



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

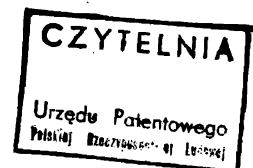
Int. Cl.³ C01C 3/12

Zgłoszono: 03.08.77 (P. 200069)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Marian Jaskuła, Jerzy Petlicki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Jagielloński, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania żelazocyjanków metali zawierających izotopy żelaza, zwłaszcza ^{57}Fe

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żelazocyjanków metali, zwłaszcza żelazocyjanku potasowego $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ do celów spektroskopowych.

Najczęściej do celów spektroskopowych stosuje się preparat zawierający izotop ^{57}Fe . Ponieważ w naturalnym żelazie izotop ^{57}Fe stanowi 2%, stosowanie handlowego preparatu jest mało efektywne. Zwykle wzbogaca się go w izotop ^{57}Fe metodą napromieniowania w akceleratorze van der Graafa (porównaj K. Kisyńska, M. Kopcewicz and A. Kotlicki, *Physica Status Solidi B* 1972, 49 (1) 85–90. Nie jest znana natomiast preparatyka chemicznej metody wytwarzania tego związku, jeżeli substratem ma być bardzo mała ilość metalicznego izotopu ^{57}Fe . Z uwagi na wysoką cenę tego izotopu synteza musi być prowadzona z możliwie najwyższą wydajnością, co wymaga stosowania nadmiaru pozostałych odczynników w stosunku do ilości użytego żelaza, a więc odwrotnie niż zazwyczaj oraz odmiennego sposobu postępowania.

W związku z tym zachodzi konieczność opracowania nowej metody chociaż reakcje chemiczne przebiegają nadal według tego samego schematu.

Znanych jest wiele metod wytwarzania żelazocyjanków metali (porównaj J. Remond, *Revue des produits chimiques et l'actualité scientifique* 62, 229, 395 (1959), HJ Jaeger, *Chemieunterricht* 1972, 3 (2), 526, Ullmann: *Enzyklopädie der Technischen Chemie* Hand 5, 3 Auflage 1954.

Stosowane w technice przemysłowej i praktyce laboratoryjnej metody otrzymywania żelazocyjanku potasowego charakteryzują się następującymi cechami:

- w żadnej z nich nie stosuje się atmosfery gazu obojętnego;
- jeżeli substratem jest naturalne żelazo (będące mieszaniną izotopów) to zwykle — ze względu na niską cenę tego surowca stosowany jest nadmiar w stosunku do innych używanych odczynników;
- procedura wytwarzania preparatu wymaga kilku oddzielnych operacji (np. filtrowanie, konwersja itp.), których przeprowadzenie w skali submikro jest praktycznie niewykonalne;
- wytworzonymi metodami preparat zawiera tylko niewielką ilość izotopu ^{57}Fe i nie może być bezpośrednio użyty do celów spektroskopowych.

Najbliższą prezentowanemu rozwiązaniu według wynalazku jest metoda Heidlena, polegająca na rozpuszczeniu soli żelaza (II) w alkalicznym roztworze cyjanku metalu (patrz Heidlen, R. Fresenius, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 43 133 (1842) Gemelins *Handbuch der anorganische Chemie*, Eisen, vol 59, Teil B–5 s. 944, Berlin 1932, Verlag Chemie GmbH). Metoda ta stosowana jest w skali przemysłowej czy wielkolaboratoryjnej przy użyciu naturalnego żelaza będącego mieszaniną izotopów. Z uwagi na własności chemiczne tego układu metoda ta nie może być bezpośrednio stosowana do wytwarzania bardzo małych ilości preparatu.

Celem wynalazku jest opracowanie takiej modyfikacji metody Heidlena, która pozwoliłaby na wytworzenie bardzo małej ilości żelazocyjanków metali.

Cel ten został osiągnięty w wynalazku, którego istota polega na tym, że właściwe reakcje chemiczne przeprowadza się w atmosferze gazu obojętnego, zaś odtlenianie roztworów prowadzi się poprzez system kranów, który odcina dowolną część układu i pozwala na manipulację jego zawartością wykorzystując ciśnienie gazu obojętnego.

Zaletą wynalazku jest otrzymanie preparatu o wysokim stopniu czystości przy użyciu prostej metody. Dodatkową zaletą wynalazku jest eliminacja takich operacji jak np. filtrowanie, które prowadzić muszą do nieuchronnych strat preparatu i zmniejszenia całkowitej wydajności procesu oraz na zastąpieniu ich innymi operacjami pozbawionymi takich wad, a pozwalających osiągnąć ten sam skutek.

Zastosowanie atmosfery gazu obojętnego dodatkowo zabezpiecza przed zajściem niepożądanych reakcji na przykład utleniania, które obniżyłyby wydajność procesu.

Przykład. Do fiołki pierwszej wprowadzono 22 mg izotopu ^{57}Fe , a do drugiej fiołki $1,5\text{ cm}^3$ H_2SO_4 . Krany ustawiono w takim położeniu, że przepuszczają argon w celu usunięcia z układu powietrza i odtleniania roztworu kwasu. Następnie krany ustawiono w taki sposób, aby wykorzystać ciśnienie gazu i roztwór kwasu przelano do fiołki pierwszej. Reakcję prowadzono przez dwie godziny aż do całkowitego rozpuszczenia żelaza ogrzewając fiołkę na łaźni wodnej do 70°C i cały czas argonując. Fiołkę drugą wypełniono 4 cm^3 roztworu KOH , który po odtlenieniu przeniesiono do fiołki pierwszej.

W celu usunięcia K_2SO_4 , który wykazuje podobną jak $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ rozpuszczalność w wodzie i etanolu, powstały osad $\text{Fe}(\text{OH})_2$ odwirowano.

W tym celu krany ustawiono w położeniu odcinającym fiołkę pierwszą od atmosfery otoczenia. Fiołka podczas wirowania umieszczona była w taki sposób, że osad zbierał się na przeciwnej stronie rurki doprowadzającej gaz. Zbity osad $\text{Fe}(\text{OH})_2$ przemyto dwukrotnie 5 cm^3 odtlenionej wody destylowanej wprowadzonej przez fiołkę drugą. Wodę usuwano z układu poprzez odpowiednie umieszczenie kranów. Następnie wprowadzono 5 ml odtlenionej wody destylowanej i ogrzewano osad w łaźni wodnej doprowadzając do jego rozproszenia, a następnie odwirowano i przemyto w sposób opisany powyżej. Wirowanie i przemywanie osadu powtórzono dwukrotnie. Fiołkę drugą wypełniono 6 cm^3 $0,5\text{ n}$ roztworu KCN , który po odtlenieniu wprowadzono do fiołki pierwszej, a następnie całość ogrzewano przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną w łaźni wodnej w temperaturze 60°C argonując, potem 30 minut przy swobodnym dostępie powietrza. Po oziębieniu do temperatury pokojowej, minimalne ilości osadu $\text{Fe}(\text{CN})_3$ odsączono na bibule Whatman GF/C i przemyto, zaś przesącz zagęszczono na łaźni wodnej do objętości około $0,5\text{ cm}^3$. Po wytrąceniu się kryształów roztwór zadano 3 cm^3 etanolu. Wytrącony osad żelazocyjanku potasowego 3 krotnie przemyto etanolem w celu usunięcia resztek KOH , odsączono i wysuszono w temperaturze 40°C . Wydajność wynosiła 98%.

Metoda będąca przedmiotem wynalazku może znaleźć zastosowanie również do otrzymywania żelazocyjanków różnych metali przy użyciu innych izotopów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żelazocyjanków metali zawierających izotopy żelaza, zwłaszcza ^{57}Fe , polegający na rozpuszczeniu soli żelaza (II) w alkalicznym roztworze cyjanku metalu, **znamienny tym**, że właściwe reakcje chemiczne przeprowadza się w atmosferze gazu obojętnego, zaś odtlenianie roztworów prowadzi się poprzez system kranów, który odcina dowolną część układu i pozwala na manipulację jego zawartością wykorzystując ciśnienie gazu obojętnego.