

Rubidyumun Çeşitli Kayaçlardan ve Alkali Klorür Karışımlarından Ayrılması Amacıyla Yapılan Çalışmalar

Ayşegül Türk BAYDIR¹ Yunus ERDOĞAN²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

²Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya.

Geliş Tarihi:05.03.2013; Kabul Tarihi:22.05.2013

Özet

Rubidyum hem maddi hemde kullanım alanları açısından oldukça değerli bir elementtir. Bu nedenle rubidyum elementiyle ilgili yapılan çalışmalar oldukça çekici hala gelmektedir. Rubidyumun kendisine ait mineral yatakları yoktur. Rb, lepidolit ve pollucitin prosesinin yan minörü olarak elde edilir. Bu yataklar dünyada birkaç pegmatit bölgeleri içinde birlikte bulunur. Bu çalışmada rubidyum elementi ve bugüne kadar rubidyum elementinin ayrılması amacıyla yapılmış çalışmalar araştırılmış ve yer verilmiştir. Rubidyumun ayrılması için, çöktürme yöntemi, ekstraksiyon ve absorpsiyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler farklı kaya örneklerinde ve alkali klorür karışımlarında çalışılmıştır. Çöktürme yöntemlerinde rubidyum Rb_2SnCl_6 bileşiği halinde çöktürülerek ayrılmıştır. Rubidyumun ayrılması amacıyla kullanılan en yeni metotlar rubidyumun taç eterlerle ekstraksiyonuna dayanır. Bu yöntem pahalı olmasına rağmen % 100 verimle rubidyum elde edilmektedir.

Anahtar kelimeler

Rubidyum;
Rubidyumun Ayrılması;
Taç eter; Çöktürme
Yöntemi; Ekstraksiyon;
Lepidolit; Pollucit.

The Studies Have Been made to Separation Of The Rubidium From Various Rock Samples and Mixtures Of Alkali Chloride

Abstract

Rubidium is a valuable element due to its cost and in terms of application areas. For this reason, the studies made on the element rubidium is still quite attractive. There is no Rubidium's own mineral deposits. Rb, is obtained as a minor side from lepidolite and pollucitin process. These deposits are located around the world together in a few pegmatite zones. In this study, the element of rubidium and studies about the separation of the rubidium investigated and given. For separation of the rubidium precipitation method, extraction and absorption methods are used. These methods has studied with different rock samples and mixtures of alkali chloride. Rubidium, as a compound of Rb_2SnCl_6 separated by precipitation. The new methods are used for the separation of Rubidium is extraction of the element by the crown ethers. Although method is expensive %100 rubidium is obtained with this method.

Key words

Rubidium; Separation
of Rubidium; Crown
Ether; Precipitation
Method; Extraction;
Lepidolite;Pollucit.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1.Giriş

Alkali metal olan Rb periyodik tabloda 1A grubunda sezyum ile potasyumun arasında bulunur. Doğal oluşan Rb hafifçe radyoaktiftir. Rb aşırı derecede reaktif bir metaldir. Suyu patlayarak ayrıştırır ve açığa çıkan H_2 'nin yanmasına neden olur. Havayla kendiliğinden tepkimeye girer. Reaktifliğinden dolayı kendisi ve bileşikleri tehlikeli materyallerdir, depolanması ve taşınması sırasında muhtemel reaktantlardan izole edilmesi gerekir(Butterman &

Reese, 2003). Rb yer kabuğunda bakır, çinko, kurşundan daha fazla bulunmasına rağmen kendine ait mineral yatakları yoktur. Kanada, Namibya ve Zambiya'daki birkaç küçük yataktan sezyum ve lityum madeni üretim prosesinden küçük miktarlarda üretilir. Rb metali ve bileşikleri az miktarda ABD'de ham madde ithalinden üretilmektedir. Rubidyumun, sezyumun yerine veya sezyumla birlikte bazı uygulamaları vardır. En önemli uygulama alanı fiber optik telekomünikasyon sisteminde kullanılan özel cam

üretimidir. Rubidyumun fotoemiyon özellikleri onun gece görüş aletlerinde fotoelektrik hücrelerde ve fotomultipler tüplerde kullanımına olanak sağlamaktadır(Butterman & Reese, 2003).

Rb metali gramla satılmakta ve birim fiyatları metalin saflığına göre değişir. 2001 yılında ABD’de yerel bir şirket 1 g % 99,8 saflıkta metal için 52 \$, 2011 yılında 1 g % 99,75 saflıkta metal için 72,1 \$ önermiştir. (<http://periodictable.com>, 2012; Reese, R.G., 1999). Yüksek fiyatından ve ticari olarak az bulunan metal olmasından dolayı ABD’de yıllık tüketimi 1 metrik tonu nadiren aşmaktadır ve tüm dünyada belki de bunun iki katıdır. Rb metali % 99 ve % 99,8 Rb içerikli yüksek saflıkta teknik olarak pazarlanmaktadır. Rb metalinden ticari olarak daha değerli Rb bileşikleri % 99 ve % 99,99 saflıkta hazırlanmaktadır(Butterman & Reese, 2003). Şu iyi bilinmektedir ki Rubidyum ve sezyum kaynakları tüm dünyada sınırlıdır ve ihtiyaç arttıkça bu metallerin fiyatları da artmaktadır. Bu nedenle Rubidyum ve sezyum metali üzerine yapılan çalışmalar daha dikkat çekici olmaktadır(Cui et al., 2007).

Tuzlu sular önemli bir Rubidyum ve sezyum kaynaklarıdır. Rubidyum ve sezyumun bu sulardaki bolluğu suyun cinsine göre değişmektedir. Çin tuzlu su kaynakları bakımından bir hayli zengin bir ülkedir. Rubidyum, potasyum, sodyum ve sezyumun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin benzer olması nedeniyle bu alkali metal iyonlarını içeren tuzlu su karışımlarından Rubidyum ve sezyumun ayrılması zordur. Bu yüzden tuzlu su sistemlerinden Rubidyum ve sezyumun ayrılması için basit ucuz ve pratik yöntem geliştirilmesi çok önemlidir (Ye et al., 2009; Hu et al., 2002; Collins, 1963).

Rubidyum elementi ile ilgili Türkiye de yapılan bilimsel çalışma sayısı ise yok denecek kadar azdır. Bu amaçla Türkiye de bu alanda çalışma yapmak isteyen bilim adamlarına katkısı olacağı düşünülerek bu çalışmada rubidyum ve eldesi ile ilgili yapılmış olan yabancı çalışmalar araştırılmış ve yer verilmiştir. Bu çalışmalar farklı kayaçlar ve alkali klorür karışımlarına uygulanmıştır. Yapılan çalışmalarda kayaçlardan alkali klorür elde etme

yöntemleri de verilmiştir. Kayaçların cinsi genellikle belirtilmemiştir. Rubidyumun elde edilmesi amacıyla yapılan bu çalışmalarda çöktürme yöntemi ekstraksiyon yöntemi ve absorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Rubidyumun maddi değerinin yüksek olması ve geniş kullanım alanlarının bulunması çalışmanın önemini göstermektedir.

2. Rubidyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Rb metali yumuşak, beyaz, gümüş renkli ve yoğunluğu 1,52’dir. Erime noktası 39 °C ve kaynama noktası 696 °C’dir. (<http://periodictable.com>, 2012). Alkali metal olan Rb periyodik tabloda 1A grubunda sezyum ile potasyumun arasında bulunur. Doğal oluşan Rb hafifçe radyoaktiftir. Rb aşırı derecede reaktif bir metaldir. Suyu patlayarak ayrıştırır ve açığa çıkan H₂’nin yanmasına neden olur. Havayla kendiliğinden tepkimeye girer. Reaktifliğinden dolayı kendisi ve bileşikleri tehlikeli materyallerdir, depolanması ve taşınması sırasında muhtemel reaktantlardan izole edilmesi gerekir.

Doğada Rb atom ağırlığı 85 ve 87 olan kütlece yüzdeleri sırayla % 72,2 ve % 27,8 olan iki izotopu halinde bulunur. ⁸⁷Rb, 49 milyar yıl yarı ömrüyle radyoaktif bir elementtir. Rb’un 24 tane diğer izotopları vardır ki bunlarda radyoaktiftir ve yapay olarak hazırlanabilir. Metalürjik olarak Rb alkali ve toprak alkali metallerle antimon bizmut ve altın gibi alaşım oluşturur ve ayrıca civayla amalgamı vardır. Kimyasal olarak sezyumdan sonra ikinci elektropozitif element olup sezyumdan sonra anyonların büyük miktarıyla iyonik bağlı bileşik yapar ve bu bileşiklerin bazıları higroskopiktir. Buna ek olarak asetat karbonat halojen oksit nitrat ve sülfat gibi anyon ve radikallerle suda çözülebilir bileşikler yapar (Butterman & Reese, 2003).

3. Rubidyum İçeren Kayaçlar

Rubidyumu saf halde barındıran ekonomik maden yatağı yoktur. Bileşiminde potasyum elementi bulunduran mineraller en önemli rubidyum kaynağı

olup, bu mineraller içinde rubidyum düşük oranlarda bulunmaktadır. Potasyum içeren minerallerin yer aldığı en önemli kayaç türü pegmatitlerdir. Bazı önemli potasyum minerallerinin rubidyum içerikleri şu şekildedir: Biyotit % 4,1; lepidolit %3.2; mikroklin % 3; muskovit % 2,1; pollusit 1.4; karnallit ve silvit % 0,2'dir (Norton, 1973). Rubidyumun diğer bir kaynağı da deniz suları olup, Salar de Atacama, Şili ve Çin'de Caidam Basin bölgelerindeki deniz sularında rubidyum içeriği oldukça belirgindir (Norton, 1973; www.houstonlakemining.com, 2003). Rb'un kendine has mineral yatakları olmamasına rağmen sezyum ve lityum yataklarında birlikte bulunur. Bu yataklar ABD ve diğer bazı ülkelerde bulunmaktadır.

4. Rubidyumun Kullanım Alanları

Rubidyumun başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir:

1. ^{82}Rb 'den radyasyonla ayrışma ürünü ^{82}Sr pozitron emisyon tomografisinde kullanılır. Rb izotopu PET içinde kullanılan bazılardan biridir. Fakat özellikle kalp içinde bölgesel kan akışının değerlendirilmesi ve koroner atardamar hastalığı için en uygun olanıdır(Butterman & Reese, 2003; Yoshinaga et al., 2006).
2. Rb pazarını oluşturan özel camlar fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde ve gece görüş aletlerinde kullanılır(Anan'ev, Miklin, Nelyubina, & Poroshina, 2004; Butterman & Reese, 2003; Kennedy, 1938). Bu tip camlara Rb_2CO_3 katkı maddesi olarak kullanılır, elektrik iletkenliğini düşürerek kararlılığı ve sürekliliği sağlar.
3. Rb'un fotoemisyon özelliği elektromagnetik radyasyonla etkilendiği zaman serbest elektron yayan yüzeyi aşağıdaki uygulamalara imkân tanır.
4. Rb-tellurium fotoemissive yüzeyi farklı elektronik dedektör ve aktivasyon aletlerinde birleşimin fotoelektrik hücrelerde kullanılır.
5. Bir Rb-Cs-Sb kaplaması radyasyon dedektör aletlerinde, medikal araçlarda ve gece görüş

aletlerinde kullanılan fotomultipler tüplerin fotokatotlarına yaygın bir şekilde uygulanır.

6. Rb, ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren termionic dönüştürücü elektrotların üzerinde kaplama olarak kullanılır. Rb iyonları elektrotlar arasındaki yükleri nötralleştirir ve böylece dönüştürücüye doğru elektron akışını artırır. Aslında dönüştürücünün güç üretimini artırır.
7. Radyoaktif Rb kan akışını izleyici olarak kullanılır.
8. Rb tuzları epilepsi tedavisi için sakinleştirici ve uyku ilacı olarak kullanılır.
9. Rb bazen KI'ün yerine kullanılarak tiroid bezi genişlemesinin tedavisinde kullanılır.
10. Rb tuzları arsenikli ilaçların kontrol edilmesinde antişok ajan olarak kullanılır.
11. Rb vakum elektron tüpleri içinde artık oksijenin tutucusu olarak kullanılır.
12. Rb_2CO_3 sentetik fiber üretiminde kullanılır.
13. Rb bazı organik reaksiyonlar için kokotalist olarak kullanılır.
14. Radyoaktif ^{87}Rb 'nin ^{86}Sr 'ye ayrışması kayaların ve minerallerin yaşlarını hesaplamak için büyük ölçüde kullanılır.
15. Bazen sezyumla birlikte birbirinin yerine kullanılabilen Rb yeni tip atomik saatlerin yapımında kullanılır(Butterman & Reese, 2003; Vecchio, Venkatraman, Shea, Maeder, & Ryser, 2010).

Rb'un kimyasal ve fiziksel özellikleri sezyumla oldukça benzerdir ve bu iki element çoğunlukla birlikte kullanılır veya bazı uygulamalarda birbirinin yerine kullanılabilir. Çoğu kullanım alanlarında sezyum Rb'un yerine kolaylıkla kullanılabilir ve aynı zamanda ucuz olması nedeniyle Rb'a tercih edilir. Fakat Rb'un eşsiz olduğu ve sezyuma göre daha uygun olduğu kullanım alanları da vardır(Carrico & Hedrick, 1985; Wagner,2011; www.houstonlakemining.com, 2003).

5. Rubidyumun Ana Kayaçtan Ayrılması

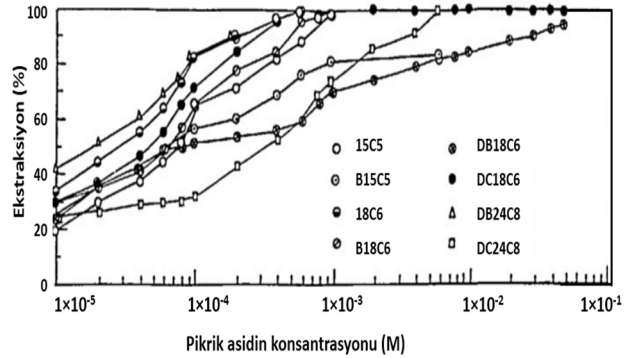
Rb metali 1861 yılında Gustav Kirchoff ve Robert Bunsen tarafından keşfedilmiştir. Sezyumu takiben

spektroskop kullanılarak tanımlanan ikinci elementtir ve bir yıl önce sezyum bulunmuştur. Rubidyum, Latince rubidus derin kırmızı anlamında olup emisyon spektrumundaki kırmızı renkli çizgilerden bu ismi almıştır. Bunsen karbonat ve kloritini doğal kaynak suyundan alkali buharlaştırmasıyla izole etmiştir. Rubidyum-hidrojen-tartaratın karbon ile indirgenmesi sonucu ayrıca Rb metalini ekstrakte etmiştir. Rubidyumun 1920'lere kadar yani küçük miktarda fotoelektrik hücrelerde kullanımına kadar endüstriyel uygulama alanı olmamıştır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinin sezyuma çok benzer olmasından dolayı Rb'un çoğu sezyum bileşiklerinin yanında endüstriyel olarak ve araştırmalarda kullanılmıştır (Butterman & Reese, 2003).

Rubidyum RbCl, RbClO₄, RbSO₄, veya Rb₂(PtCl₆) şeklinde gravimetrik olarak tespit edilebilir. Kalay klorürün alkollü çözeltisi RbCl'ün konsantre HCl çözeltisiyle heksaklorostannat bileşiği Rb₂SnCl₆ bileşiği üretmek için karıştırılır. Ayrıca dipikrilamin (NO₂)₃C₆H₂.NRb. C₆H₂ (NO₂)₃ bileşiği üretmek için kullanılır. 6-kloro-5-nitro-m-toluen sülfonik asit ile sülfonat bileşiği CH₃C₆H₂(Cl)(NO₂)SO₃Rb üretilir (Leddicotte, 1962). Rb ve diğer alkali metaller (Na, Li, K, Cs) diğer elementlerden en iyi şekilde Berzelius ve Smith metoduyla ayrılır. Berzelius metodu HF-HClO₄-H₂SO₄ karışımını kullanarak materyali ayrıştırıp sonrasında uygun Rb bileşiklerinin çöktürülmesi için alkali sülfatlarını alkali klorürlerine dönüştürür. Smith'in metodu, Rb kaynağını CaCO₃ ve NH₄Cl karışımıyla birlikte ısıtarak ayrıştırır. CO₂ ve NH₃ ortamı terk ederken karışım kireçtaşı ve CaCl₂'e indirgenir. Isıtmaya devam edildiğinde CaCl₂ kütlesi sinterlenirken çoğu metal düşük çözünürlüklü oksitine dönüşür. Soğutmadan sonra suyla ekstrakte edilebilir, alkali metallerin tümü ve kalsiyumun belirli bir kısmı klorürleri olarak ekstrakte olur. Kalsiyum, karışımdan amonyum karbonat ve oksalat ile çöktürülerek ayrılır. Filtrasyonu takiben çözünür Rb tuzları ve diğer alkali metaller uygun gravimetrik tuzlara dönüştürülebilir. Rb ve diğer alkali metallerin tespiti için bu yöntemde Ba, Sr, Mg, borat sülfat ve fosfat engel teşkil eder. Ayrıca

kalsiyumun amonyum karbonat ile çöktürülmesinde Ba ve Sr'da ayrılacaktır. Mg, magnezyum amonyum fosfat veya magnezyum hidroksidin çöktürülmesi ile ayrılabilir. Çözeltiyeye metil alkol eklenip kuruluğa kadar karışım buharlaştırılırsa boratlar klorür çözeltisinden metilborat olarak uçar. Sülfat iyonları çözeltilerden klorür karışımına BaCl₂ eklenerek BaSO₄ olarak ayrılır. Ba'un fazlası amonyum karbonatla çöktürülerek ayrılır. pH kontrol altında tutularak ZnCO₃ ve FeCl₃ çözeltisi ile fosfat çökecektir (Leddicotte, 1962).

Mohite ve Burungale farklı taç eterler kullanılarak rubidyumun ekstraksiyonu çalışılmıştır. Çalışmanın temeli Rubidyum içeren örneklerin pikrik asit ortamından nitrobenzen içinde ki taç eter tarafından absorpsiyonuna dayanır. En iyi sonuç ise Dibenzo-24-crown-8 tarafından elde edilmiş olup verim % 99 civarındadır(Şekil 1) (Mohite & Burungale, 1999).

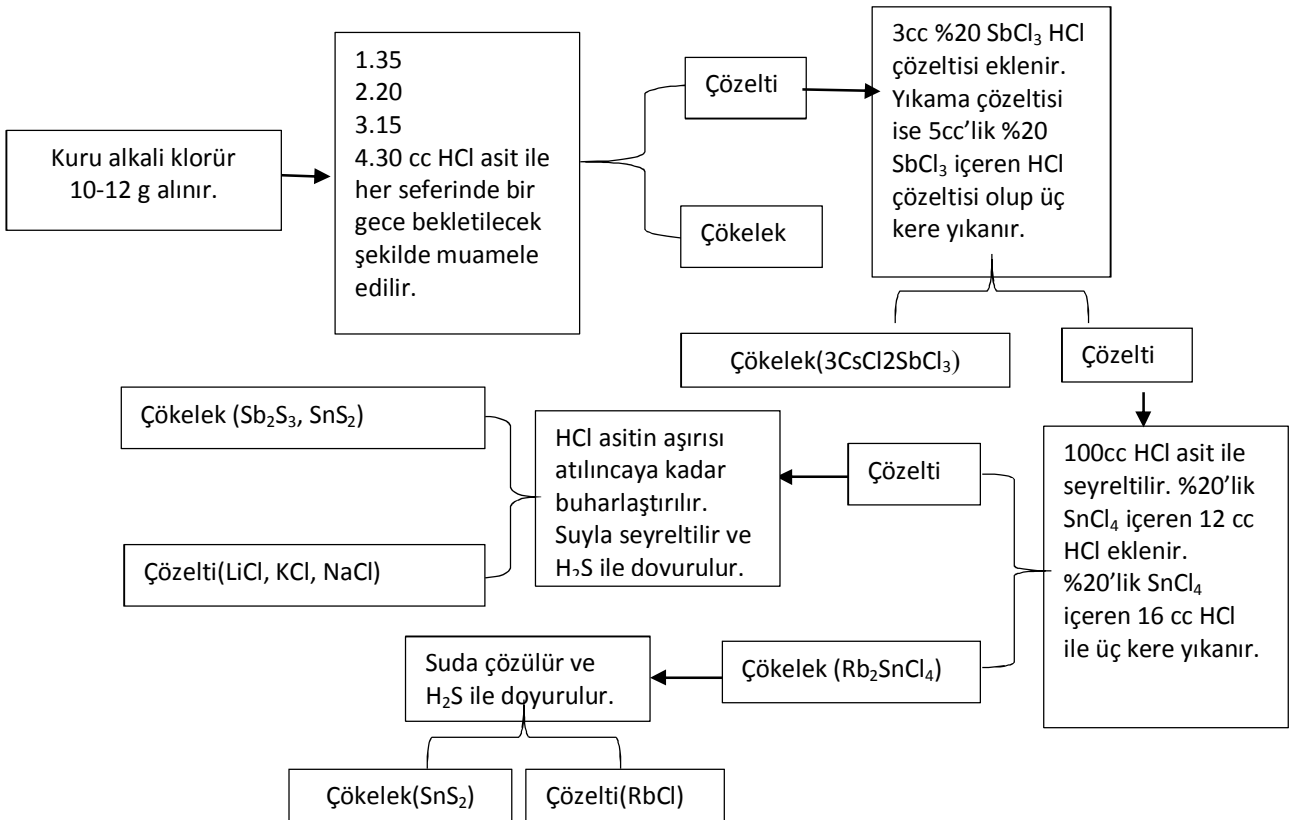


Şekil 1. Çeşitli taç eterlerle farklı pikrik asit derişimlerinde Rb ekstraksiyonu(Mohite & Burungale, 1999)

Rb'un ekstraksiyonu farklı pikrik asit derişimlerinde çalışılmıştır. Rb'un ekstraksiyonu için en uygun konsantrasyon farklı taç eterlerin nitrobenzen içinde 10⁻³ M çözeltileri ile araştırılmıştır. Pikrik asit derişimi 0,00001- 0,05 M arasında değişmektedir. Şekil 1'de 15C5 ile Rb kantitatif olarak 10⁻³ M'dan 5.10⁻² pikrik asit derişimine kantitatif olarak % 100 ekstrakte edilmekte olduğunu göstermektedir. 18C6 ile Rb'un ekstraksiyonu, 10⁻⁵ M pikrik asit içinde % 34'dür ve pikrik asit derişimiyle artış göstermektedir. B18C6 ile Rb'un ekstraksiyonu, 10⁻³ ile 5.10⁻² M pikrik asit arasında kantitatifdir. DC18C6

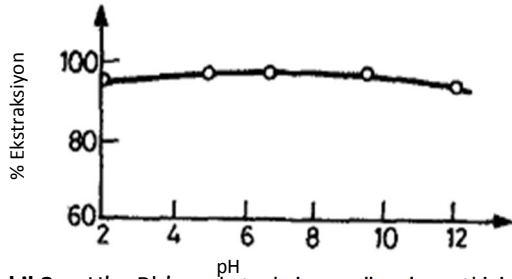
ve DB24C8 ile Rb'un ekstraksiyonu, 6.10^{-4} ve 5.10^{-2} M pikrik asit içinde kantitatifdir. DC24C8 ile Rb, 6.10^{-3} ile 5.10^{-2} M pikrik asit derişiminde kantitatif olarak ekstrakte edilir. B18C6 ve DB18C6'nın Rb'un kantitatif ekstraksiyonunda etkisiz olduğu görülmüştür. 15C5, 18C6, DC18C6 ve DB24C8, Rb'un kantitatif ekstraksiyon göstermesine rağmen DB24C8'in kullanımı diğer taç eterlere göre başka çalışmalar için daha istemli olup sulu fazda hiç çözünmemekte ve 2 M HNO₃ ile iyileştirilerek tekrar kullanma olanağı sağlamaktadır. Diğer taç eterler Rb'un kantitatif ekstraksiyonunu göstermesine rağmen kısmen sulu fazda çözünmektedir ve bu yüzden tekrar kullanımı engellenmektedir. Rb'un ekstraksiyonu üzerine anyonların etkisini çalışmak için nitrobenzen içinde 0,001 M DB24C8 ile HCl asit ortamından Rb'u ekstrakte etmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Rb'un HCl asit ortamından 0,1 M ile 10 M aralığında ekstrakte edilemediği görülmüştür. Rb'un bu davranışı multibleşenli karışımlar içinde bağlı bulunduğu elementlerden ayrılmasında kullanılmaktadır(Mohite & Burungale, 1999).

Rb ve K'un radyoaktif serisinin oluşumu hakkında hiçbir şey bilinmemektedir ve bazı önemli konular sonuç için kalmıştır. Çoğunlukla zayıf radyoaktifliklerinin alt izotoplarından ki, bunlar K⁴¹ ve Rb⁸⁷ olduğu düşünülmektedir. Bu varsayım göre bu elementlerin aktiflikleri elementlerin mineral kaynakları farklı olduğunda her zaman aynı olmaz. Farklı kaynakların potasyum tuzları aktiflik için henüz incelenmemiştir ve sabit sonuçların sürekli elde edildiği ifade edilmiştir. Fakat Rb üzerine bu konuda henüz hiçbir çalışma yapılmamıştır. limori ve Yoshimura'nın çalışmasında bu konu üstlenilmektedir. Bu yüzden Japon lityum oksit mikalarından saf Rb preparatları hazırlanmış ve Stassfurt yataklarından elde edilen Kahlbaum'un preparatları ile aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca alkali klorürlerinden Rb'un ayrılması ve Japonya'daki Lityum Oksit Mikalarının Rb içeriği hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışmada Rb, SnCl₄ ile Rb₂SnCl₄ olarak çöktürülmüş çökelek H₂S ile doyurularak RbCl çözeltisi elde edilmiştir(Şekil 2) (limori & Yoshimura, 1926).

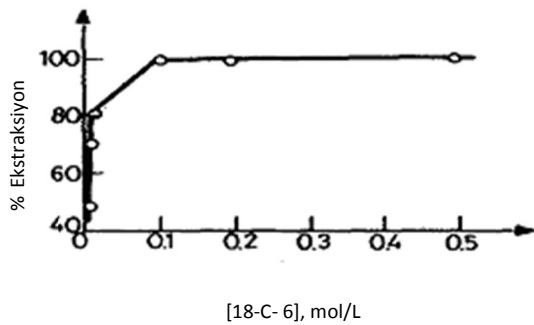


Şekil 2. Alkali metal klorürlerinden Rb'un ayrılmasının şematik gösterimi(limori & Yoshimura, 1926).

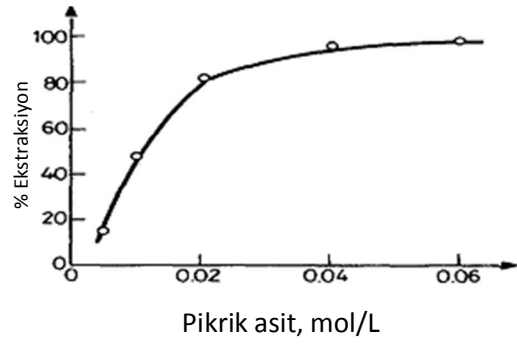
1995 yılında yapılan bir çalışmada Rb, tetrafenilborat ile örnek çözeltiden ayrılmış ve 0,05 M pikrik asitten pH 6'da, 18-crown-6 ile nitrobenzen içine kantitatif olarak ekstrakte edilmiştir. 6 M HCl asit ile geri ekstrakte edilmiştir. Alev fotometrisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisiyle Rb'un tespiti yapılmıştır. pH, 18-crown-6'nın derişimi, pikrik asit derişimi ve asit konsantrasyonunun Rb'un geri ekstraksiyonu üzerine etkisi burada çalışılan parametreler arasındadır. Bu yöntem kaya örnekleri ve biyolojik materyallere uygulanmış olup oldukça hızlı ve etkili bir yöntemdir(Xiaolin, Yinong, & Yibei, 1995). Analiz sonuçları şekil 3, şekil 4, şekil 5 ve şekil 6 da verilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü gibi ekstraksiyon işlemi % 100'e yakın bir verimle gerçekleşmektedir. Pikrik asit konsantrasyonunun da rubidyumun ekstraksiyonu üzerine önemli ölçüde etkisi vardır.



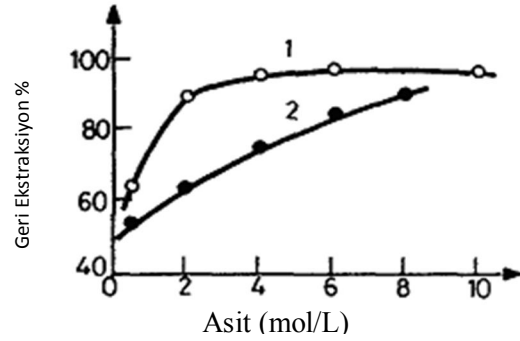
Şekil 3. pH'nin Rb'un ekstraksiyonu üzerine etkisi 10 mL 0,05 mol/L pikrik asit içinde 5 mg Rb, nitro benzen içinde 0,2 mol/L 10 mL 18-C-6(Xiaolin et al., 1995).



Şekil 4. Taç eter konsantrasyonunun Rb'un ekstraksiyonuna etkisi 10 mL 0,05 mol/L pikrik asit içinde 5mg Rb (pH6), nitro benzen içinde 10 mL 18-C-6(Xiaolin et al., 1995).

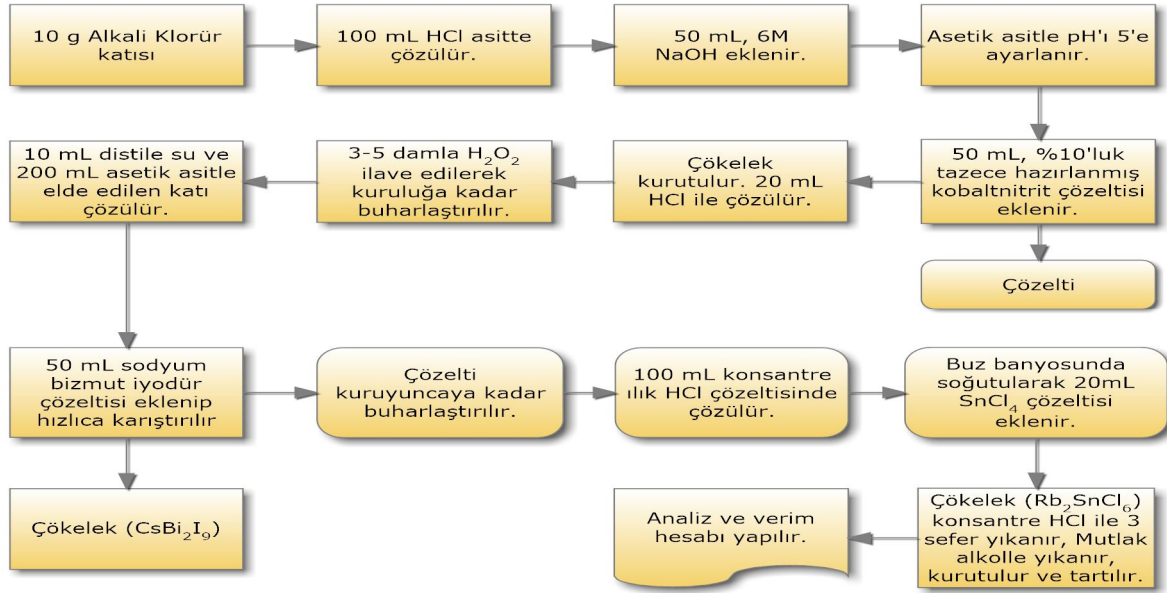


Şekil 5. Pikrik asit konsantrasyonunun Rb'un ekstraksiyonu üzerine etkisi 10 mL pikrik asit içinde 5 mg Rb (pH 6), nitro benzen içinde 0,2 mol/L10 mL 18-C-6(Xiaolin et al., 1995).



Şekil 6. Asit konsantrasyonunun Rb'un geri ekstraksiyonu üzerine etkisi. 10 mL, 0,05 mol/L pikrik asit içinde 5 mg Rb (pH 6), nitro benzen içinde 0,2 mol/L, 10 mL 18-C-6, 10 mL HCl asit içinde geri ekstraksiyon (eğri 1), nitrik asit içinde (eğri 2)(Xiaolin et al., 1995).

Bizmut iyodür ve kalay klorürün sezyum ve Rb'la analitik reaksiyonları bu iki elementin radyokimyasal ayrılmasında kullanılmıştır. Bu yöntem sezyum Rb ve potasyumun kobaltnitritleri olarak çöktürülmesine dayanır. Çöktürmeden sonra sezyum konsantre asetik asitten sodyum bizmut iyodür olarak seçici olarak izole olur. Sonraki ayırmada Rb potasyumdan klorostannatı olarak konsantre HCl asitten ayrılır. Bu yöntem ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu (The United States Geological Survey, USGS) farklı standart kaya örneklerine uygulanmıştır. Bu çalışmada rubidyumun çöktürme aşamasında yapılan işlemler Şekil 7'de aşamalı bir şekilde gösterilmektedir (Pant&Parekh,1971).

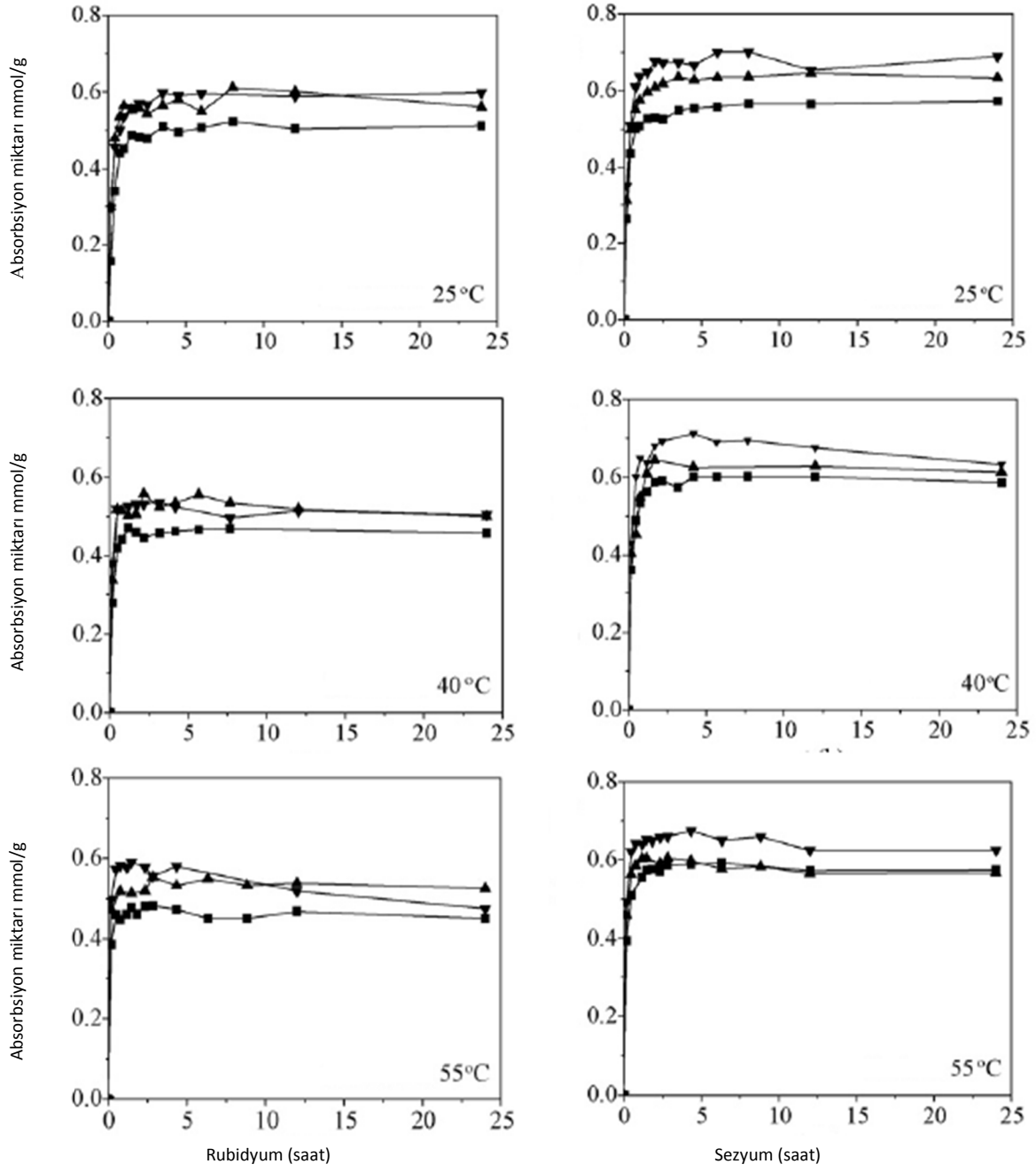


Şekil 7. Rubidyumun çöktürme aşamasının şematik gösterimi(Pant & Parekh, 1971).

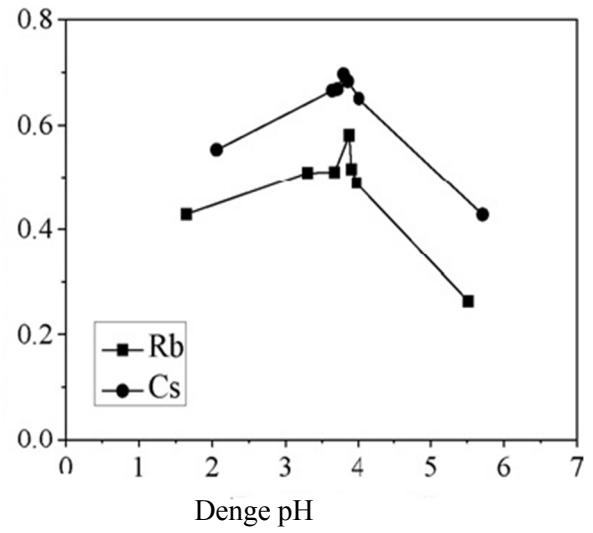
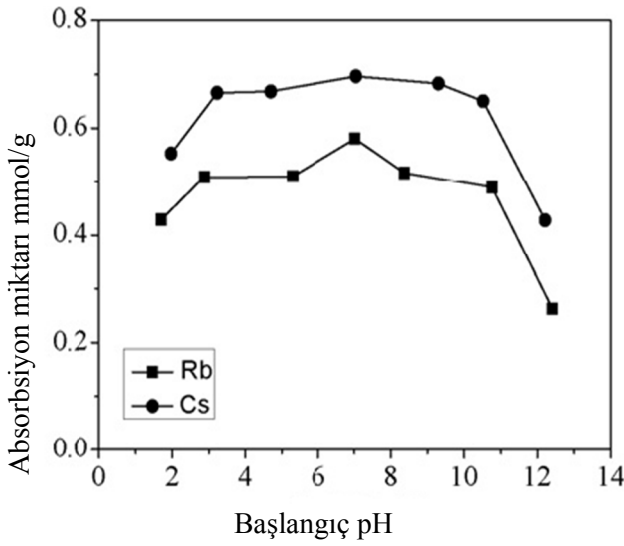
Yine başka bir çalışmada Amonyum molibdofosfat, sodyum alginat, ve kalsiyum klorür ile absorban karışımları hazırlanmıştır. Karışım absorbanlarını karakterize etmek için taramalı elektron mikroskopisi, enerji dispersiv spektroskopisi kullanılmıştır. Rb ve sezyum iyonunun bu karışım üzerine absorpsiyonu farklı başlangıç metal iyon konsantrasyonları, pH, sıcaklık, iyonik güç değişimiyle ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Rb ve sezyumun absorpsiyon kinetikleri birinci derece ve ikinci derece kinetik modellerle tarif edilmiştir. İkinci derece hız sabiti ve başlangıç absorpsiyon hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Genellikle denge absorpsiyon miktarı Rb ve sezyum için başlangıç metal iyon konsantrasyonu arttıkça artar(Şekil 8). İyonik güç(Şekil 10) ve sıcaklık(Şekil 8) arttıkça azalır. Çözelti içinde Rb ve sezyum maksimum absorpsiyonu pH 3,5-4,5 değerlerinde göstermektedir(Şekil 9). Benzer koşullarda sezyumun absorpsiyon miktarı Rb'dan yüksektir(Şekil 8, 9, 10). Absorpsiyon karışımını hazırlamak oldukça kolaydır. Yüksek absorpsiyon hızına sahiptir ve absorpsiyon kapasiteleri Rb ve sezyum için sırayla $0,58 \text{ mm g}^{-1}$ ve $0,69 \text{ mm g}^{-1}$ 'dir. Diğer alkali metal iyonlarını içeren çözelti ortamından Rb ve sezyum iyonlarının absorpsiyonu için etkili bir absorpsiyon karışımıdır(Ye et al., 2009).

Absorban karışımının hazırlanması için 4 g amonyum molibdofosfat (AMP), 2 g sodyum alginat (NaALG) ve 100 mL distile su uniform karışım elde etmek için karıştırılır. Bu karışım küre şeklinde jel partikülleri elde edilinceye kadar % 4'lük CaCl_2 çözeltisine karıştırılarak eklenir. Bir gece bekletildikten sonra jel partikülleri CaCl_2 çözeltisinden ayrılır. Deiyonize suyla yıkanan bu partiküller deneysel çalışma için kapalı konteynirlarda depolanır. Su içeren bu partiküllerin SEM ve EDS analizleri yapılır. 30°C 'de kurutulduktan sonrada aynı analizler yapılır. Bu çalışmada Rb ve Sezyum için 1. derece ve 2. derece hız denklemlerine göre kinetik parametrelerde verilmiştir(Ye et al., 2009).

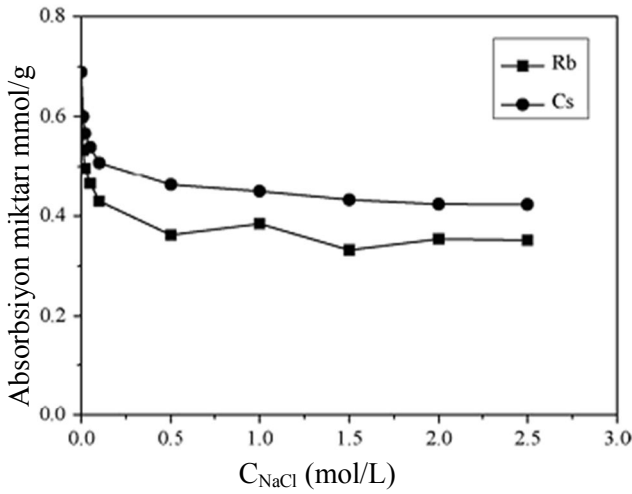
Absorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmekte ve sıcaklık yükselmesiyle artmaktadır. İkinci derece hız sabiti ve başlangıç absorpsiyon hızı artan sıcaklıkla artmaktadır. Absorpsiyon aktivasyon enerjisi Rb ve Sezyum için sırayla $42,5\text{-}62,5 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $19\text{-}31 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. İyonik şiddet arttıkça absorpsiyon dengedeki absorpsiyon miktarı düşmektedir(Ye et al., 2009)



Şekil 8. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorbsiyon kinetiği üzerine etkisi (pH'ın dengede tutulması için HCl ve NaOH eklenmemiş, iyonik güç sabit olması için NaCl eklenmemiştir.) başlangıç metal iyon konsantrasyonları (mol/L) (■) 0,006; (▲) 0,008; (▼) 0,01 (Ye et al., 2009)



Şekil 9. pH'ın denge absorpsiyon miktarına etkisi (NaCl eklenmeden çözeltinin iyonik gücü sabit.) Başlangıç metal iyon konsantrasyonu 0,01 mol/L. Absorpsiyon sıcaklığı 25°C ve absorpsiyon süresi 24 saat (Ye et al., 2009).



Şekil 10. İyonik gücün denge absorpsiyon miktarına etkisi (pH dengede tutulması için HCl ve NaOH eklenmemiş. Başlangıç metal iyon konsantrasyonu 0,01 mol/L. Absorpsiyon sıcaklığı 25°C ve absorpsiyon süresi 24 saat) (Ye et al., 2009).

6. Tartışma ve Sonuç

Rubidyum ayrılması ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu amaçla farklı yöntemler kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemler çöktürme yöntemi, ekstraksiyon yöntemi ve absorpsiyon yöntemi olarak sıralanabilir. Bu yöntemler farklı kayaç örnekleri ve alkali klorür karışımlarına uygulanmıştır.

Leddicotte'nin yaptığı çalışmada kayaç örneklerinden alkali klorürlerin elde edilmesi amacıyla iki farklı yöntem (Berzelius ve Smith metodları) de verilmektedir. Yine bu çalışmada rubidyumun

analitik kimyası ve rubidyum kaynağı olan materyallerin çözünmesi hakkında bilgiler verilmektedir. Rubidyum bileşiklerinin nasıl elde edildiği yine bu çalışmada belirtilmiştir. Rubidyum RbCl, RbClO₄, RbSO₄, veya Rb₂(PtCl₆) şeklinde gravimetrik olarak tespit edilebilir. Rubidyumun ayrılması amacıyla kullanılan çöktürme metodu oldukça eski ve geleneksel bir metot olmasına rağmen ilerleyen zamanlarda bu yöntem kullanılarak rubidyumun ayrılmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Rubidyumun ayrılması amacıyla çöktürme yöntemini kullanan tüm çalışmalarda da rubidyumun Rb₂SnCl₄ bileşiği halinde çöktürülüp ayrıştırılmıştır. Bu yöntem ayrıca zaman alıcıdır. Ekstraksiyon yöntemi rubidyumun ayrılması amacıyla çalışılan en yeni metotlardan birisidir. Bu yöntemde yapılan çalışmalardan gözlemlendiği üzere taç eterler kullanılmaktadır. Bu yöntemle rubidyum oldukça yüksek verimle elde edilebilmektedir. Bu yöntemin tek dezavantajı taç eterlerinin maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır. Fakat bazı taç eterler tekrar kullanıma fırsat vermesinden dolayı bu dezavantaj belki de avantaj gibi düşünülebilir. Rubidyumun ayrılması amacıyla kullanılan absorpsiyon yöntemi de oldukça yeni yöntemlerden birisidir. Maliyeti düşük absorpsiyon karışımını hazırlamak ise oldukça kolaydır. Bu yöntemle de yüksek verimle rubidyum elde edilebilmektedir.

Türkiye de rubidyumun ayrılması amacıyla yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır. Türkiye'nin de rubidyum üreten ülkeler arasına girmesi amacıyla bu alanda yapılan çalışmalar arttırılabilir. Bu amaç gerçekleştirilebildiği takdirde Türkiye ekonomisine katkı sağlayacağı ve bu alanda bilimsel çalışmaların hızlanacağı düşünülmektedir. Bunun için öncelikle Türkiye'de rubidyum rezervleri araştırılabilir. Rubidyumun potasyum içeren minerallerin yer aldığı kayaç türlerinde bulunması amacıyla potasyum içeren kayaç türlerinin rubidyum içeriği bakımından incelenmesi tavsiye edilir. Daha sonraki aşama ise rubidyum üretim prosesinin geliştirilmesi olacaktır.

Kaynaklar

- Anan'ev, V., Miklin, M., Nelyubina, N., & Poroshina, M. (2004). Optical spectra of UV-irradiated rubidium and caesium nitrate crystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(1), 67–72.
- Butterman, W. C., & Reese, R. G. (2003). Mineral Commodity Profiles Rubidium. *U.S. Geological Survey Open-File Report 03-045*, 1–11. Retrieved from <http://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-045/of03-045.pdf>
- Carrico, L. C., & Hedrick, J. B. (1985). Rubidium, in Mineral facts and problems: U.S. Bureau of Mines Bulletin, 675, 673–678.
- Collins, A. G. (1963). Flame spectrophotometric determination of cesium and rubidium in oil field waters. *Anal. Chem.* 35, 1258–1261.
- Cui, R.-F., Hu, M.-C., Jin, L.-H., Li, S.-N., Jiang, Y.-C., & Xia, S.-P. (2007). Activity coefficients of rubidium chloride and cesium chloride in methanol–water mixtures and a comparative study of Pitzer and Pitzer–Simonson–Clegg models (298.15K). *Fluid Phase Equilibria*, 251(2), 137–144.
- Hu, M. C., Zhai, Q. G., Gao, S. Y., Liu, Z. H., & Chu, J. L. (2002). Study on the equilibrium solubility of ternary system Cs₂SO₄–C₂H₅OH–H₂O at 30°C and 50 °C. *Chin. J. Inorg. Chem.*, 18, 701–704.
- Imori, S., & Yoshimura, J. (1926). The Radioactivity of the rubidium extracted from the lepidolite and zinnwaldite of Japan. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1(10), 215–219
- Kennedy, J. J. (1938). The alkali metal cesium and some of its salts. *Chemical Reviews*, 23(1), 157–163.
- Leddicotte, G. W. (1962). *The radiochemistry of rubidium (Nuclear science series / National Academy of Sciences, National Research Council)*. Retrieved from <http://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?rc000003.pdf>
- Mohite, B. S., & Burungale, S. H. (1999). Separation of Rubidium from Associated Elements by Solvent Extraction with Dibenzo-24-crown-8. *Analytical Letters*, 32(1), 173 – 183.
- Norton, J. J. (1973). Lithium, cesium, and rubidium-The rare alkali metals. *United States mineral resources: U.S. Geological Survey Professional Paper*, 820, 365–378.
- Pant, D. R., & Parekh, P. P. (1971). A new method for the radiochemical separation of rubidium and cesium. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 9, 259–265.
- Reese, R.G., J. (1999). Rubidium, in Metal prices in the United States through 1998. *U.S. Geological Survey*, 129–130
- Vecchio, F., Venkatraman, V., Shea, H., Maeder, T., & Ryser, P. (2010). Dispensing and hermetic sealing Rb in a miniature reference cell for integrated atomic clocks. *Procedia Engineering*, 5(1), 367–370.
- Wagner, F. S. (2011). Rubidium and rubidium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1–11.
- www.houstonlakemining.com. (2003). Houston Lake Mining, 2003, Rare metals and their applications. Retrieved from www.houstonlakemining.com/properties/rare.html
- Xiaolin, W., Yinong, L. I. U., & Yibei, F. U. (1995). Solvent Extraction Separation of Rubidium, Nuclear Physics. *Nuclear Physics*, 189(1), 127–132.
- Ye, X., Wu, Z., Li, W., Liu, H., Li, Q., Qing, B., Guo, M., et al. (2009, June). Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate–calcium alginate composite adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.04.011
- Yoshinaga, K., Chow, B. J. W., Williams, K., Chen, L., DeKemp, R. A., Garrard, L., Lok-Tin Szeto, A., et al. (2006). What is the Prognostic Value of Myocardial Perfusion Imaging Using Rubidium-82 Positron Emission Tomography? *Journal of the American College of Cardiology*, 48(5), 1029–1039.