

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland.

www.ifj.edu.pl/reports/2000.html
Kraków, November 2000

Raport Nr 1851/C

**Sorpcja Hf, Nb i Cs na sześciocyjanożelazianie (II)
miedziowym i cynkowym z roztworów kwasów
solnego i siarkowego**

*B. Kubica, M. Tuteja-Krysa, H. Godunowa, R Misiak
i Z. Szeglowski.*

Streszczenie

Wyznaczono współczynniki sorpcji Hf, Nb i Cs na sześciocyjanożelazianie (II) miedziowym (CuCF) i cynkowym (ZnCF) z roztworów kwasów mineralnych. Otrzymane rezultaty wskazują, że hafn i niob tworzy w roztworach kwasów siarkowego i solnego anionowe i kationowe kompleksy ulegające sorpcji na badanych wymienniczkach jonowych, zaś cez ulega sorpcji w tych układach według innego mechanizmu.

Abstract

Sorption coefficients of Hf and Nb on cupric hexacyanoferrate (II) and zinc hexacyanoferrate (II) from inorganic acids solutions were determined. Obtained results indicate that hafnium and niobium in sulphuric and hydrochloric acids form anionic and cationic complexes which absorb on the examined ion exchangers. Cs in this systems are absorbed differently.

Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się stały wzrost zainteresowania radiochemików badaniami chemicznych własności pierwiastków transaktynowcowych, a szczególnie pierwszymi z nich: Rf, Db i Sg [1-5]. Badania spotykają się z dwoma poważnymi ograniczeniami; po pierwsze te pierwiastki mają bardzo krótkie czasy życia i po drugie charakteryzują się one małymi przekrojami czynnymi ich powstawania. Uwarunkowania te wywołują konieczność poszukiwania nowych, wysoko efektywnych i szybkich metod wydzielania tych pierwiastków z produktów reakcji jądrowych głównie w oparciu o metody ekstrakcyjne i chromatografii jonowymiennej. Metody te pozwalają badać jonowymienne zachowanie się Rf, Db i Sg [1-5] w modelowych układach z ich homologami Hf, Ta i W. Większość prac prowadzi się w układach modelowych z Hf, Zr, Nb i W jako homologami Rf, Db i Sg. Bada się mechanizm sorpcji Hf, Zr Nb i W na żywicach jonowymiennych typu Dowex-1 i Dowex-50, a także proces ekstrakcji tych pierwiastków za pomocą TIOA, TBP, TTA [4- 7]. Do tej pory ukazało się niewiele opracowań poświęconych sorpcji Hf, Zr i Nb na żelazocyjankach metali przejściowych [6,7].

W niniejszej pracy przedstawiono badania nad jonowymiennym zachowaniem się hafnu i niobu jako homologów Rf i Db w układach: sorbenty żelazocyjankowe - kwasy mineralne. Dla porównania przedstawiono zachowanie się cezu w badanych układach. Wyznaczono współczynniki sorpcji Hf, Nb i Cs na sześciocyjanożelazianie(II) miedziowo-potasowym oraz na cynkowo-potasowym z roztworów kwasów siarkowego i solnego. Otrzymane wyniki wskazują, że Hf i Nb zarówno w kwasie siarkowym jak i solnym tworzą anionowe i kationowe kompleksy ulegające zróżnicowanej sorpcji na sorbentach żelazocyjankowych w zależności od stosowanego sorbentu, rodzaju kwasu i jego stężenia. [6]. Cez w tych warunkach sorbuje się znacznie lepiej niż Hf i Nb. Wiąże się to z tym, że jego sorpcja na sześciocyjanożelazianach (II) miedzi i cynku przebiega według innego mechanizmu niż Hf i Nb.

Część doświadczalna

W przeprowadzonych badaniach stosowano dwa niżej wymienione sorbenty żelazocyjankowe zsyntezowane w laboratorium Chemii i Radiochemii IFJ : miedziowo-potasowy (CuCF) i cynkowo-potasowy (ZnCF) [8-9].

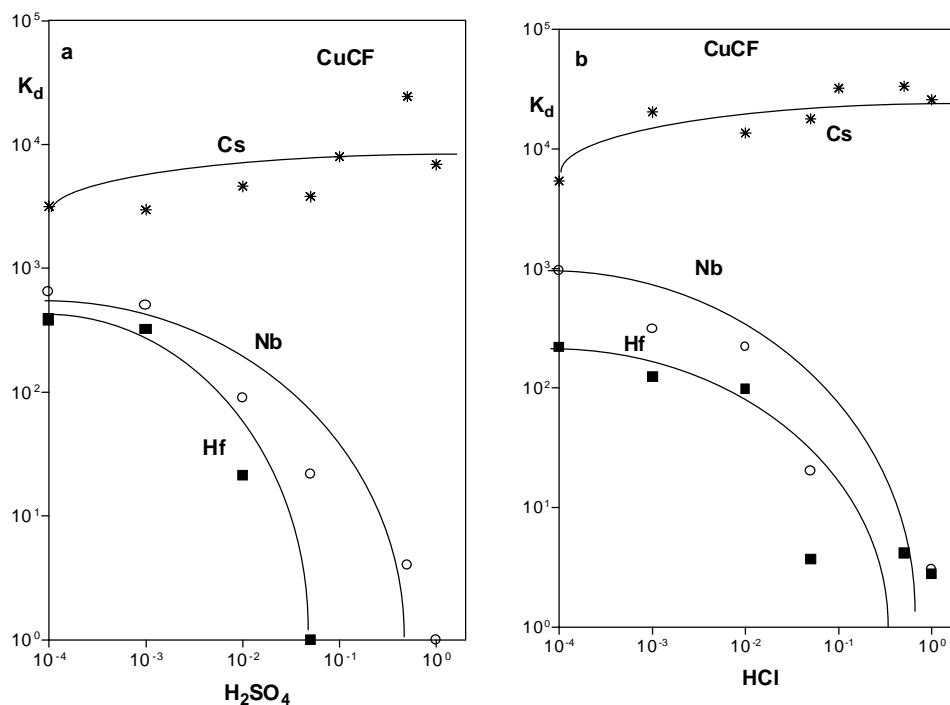
Uziarnienie sorbentów CuCF i ZnCF mieściło się w granicach 0.12 - 0.2 mm. Otrzymane sorbenty posiadają porowatą strukturę.

Współczynniki sorpcji hafnu i niobu na wymienionych wyżej sorbentach wyznaczano radiometrycznie w warunkach statycznych stosując radionuklidy $^{175,181}\text{Hf}$, ^{95}Nb i ^{137}Cs otrzymane z OBRI Polaton.

30 mg porcje sorbentów wytrząsano w ciągu 30 minut z 3 cm³ roztworów badanych kwasów. Wartości współczynników sorpcji Hf, Nb i Cs wyliczano za pomocą ogólnie znanego wyrażenia .

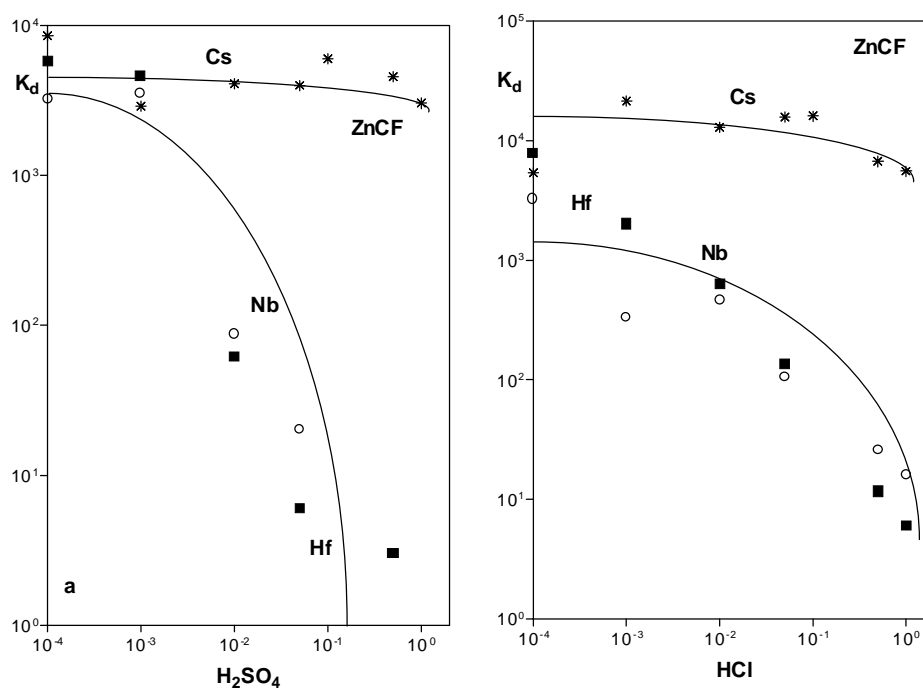
Rezultaty i dyskusja

Na rys.1 przedstawiono przebieg sorpcji hafnu, niobu i cezu na sześciocyjanożelazanie (II) miedziowo-potasowym (CuCF) z wodnych roztworów kwasu siarkowego i solnego w funkcji ich stężenia.



Rys. 1a, b. Wpływ stężenia kwasu siarkowego (a) i solnego (b) na wartości współczynników sorpcji hafnu, niobu i cezu na sześciocyjanożelazanie (II) miedziowo-potasowym (CuCF)

W przypadku żelazocyjanku miedziowo-potasowego (CuCF) w roztworach H_2SO_4 i HCl (rys.1a i b) wartości współczynników podziału Hf i Nb są wysokie w zakresie niskich stężeń (rzędu 1000), natomiast silnie maleją ze wzrostem stężenia kwasu. Przy stężeniu około 1M przyjmują wartości około 1. Niob w obu badanych kwasach sorbuje się lepiej niż hafn. Dla cezu współczynniki podziału są bardzo wysokie i praktycznie nie zależą od rodzaju i stężenia stosowanego kwasu.

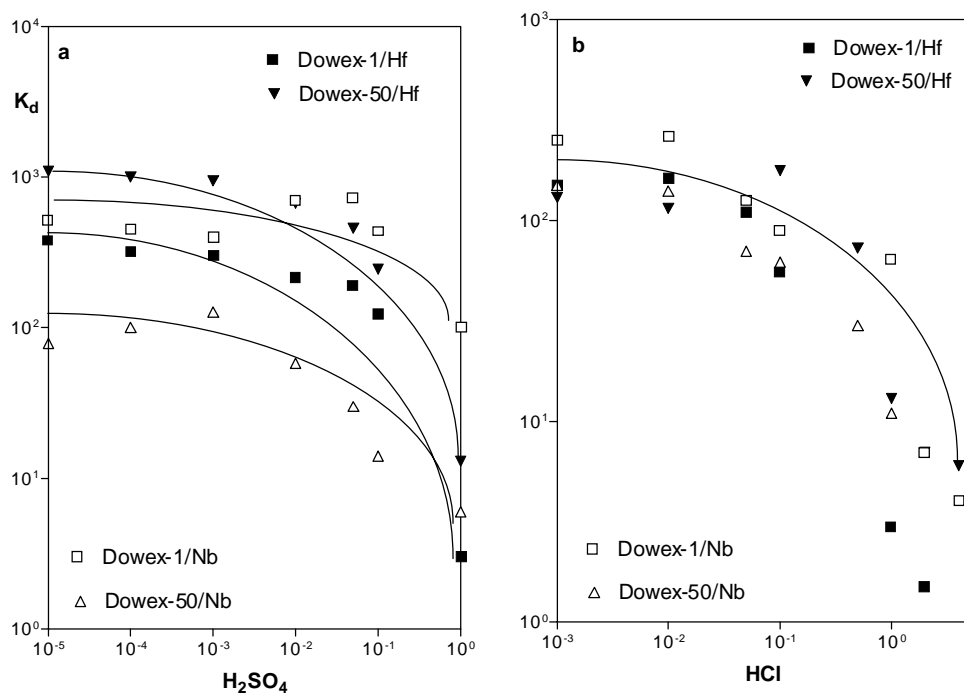


Rys. 2a, b. Wpływ stężenia kwasu siarkowego (a) i solnego (b) na wartości współczynników sorpcji hafnu, niobu i cezu na sześciocyjanożelazianie (II) cynkowo-potasowym (ZnCF)

Na rys. 2 a i b przedstawiono przebieg sorpcji Hf, Nb i Cs na żelazocyjanku cynkowo-potasowym (ZnCF) w środowisku kwasów siarkowego (a) i solnego (b). Jak widać na (rys. 2a i 2b) analityczne współczynniki podziału Nb i Hf w zakresie niskich stężeń obu kwasów osiągają wartości $10^4 - 10^3$ podobnie jak w przypadku CuCF. Ze wzrostem stężenia kwasów wartości współczynników gwałtownie maleją. Sorpcja cezu na ZnCF przebiega analogicznie jak w przypadku sorbentu miedziowo-potasowego.

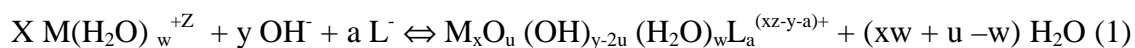
Sorpcja Nb i Hf na sześciocyjanożelazianie (II) cynkowo-potasowym w funkcji stężenia badanych kwasów przebiega podobnie jak na sześciocyjanożelazianie (II) miedziowo-potasowym. Wyniki doświadczeń przedstawionych na rysunku 2a i 2b wskazują, że w badanym środowisku nie można oddzielić Nb od Hf od siebie ze względu na ich bliskie wartości współczynników podziału.

Przebieg sorpcji Hf i Nb na ZnCF i CuCF jest bardzo podobny do przebiegu ich sorpcji Hf i Nb na żywicach kationowymiennej Dowex-50 i anionowymiennej Dowex-1 z roztworów HCl i H₂SO₄ (rys. 1 a i b, 2a i b oraz 3a i b). Fakt, że hafn i niob w warunkach statycznych dobrze sorbuje się zarówno na kationowej jak i na anionowej żywicy wskazuje, że w roztworach stosowanych kwasów Hf i Nb tworzą anionowe i kationowe kompleksy pozostające ze sobą w równowadze.



Rys. 3 a i b. Sorpcja hafnu i niobu na żywicy anionowymiennej Dowex-1 i kationowymiennej Dowex-50 w funkcji stężenia kwasu siarkowego(a) i solnego (b).

Porównując współczynniki sorpcji hafnu i niobu na anionicie i kationicie w wodnych roztworach HCl i H₂SO₄ widać, że hafn i niob sorbuje się znacznie lepiej w środowisku kwasu siarkowego niż solnego. Niob wykazuje wyższe wartości współczynników podziału na żywicy anionowymiennej Dowex-1 w porównaniu z kationitem Dowex-50, zaś hafn lepiej sorbuje się na kationicie niż na anionicie. Jony Hf i Nb ulegają w roztworach wyżej wymienionych kwasów mineralnych hydrolizie w wyniku której powstają zarówno anionowe jak i kationowe kompleksy pozostające ze sobą w równowadze [10-12]. Niob w środowisku kwasu siarkowego lub solnego tworzy trwalsze kompleksy anionowe niż kationowe (rys.3 a b), podczas gdy hafn na odwrót tworzy trwalsze kompleksy kationowe. Powstawanie tych kompleksów można opisać następującym równaniem:



Można przypuszczać, że Hf i Nb występuje w badanym środowisku w postaci następujących jonów kompleksowych: $Hf(OH)_2 H_2O^{+2}$, $Hf(OH)_2 Cl^+$, $HfOCl_2^{-2}$ $Nb(OH)_4^{+1}$ lub $NbOCl_5^{-2}$, $Nb(OH)_2 Cl_4^-$, $NbOCl_4^-$.

Na rys.4 przedstawiono zależność $\log K_d$ od pH roztworu dla sorpcji jonów hafnu i niobu na kationicie Dowex-50. Prostoliniowy przebieg tej zależności pozwala przypuszczać, że sorpcja kationów na Dowex-50 przebiega wg jonowymiennego mechanizmu zgodnie z równaniem



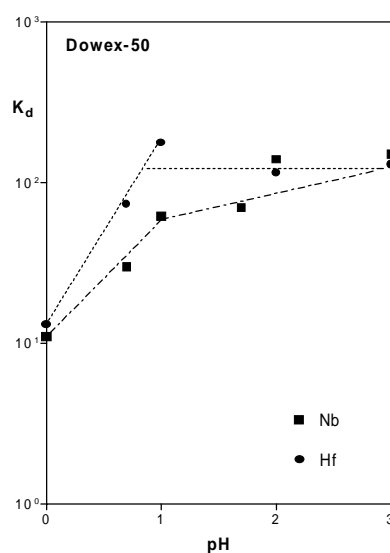
I ze stałą równowagi:

$$K = \frac{[R - Me][H^+]^n}{[Re H][Me^{+N}]} \quad (3)$$

W przypadku sorpcji śladowych ilości jonów można przyjąć, że stosunek $R-Me/Me^{n+}$ jest równy współczynnikowi podziału [13]. Przekształcając równanie 2 otrzymuje się zależność łączącą K_d z pH

$$\log K_d = \text{const} + n \text{pH} \quad (4)$$

gdzie n jest tangensem kąta nachylenia prostej dla zależności $\log K_d$ od pH

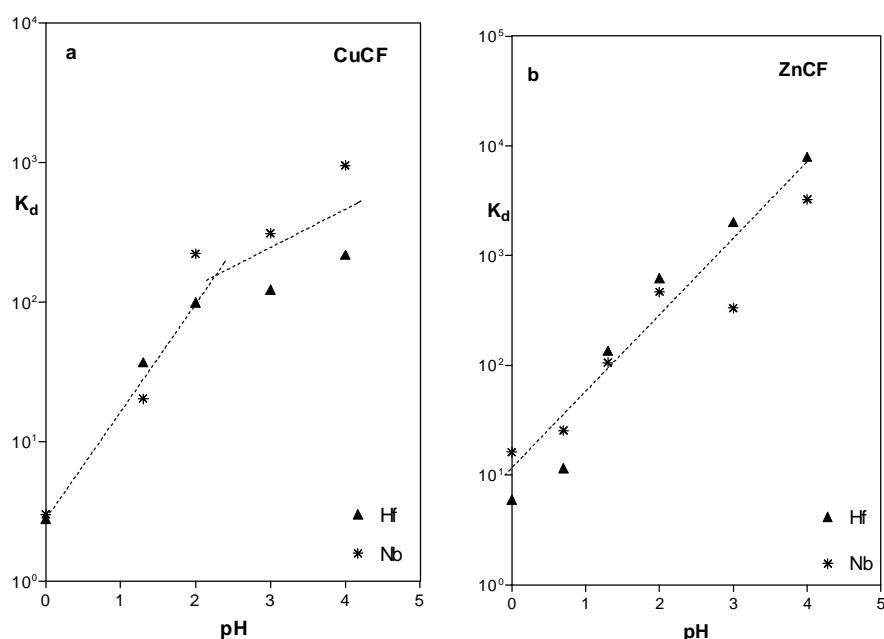


Rys.4 Zależność współczynników sorpcji Nb i Hf na żywicy Dowex-50 w funkcji pH

Ładunek elektryczny sorbowanych kationów kompleksowych hafnu i niobu odpowiada tangensowi kąta nachylenia prostej wyrażającej zależność $\log K_d$ od pH. W przypadku wymiany kationu kompleksowego hafnu tangens kąta nachylenia jest bliski liczbie 2, co

wskazuje, że wymienia jon kompleksowy o ładunku równym 2 np. kation kompleksowy Hf(OH)₂ H₂O⁺². Dla niobu tangens nachylenia prostej jest równy 1 co sugeruje wymianę kationu kompleksowego Nb(OH)₄⁺¹ o ładunku równym 1.

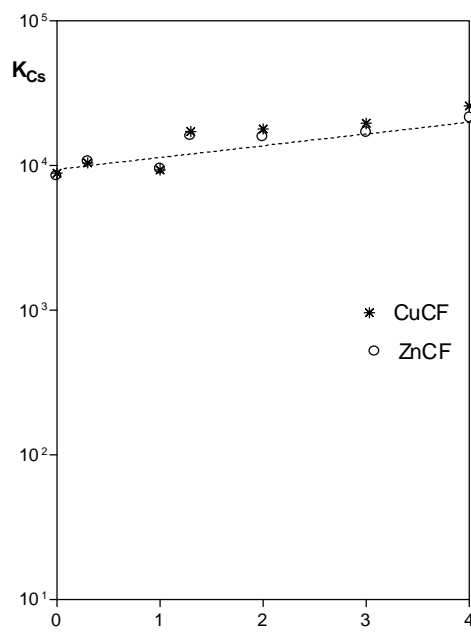
Zakładając, że sorpcja Hf i Nb na żelazocyjankach cynkowo-potasowym i miedziowo-potasowym w głównej mierze przebiega wg mechanizmu wymiany jonowej i że badane sorbenty zachowują się jak żywica kationowymienna to współczynniki nachylenia prostych odpowiadających zależności log K_d od pH powinny wyrażać wielkość ładunku sorbowanych jonów kompleksowych niobu i hafnu. (rys.5)



Rys.5 a i b. Zależność $\log K_d$ od pH dla sorpcji Nb i Hf na CuCF (a) i ZnCF (b).

Rysunek 5 a i b przedstawia zależność współczynników podziału Hf i Nb na żelazocyjanku miedziowo-potasowym (a) i na żelazocyjanku cynkowo-potasowym (b) od pH roztworu. Na obu sorbentach niob i hafn sorbują się w postaci dodatnio naładowanych jonów kompleksowych. Współczynnik nachylenia prostej w zakresie pH od 0 do 2 wynosi 1.5 co zdaje się wskazywać, że hafn i niob sorbują się na badanych żelazocyjankach cynku i miedzi w postaci mieszaniny co najmniej dwóch form zhydrolizowanych jedno i dwudodatnich np: (Hf(OH)₂ H₂O⁺², Hf(OH)₂Cl⁺, Nb(OH)₄⁺¹ Nb(OH)₂Cl⁺²). W roztworach o pH wyższym od 2, zarówno na kationicie Dowex-50 jak i na CuCF sorbują się prawdopodobnie dwie różne formy jonów kompleksowych.

Wskazuje na to fakt, że zależność K_d od pH wyraża się dwiema prostymi liniami przecinającymi się przy pH około 2. W przypadku ZnCF nie obserwuje się tego załamania co zdaje się wskazywać, że na żelazocyjanku cynkowo-potasowym sorbuje się jedna forma jonowa.



Rys.6. Zależność $\log K_d$ od pH dla sorpcji Cs na CuCF i ZnCF.

Badania sorpcji Hf i Nb na ZnCF i CuCF z rozcieńczonych roztworów H_2SO_4 i HCl miały na celu poznanie ich jonowymiennego zachowania się. Przeprowadzone doświadczenia wskazują, że sorpcja Hf i Nb na sorbentach żelazocyjankowych zachodzi według złożonego mechanizmu, w którym główną rolę odgrywa proces wymiany jonowej. Jednym z celów tej pracy było zbadanie własności sorpcyjnych sześciocyjanożelazianów (II) cynku i miedzi w odniesieniu do Hf i Nb jako homologów Rf i Db.

Uzyskane wyniki doświadczeń wskazują, że Hf i Nb zachowują się podobnie w badanym układzie. Stwierdzono, że ich współczynniki podziału osiągają wysokie wartości w rozcieńczonych roztworach kwasów mineralnych i silnie maleją przy wyższych stężeniach kwasów. Pozwala to skutecznie oddzielić Cs od Hf i Nb.

Praca częściowo była sponsorowana przez projekt badawczy KBN (nr 3T09 A 011 150)

Pismiennictwo

1. Z.Szeglowski , H.Bruchertseifer ,et al., Radiochimica Acta, 51 (1990) 71.
2. Z.Szeglowski ,H. Bruchertseifer ,et al., Radiokhimiya, 35 (1993) 59.
3. Z.Szeglowski ,L.I. Guseva , et al., Radiokhimiya ,36 (1994) 263.
4. D.C.Hoffman , Radiochimica Acta,72,(1996)1-6
5. R.Dressler, D.Shumann, et al, Radiochimica Acta 77,241-244 (1997)
6. C.D.Karcher, K.E.Gregorich, et al. ,Radiochimica Acta 75(1996),135-139
7. B.Kubica, M.Tuteja-Krysa, Z.Szeglowski, J.Inorg. Nucl.Chem. Letters242, 2(1999)541 7.
8. Ch.Nesckovic-Loos et al. J.Radioanal.Nucl.Chem 30,(1976) 533
9. Ch.Nesckovic-Loos , Solv.Extr.Ion Exch. 7(1989) 134
10. V.Perschina , Radiochimica Acta 80(1998)65-73
11. V.Perschina , Radiochimica Acta 80(1998)75-84
- 12.A.Bilewicz, S.Siekierski , Nukleonika 44(4) (1999) 521-528
13. A.Bilewicz ,Chemia Analityczna, 33,389,(1988)