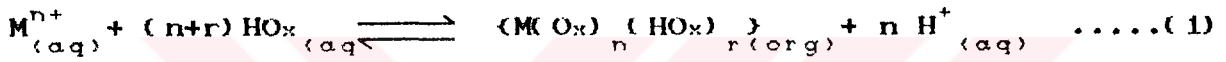
ALUSUISSE PROSESİ (3) : Alüminat çözeltisinden doğrudan üretim işletme şartlarında gerçekleştirilir. Hg katod ile galyum, galyum amalgam olarak ayrılır. Oluşan amalgam NaOH ile bazikleştirilir; Hg tekrar elektrolizde kullanılmak üzere elektroliz hücresine geri gönderilir. Dünyadaki galyum üretiminin % 50'si bu metodla yapılmaktadır. Yöntem elektriğin ucuz olduğu ülkeler için önerilir.

Amalgam Metodu : Bir diğer metod da galyum Bayer çözeltisinin elektrik akımı kullanılmaksızın amalgamla indirgenmesiyle elde edilir (28). Sementasyon adı verilen bu işlemde bir havuz içindeki sementasyon hücrelerinde sodyum amalgam ile galyum içeren alüminat çözeltisi dolaşır. Karışım, sementasyon hücrelerinin tesbit edildiği demir silindir vasıtasıyla kesiksiz olarak karıştırılır. Daha sonra NaOH ile sodyum gallat ele geçer, elektrolitik olarak galyumun ayrılmasından sonra Hg tekrar kazanılır ve prosese geri gönderilir.

Galyumun üretimi için bir diğer proses çinko işletmelerinde destilasyon artıklarından kazanılmasıdır. Bu proses yeterince ekonomik olmaması nedeniyle fazla kullanılmamaktadır.

1.5.2- 8-Hidroksikinolin (Oksin) Ve Metal Oksinatların Ekstraksiyonu

Sary (1963) metal oksinatların çözücü ekstraksiyonunu sistematik biçimde incelemiştir (29). Bu çalışmada oksin'in (HOx) CHCl₃'daki çözeltisiyle metal iyonlarının ekstraksiyonun aşağıdaki dengeleri izlediği ortaya konulmuştur :



Bu olayın denge sabiti (K_o), Mⁿ⁺ metal iyonunun, oksinin organik çözeltisiyle "ekstraksiyon sabiti" adını alır.

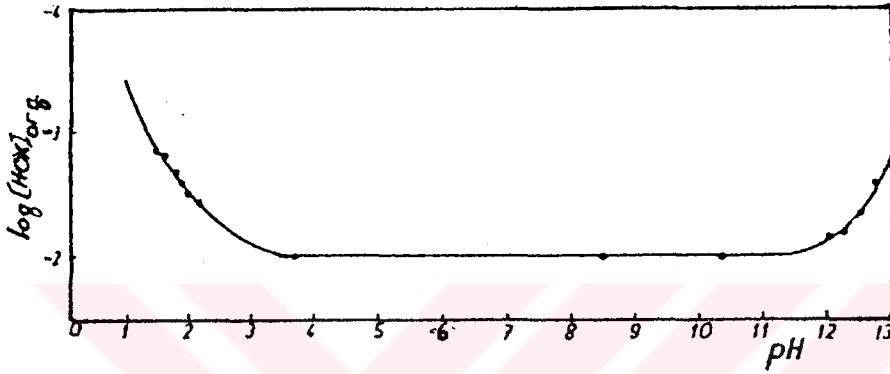
$$K_o = \frac{[MOx]_n [HOx]_r (org) [H^+]^n}{[M^{n+}] [HOx]_{org}^{n+r}}$$

Eğer metal iyonu sulu çözeltide esas olarak Mⁿ⁺ katyonu halinde bulunuyorsa

$$K_o = D_o \frac{[H^+]^n}{[HOx]_{(org)}^{n+r}} \text{ olur.}$$

Burada D_o, oksin dışında kompleksleyici (maskeleyici) ligandın yokluğunda metalin dağılım katsayısını ifade eder. pH : 4 - 11 aralığında oksin'in organik fazdaki konsantrasyonu esas olarak başlangıç konsantrasyonu kadardır. pH>11'de oksin'in organik fazdaki denge konsantrasyonu, oksin molekülünden H⁺ iyonlarının disosiyasyonu ile artar. Oksin için -log(asitlik sabiti) = pK_a = 9.71'dir.

CHCl₃ fazında oksinin denge konsantrasyonuna pH'in etkisi aşağıdaki grafikte gösterilebilir (Şekil 1).



Şekil.1- Oksin'in CHCl₃ ile ekstraksiyonuna sulu faz pH'sının etkisi

Genel olarak ekstraksiyon hızı, artan pH değerleri ve oksin konsantrasyonu ile artar.

Ga³⁺ ve Al³⁺ için metal oksinatların oluşum ve ekstraksiyon denge sabitleri aşağıda verilmiştir :

Metal iyonu	Metal oksinatın formülü	log K _o	log K _n Q _n	pH _{1/2} (Yarı ekstn. pH'sı)	
				0.1 M oksin	0.01 M oksin
Ga ³⁺	Ga(Ox) ₃	3.72±0.03	48.83	1.07	1.57
Al ³⁺	Al(Ox) ₃	-5.22±0.04	38.00	2.87	3.77

(1) denge reaksiyonunun denge sabiti : K_o için

$$\log K_o = \log K_n Q_n - (n+r) \log q_{HOx} + n \log K_{HOx} \text{ yazılabilir}$$

Burada

$$K_n = \frac{[M(Ox)_n (HOx)_r]}{[M^{n+}] [Ox^-]^n [HOx]^r}$$

$$Q_n = \frac{[M(Ox)_n (HOx)_r]_{org}}{[M(Ox)_n (HOx)_r]}$$

$$K_{HOx} = \frac{[H^+] [Ox^-]}{[HOx]} = 10^{-9.71} \quad (\text{Oksin'in asitlik katsayısı})$$

ve
$$q_{HOx} = \frac{[HOx]_{org}}{[HOx]_{aq}} = 2.66$$

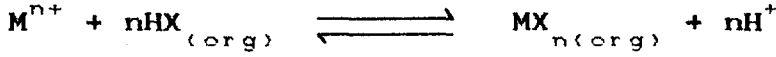
(Oksin'in dağılım katsayısı)

Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , gibi divalent M^{2+} tipi metal iyonlarının çeşitli anyonlar (X^-) varlığında organik çözücülerle ekstraksiyonuna ilişkin çalışmalarda (30) (YUCHI et al.) ekstraksiyondan sorumlu türler $M_2(Ox)_3 (HOx)_3 X$, $M(Ox)_2 (HOx)$ ve $M_2(Ox)_4 (HOx)_2$ olarak belirlenmiştir. $M_2(Ox)_3 (HOx)_3 X$ türünün ekstraksiyonu, hidrofobik anyonlar ve polar çözücüler kullanıldığında ön plana geçer. Diğer yandan $M(Ox)_2 (HOx)$ türünün ekstraksiyon sabitleri, hemen hemen anyon ve çözücülerden bağımsız olarak her metal için yaklaşık aynı değeri almaktadır. Organik fazdaki metal iyonu konsantrasyonunun artırılması, $M(Ox)_2 (HOx)$ türünün $M_2(Ox)_4 (HOx)_2$ 'ye dimerleşmesine yol açar. Çalkalama süresinin uzatılmasıyla metalin dağılım katsayısında görülen azalma, diğer dengelerden daha yavaş oluşan metal oksinat çözünürlük dengesine bağlanabilir ki burada yavaş yavaş $M(Ox)_2 \cdot 2H_2O$ çöker.

Yüksüz kelat komplekslerinin organik çözücülerle ekstraksiyonunda metalin dağılım katsayısı, D :

$$D = \frac{P_c K_c [HX]_{org}}{P_r K_r^n [H^+]^n} \quad \text{ve} \quad \log D = \text{sabit} + \log [HX]_{org} + npH \dots (2)$$

olarak verilmiştir (31). Burada



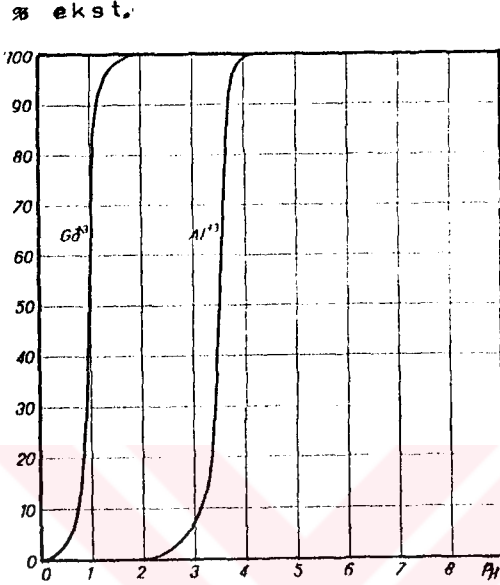
dengesi gereği nötral MX_n kelatının organik faza ekstrakte olduğu varsayılmıştır ve P_c ve K_c : kelat kompleksinin dağılım oranı ve oluşum sabiti ; P_r ve K_r : HX reaktifinin dağılım oranı ve asosiyasyon sabiti (asitlik sabitinin tersi), $[HX]_{org}$ ise kelatlayıcı reaktifin organik faz konsantrasyonudur. $D =$ Organik fazdaki tüm metal türlerinin ekivalent konsantrasyonları toplamının, sulu fazdaki tüm metal türlerinin ekivalent konsantrasyonları toplamına oranıdır.

(2) eşitliğinin logaritmik şekli, metalin dağılım katsayısının log değerinin pH ile orantılı olmasını öngörür. Bu çalışmaya konu olan Ga (III)'ün oksinat kompleksinin dağılım katsayısının artan pH ile yükselmemesi ise Ga'un ekstrakte olan biricik kompleksinin yüksüz $Ga(Ox)_3$ olmadığını ifade eder. Oysa ki literatürde belirgin olarak bu tür bir yanılığa rastlanmaktadır ; Ga-oksinat'ın $CHCl_3$ ile ekstraksiyonunu inceleyen Lacroix (1947) Ga-oksinat'ın kantitatif olarak ekstrakte edilebildiği pH'ın 2.0 olduğunu ve bu pH'ın üzerinde seçilen herhangi bir pH değerinde Ga'un ekstraksiyonunun tam olacağını ileri sürmüştür (24). Lacroix tarafından verilen Ga ve Al'un hidroksit ve oksinatlarının çözünürlük çarpımı değerleri aşağıdaki gibidir:

$$K_{sp} (Al(OH)_3) = 10^{-33.8} \quad K_{sp} (Ga(OH)_3) = 10^{-36.7}$$

$$K_{sp} (Al(Ox)_3) = 10^{-32.3} \quad K_{sp} (Ga(Ox)_3) = 10^{-40.8}$$

İlgili denge sabitlerini değerlendiren ve organik faza yalnız $Ga(Ox)_3$ kelatının ekstrakte olduğunu varsayan Lacroix, kantitatif ekstraksiyon pH'ının Ga ve Al için sırasıyla 2.0 ve 4.2 olduğunu iddia etmiştir. Al^{3+} aşırısı varlığında eser miktarda Ga(III) için Lacroix tarafından verilen ekstraksiyon - pH eğrileri aşağıdaki gibidir (Şekil 2).



Şekil.2- Lacroix (1947) 'e göre Ga ve Al-oksinatların ekstrak-siyonunun pH'a bağımlılığı

Bu çalışmada yüksek konsantrasyonda Al^{3+} yanında eser Ga^{3+} ekstraksiyonu

Toplam oksin konsantrasyonu = 10^{-1} M

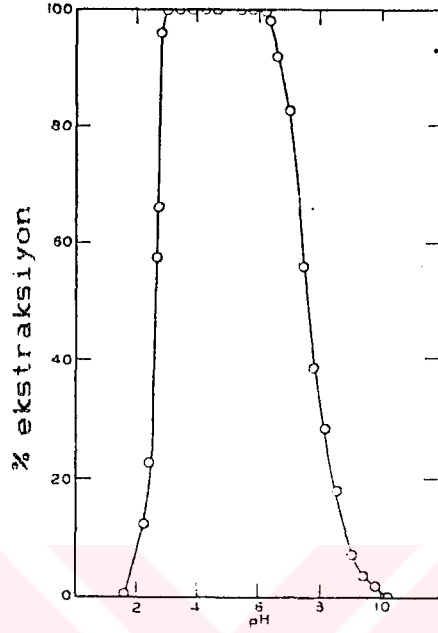
Toplam Al^{3+} konsantrasyonu = 10^{-2} M

Toplam Ga^{3+} konsantrasyonu = 10^{-6} M

Organik/sulu faz oranı = 1/1

koşullarında yürütülmüştür.

Ekstrakte olan biricik tür olarak yüksüz $Ga(Ox)_3$ kelatını kabul eden bu eğriler özellikle kalevi bölgede tamamen yanlıştır; Moeller ve arkadaşları (1950) (19) Lacroix'in $pH > 2$ 'de Ga'un oksin/ $CHCl_3$ ile tam ekstraksiyonuna ilişkin kuramsal ngrtsnn deneysel olarak gerçekleştiremediğini ortaya koymuşlardır. Bu yazarlara göre Ga-oksin komplekslerinin deneysel olarak saptanan kantitatif ekstraksiyon pH aralığı 3.0 - 6.2 'dir. Moeller ve arkadaşları tarafından verilen Ga-oksinat ekstraksiyon eğrisi aşağıdaki gibidir (ekil 3).



Sekil.3- Ga-oksinatın ekstraksiyonuna pH etkisi (Moeller, 1950)

Bu grafikten okunan değerlerle kalevi bölge için bir tablo düzenlenirse Ga-oksinat için pH : % ekstraksiyon değerleri :

pH	: 8	9	> 10
% Ekstr	: 28	6.5	-

olduğu görülmür. Bu suretle kalevi aluminat çözeltisinde, (Bayer Çözeltisi) Ga'un oksinat kompleksleri şeklinde kantitatif ekstraksiyon olanağının bulunmadığı ortaya koyulmuş olur. Ayrıca aynı yazarlar tarafından (Moeller et al.) ekstrakte edilen Ga-oksinatın CHCl_3 fazında fotokimyasal ayrışmaya uğradığı ve pH 3.0 - 6.2 arasında CHCl_3 fazındaki Ga-oksinat'ın 392.5 nm'deki optik yoğunluğundan yararlanılarak Beer Kanunu'na uygunluk aralığında spektrofotometrik Ga tayini yapılabileceği belirtilmiştir. Bu yöntemle göre CHCl_3 içinde 1 mg/l (veya $1.434 \cdot 10^{-2}$ mM) konsantrasyonundaki Ga, 392.5 nm'de 5 cm kalınlığındaki bir küvette 0.471 absorbans gösterir; yöntemin molar ekstinksiyon katsayısı $\epsilon = 6.57 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kadardır.

Oksin ve alkilenmiş oksin bileşikleriyle Ga ekstraksiyonunun artan kalevilikle azalması, sulu fazda

çözünme eğilimi daha fazla olan bazı hidrokso-gallat (IID) ve hidrokso oksinato-gallat (III) komplekslerinin oluşumuna bağlanabilir; Ga (III) pH 11.7'ye kadar organik faza $Ga(Ox)_3$ şeklinde ekstrakte olup kuvvetli kalevi çözeltilerden ise özellikle alkillenmiş oksin türevleriyle çalışmada Ga'un iyon-asosiyasyon kompleksleri -örneğin $Ga(Ox)_2(OH)_2^- Na^+$ veya $Na^+[Ga(OH)_3]OH^-$ kompleksleri- ekstraksiyonda etkin bir rol alır. Ayrıca Na-oksinat'ın ekstraksiyonu da yüksek pH'da önem kazanır.

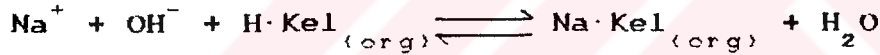
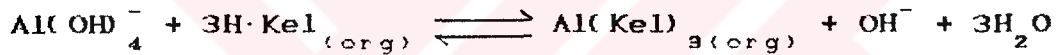
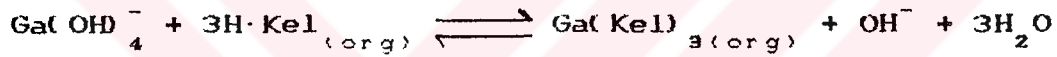
1.5.3- Alkillenmiş Oksin Türevleriyle Kalevi Çözeltide Ga(III) Ekstraksiyonu

Kuvvetli kalevi çözeltide ekstraksiyon aracı 8-hidroksikinolin'in (oksin'in) sulu faz çözünürlüğü Na-oksinat oluşumuyla artar; bu olay oksin'in Bayer alüminat çözeltisinden Ga kazanılmasında doğrudan kullanımını olanaksız kılar. Oksin'in sulu faz çözünürlüğünü düşürerek ardışık ekstraksiyonlarda ekstraksiyon aracının geri kazanılarak yeniden devreye sokulması ancak alkillenmiş oksin türevleriyle mümkündür. Burada amaç kuvvetli kalevi Bayer çözeltisinde fazla Al(III) ile yanyana bulunan düşük konsantrasyondaki Ga(III)'u seçimli olarak ekonomik bir prosesle kazanabilecek ekstraksiyon araçlarını geliştirmektir.

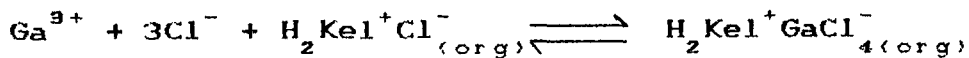
Bu amaçla 1970'li yılların ortalarında Leveque ve Helgorsky (32,33,34) tarafından "KELEX 100" ticari adıyla bilinen alkillenmiş oksin, yani 7(5,5,7,7 -tetrametil -1-okten-3-il) -8-hidroksikinolin sentezlenmiş ve Bayer çözeltisinden Ga'un çözücü ekstraksiyonu ile kazanılması işlemine uygulanmıştır. Bu işlemde $81.5 \text{ g.l}^{-1} Al_2O_3$, $166 \text{ g.l}^{-1} Na_2O$ ve $0.1 - 0.3 \text{ g.l}^{-1}$ Ga içeren 3.6 M hidrokso iyonu içeren kuvvetli kalevi bir Bayer çözeltisi, Kelex 100'ün kerosendeki çözeltisiyle temasa getirilmiştir. Örneğin 240 mg/l Ga içeren Bayer çözeltisi doğrudan % 8 Kelex 100 içeren kerosenli çözelti ile ekstrakte edildiğinde organik fazın 148 mg.l^{-1} Ga, $2.5 \text{ mg.l}^{-1} Al_2O_3$ ve $1 \text{ g.l}^{-1} Na_2O$ içerdiği görülmüştür -bu da % 61.5 verimle Ga

kazanımına karşılıktır. Eğer ekstraksiyonuna ve faz ayırımına yardımcı olmak amacıyla % 8'lik Kelex 100 çözeltisi (% 90 kerosen + % 10 1-dekanol) organik çözücü karışımı içinde hazırlanırsa Ga veriminin tek kademe ekstraksiyonda % 82'ye, çift kademede ise % 99'a yükseltilebildiği öne sürülmüştür (35). Bu çalışmalarda kullanılan Kelex 100 adlı hidroksikinolin türevidir, bakır hidrometalürjisinde yararlı olması için geliştirilip Ashland Chemical Co. tarafından ticari ölçekte üretilmişse de Leveque ve Helgorsky tarafından Ga kazanımına başarıyla uygulanmıştır (32,33,34).

Bayer çözeltisinden Kelex-100/kerosen ile ekstraksiyona ilişkin aşağıdaki reaksiyonlar önerilmiştir :



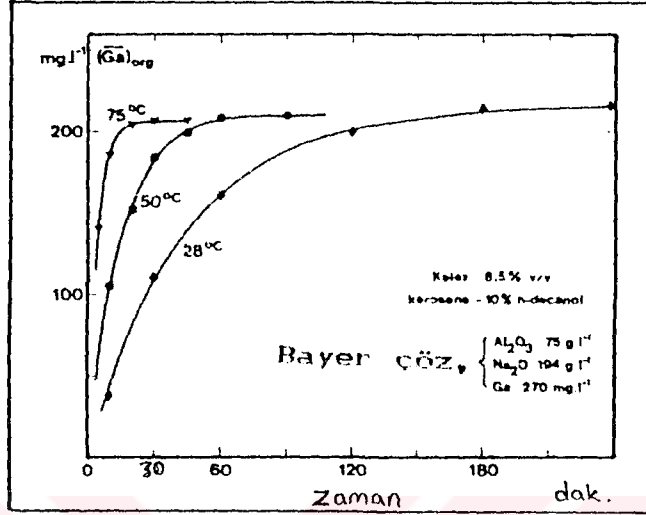
Kelex-100 ile yapılan ekstraksiyon sonunda kerosen (veya kerosen-dekanol) organik fazına çekilen Ga, mineral asitleriyle sulu faza sıyrılır ve daha sonra elektroliz yoluyla saflandırılabilir. Ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri birden fazla kademeli olarak yapılabilir. Mineral asitleriyle sıyırmada ekstraksiyon aracı yeniden devreye sokulur. Bu işlemde optimal bir asit konsantrasyonu var olmalıdır, çünkü



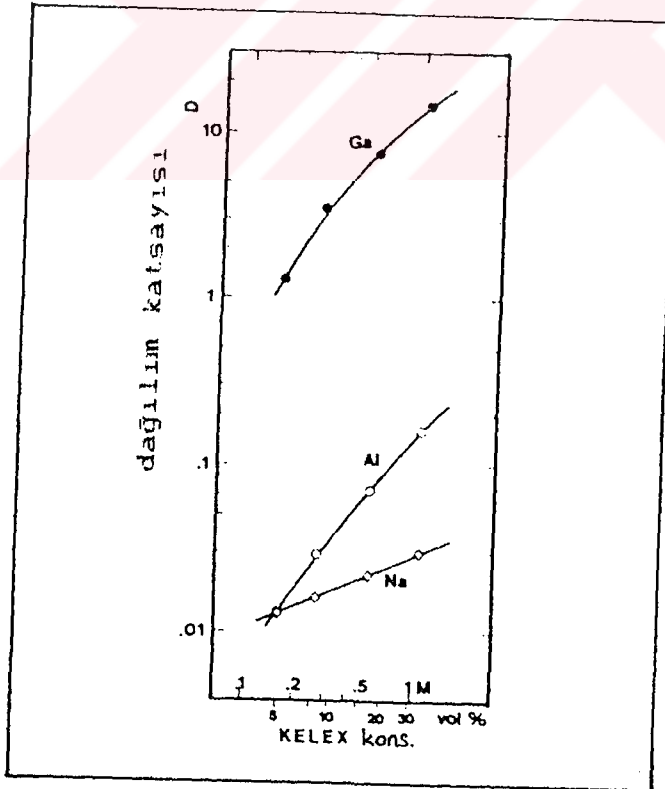
dengesinden ötürü belirli bir asit konsantrasyonunun üstündeki değerlerde Ga yeniden organik fazı tercih eder.

Ekstraksiyon üzerine çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir : Temperatur etkisi (Şekil-4), Kelex-100 konsantrasyonunun etkisi (Şekil-5), n-dekanol ilavesinin etkisi (Şekil-6) ve sıyırmaya mineral asidi konsantrasyonu

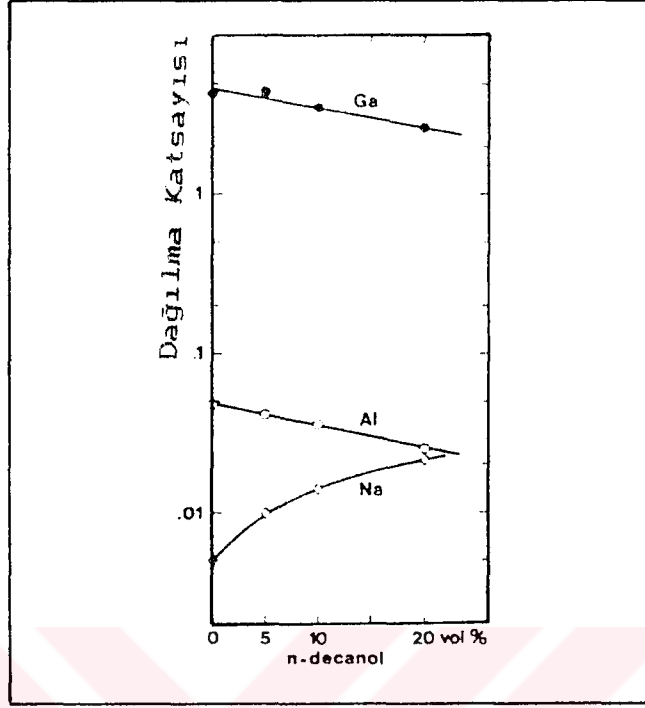
etkisi (Sekil-7) 'de gösterilmiştir.



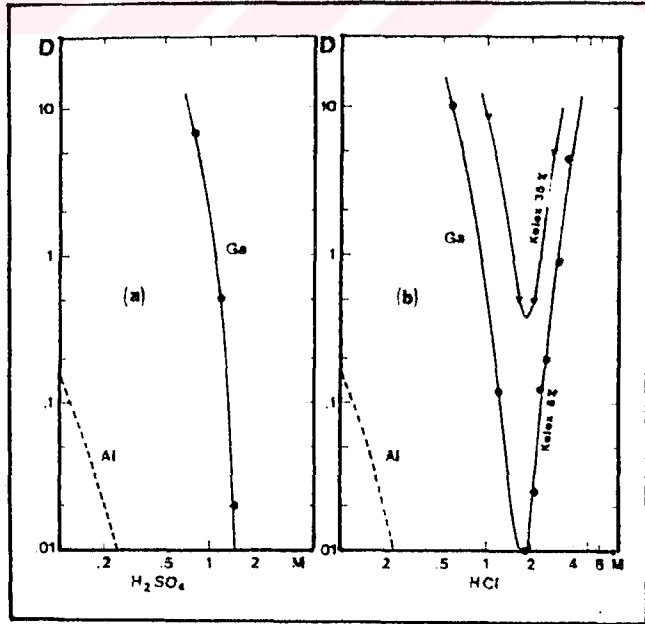
Sekil.4- Kelex 100 ile Ga ekstraksiyonuna temperatur etkisi (Leveque ve Helgorsky, 1977)



Sekil.5- Na, Al ve Ga ekstraksiyonlarına Kelex 100 konsantrasyonunun etkisi (Leveque ve Helgorsky, 1977)



Şekil.6- Na, Al ve Ga'nın Kelex 100 ile ekstraksiyonuna n-dekanol konsantrasyonunun etkisi (Leveque ve Helgorsky, 1977)



Şekil.7- Kelex 100 ile ekstrakte edilmiş Al ve Ga'nın sıyrılmasında H₂SO₄ ve HCl konsantrasyonlarının etkisi (Leveque ve Helgorsky, 1977)

1.5.4- Kelex-100'ün Bayer çözeltisinden Ga kazanılmasına yönelik diğer uygulamaları şunlardır:

Galyumun alüminat çözeltisinden ekstraksiyonu amacıyla 8-hidroksikinolin'in 7-mono veya 5,7-bis CHRNR_2 (R=H veya organik grup) türevleri kullanılmış (36), bu amaçla formaldehid (H-CHO), dibutilamin (Bu_2NH), ve 8-hidroksikinolin'den sentezlenen 5,7-bis (dibutilaminometil)-8-hidroksikinolin'den 8 g, 1 dekanolden 10 g ve benzenden 82 g (ya da versatik asitten 2 g) alınmış ve bu karışım ekstraksiyon çözücüsü yapılmıştır. Ekstrakte edilecek çözelti 189 ppm Ga, 42000 ppm Al ve 123000 ppm Na içeren 100 ml sulu çözeltidir. Sentez edilen madde ile Ga(III)'ün ekstraksiyon verimi % 92 iken, Kelex-100 ile aynı verimin % 75 düzeyinde kaldığı bulunmuştur.

Ga(III) ve Al(III)'ün çok kuvvetli bazik ortamda ayrılması ile ilgili diğer çalışmalarda Bauer (38) sentezlediği 5-substitüe 8-hidroksikinolinlerden sadece YAN 5'in galyumu ekstrakte ettiğini bulmuştur. Ekstrakte edilen komplekslerin $\text{Ga}(\text{YAN } 5)_3$ ve $\text{Ga}(\text{YEN } 10)_2\text{OH}^-\text{Na}^+$ olduğunu, yüksek transfer oranı elde etmek için uzun zincirli alkoller ve uzun zincirli karboksilik asitlerin ortama ilave edilmesi gerektiğini ileri sürmüştür.

Kelex-100'ün sodyum alüminat çözeltisinden galyumun çözücü ekstraksiyonu için yüksek dağılım katsayılı bir ayırac olduğu kabul edilmiştir. Bununla beraber ekstraksiyon kinetiğinin çok yavaş olduğu ve sulu fazdaki sodyum ve alüminyum konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olduğu ifade edilmiştir (38). Sodyum belirli bir konsantrasyonun üstünde pozitif bir etkiye sahipken, alüminyumun galyumun çözücü ekstraksiyonunda negatif bir etkiye sahip olduğu, modifiye edici alkollerden daha iyi performans gösteren ketonların da galyum ekstraksiyonunda etkili olduğu bulunmuştur. İki endüstriyel çözelti Kaiser ve Alcoa'dan ekstraksiyonlar yapılmıştır (39). Kaiser çözeltisinin bileşimi 120 mg/lGa, 111 g/l Al_2O_3 , 252 g/l

Na_2CO_3 'dur. Organik faz % 8 Kelex 100, % 10 dekanol ve % 82 Escaid (Kermac 470B, Aromatik 150) ibaret olup galyumun % 50'si ekstrakte edilmiştir. Alcoa çözeltisinin bileşimi ise 131 mg/l Ga, 70 g/l Al_2O_3 140 g/l Na_2O olup organik faz % 8 Kelex 100, % 10 keton (2-undekanon), % 82 Kermac 470 B ile ekstrakte edilmiş ve % 80'in üzerinde Ga ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bayer sulu çözeltisinden galyum ekstraksiyonunun Alcoa yönteminde Kaiser'inkinden daha hızlı olduğu, bunun da Alcoa çözeltisindeki Al_2O_3 ve Na_2O konsantrasyonları ile ilgili olduğu öne sürülmüştür.

Galyum (IID)'ün alkilenmiş hidrosikinolin ile NaOH çözeltisinden ekstraksiyonu, galyum (IID)'ün kerosen içerisindeki 7-(5,5,7,7-tetrametil-1-okten-3-il) -8-hidroksikinolin (Kelex 100) ile NaOH çözeltisinden ekstraksiyonunun kinetiği ve dağılım dengesi değişik koşullarda denenmiştir (40). Ekstraksiyon şu şekilde ifade edilmiştir.



a = sulu faz, o = organik faz

Kinetik sonuçlar galyum (IID)'ün iki ayrı aktif tür oluşumu halinde $\text{Na}^+[\text{Ga}(\text{OH})_3\text{OH}]^-$ ve $\text{Na}^+ \cdot \text{Na}^+[\text{Ga}(\text{OH})_3]$ konsantrasyonlarına bağlı olarak çekilebileceğini göstermiştir.

Bayer prosesinde, sodyum alüminat liköründen galyum kazanımı bu likörün süstitüe 8-Hidroksikinolin içeren bir organik fazla ekstrakte ederek yürütülmüştür. Na, Al, Ga organik faza geçmiş olup, daha sonra organik faz suyla yıkanarak Na, NaOH olarak Bayer prosesine geri döndürülmüştür. Galyum ise geri ekstraksiyonla ve ayırma yoluyla geri kazanılmıştır (41). Proses aside mukavim olmayan malzemelerden oluşan aparatlarda yürütülebileceği bulunmuştur.

Bayer çözeltisinden galyum; aseton, EtOH ve/veya MeOH'de

7-(1-metil-4-etiloktil)-8-hidroksikinolin biçimindeki bir kelatlama maddesiyle sorpsiyonu yoluyla geri kazanılmıştır (42). Ga içeren çözeltiden % 99.99 saflıkta Ga elde etmek için son çözelti elektroliz edilmiştir.

Galyum'u saf halde elde etmek için kalevi bir çözeltiden ekstrakte edilmiştir (43). Proses her bir ekstraksiyon basamağında ayrı bir ekstraksiyon aracı gerektiren iki ekstraksiyon ve iki sıyırma adımını içerir. I. ekstraksiyon sonunda asidik sıyırma, II. ekstraksiyonda bazik sıyırma yapılmıştır. I. ekstraksiyonda 8-Hidroksikinolin türü, II. ekstraksiyonda amin türü ekstraksiyon aracı kullanılmıştır.

Galyum'un kalevi çözeltiden kazanılması için 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin'den oluşan Kelex 100 ekstraksiyon aracı olarak kullanılmıştır (44). Ekstraksiyon aracı ağırlıkça %90'dan fazla 8-hidroksikinolin türevidir. Bu madde hazırlanmasında ortaya çıkan yan ürünler ayrılmadan tümü ile galyum ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

Galyum ekstraksiyonu sübstitüe hidroksikinolin ve aldoksim içeren, suda çözünmeyen bir organik çözelti kullanılarak yapılmıştır (45). 174 g/l Na_2O , 85 g/l Al_2O_3 ve 150 mg/l Ga içeren sodyum alüminat likörü (Bayer çözeltisi) bileşimi, ağırlıkça %10 7-(1-metil-4-etiloktil) 8-hidroksikinolin, % 10 2-etilhekzanoloksim, % 10 izodekanol, % 70 kerosenden ibaret bir organik çözelti ile 1:1 hacim oranında 20°C'de ekstrakte edilmiş ve galyum % 92 verimle kazanılmıştır.

Galyum ekstraksiyonunda suda çözünebilen bir oksin türevidir

kelatlama aracı olarak kullanılmıştır (46). Tercih edilen oksin C sayısı 5 ile 20 arasında olan hidrokarbon grubu taşıyan 7-sübstitüe 8-hidroksikinolin'dir. Yüklenmiş organik çözeltinin sıyrılması asitlerle veya bazlarla yapılabilmektedir. Sınav uygulamasında Kelex-100 gözenekli bir stiren divinil benzen reçinesine yüklenmiş ve oluşan adsorplayıcı cam bir kolona yerleştirilerek bundan aşağıdaki çözeltiler geçirilmiştir:

- a) 0.15 g/l Ga, 43 g/l Al, 140 g/l Na₂O içeren sıcak Bayer çözeltisi (50°C)
- b) Su
- c) 10 mg/l Kelex-100 içeren 1 N HCl
- d) Su

Kelatlama ve serbest bırakma işlemleri 100 kez tekrarlandığında Bayer çözeltisindeki galyum % 98 geri kazanılmıştır.

C şıkında belirtilen asidik Kelex-100 çözeltisi kullanılmazsa 100 kez tekrarlama sonunda galyum % 77 oranında geri kazanılmıştır.

Başka bir çalışmada 10 g Kelex-100 karbon siyahına (33.7 g) emdirilerek kolona doldurulmuş (47) $2.4 \cdot 10^{-9}$ mol/l galyum içeren sulu alkali çözeltisinin 2 litresi 10 ml/dak hızla bu kolondan geçirilmiş, tutulmuş olan galyum 3N NaOH ile elüe edilerek, toplam 96.4 mg Ga elde edilmiştir.

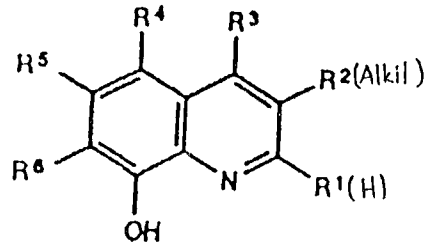
Alkil veya alkanol 7-hidroksi-8-kinolin, Amberlit XAD 7 reçinesine emdirilmiş ve Ga mikroporöz adsorblayıcı reçineden oluşan bir stasyonere faz ile ekstrakte edilmiştir (48). Ekstraksiyon 163 g/l Na₂O, 98.1 g/l Al₂O₃ ve 240 mg/l Ga içeren Bayer çözeltisine 40-60°C 'de uygulanmıştır. 4 saat için space velocity* 3,6-6,4/h ile ekstrakte edilmiş, galyum 4,5 N H₂SO₄ ile desorbe edilmiştir. Bu reçinede tutulan galyum

* : iyon değıştirici hacminin katı olarak sıvı debisi
(m³ h⁻¹ / m³)

3.77 g/l, daha önce benzer amaçlı reçinelerde bu oran 0-1.87 g/l olarak bulunmuştur.

Amberlit XAD 7 reçinesi ile yapılan bir başka çalışmada; 7-(1-vinil-3,3,5,5-tetrametilhekzil) - 8-hidroksikinolin Amberlit XAD 7 reçinesi ile karıştırılarak kurutulup, (49) kolondaki reçine galyum içeren alüminat çözeltisi ile temasa getirilmiş ve 1 N HCl ilave edilerek yıkanmış ve % 97.5 Ga kazanılmıştır. Çalışmada kullanılan yüklü reçine sulu çözeltide dağıtılmadan 40-80°C'de tekrar kullanılabilir hale getirilebileceği bulunmuştur.

Fukutake Bayer alüminat çözeltisinden galyumun yüksek saflıkta geri kazanılabildiğini ileri sürmüştür (50). 7-(1-vinil-3,3,5,5-tetrametil)-8-hidroksikinolin bir gözenekli karbon bileşiğine örneğin karbon siyahına emdirilmiş, bu granüle karbon siyahı (dış çapı 250-1400 µm) bir kolona doldurulmuştur. 0.2 g/l galyum içeren 20 ml alüminat çözeltisi 50 ml/dak hızla kolondan geçirilmiş, tutulmuş olan galyum 2N HCl çözeltisi ile elde edilmiştir. Bu metodla galyum % 61.3 oranında kazanılmıştır.

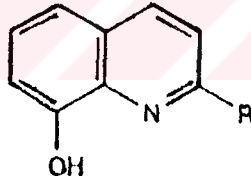


Yukarıda yapı formülüne sahip 8-hidroksikinolin türevi bağımsız olarak R₃ = sübs. alkil R₄ = halojen, R₅ = Nitrozo, R₆ = Alkoksi grupları olan 8-hidroksikinolin bileşiği portöz iyon (Lewatit SP 120) değiştiriciye yüklenmiş (51) 103 ppm Ga (III) içeren Bayer çözeltisi Kelex 100 ile 15 saat süreyle temasa getirilmiş, bu şekilde reçinenin kg'ı başına 7.3 g galyum kazanılmıştır. Sentetik adsorbanla bu verimin 0.3 g dolayında kaldığı bulunmuştur.

Sabot, Bayer çözeltisinden galyum ekstraksiyonunu (52) bes

kademede gerçekleştirmişdir.

240 mg/l galyum içeren Bayer çözeltisi % 8 Kelex 100, % 10 Dekanol, % 5 Versatik asid, % 77 Kerosen karışımı ile ekstrakte edilmiştir. 160 mg/l Ga, 2 g/l Al_2O_3 ve 10 g/l Na_2O içeren organik faz 2M H_2SO_4 ve 4M HCl ile yıkanmış ve daha sonra 4 M H_2SO_4 ile sıyrılmıştır. 1.6 g/l Ga içeren asidik çözelti HCl ilavesi ile 4 M'a ayarlanmış ve Duolit A 101 kuvaterner amonyum reçinesi içeren bir iyon değiştirici kolondan geçirilmiştir. Yüklenen kolon su ile elüe edilerek 52 g/l Ga, 5 mg/l Al_2O_3 , 20 mg/l Na_2O ve 100 mg/l Fe içeren sulu çözelti üretilmiştir. Organik fazın sıyrılmasında kullanılan asidik çözelti yıkama basamağında kullanılabilirdiği için proses ekonomisi sağlandığı ileri sürülmüştür. 7-(4-etil-1-metiloktil) 8-hidroksikinolin + Amberlit XAD + Versatik 10 + n-dekanol gibi özel bileşimlerin ekstraksiyon üzerinde kinetik bakımdan etkili olduğu bulunmuştur (53).



R = C_{1-5} alkil, mol tartısı 4000 olan polietilen glikol NaH varlığında 2-metil-5-klorometil 8-hidroksikinolin'in dioksanlı çözeltisi ile muamele edilerek fonksiyonel grubu oksin olan suda çözünen bir oligomer hazırlanmıştır (54). Bu oligomerin 30 g bir kolona yerleştirilerek selofan ile sızdırmazlık sağlanmıştır. Bu kolondan 200 ppm Ga, 40.000 ppm Al içeren 3 N NaOH konsantrasyonundaki çözeltinin 100 ml'si 2 saat boyunca geçirilmiş oligomerin galyum elüsyonu önce 50 ml su ile 10 dakika, daha sonra 200 ml 2 N HCl ile 30 dakika süreyle yapılmıştır. Geri kazanılan çözeltide 130 ppm Ga, 270 ppm Al bulunmuştur.

Ultrasonik solvent ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar

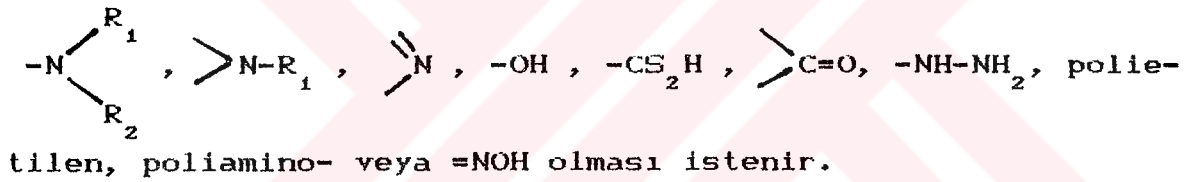
Sentetik ve Bayer prosesi alüminat çözeltisinden ekstraksiyon aracı olarak Kelex 100 kullanılarak Ga'un ekstraksiyon hızı üzerinde ultrason modifiye edicilerin ve çözücülerin yapmış olduğu etkiler üzerinde çalışılmış (55) 22-47 W/cm² 'lik ultrason denemesinde Ga'un ekstraksiyon hızı 15 defa artırılarak en iyi modifiye edici ve seyrelticinin 2-undekanon ve Escaid 200 olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada (56) ultrasonik dalgaların frekansı 20 KHz ve çıkış gücü de 28 W/cm² olarak ayarlandı . Ga'un Kelex-100 ile çözücü ekstraksiyonunda ultrasonun etkisi, çeşitli karıştırma oranlarıyla ,sıcaklıklarla, çözücülerle, modifiye edicilerle ve sulu çözelti karışımlarıyla incelenmiş olup ultrasonun hem suni hem de gerçek çözeltilerde ekstraksiyon hızını önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Modifiye ediciler arasında en iyi performansı gösteren maddenin 2-undekanon ve seyrelticiler arasında en iyi performansı gösteren maddenin Escaid 200 olduğu doğrulanmıştır. Ultrason kullanıldığında temperaturün Ga ekstraksiyonuna etkisi olmadığı saptanmış, Na belirli bir konsantrasyona kadar ekstraksiyon hızını arttırmış, daha sonra azaltmış ve, Al, Ga ekstraksiyona olumsuz bir etki yapmıştır.

Bununla birlikte Kelex tipi ekstraksiyon araçlarına eleştiriler de literatürde mevcuttur. Örneğin, Matsuda ve arkadaşları (1990) 7-[1-(2,2,4,4)-tetrametil pentil]-2-propenil]-8-hidroksikinolin (KELEX) ile Bayer çözeltisinden doğrudan Ga ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlar (57) ancak Ga'un Al üzerindeki seçicilik oranı ($K_{Al}^{Ga} = D_{Ga}/D_{Al}$) 112 olmasına rağmen Bayer çözeltisinin çok yüksek Al (IID) konsantrasyonundan ötürü organik faza Ga'un 3-18 katı kadar Al çekildiğini ve Bayer çözeltisindeki KELEX 100'ün hava oksidasyonuna uğrayarak kısmen bozunması sonucu bu maddenin Ga'u ekstrakte etme gücünün azaldığını saptamışlardır. Ga ürünününün Al ile kirlenme olasılığı ve Kelex ile ekstraksiyon kinetiğininin yavaşlığı gözönüne alınırsa Ga'un dağılım katsayısının düşüşü, bu maddenin Bayer çözeltisine doğrudan

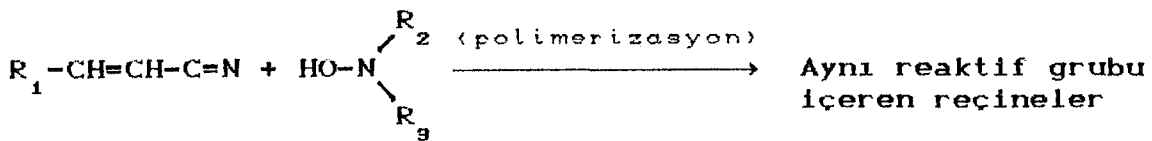
uygulanmasını kısıtlayıcı niteliktedir. Yeni ekstraksiyon araçlarının tasarımı ve geliştirilmesi, bu yönden de önem kazanmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinin temel zayıflığı galyumun kuvvetli kalevi çözeltiden (Bayer alüminat çözeltisinden) organik faza seçimli olarak çekilebilme olanağının kısıtlı oluşu (yani Ga'un dağılım katsayısının görece olarak düşük oluşu) ve ekstraksiyon araçlarının kalevi sulu fazdaki çözünürlüklerinin nispeten yüksek oluşudur (58).

Ga'a seçimli kelatlayıcı ligandların reçine fazında sabitleştirilmesiyle kelatlayıcı reçinelerle Ga tutulması (adsorpsiyon) gündeme gelir. Bu reçinelerin fonksiyonel gruplarının tercihen



Akrilonitril tipi monomerler, hidroksilamin veya türevleriyle polimerleştirilirse kelatlayıcı reçineler ele geçer.



Bayer alüminat çözeltisinin tipik bileşimi:

Ga: 0.01-0.50 g/l, Al₂O₃: 50-120 g/l ve Na₂O: 100-200 g/l olup bu çözelti kelatlayıcı reçine ile temas getirilir. Temas için en uygun yöntem Bayer çözeltisinin reçine kolonundan geçirilmesidir. 10-100°C arasında bir sıcaklıkta birkaç saniyeyi geçen bir temas süresi yeterlidir. Reçine tarafından tutulan Ga, mineral asitleri, Na₂S veya EDTA tarafından serbest bırakılabilir. Bu yöntemle elde edilen çözeltiden Ga'un metalik halde kazanılması için örneğin Na-gallat

hazırlanarak elektroliz edilebilir.

Örneğin poliakrilonitril elyafı, hidroksilamin hidroklorür ve sulu NaOH reaksiyonundan elde edilen 10 cm^3 vinilamidoksim polimeri (kelatlayıcı reçine) 12 mm iç çaplı bir kolona doldurulup bundan 189 ppm Ga, 42.000 ppm Al içeren 100 cm^3 Bayer çözeltisi 24 süreyle geçirilirse Ga ve Al için adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 96 ve % 0.1 bulunmuştur. Aynı Bayer çözeltisi kıyaslama amacıyla 10 g Kelex 100'ün 80 g kerosen + 10 g n-dekanol karışımındaki çözeltisi ile 1 saat sıvı-sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulduğunda sulu fazdaki Ga konsantrasyonu ancak 142 ppm'e düşürülebilmıştır.

Kullanılan reçinelerin kelatlama yeteneklerinin ardışık kullanımda azalmadığı saptanmıştır.

1.5.5- Oksin Tipi Flotasyon Kollektörleri

Ga(III) iyonu kalevi çözeltiden oksin-tipi flotasyon kollektörleri (yüzeyaktif maddeler) vasıtasıyla toplanabilir (59). Oksin tipi yüzeyaktifler (5-alkanoil-8-hidroksikinolin, R_nOx , $n=2,8,12,18$) ve $R_{12}OOx$ bileşikleri iyon-flotasyon kollektörleri olarak hazırlanmıştır. Bu bileşiklerle ($R_{12}Ox$) Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Pb^{2+} nötral pH'larda toplanabildikleri, $Cu(II)$ 'ın ise asidik ortamda diğer metallerden ayrılabilirdiği görülmüştür. Ga(III) da nötral pH'ta yüksek verimle toplanabilirse de 100 ppm Al(III), 20 ppm Ga(III) içeren yapay bir karışımdan Ga^{3+} 'un seçimli olarak flotasyonla ayrılabilirdiği pH aralıkları 3-4 ve 10.0-13.3'tür; bu amaçla R_9Ox , $R_{12}Ox$ 'ten daha başarılı bulunmuştur. pH 10.0-13.3 aralığında $R_{12}Ox$ 'e az miktarda N-alkilpiridinyum bromür tipi katyonik sürfaktan katılırsa Ga toplama verimi yükselir. Bu tür bileşiklerle yürütülen flotasyon ve ekstraksiyon çalışmalarının verimleri kıyaslanırsa pH 2-4 aralığında Ga^{3+} için flotasyonun, kuvvetli kalevi bölgede ise ekstraksiyonun daha üstün olduğu görülmüştür.

Genel olarak metal iyonlarının kazanımında flotasyonun ekstraksiyondan daha az kimyasal reaktif gerektirdiği söylenebilir, çünkü prensip olarak bir metal iyonu, flotasyon kollektörü ile 1:1 bir kompleksi halinde toplanabilir (60).

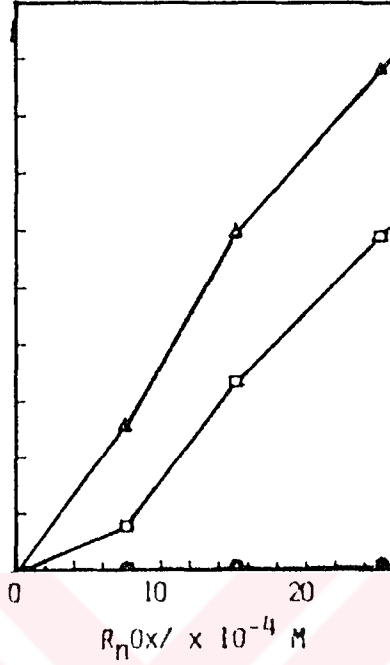
Günümüzde galyum, Ga-As tipi yarı-iletkenlerin yapımındaki kullanımıyla elektronik sanayiinde çok parlak bir geleceğe sahip olduğundan, galyumun Bayer alüminat liköründen geri kazanımı için 1-(3,3,5,5-tetrametil-1-vinilhekzil)-8-hidroksikinolin (KELEX 100) adlı bileşik ekstraksiyon aracı olarak kullanılmıştır (32,61,62,63).

KELEX-100'ün Ga(III) için dağılım katsayısı yüksek olmakla birlikte oldukça pahalıdır ve flotasyon araçlarına göre daha fazla miktarlarının kullanılması gerekir. Bu maddenin ticari ölçekte sentezi uluslararası piyasadaki biricik üretici firma olan Ashlano Chemical Co. tarafından 1979'tan itibaren durdurulmuştur (66). Bu bağlamda uzun alkil yan-zincirli 8-hidroksikinolin türevlerinin sulu fazdaki çözünürlüğü düşük olacağından bu maddelerin tıpkı alkillenmiş asetilaseton gibi kalevi çözeltilerden Ga'un kazanılmasında elverişli ekstraksiyon ve flotasyon araçları olmaları beklenir. Bu tür oksin türevlerinin hazırlanması Kelex-100'ünkine nazaran daha kolay olup özellikle flotasyonda kullanılan yüzey aktifler olarak bunların hidrofili-lipofili dengesi, alkil grubunu değiştirerek ayarlanabilir (59). Bu tip maddelerle Ga ekstraksiyonu da literatürde rapor edilmiştir (65).

Oksin Türevleriyle Kalevi Çözeltide Ga'un Flotasyon Ve Ekstraksiyonu (59)

20 ppm ($2.87 \cdot 10^{-4}$ M) Ga^{3+} + 100 ppm ($3.71 \cdot 10^{-3}$ M) M^{3+} içeren yapay bir çözeltilerden Ga'un flotasyon seçiciliği aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.

% flotasyon



Sekil.8- Ga'un flotasyon seçimliliği

pH 13.3 (0.2 M NaOH çözeltisi)

Δ : R_8Ox , \square : $R_{12}Ox$

• Al'un R_8Ox ile flotasyonu

Ga^{3+} 'un kalevi çözeltiden flotasyonun R_8Ox veya $R_{12}Ox$ 'nin pek fazlası kullanılarak gerçekleştirilebilir; ancak kuvvetli kalevi çözeltide R_nOx : alkanol oksin çözünmez hale geçer, (R_8Ox için çözünmezlik hali 0.4 M, $R_{12}Ox$ için ise 0.3 M NaOH konsantrasyonundan sonra başlar), R_6Ox ile ise kalevi bölgede flotasyon gözlenmez, çünkü bununla oluşan $Ga(IIID)$ 'un kompleksi çözündür (sarı-yeşil çözelti verir). Ga^{3+} 'un Kelex-100 ile flotasyonu, R_8Ox ve $R_{12}Ox$ alkanol oksinlerle sağlandan daha az etkindir.; 20 ppm ($2.87 \cdot 10^{-4}$ M) Ga^{3+} çözeltisinin pH 13'te (0.1 M NaOH) Kelex-100 konsantrasyonuna bağlı olarak flote edilebilirliği:

Kelex-100 kons.u (M) :	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$17.2 \cdot 10^{-4}$	$25.8 \cdot 10^{-4}$	$34.4 \cdot 10^{-4}$
% flotasyon	: % 13	% 31	% 52	% 70

bulunmuştur.

R_nOx , kollektör oksin'in flotasyondan köpüğünden geri kazanılması 5 M HCl ile yapılır; R_nOx çökerken Ga^{3+} sulu çözeltiye geçer. Akua-galyum (III) komplekslerinin hidroliz sabitleri :

$pK_1 = 2.8-2.9$, $pK_2 = 3.5-4.4$, $pK_3 = 4.5$, $pK_4 = 10.3$ ve $pK_6 = 11.7$ olduğu (66) gözönüne alınırsa oluşan alkanoil oksin-hidroksogallat komplekslerinin muhtemelen $\{(R_nOx)_2 \cdot Ga(OH)_2\}^-$ halinde bulunduğu varsayılmıştır. Kalevi çözeltideki hidroksogallat komplekslerinin genel formülü $Ga(OH)_x^{3-x}$ ($x=4, 5, 6$) ve R_nOx bileşikleri de anyonik hidroksogallat kompleksleri oluşturduğuna göre flotasyon etkinliğinin kationik bir yüzey aktif madde, örneğin N-alkil piridinyum bromürler ilavesiyle yükseltilebileceği düşünülmüştür; böylece $Ph-N^+(R)Br^-$ ile $Ph-N^+(R)-\{(R_nOx)_2 \cdot Ga(OH)_2\}^-$ iyon çifti oluşabileceği ve bunun flotasyonu öngörülmüştür. Ancak bu kationik sürfaktanların ilavesi çelişkili sonuçlar doğurmuştur: R_8Ox ile flotasyon R_nPy varlığında olumsuz etkilenmiş, $R_{12}Ox$ ile flotasyon ise genel olarak olumlu etkilenmekle birlikte yüksek $R_{12}Ox$ konsantrasyonlarında alkilpiridinyum bromür flotasyonu azalmıştır; bu sonuca gözlem, R_nPy 'ün $R_{12}Ox-Ga$ kompleksini flote etmek yerine ortamda aşırı miktarda bulunan $R_{12}Ox$ ile kompleksleşmesine yorulabilir. Buna karşılık hidrofilik karakterli $R_{18}Ox-Ga$ kompleksinin R_nPy ile flote edilememesi, bu kompleksin söz konusu yüzeyaktif maddelerle çözünürlüğüne bağlanabilir.

Al^{3+} fazlası içeren kalevi Ga^{3+} karışım çözeltilerinde ise Ga 'un flotasyonu R_nPy : alkilpiridinyum bromür kation aktif maddelerin varlığından etkilenmez, çünkü ortamdaki alüminat fazlasıyla $PhN^+(R)-Al(OH)_x^{3-x}$ ($x=4, 5, 6$) kompleksleri oluşur ve kararlılıkları daha düşük olan bu kompleksler flote edilemez.

Sonuç olarak R_8Ox ve $R_{12}Ox$: alkanoil oksin kollektörlerinin bazik ortamda Ga kazanımı için ticari bir ekstraksiyon aracı olan KELEX-100'den daha etkin oldukları öne sürülmüştür (59). Ancak doğrudan Bayer alüminat liköründen

R_nOx'in kerosenli çözeltisiyle yapılan bir ekstraksiyonda jelleşme görülürken Ga'a göre 80:1 oranındaki KELEX-100'ün yine de etkili olduğu saptanmıştır.

Hidrofil-lipofil dengesi (HLB-ındisi) bazik ortama göre ayarlanmış daha kuvvetli kompleks yapıcı ligandların seçimiyle hidrokso gallat (IID) komplekslerinin daha iyi flote edilebileceği öngörülmekte, bu konuda yeni ligandların tasarım ve sentez çalışmaları bilim dünyasında sürmektedir.

Hidrofobik ekstraksiyon araçlarıyla yapılan likid-likid ekstraksiyonunun kinetiği, fazlar ara yüzeyinde kararsız ara ürünler oluşturabilen modifiyanların (düzelticilerin) ilavesi ile hızlandırılabilir. Bu faz-transfer kataliz eylemi, ekstraksiyon dengesini fazlaca etkilemez. Koordinasyon ya da elektrostatik bağlanma yoluyla çekilecek metal ile kararsız ara ürünler oluşturan modifiyan, metali ara-yüzeye taşır ve organik fazdaki ekstraksiyon aracı ile asıl reaksiyona girmesine olanak verir.

0.036 M Ga(III)'un 3.5 M NaOH'li çözeltiden Kelex-100 ile ekstraksiyonunun sodyum oktanoat gibi bir anyonik yüzey aktif madde ve heksanol varlığında hızlandırılabilceği ileri sürülmüştür (67). Ancak kuvvetli kalemli çözeltide yüzey aktif maddelerle mikroemülsiyon oluşumu yoluyla Al(III)'un da ekstraksiyonu hızlanabileceğinden bu sistemin alüminat liköründen galyumun seçimli ekstraksiyonuna ne şekilde hizmet edebileceği tartışmalıdır.

2- D E N E L B Ö L Ü M

2.1- Kullanılan Aletler

Çözeltilerin pH'larının ölçülmesinde ve ayarlanmasında Orion Research Model 701 A/Digital pH metre kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümlerde Beckman DB-GT spektrofotometre ile 1 cm'lik kuvars küvetler, atomik absorpsiyon tekniğiyle ölçümlerde Perkin Elmer 300 Model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. IR spektrumları Perkin Elmer 599 Model infrared spektrofotometresi ile kaydedildi.

2.2- Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metalik galyum, alüminyum klorür heksahidrat, 8-hidroksikinolin, susuz alüminyum klorür, susuz alüminyum sülfat, kloroform, nitrobenzen, karbon sülfür, palmitik asid, miristik asid, stearik asid, tiyonil klorür, metanol, d. hidroklorik asid, sodyum hidroksid, sodyum karbonat (Merck), etilalkol (tekel), kerosen (teknik), undekanol vb. kullanılmıştır.

2.2.1- Hazırlanan Çözeltiler

Stok galyum çözeltisi : 1 gram metalik galyum önce yeterli miktarda altın suyu ile çözülür. Azot oksidlerinin ardışık HCl buharlaştırılmalarıyla uzaklaştırılmasından sonra kalıntı % 1'lik HCl ile çözülür ve litreye tamamlanır. $[Ga^{3+}] = 0.01434 M = 1000 ppm$

Stok alüminyum (III) çözeltisi : 3.4631 gram $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ tartılıp % 1'lik HCl'de çözülür ve aynı çözelti ile litreye tamamlanır. $[Al^{3+}] = 0.01434 M$

8-Hidroksikinolin çözeltisi % 1'lik : 1 gram 8-hidroksikinolin önce bir miktar alkolde ısıtılarak çözülür, daha sonra alkolle 100 ml'ye tamamlanır. Çözelti koyu renkli

şişede saklanır.

5-Alkanoil -8-hidroksikinolin çözeltileri % 1'lik :
Sentezlenen bileşiklerden 1 gram tartılıp önce bir miktar CHCl_3 'de çözülür, daha sonra alkolle 100 ml'ye tamamlanır.

5-Alkanoil -8-hidroksikinolin çözeltileri % 10'luk :
Sentezlenen bileşikler tamamen CHCl_3 'de çözülüp, CHCl_3 ile seyreltilerek hazırlanır.

HCl Çözeltisi : 6 N olarak hazırlanıp gerektiği zaman amaca uygun şekilde seyreltilir.

Na_2CO_3 Çözeltisi : % 5'lik olarak nötralizasyon işlemlerinde kullanılmak için hazırlanır.

2.3- 5-Alkanoil-8-Hidroksikinolinlerin Sentezi

5-Miristoil-8-hidroksikinolin, 5-Palmitoil-8-hidroksikinolin ve 5-Steroil-8-hidroksikinolin, önce asit klorürleri hazırlanarak fries çevrilmesine göre sentezlenmişlerdir (8).

Asidklorür hazırlanması : Organik asidin 0.05 molü ile SOCl_2 'nin 0.05 molünü biraz fazlası karıştırılıp geri soğutucu altında, su banyosu üzerinde yaklaşık 1/2 saat ısıtılır. Isıtma sırasında geri soğutucu ucuna gaz çıkış borusu bağlanır, çıkan gazlar baz çözeltisi içine gönderilir. Isıtma sonunda ortamda kalmış olan SOCl_2 'nin fazlası destilasyonla ayrılır.

Sodyum oksinat hazırlanması : Yeterli miktarda NaOH çok az suda çözülür. Çözünmüş olan NaOH 100 ml alkolle karıştırılır. Bu karışıma 8-hidroksikinolin ilave edilip su banyosu üzerinde ısıtılarak 8-hidroksikinolinin çözünmesi sağlanır. Karışım soğumaya bırakılarak sodyum oksinat kristallendirilir. Kristaller süzülüp az suyla yıkanır ve havada kurutulur.

Alkanoil oksin sentezinde iki yöntem kullanılabilir

2.3.1- I. YÖNTEM (11,18)

Hazırlanan asidklorürün 0.05 molü ile 0.05 mol sodyum oksinat reaksiyon balonu içine konup iyice karıştırılır; karışımın homojen hale gelmesi için yaklaşık 70°C'ye, su banyosu üzerinde ısıtılır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur; balona 100 ml nitrobenzen ilave edilip iyice karıştırılır. Balon dışardan 5°C'ye soğutulularak ortama hesaplanandan biraz fazla susuz AlCl₃ karıştırılarak azar azar ilave edilir. Balon içindeki karışım sıcaklık kontrolü yapılabilen bir yağ banyosu üzerine yerleştirilip geri soğutucu altında 100°C'de 24 saat boyunca ısıtılır. HCl gazının çıkışının kesilmesi reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Bundan sonra sıcak olan karışım yağ banyosu üzerinden alınıp oda sıcaklığına kadar soğutulur. Reaksiyon kabının içine 1:1 HCl dikkatlice azar azar ilave edilir. (HCl ilavesi sırasında reaksiyon ortamında kalan AlCl₃ şiddetli gaz çıkışına neden olabilir.) Ortamda bulunan nitrobenzen su buharı destilasyonu ile uzaklaştırılır. Geriye kalan ürün iki litre kadar distile su içine dökülür, 5-Alkanoil-8-hidroksikinolin turuncu kahverengi kristaller halinde ayrılır. Ayrılan ürün süzülüp yeniden 1:1 HCl ile 1/2 saat su banyosu üzerinde ısıtılır. Karışım tekrar 2 l kadar distile suya dökülür. Kristaller süzülüp ayrılır. Distile su ile bir kaç kez yıkanır. Ürün % 5'lik Na₂CO₃ ile ısıtılarak nötralize edildikten sonra süzülüp yıkanır ve kurutulur. Kurutulmuş olan ürün, saflaştırmak için metanolden iki kez kristallendirilir. Saf ürün alkollü FeCl₃ çözeltisi ile yeşil renkli kompleks verir.

2.3.2- II. Yöntem (13,14)

Asidklorür ile sodyumoksinat yine eşit mol miktarlarında karıştırıldıktan sonra ortama çözücü olarak CS₂ (100 ml) ilave

edilir. Karışım CS_2 ile iyice karıştırıldıktan sonra ortama susuz $AlCl_3$ azar azar ilave edilir. Karışım ısıtmadan önce bir süre karıştırılır. Yağ banyosu üzerine yerleştirilerek geri soğutucu altında 2 saat ısıtılır. Bu sürenin sonunda ortamda bulunan CS_2 destilasyonla ayrılır. Daha sonra reaksiyona çözücüsü olarak $100^\circ C$ 'de 24 saat devam edilir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra diğer işlemler I. yöntemde anlatıldığı gibi yapılır

2.3.3- 5-Alkanoil-8-hidroksikinolin sentezinde gözönünde bulundurulması gereken noktalar:

1- Asidklorür ile 8-hidroksikinolin doğrudan doğruya (sodyumoksinat yapılmadan) kullanıldıkları zaman reaksiyon gerçekleşmemektedir. $80^\circ C$ 'de asidklorür - 8-hidroksikinolin karışımı, yüksek sıcaklıklarda ($120^\circ C$) kötü kokulu bozunma ürünleri oluşturmaktadır. Bundan dolayı 8-hidroksikinolin mutlaka sodyum tuzu haline dönüştürülerek kullanılmalıdır.

2- Asidklorür ayrıca sentezlenip kullanılacaksa ortamda sentez reaktiflerinden $SOCl_2$ kalmamalıdır. Ortamda $SOCl_2$ kalması reaksiyon sırasında köpürmelere neden olmakta, aynı zamanda kristallenmeyen kötü kokulu yapışkan bir ürün oluşmaktadır.

3- Reaksiyon sıcaklığı ve zamanı amaca uygun şekilde belirlenmiştir.

4- Asidklorür ile susuz $AlCl_3$ direkt temasa getirilmemeli (şiddetli reaksiyon), asidklorür ile sodyum oksinat önceden karıştırılıp homojen hale getirilmeli, ortama daha sonra $AlCl_3$ yavaş yavaş ilave edilmelidir.

5- Önceden esterleşme reaksiyonu yapıлып, esterin saflaştırılmasından sonra çevrilme reaksiyonu yapıldığında verim önemli oranda artmaktadır.

6- Çözünürlü ve çözünürsüz ortamda çalışmada verim yönünden pek fark olmamakla birlikte çözünürsüz ortamda çalışmak pratik ve ekonomiktir.

2.3.4- 8-Hidroksikinolin (oksin) ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi

Kuvvetli kalevi galyum (III) çözeltisine klorür asidi ilavesiyle pH'ı sırasıyla 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 olan 20 ppm'lik konsantrasyonda bir seri galyum çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiler 8-hidroksikinolin ile standart eğri çiziminde anlatıldığı şekilde ekstrakte edilir ve pH'a karşı % ekstraksiyon eğrileri çizilir. Aynı çalışmalar alüminyum (III) için de tekrarlanır. Ga (III)-oksinat kompleksinin kloroform ekstraktının 350-460 nm aralığında kaydedilen absorpsiyon spektrumundan maksimum absorpsiyonun 392 nm'de olduğu görülmüş ve kalibrasyon eğrisinin çiziminde bu dalga boyundaki absorbanlardan yararlanılır.

2.3.5- Farklı pH'larda Ga (III)'un % Ekstraksiyonunun Belirlenmesi

Stok galyum (III) çözeltisinden çeşitli konsantrasyonlarda (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ppm) çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerden deney tüplerine belli hacimlerde (5 ml) örnekler alınır; üzerlerine eşit hacimlerde (2 ml) % 1'lik 8-hidroksikinolin çözeltisinden ilave edilip tüpler iyice karıştırılır. Çözeltilerin son pH'ları kontrol edilir; gerekiyorsa pH=7'e ayarlanır. Çözeltilerin son hacimlerinin eşit olmasına özen gösterilir. Daha sonra tüpler portüp üzerinde belli sıcaklıktaki (30-50°C) su banyosu içine daldırılıp 1 saat arasına karıştırmak suretiyle ısıtılır, ısıtma sonunda soğutulur ve her bir tübe belli hacimde (7 ml) CHCl_3 ilave edilerek bir ayırma hunisinde ekstrakte edilirler. (pH=7'de % 100 ekstraksiyon gerçekleşir.) Ekstraksiyon sonunda sulu ve organik fazlar birbirinden ayrılırlar. Organik faza

yeterli susuz Na_2SO_4 ilave edilerek kurutulur; süzülüp reaktif körüne karşı karşı 392 nm'deki absorbanları okunur. Seçilen her pH için reaktif körü, aynı pH'ta Ga içermeyen çözeltinin oksin/ CHCl_3 ekstraktıdır.

2.3.6- Ga (III) için standart kalibrasyon eğrisinin çizimi

Farklı konsantrasyonlarda galyum (III) çözeltileri % 100 ekstraksiyonun gerçekleştiği pH=7'de yukarıda anlatılan teknikle ekstrakte edilerek organik fazların 392 nm'de reaktif körüne karşı absorbanları, Ga (III) konsantrasyonuna karşı kaydedilir. Çizilen absorban/konsantrasyon eğrisinden (Şekil-9) Ga (III) analizlerinde Beer Kanunu'na uygunluk aralığının (2-18 ppm) olduğu görülür.

2.3.7- 5-Alkanoil-8-hidroksikinolin ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonu

20 ppm'lik galyum çözeltisinden belli miktar (5 ml) alınır ve bu çözelti üzerine 5-alkanoil 8-hidroksikinolin çözeltisinden 2 ml ilave edilir. pH istenen değere HCl çözeltisi ile ayarlanır. Karışım 30-50°C'de 1 saat süreyle su banyosu içinde ara-sıra karıştırılarak ısıtılır. Karışım oda sıcaklığına soğutulup ortama CHCl_3 ilave edilir; 15 dakika süreyle yine ısıtarak ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonunda fazlar birbirinden ayrılır; organik faz üzerine yeterli miktarda susuz Na_2SO_4 ilave edilerek organik fazın kurutulması sağlanır ve süzülür. Organik faz üzerine belli konsantrasyonlardaki HCl çözeltisi ilave edilerek, organik fazdaki galyum sulu faza geri sıyrılır. Asidik galyum çözeltisi NaOH ile nötralize edilerek pH=7'ye ayarlanır. 8-hidroksikinolin ile bilinen metodlarla tayin edilir. Kalibrasyon eğrisinden Ga (III) ekstraksiyon verimi belirlenir.

Al (III) için de benzer şekilde hareket edilir. 20 ppm'lik

Al (IID) çözeltisi ile galyum (IID) ekstraksiyonunda anlatıldığı gibi çalışılır. Kalibrasyon eğrisinden Al (IID) ekstraksiyon verimi belirlenir.

3- SONUÇLAR

3.1- Sentezlenen maddelere ait yapı aydınlatma verileri

Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları ve IR pikleri aşağıda verilmiştir (Sentez koşullarında açıl grubunun aromatik halkaya takılma yeri literatür verilerinden bilinmektedir). [9]

1-) 5-Miristoil 8-hidroksikinolin (Mox)

Kapalı formülü : $C_{29}H_{33}NO_2$

Erime noktası : 61°C

Molekül ağırlığı : 355 g/mol

Elementel analiz sonucu

Hesaplanan değerler

C : % 77.40

C : % 77.75

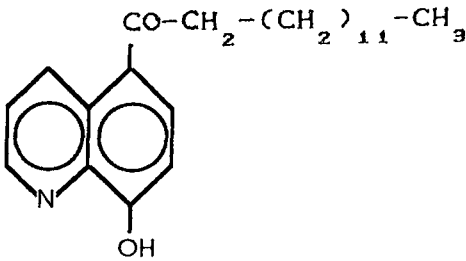
H : % 9.58

H : % 9.30

N : % 4.01

N : % 3.94

Açık formülü



$$\begin{aligned} \nu_{CH} &= 2900 - 2850 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=O} &= 1670 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=C=N} &= 1620, 1570, 1510 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

2-) 5-Palmitoil 8-hidroksikinolin (Pox)

Kapalı formülü : $C_{25}H_{37}NO_2$

Erime noktası : $79^{\circ}C$

Molekül ağırlığı : 383 g/mol

Elementel analiz sonucu

Hesaplanan değerler

C : % 78.73

C : % 78.33

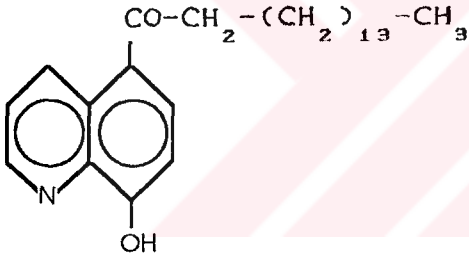
H : % 9.76

H : % 9.66

N : % 3.65

N : % 3.66

Acık formülü



$$\nu_{CH} = 2900 - 2850 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C=O} = 1670 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{C=CC=N} = 1620, 1570, 1510 \text{ cm}^{-1}$$

3-) 5-Stearoil 8-Hidroksikinolin (Sox)

Kapalı formül : $C_{27}H_{41}NO_2$

Erime noktası : $85^{\circ}C$

Molekül ağırlığı : 411 g/mol

Elementel analiz sonucu

Hesaplanan değerler

C : % 78.80

C : % 78.83

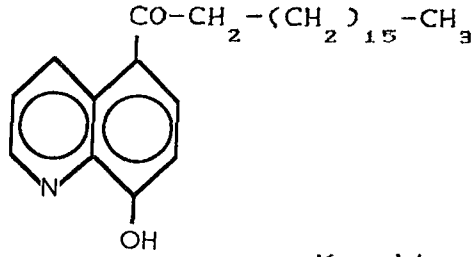
H : % 10.00

H : % 9.98

N : % 3.40

N : % 3.41

Açık formülü



Karakteristik IR pikleri

$$\text{IR (KBr)} = \nu_{\text{CH}} = 2900 - 2850 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1670 \text{ cm}^{-1}$$

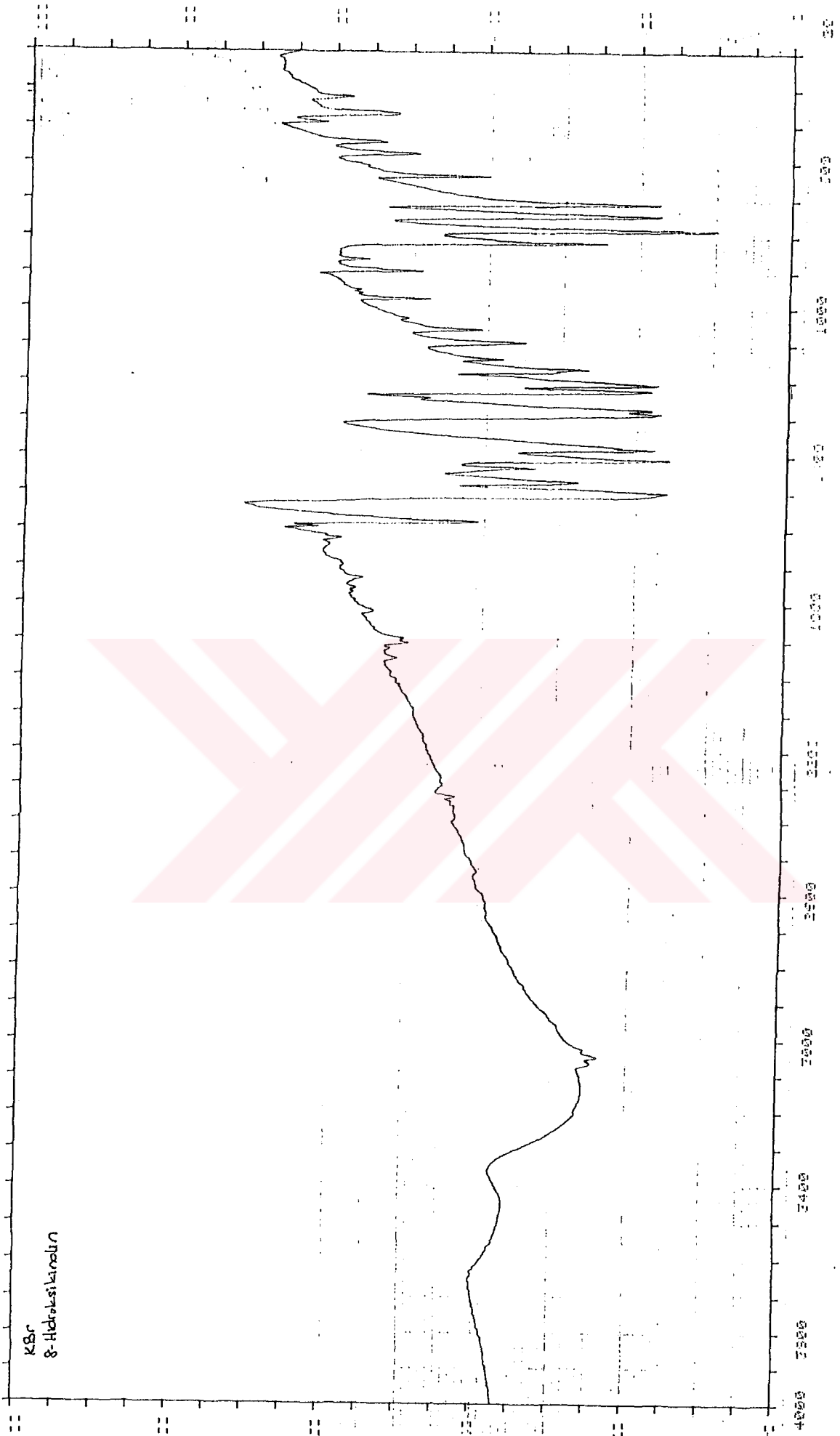
$$\nu_{\text{C=CC=N}} = 1620, 1570, 1510 \text{ cm}^{-1}$$

3.2- 8-Hidroksikinolin ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonuna pH'nin etkisi

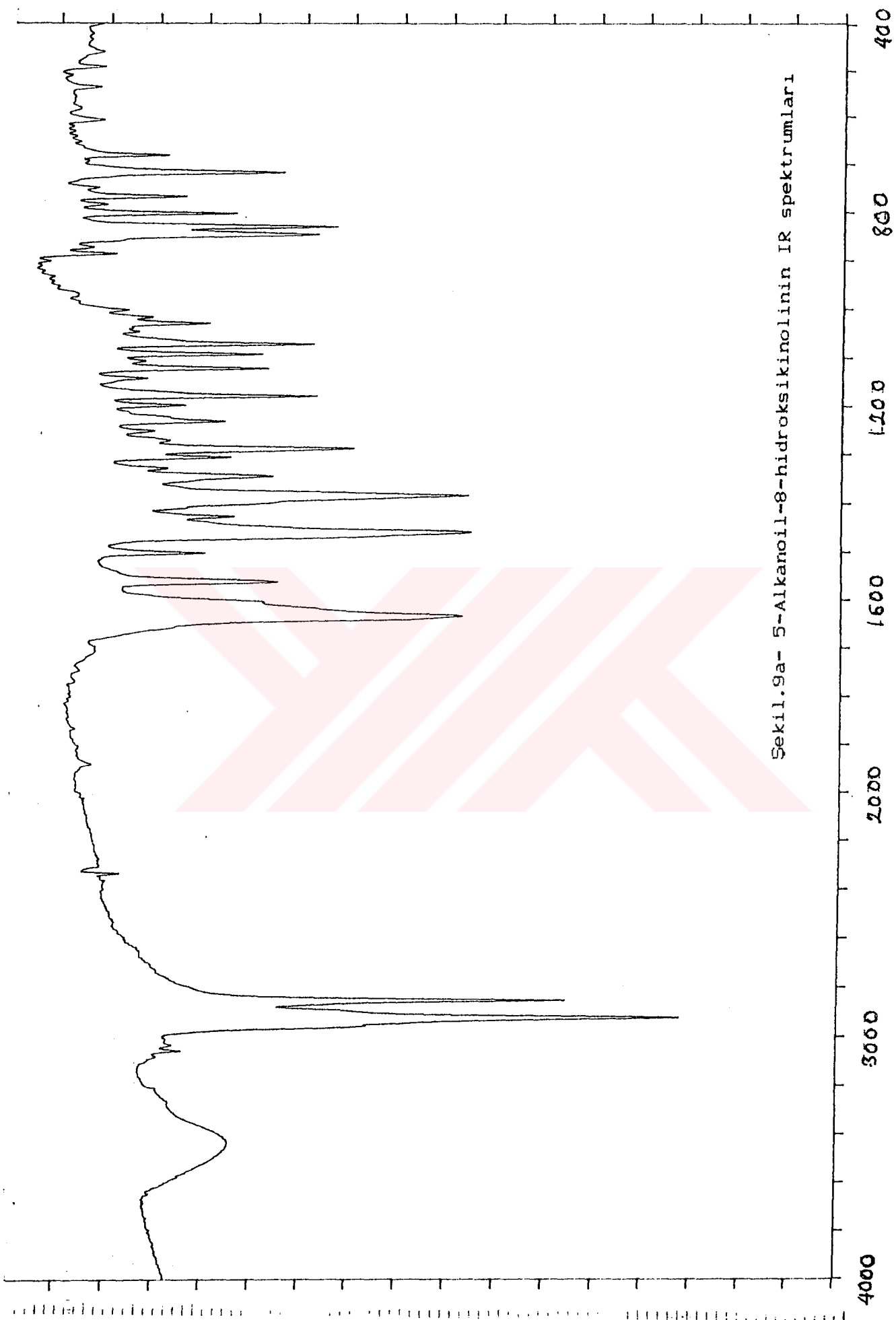
Ekstraksiyon işlemi çeşitli pH'larda yapıldı ve pH - % Ekstraksiyon değerleri tablo ve grafik ile gösterildi (Tablo.1, Şekil.10).

Tablo.1- 8-Hidroksikinolin ile galyum, alüminyum ekstraksiyonlarına pH etkisi değerleri

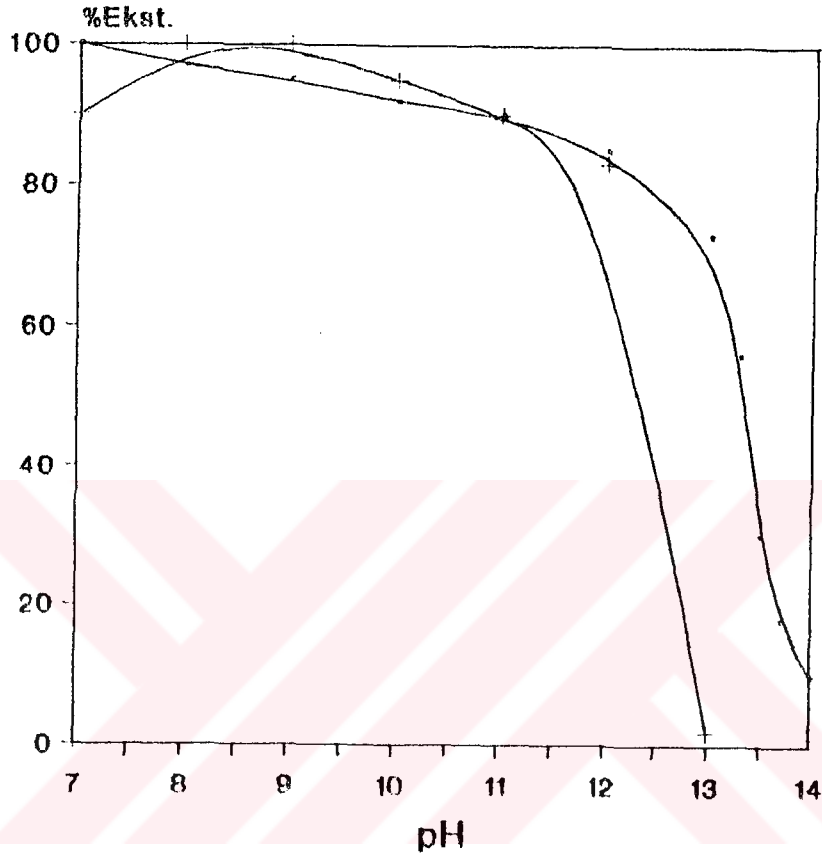
pH	- % Ekst. -	
	galyum	alüminyum
7	100	90
8	97	100
9	95	100
10	92	95
11	90	90
12	85	83
13	73	2
13.3	56	-
13.5	30	-
13.7	18	-
14.0	10	-



Sekil.9- 8-Hidroksikinolinin IR spektrumları



Şekil.9a- 5-Alkanol-8-hidroksikinolinin IR spektrumlari



· · · Ga — — — Al

Şekil.10- 8-Hidroksikinolin ile galyum, alüminyum ekstraksiyonlarına pH'ın etkisi

Kuvvetli kateki ortamda da ($\text{pH} > 14$) galyumun ekstraksiyonu araştırıldı. Bu amaçla çeşitli çözücü ve çözücü karışımları denendi. Ancak CHCl_3 , CCl_4 , benzen, toluen, eter, diisopropileter, n-dekanol, izoamilalkol, n-dekanol + izoamilalkol, toluen + n-dekanol, CHCl_3 + izoamilalkol, toluen + izoamilalkol, benzen + CHCl_3 , benzen + n-dekanol, CCl_4 + izoamilalkol, CCl_4 + n-dekanol vb. çözücü ve çözücü karışımları kullanılmasına rağmen $\text{pH} > 14$ 'de 8-hidroksikinolin ile ekstrakte edilemedi.

3.3- Galyum için standart kalibrasyon eğrisinin çizimi

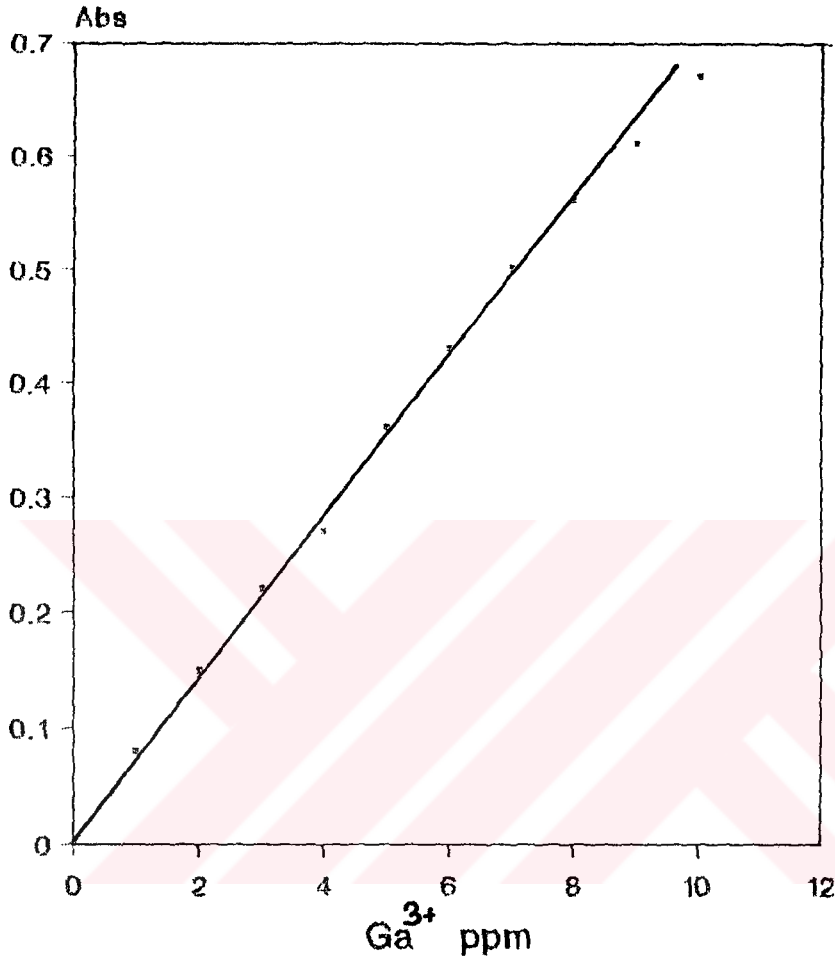
Ekstraksiyonun % 100 olduğu pH = 7.0'de 8-hidroksikinolin ile çeşitli galyum miktarları için 392 nm'de absorpsiyon değerleri okundu ve standart eğri çizildi.

Absorpsiyonun konsantrasyon ile doğru orantılı olduğu Beer Kanunu'na uygunluk aralığı Ga (III) için 2 - 18 ppm (veya $2.9 \cdot 10^{-5} - 2.6 \cdot 10^{-4}$ M) olarak verildi. Ga analizleri, bu aralıkta yer alan değerler dikkate alınarak yapıldı.

Tablo.2- Galyum'un çeşitli konsantrasyonlardaki absorpsiyon değerleri

[Ga ³⁺] ppm	Abs(392)
1	0.08
2	0.15
3	0.22
4	0.27
5	0.36
6	0.43
7	0.50
8	0.56
9	0.61
10	0.67

$$V_{org} = V_{sulu} = 7 \text{ ml}$$



Sekil.11- Oksin ile galyum standart eğrisi

3.4- 5-Alkanol-8-Hidroksikinolin bileşikleri ile galyum ve alüminyum ekstraksiyonu

8-Hidroksikinolinin asidik ve bazik çözeltilerde çözünürlüğünün fazla olması nedeniyle bu reaktifle galyum

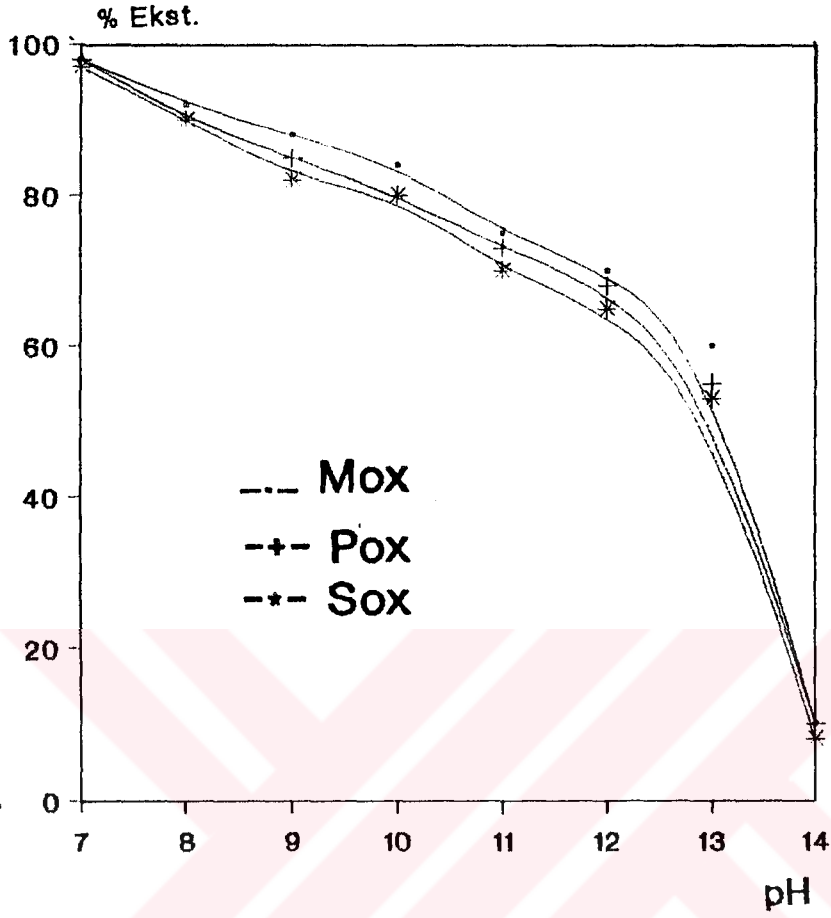
ekstraksiyonu reaktif kaybına neden olmakta dolayısıyla ekstraksiyon işlemleri ekonomik olmamaktadır. Bunun önüne geçmek için 8-hidroksikinolinin çözünürlüğünü azaltmak düşüncesiyle 5-alkanoil 8-hidroksikinolinler sentez edildi. Bunlar 5-miristoil-8-hidroksikinolin (Mox), 5-palmitoil 8-hidroksikinolin (Pox) ve 5-stearoil 8-hidroksikinolin (Sox)'dur. Ekstraksiyon işlemleri sentezlenen bu maddelerle tekrarlandı.

3.5- 5-Alkanoil-8-Hidroksikinolinlerle galyum ekstraksiyonuna pH etkisi

Bu çalışma için 20 ppm'lik çeşitli pH'larda galyum çözeltileri hazırlandı, bunların ekstraksiyonları çalışma metodunda anlatıldığı gibi yapıldı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi (Şekil.12, Tablo.3).

Tablo.3- 5-Alkanoil-8-Hidroksikinolinlerle galyum ekstraksiyonuna pH etkisi değerleri

pH	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
7	98	98	97
8	92	90	90
9	88	85	82
10	84	80	80
11	75	73	70
12	70	68	65
13	60	55	53
13.30	32	28	25
13.50	17	15	14
13.70	10	10	8



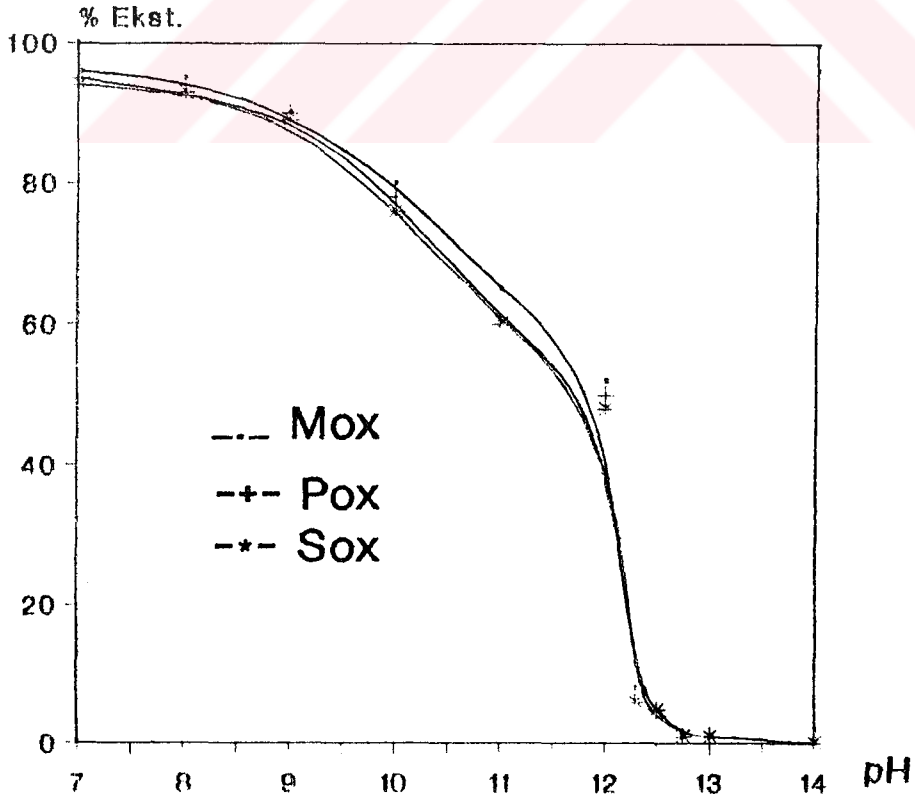
Sekil.12- Alkanol oksinlerle Ga(III) ekstraksiyonuna pH etkisi

3.6- Alüminyum ekstraksiyonuna pH etkisi

Bazik alüminat çözeltisi kullanılmak suretiyle 20 ppm Al^{3+} içeren pH = 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 olan çözeltiler hazırlandı, bu çözeltilerin ekstraksiyonları galyum için verilen çalışma metodunda belirtildiği gibi yapılarak alüminyumun pH'a bağlı ekstraksiyonları saptandı.

Tablo.4- Al(III) 'ün alkanoil oksinlerle ekstraksiyonuna pH etkisi değerleri

pH	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
7	96	95	94
8	95	93	93
9	90	90	89
10	80	78	76
11	65	60	60
12	52	50	48
12.30	8	6	6
12.50	5	4	5
12.75	1	1	1
13	1	1	1
14	0	0	0



Şekil.13- Al(III) 'ün alkanoil oksinlerle ekstraksiyonuna pH etkisi

Dağılım Katsayısı : Bir A türünün dağılım katsayısı A türünün organik fazda var olan bütün kimyasal formlarının konsantrasyonunun, A türünün sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna oranıdır.

$$D = \frac{\sum [A]_{org}}{\sum [A]_{sulu}}$$

Tablo.5- Al³⁺ ve Ga³⁺'un pH'a bağlı dağılım katsayıları

pH	Mox		Pox		Sox	
	Ga ³⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	Al ³⁺
7	49	24	49	19	32	17.3
8	11.5	19	9	13.3	9	11.5
9	7.3	9	5.7	9	4.6	8.1
10	5.3	4	4.0	3.8	4.0	3.0
11	3.0	1.9	2.7	1.6	2.3	1.5
12	2.3	1.1	2.1	1.0	1.9	1.0
12.30	2.2	0.09	2.3	0.06	1.8	0.06
12.50	2.0	0.05	2.1	0.04	1.7	0.05
12.75	1.6	0.01	1.7	0.01	1.5	0.01
13	1.5	0.01	1.4	0.01	1.2	0.01

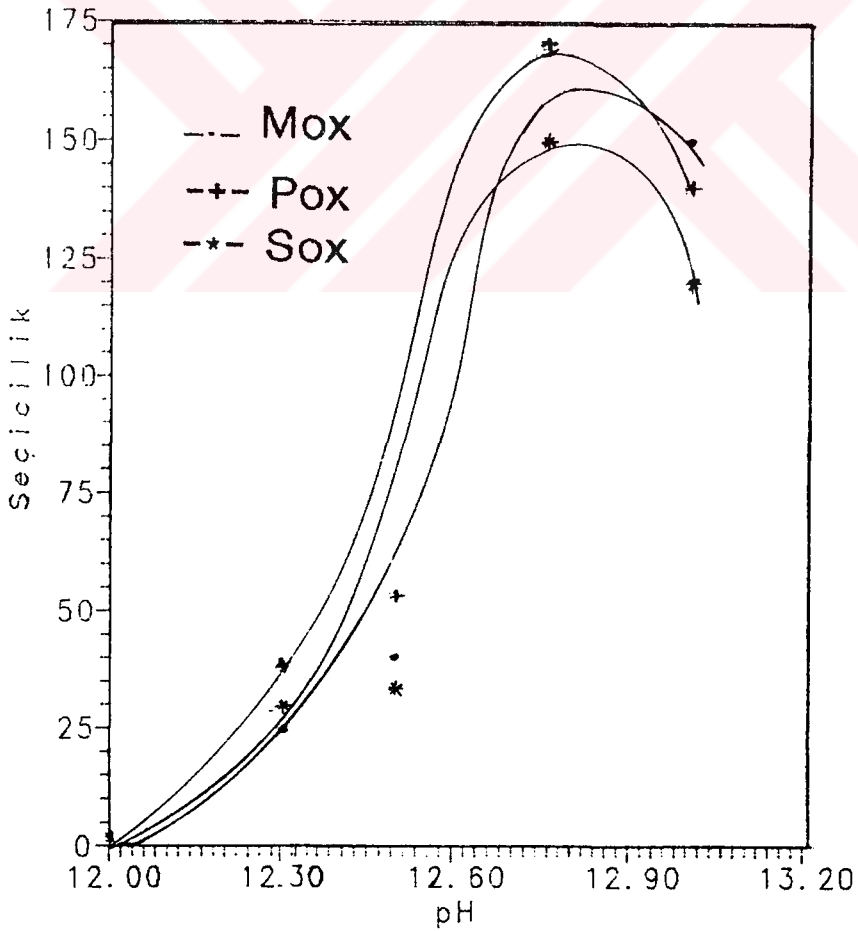
S = Seçicilik (selektivite); Ga(IID)'un Al(IID)'a göre seçimli ekstraksiyonunun bir ölçüsüdür.

$$S = \frac{D_{Ga^{3+}}}{D_{Al^{3+}}}$$

Alkanoil oksin/CHCl₃ ekstraksiyon sisteminde çeşitli pH'lardaki seçicilik değerleri Tablo.6 ve Sekil.14'de gösterilmiştir.

Tablo.6- Çeşitli pH'lardaki selektivite (seçicilik) değerleri

pH	S		
	S = Mox	S = Pox	S = Sox
7	2.04	2.60	1.85
8	0.61	0.68	0.78
9	0.81	0.63	0.57
10	1.33	1.05	1.33
11	1.60	1.69	1.53
12	2.10	2.10	1.90
12.30	24.50	38.00	30.00
12.50	40.00	53.00	34.00
12.75	160.00	170.00	150.00
13	150.00	140.00	120.00



Şekil.14- Alkanoil oksinlerle ekstraksiyonda pH'a bağlı seçicilik

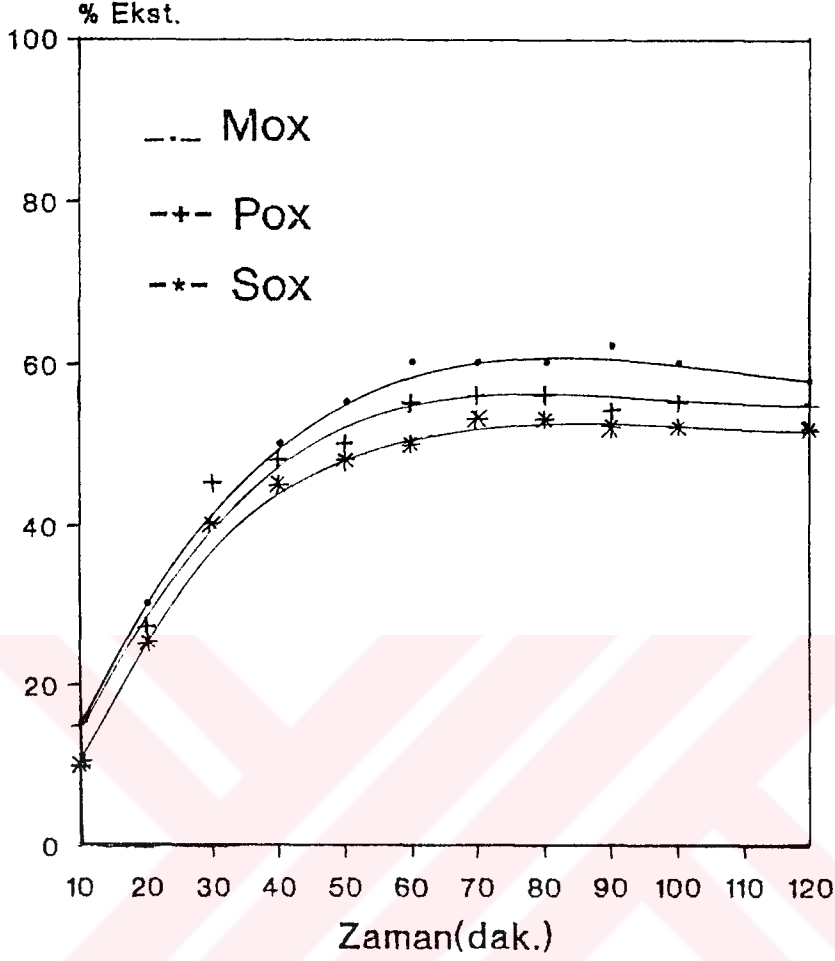
3.7- Optimum ekstraksiyon süresinin saptanması

Seçimlilik oranının yüksek olması nedeniyle pH = 13'te galyum çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden çeşitli tüplere aynı hacimde alınıp çeşitli zaman aralıklarında çalışma metodunda anlatıldığı gibi çalışılarak zamana bağlı % ekstraksiyonlar bulundu (Tablo.7).

Tablo.7- Zamana bağlı % Ekstraksiyon değerleri

Zaman (dakika)	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
10	15	15	10
20	30	27	25
30	45	45	40
40	50	48	45
50	55	50	48
60	60	55	50
70	60	56	53
80	60	56	53
90	62	54	55
100	60	55	56
120	58	55	52

5-Alkanoil 8-hidroksikinolinler kullanılarak yapılan ekstraksiyonda maksimum verim için 60 dakikanın yeterli olduğu sonucuna varıldı.



Şekil.15- Alkanoil oksinlerle Ga ekstraksiyonunun zamana bağımlılığı

Faz transfer katalizörleri kullanılarak bu sürenin kısaltılabileceği öngörülmektedir (67). Alkanoil oksin yerine saf oksin (8-hidroksikinolin) ve ekstraksiyon yardımcısı olarak da sodyum maleat kullanımıyla Ga(III)'un pH=13'teki ekstraksiyonun maleatsız hale nazaran hızlandırılabilceği kanıtlanmıştır.

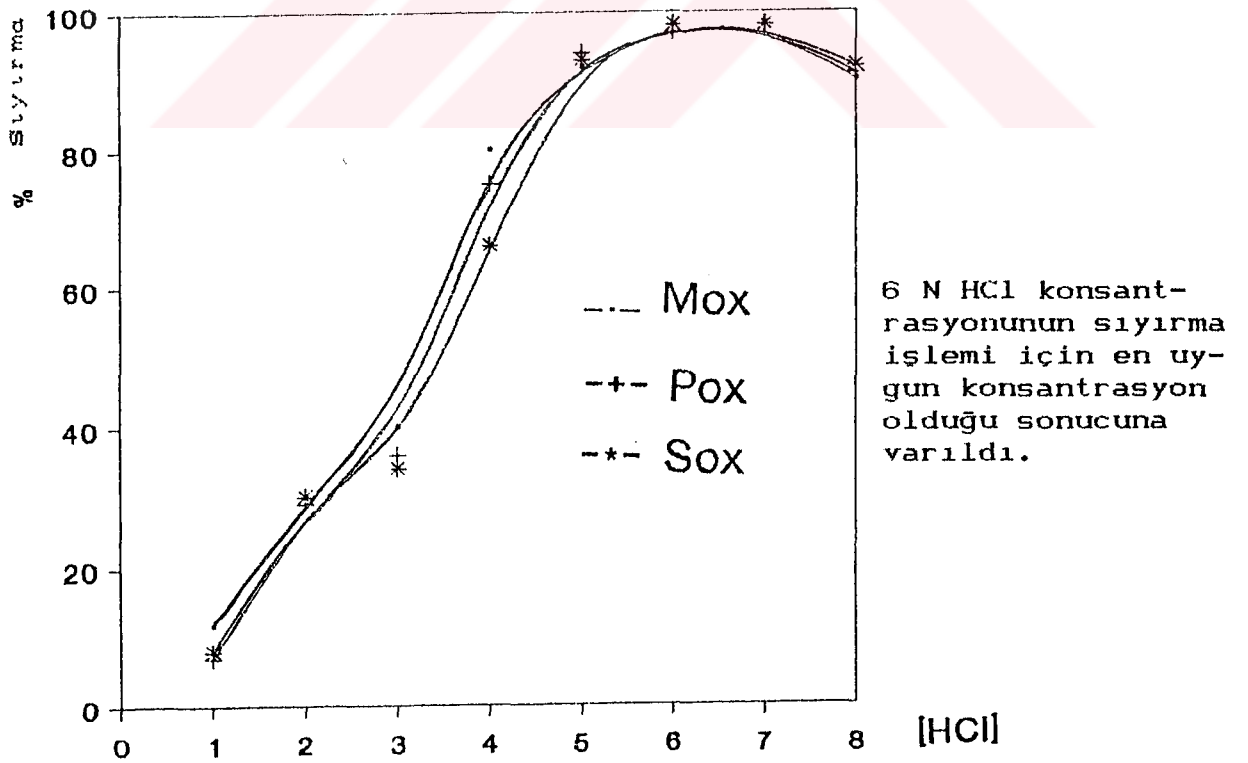
Aynı işlem alkanoil oksin/organik çözücü ekstraksiyon sistemine ekstraksiyon yardımcısı olarak dekanolik asit sodyum tuzu ve 2-etil hekzanol katılarak uygulandığında ekstraksiyon hızında önemli değişmelerin olmadığı gözlenmiştir.

3.8- 5-Alkanoil 8-Hidroksikinolin ile ekstrakte edilen galyumun yeniden sulu faza alınması işlemine pH'ın etkisi

Organik faza çekilen galyumun hangi pH'da maksimum verimle sulu faza alınabildiği araştırıldı, aşağıdaki değerler bulundu (Tablo.8 ve Şekil.16).

Tablo.8- HCl ile sulu faza geri ekstraksiyon yüzdeleri

[HCl]	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
1	12	7	8
2	30	29	30
3	40	36	34
4	80	75	66
5	92	89	85
6	98	97	98
7	98	98	98
8	90	91	91



Şekil.16- pH=13'te organik faza çekilmiş Ga(III)'ün sulu faza sıyırılmasının HCl konsantrasyonuna bağımlılığı

3.9- Galyum ekstraksiyonunun sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Belli konsantrasyonlarda (20 ppm) pH=13 olan galyum çözeltisi kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda 1 saat ısıtılmak suretiyle ve çalışma metodunda anlatıldığı gibi çalışılarak en uygun sıcaklık bulunmaya çalışıldı (Tablo.9 ve Şekil.17).

Tablo.9- Galyum ekstraksiyonunun sıcaklığa bağlılığı

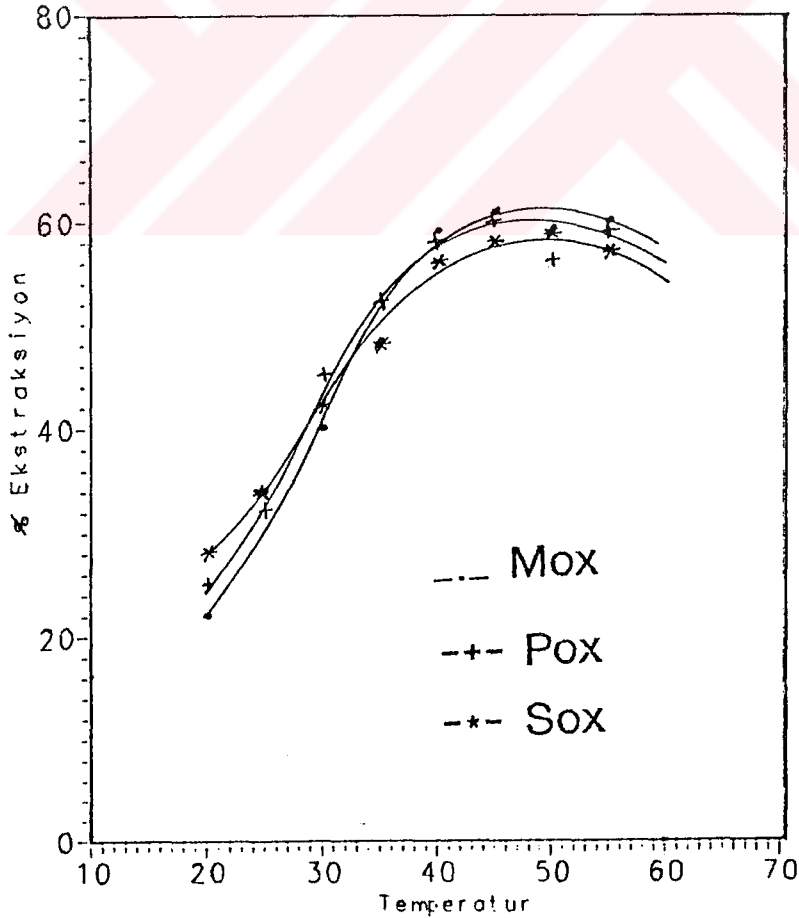
Sıcaklık	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
20	22	25	28
25	34	32	34
30	40	45	42
35	48	52	48
40	59	58	56
45	61	60	58
50	59	56	59
55	60	59	57
60	-	-	-

3.10- Galyum ve alüminyum ekstraksiyonunun konsantrasyona bağlı olarak incelenmesi

(Burada fazla Al yanında az Ga'un bulunduğu Bayer Alüminat liköründeki koşulların simülasyonu için 250 ppm'e kadar Ga'un ekstraksiyonunu 6000 ppm'e kadar Al varlığında ne derece etkileneceği araştırılmıştır.) Çeşitli konsantrasyonlarda pH=13 olan galyum (III) çözeltileri hazırlanarak, bu çözeltiler %1'lik oksin türevleri ile ayrı ayrı çalışma metodunda anlatıldığı gibi çalışılarak, % ekstraksiyonları bulundu (Tablo.10 ve Şekil.18).

Tablo.10- Ga ekstraksiyonunun Ga konsantrasyonuna bağımlılığı
(pH=13)

[Ga ³⁺] ppm	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
25	60	56	53
50	60	57	55
75	61	57	55
100	59	56	56
125	60	56	54
150	58	55	50
175	50	50	48
200	45	50	44
225	45	48	44
250	40	45	35

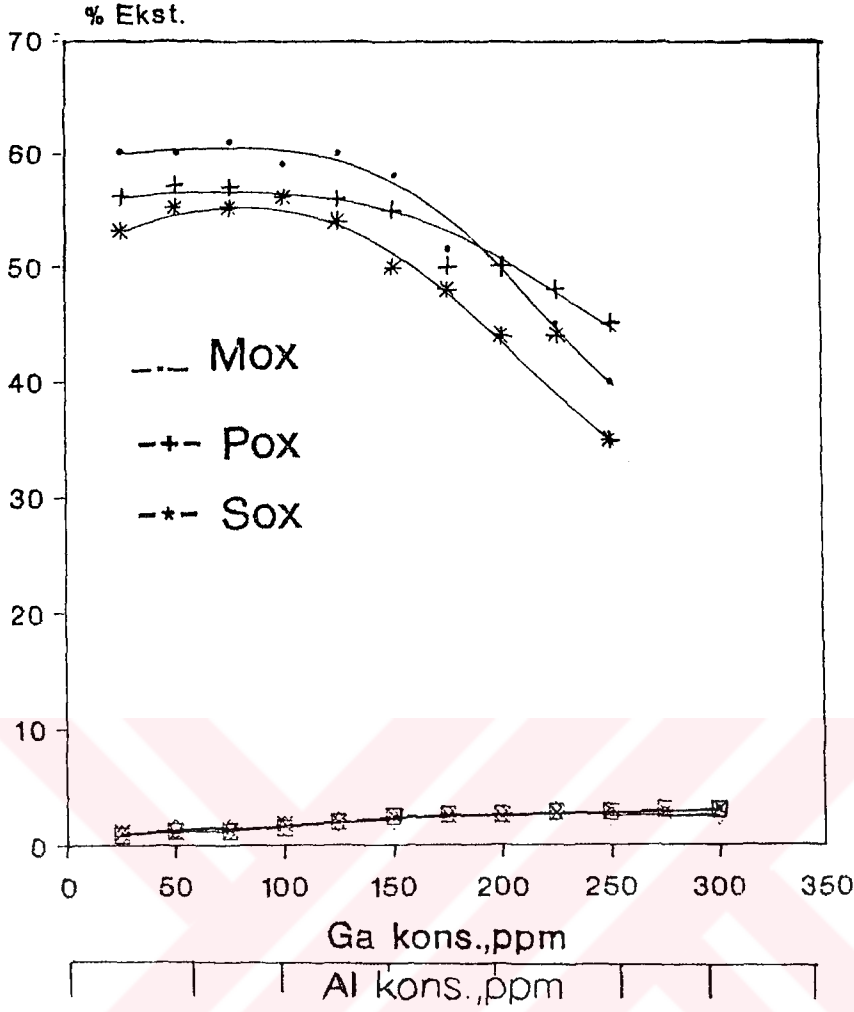


Şekil.17- Galyum ekstraksiyonunun sıcaklığa bağımlılığı

Tablo.11- Al ekstraksiyonunun Al konsantrasyonuna bağımlılığı
(pH=13)

[Al ³⁺] ppm	% Ekstraksiyon		
	Mox	Pox	Sox
500	0.9	1.1	1
1000	1.2	1.1	1.4
1500	1.2	1.3	1.5
2000	1.5	1.8	1.7
2500	2.0	1.9	2.0
3000	2.5	2.4	2.2
3500	2.6	2.5	2.5
4000	2.6	2.4	2.2
4500	2.8	2.7	2.8
5000	2.8	2.2	2.5
5500	3.0	2.5	2.5
6000	3.0	2.6	2.6

Ga ve Al'un pH=13'te alkanoil oksinlerle ekstraksiyonunun bu metal iyonlarının konsantrasyonlarına bağımlılığı eğrilerinden (Şekil.16); CO₂ çöktürmesi ve kısmi nötralizasyon işlemleriyle ekstraksiyona hazır hale getirilen Bayer alüminat likörünün değişik Al/Ga konsantrasyon kombinasyonları için ekstraksiyonla kazanılan Ga ürünün hangi oranda Al ile kirleneceği kestirilebilir.



Şekil.18- Ga ve Al ekstraksiyonlarının konsantrasyona bağımlılığı

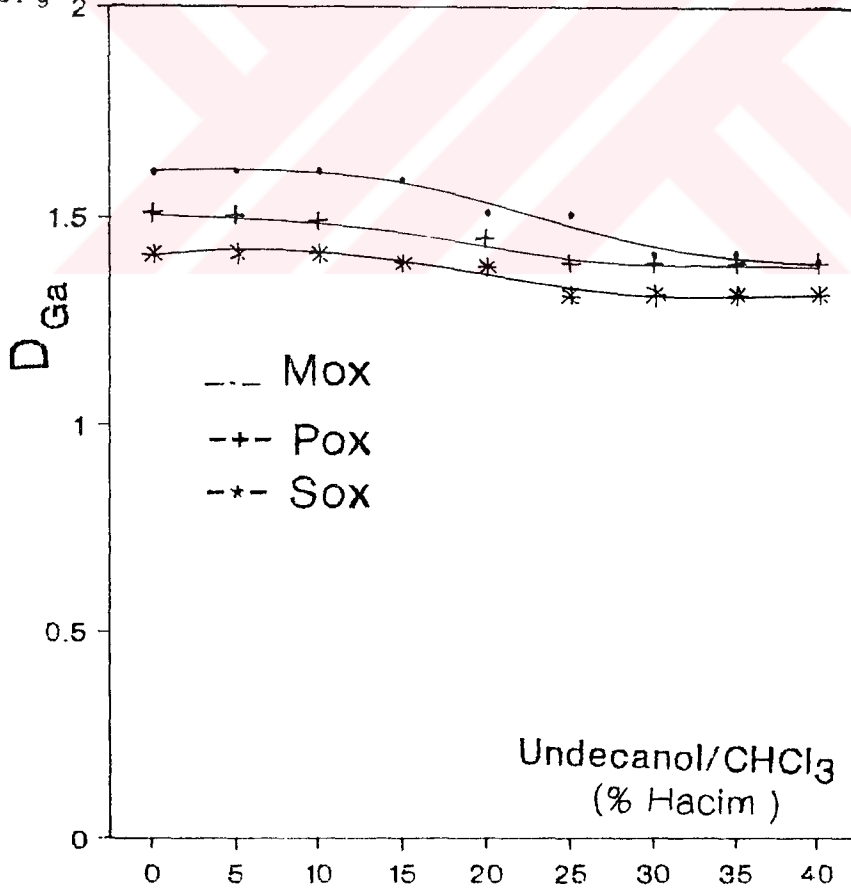
3.11- Galyum'un dağılım katsayısına uzun zincirli alkollerin etkisinin incelenmesi

(Bu deneyde köpük ve üçüncü faz oluşumunu engelleyici ve ekstraksiyonu kolaylaştırıcı yardımcı madde olarak ortama katılabilen uzun karbon zincirli alkollerin varlığının Ga ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır.) pH=13 olan 20 ppm'lik Ga(III) çözeltisi %1'lik oksin türevleri ile çeşitli konsantrasyonlarda (V/V) karıştırılmış olan $CHCl_3$ + Undekanol karışımları ile ekstrakte edildiler ve ekstraksiyon sonunda dağılım katsayısının değişimi bulundu (Tablo.12 ve Şekil.19).

Tablo.12- Undekanol konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısının değişimi

CHCl ₃ +Undekanol	Dağılım Katsayısı		
	Mox	Pox	Sox
0	1.60	1.50	1.40
5	1.60	1.50	1.40
10	1.60	1.48	1.40
15	1.58	1.40	1.38
20	1.50	1.44	1.37
25	1.56	1.38	1.30
30	1.40	1.38	1.30
35	1.40	1.38	1.31
40	1.38	1.38	1.30

$$V_s = V_{org} = 7 \text{ ml}$$



şekil.19- Alkanol oksinlerle Ga ekstraksiyonunda çözücü karışımındaki undekanol konsantrasyonuna bağlı olarak dağılım katsayısının değişimi

3.12- 5-Alkanoil 8-Hidroksikinolinlerin geri kazanılması

5-Alkanoil- 8-hidroksikinolinlerin kuvvetli alkali çözeltilerde kısmen çözüldükleri (% 1) gözlemlenmiştir. Bu durum doğrudan galyum ekstraksiyonu sırasında kayıplara neden olmakla birlikte 8-hidroksikinolin ile ekstraksiyondan farklı olarak 5-Alkanoil 8-hidroksikinolinleri geri kazanmak mümkündür. Bunun için organik faz 6 N HCl ile muamele edilerek galyumun maksimum verimle sulu faza geçmesi sağlanır. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra gerekiyorsa Na_2CO_3 ile nötrale edilir. Böylece organik faza alınan 5-Alkanoil 8-hidroksikinolin tekrar ekstraksiyon ortamına kazanılabildiği gibi organik fazın buharlaştırılması suretiyle yeniden katı halde elde edilip saflaştırılabilir.

3.13- Sentetik alüminat çözeltisinin 5-Alkanoil 8-hidroksikinolinler ile ekstraksiyonu

Bu amaçla 70 ppm galyum, çeşitli konsantrasyonlarda alüminyum içeren ve pH'sı 13 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere 5-Alkanoil 8-hidroksikinolinlerin $CHCl_3$ 'deki % 10'luk çözeltisi ilave edildi ve 40°C'de 1 saat çalkalanmak suretiyle ekstraksiyon işlemi beş kez tekrarlandı. Aşağıdaki sonuçlar bulundu (Tablo.13).

Tablo.13- Sentetik alüminat çözeltisinin ekstraksiyonu

Hazırlanan sentetik çözelti	Ekstraksiyon ppm ve % olarak			
	ppm Mox	% Eks.	ppm Pox	% Eks.
70 ppm Ga ³⁺ 300 ppm Al ³⁺	42.46	% 61	37.49	% 54
	2.4	% 0.008	2.5	% 0.008
70 ppm Ga ³⁺ 700 ppm Al ³⁺	43.26	% 62	38.25	% 55
	2.30	% 0.003	3.50	% 0.005

3.14- Seydişehir Alüminyum Tesisleri alüminat çözeltisinden 5-Alkanoil 8-hidroksikinolinler ile galyum ekstraksiyonu

Seydişehir Alüminyum Tesisleri "zayıf kalevi" alüminat çözeltisinin AAS ile yapılan analizlerinde 171 mg/l galyum, 27 g/l Al, ve 87 g/l sodyum içerdiği görülmüştür. Bu "zayıf kalevi" alüminat çözeltisinin 100 ml'sinden ilk bulanma başlayıncaya kadar CO₂ gazı geçirildi, bir süre kendi haline bırakılarak çökmenin tamamlanması sağlandı. Çökelti süzüldü, süzüntünün pH'ı kontrol edildi (pH = 13.50). 1:1 suyla seyreltilerek pH'ın düşmesi sağlandı (pH=13). Ortama 5-Alkanoil -8-hidroksikinolin'in CHCl₃'de çözünmüş % 10'luk çözeltisi ilave edilerek 40°C'ye kadar 1 saat su banyosu üzerinde ısıtılarak ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işlemi beş kez tekrarlandı. Organik faza alınmış olan galyum 6 N HCl ile her seferinde sulu faza sıyrılarak atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile tayin edildi. Böylece alüminat çözeltisinden 5 kez tekrarlanan ekstraksiyon işlemiyle toplam olarak;

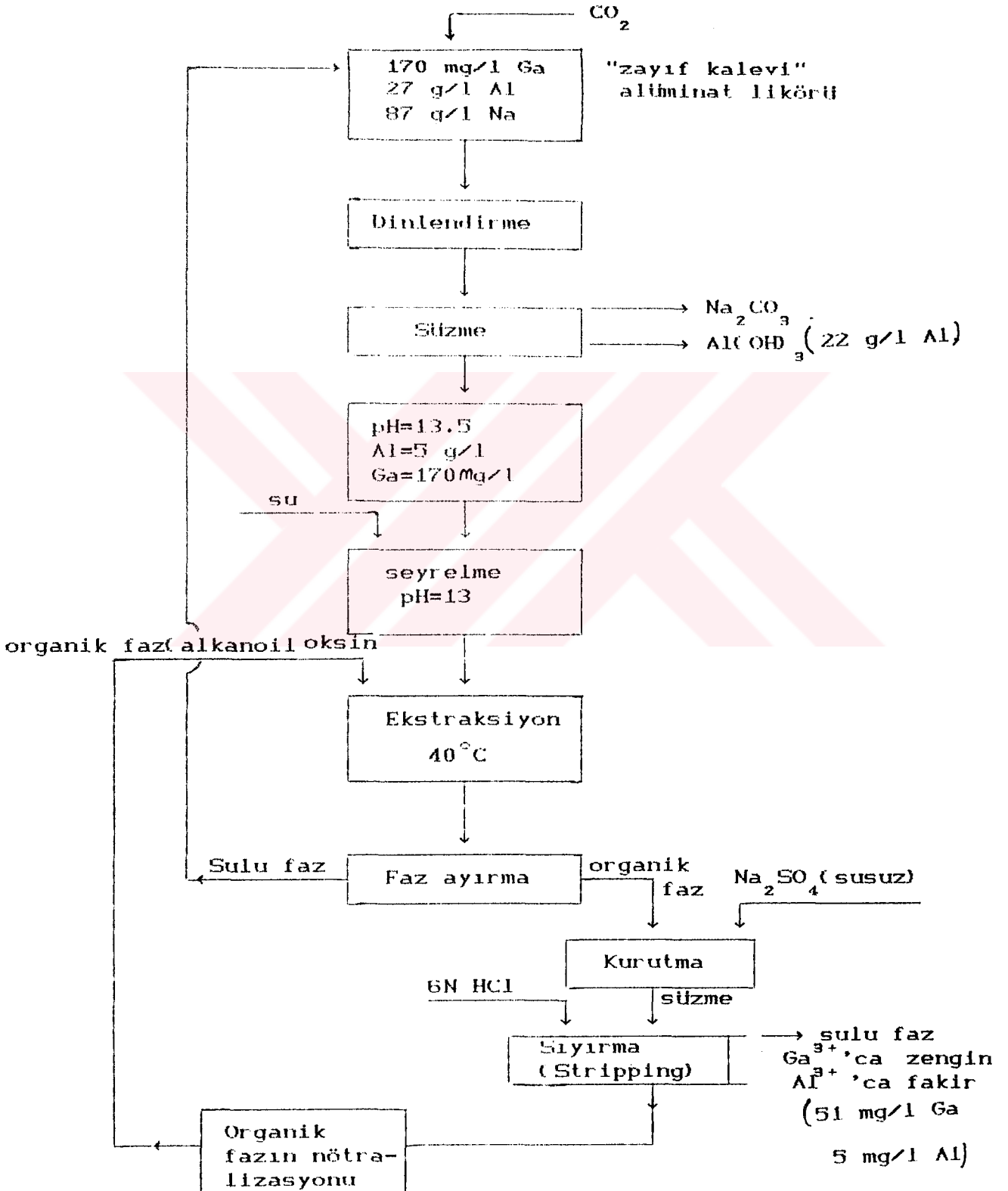
5-Miristoil-8-Hidroksikinolin'in % 35 galyum,
 5-Palmitoil-8-Hidroksikinolin'in % 32 galyum,
 5-Stearoil-8-Hidroksikinolin'in % 30 galyum,
 ekstrakte edebildiği gözlenmiştir.

Ekstrakte edilen Ga (IID), % 0.5 oranında Al (IID) içermektedir; bu da Ga'un oldukça seçimli ve saf olarak ekstrakte edilip kazanabildiğini ortaya koymaktadır.

Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nin Bayer Prosesi alüminat liköründen fazla Al(IID) yanında makul bir verimle Ga(IID) kazanılmasına yönelik ve sınıai ölçeğe de uyarlanabilen bu prosesin akış şeması Şekil 20'de gösterilmiştir.

CO₂ çöktürmesi, pH ayarlaması (nötralizasyon-seyreltme), alkanoil oksin ekstraksiyonu ve asidik sıyırma işlemlerinin çeşitli olası kombinasyonlarını kullanarak ekonomik önemi olan farklı prosesler de geliştirilebilir. Bu bağlamda sunulan çalışmanın bulguları, pilot projelerle desteklenmelidir.

Şekil.20- Bayer prosesi alüminat liköründen sıralı ölçüğe uyarlanabilecek bir prosesle Ga(III) kazanımı.



L I T E R A T U R

- 1- Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie,
(eds. Ernst Bartholome, Ernst Biekert, Heinrich Hellmann)
Verlag Chemie, Weinheim., 12(1967)67-72.
- 2- Winnacker Kùchler Chemische Technologie
(eds. Karl Winnacker, Leopold Kùchler) Carl Hanser Verlag,
Mùnchen 5(1975)557.
- 3- Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
(eds. Herman F. Mark, Donald F. Othmer, Charles G.
Overberger), John Wiley and Sons, New York.,
11(1980)604-620.
- 4- Comprehensive Inorganic Chemistry
(eds. J. C. Bailar, H. J. Emeleus, Sir Ronald Nyholm)
Pergamon press, Oxford., (1973) 1069-1077.
- 5- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage,
(ed. R. J. Meyer), Springer Verlag, Berlin., (1974).
- 6- Methoden der Organischen Chemie (ed. Eugen Mùller).,
Georg Thieme Verlag., 4(1970)319-342.
- 7- Oxine and its Derivatives (ed. R. G. W. Hollingshead),
Butterworths scientific publications, London., (1954).
- 8- Org. reac. (eds. Roger Adams, A. H. Blatt, V. Boekelheide)
Vol.1. (1942)342.
- 9- D. V. Banthorpe., Chem Rev., 70(1970)295.
- 10- G. Manecke and H. P. Aurich., Makromol Chem., 133(1970)83.
- 11- K. W. Rosenmund, W. Schurr., Ann. Chem., 460(1928)56.
- 12- W. E. Barch. J. Am. Chem. Soc., 57(1935)2330.
- 13- F. F. Blicke and O. J. Weinkauff., J. Am. Chem. Soc.,
54(1932)330.
- 14- E. H. Cox. J. Am. Chem. Soc., 52(1930)352-365.
- 15- L. F. Fieser and C. K. Bradsher., J. Am. Chem. Soc.,
58(1936)1739-1741.
- 16- H. Meerwein, Ber., 66(1933)411.
- 17- K. V. Answers, H. Plötz, W. Noll, Liebigs, Ann. Chem.,
535(1938)219.
- 18- Konomu Matsumura., J. Am. Chem. Soc., 57(1935)124-128.

- 19- T. Moeller and A. Cohen, *J. Analyt. Chem.*, 22(1950)686-698
- 20- W. Geilmann and Fr. W. Wrigge., *Z. Anorg. Chem.*, 209(1932)129.
- 21- T. Duprus and C. Duvall., *Analyt. Chim. Acta.*, 3(1949)328.
- 22- S. Lacroix., *Analyt. Chim. Acta.*, 2(1948)767.
- 23- W. Geilmann and Fr. W. Wrigge. *Z. Anorg. Chem.*, 212(1933)32.
- 24- S. Lacroix. *Analyt. Chim. Acta.*, 1(1947)260-290.
- 25- E. B. Sandell, *Analyt. Chem.*, 19(1947)63.
- 26- H. C. Fogg, C. James. *J. Am. Chem. Soc.*, 41(1919)947.
- 27- Peter R. Radvila, *Chimia.*, 37(1983)15-18.
- 28- P. Breteque *Chemie Ing. Techn.*, 29(1957)311.
- 29- J. Stary, *Analyt. Chim. Acta.*, 28(1963)132-149.
- 30- A. Yushi, K. Imai, H. Wada, M. Shiro, G. Nakagawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59(1986)3847-54.
- 31- F. Baykut, R. Apak ve İzzet Tor, *Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. İ.Ü.M.F. Yayınları, İstanbul.*, (1987)338-9.
- 32- J. Helgorsky, A. Leveque, *Alman Patenti, Ger. Offen* 2,530,880(22 Jan 1976).
- 33- J. Helgorsky, A. Leveque, *A.B.D. Patent.* 3,971,843(1976).
- 34- A. Leveque, J. Helgorsky "The recovery of gallium from Bayer process aluminate solutions by liquid-liquid extraction" *International Solvent Extraction Conference (ISEC-77) proceedings, Inorganic processes section.* sf. 439-442
- 35- W. M. Budde, J. A. Hartlage. *A.B.D. Patenti.* 3,637,711(1972).
- 36- Sumitomo Chem. Co. Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 59 50, 024, 22 Mar. 1984. (C.A. 101(1984) 25691t).
- 37- D. Bauer and Y. Pescher. Cluzeau, *Hydrometallurgy;* 18(1987)243-253.
- 38- B.Pesic and T. Zhou. *Journal of Metals;* (1988)24-26.
- 39- B. Pesic and T. Zhou, *Journal of Metals;* (1988)
- 40- T. Sato and H. Oishi, *Hydrometallurgy;* 16(1986)315-324.
- 41- A. Altorfer, E. Wahler, N. P. Wynn, *Eur. Pat. Appl.*

- E.P. 334,730,25 Mar. 1988 (C.A. 112 (1990)40130e)
- 42- Y. Tsukamoto, Y. Iketani, K. Arai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. 02,125,821 14 May 1990, (C.A. 115(1991)12832d)
- 43- G. Roy Lewis, A.B.D. Pa 4,965,054 23 Oct 1990, (C.A. 114(1991)65241w)
- 44- J. M. Achille De Schepper, G. L. B. Guy Haesebroek, L. Antoine Van Pegethem, Eur.Pat. Appl. EP 324,963 18 Jan 1988, (C.A., 111(1989)2370724)
- 45- P. Pfueller. Eur. Pat. Appl. EP 294,751, 14 Dec 1988, (C.A. 111(1989)43141z).
- 46- Y. Minagawa, M. Tanaka, K. Yamaguchi, Eur. Pat. Appl. EP 234,319,02 Sep 1987. (C.A. 108(1988)60020q)
- 47- Y. Minagawa, M. Tanaka, K. Yamaguchi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP. 62,143,824; 27 Jun 1987. (C.A. 107(1987)179404n)
- 48- J. M. Lamerant, Eur. Pat. Appl. EP 265,356., 24 Oct.1986 (C.A. 109(1988)41319y).
- 49- T. Yotsuyanagi, Y. Nishiyama, A.B.D. Pat. 4,631,177 23 Dec. 1986, (C.A. 106(1987)180320t).
- 50- T. Fukutake, Y. Muroki, T. Okano, T. Matsumura Jpn. Kokai Tokkyo JP 63,107,704, 12 May 1988 (C.A. 109(1988)172947z)
- 51- H. Egawa, M. Nakayama, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,224,735, 19 Sep 1988. (C.A. 110(1989)215653r).
- 52- J. L. Sabot, R. Fitoussi, Eur. Pat. Appl. EP 290,318, 6 May 1987. (C.A. 110(1989)79913w).
- 53- G. Cote, M. Chapuis and F. James, Analysis 18(1990)509-15. (C.A. 114(1991)93873x)
- 54- T. Shimizu, Y. Okushita, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,30,320., 9 Feb. 1988. (C.A. 108(1988)208251p).
- 55- B. Pesic, T. Zhou. JOM 41(1989)6 (C.A. 111(1989)118543t)
- 56- B. Pesic, T. Zhou., "Innovations Matter Process. Using Aqueous, Colloid Surf. Chem., Proc. Top. Symp. (1989) (C.A. 111(1989)100720p)
- 57- M. Matsuda, K. Ochi., Nippon Kagaku Kaishi 4(1990)415-20 (C.A. 112(1990)220677x)

- 58- Sumitomo Chem. Co., Yushin Kataoka ve arkadaşları
E. P. 0,076,404., 13.04.1983.
- 59- Y. Koide, H.Hakonohara, K. Jinnai, K. Yamada
Bull. Chem. Soc. Jpn. 60(1987)2327-2333.
- 60- Y. Koide, S. Sato, K. Yamada., Bull. Chem. Soc. Jpn.
59(1986)715.
- 61- J. Helgorsky, A. Leveque, FP. 2,307,047., (1976)
- 62- J. Helgorsky, A. Leveque, GP. 2,743,475., (1978)
- 63- J. Helgorsky, A. Leveque, FP. 2,397,464., (1979)
- 64- Aschland Chemical Co. (D. M. Sager'in R. Apak'a 11 Şubat
1992 tarihli mektubu, 5200 Blazer Parkway, Dublin, Ohio,
43017, A.B.D.)
- 65- T. Sato, T. Nakamura, M. Yabuta, H. Oishi., Chem. Lett.,
(1982)591.
- 66- J. Burgess, "Metal Ions in Solution" John Wiley and Sons.
New York., (1978)259.
- 67- J. Szymanowski ve G. Cote, "Catalytic Effects in Solvent
Extraction" presentation, ISECOS-92 International Solvent
Extraction Conference, 22-24 Sept., 1992, Voronezh,
Russia.