

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239751**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418162**

(22) Data zgłoszenia: **02.08.2016**

(51) Int.Cl.

B01J 20/34 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

(54) **Sposób roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych obejmujących błękit pruski, heksacyjanożelazian kobaltu, heksacyjanożelazian niklu i heksacyjanożelazian miedzi, oraz zastosowanie alkalicznego wodnego roztworu do roztwarzania tych heksacyjanożelazianów metali przejściowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.02.2018 BUP 04/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

03.01.2022 WUP 01/22

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet Warszawski, Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MACIEJ CHOTKOWSKI, Góra Kalwaria, PL

WIKTOR SĄCZAWA, Rzeszów, PL

PL 239751 B1

Opis wynalazku

Niniejszy wynalazek dotyczy niskotemperaturowego sposobu roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych oraz zastosowania alkalicznego wodnego roztworu do roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych. Rozwiązania według wynalazku znajdują zastosowanie w sytuacjach, w których niezbędny jest rozkład heksacyjanożelazianów metali przejściowych, w tym w szczególności w przypadku stosowania heksacyjanożelazianów jako sorbentów radionuklidów czy też w układach elektrochemicznych, bioczułnikach lub superkondensatorach.

W trakcie eksploatacji przemysłowych reaktorów jądrowych najważniejsze jest bezpieczeństwo. Pomimo tego nadal w elektrowniach jądrowych dochodzi do zróżnicowanych w skutkach incydentów i awarii. Bezprecedensowy wypadek w Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant po trzęsieniu ziemi, jakie nawiedziło Japonię 11 marca 2011 r., wciąż wywołuje poważne skutki dla wielu gałęzi przemysłu, z rolnictwem i rybołówstwem włącznie. W sposób niezwykle istotny wpłynęło ono także na życie mieszkających w sąsiedztwie ludzi. W dniu katastrofy Japonia została postawiona w obliczu niezwykle istotnych problemów obejmujących nie tylko szybkie usunięcie bezpośrednich skutków awarii jądrowej, lecz także usuwanie substancji radioaktywnych, takich jak jod (^{131}I), cez (^{134}Cs , ^{137}Cs) czy stront (^{90}Sr) emitowanych do środowiska.

Przykładem znanych w dziedzinie sposobów dekontaminacji gleby jest fizyczne usuwanie gleby powierzchniowej, która została zanieczyszczona. Jednakże sposób ten wiąże się z koniecznością gromadzenia i odpowiedniej obróbki tak usuniętej gleby. W japońskim zgłoszeniu patentowym H4-118596 ujawniono przykładowo nowy sposób częściowego zastępowania i przykrywania skażonej gleby nową warstwą świeżej, pozbawionej promieniotwórczych składników ziemi (patrz, na przykład, dla Literatura Patentowa 1). Zgodnie z ujawnioną w tym zgłoszeniu metodą, istnieje możliwość zmniejszenia dawki promieniowania do 1:10 lub poniżej. Jednakże fakt, że zanieczyszczona część gleby nadal pozostanie w ziemi budzi obawy, co do możliwości występowania przyszłych zanieczyszczeń gleby i wody.

Inne znane sposoby obejmują metody chemicznej dekontaminacji umożliwiające odzyskanie substancji promieniotwórczych za pomocą stosowanych sorbentów. Przykładowo, z publikacji US20090112042 znane są polimerowe żele, które po naniesieniu na zanieczyszczoną powierzchnię umożliwiają, po ich wyschnięciu, usunięcie wraz z zestalonym filmem zanieczyszczenia kobaltu (Co), cezem (Cs) czy strontem (Sr). Opracowano także nowe, oparte na cząstkach magnetycznych kompozyty przeznaczone do usuwania zanieczyszczeń z cieczy (patrz, przykładowo zgłoszenie europejskie EP2704154).

Jako konwencjonalne układy do usuwania radioaktywnego cezu czy strontu znane są układy sorpcyjne oparte na heksacyjanożelazianach (II lub III) (HCF), których przykład stanowi błękit pruski (BP) oraz jego analogi. Dla skutecznego odzyskiwania radioaktywnych pierwiastków, takich jak wspomniany cez (^{137}Cs), z wysoce radioaktywnych płynnych odpadów pochodzących z urządzeń jądrowych proponowano dotychczas różne techniki, a ich przykłady obejmują między innymi sposób zwiększania zdolności sorpcji cezu przez nierozpuszczalne HCF oraz sposoby, w których heksacyjanożelazian miedzi(II) osadza się na porowatej żywicy (Japońskie zgłoszenie patentowe numer H4-118596 i Japoński opis patentowy JP-2810981).

Ponadto, sam błękit pruski (heksacyjanożelazian(II) żelaza(III) w postaci hydratu) był przedmiotem badań nad nowymi lekami do usuwania cezu z organizmu (patrz, między innymi opis zgłoszeniowy WO2006/072962) i został zatwierdzony jako produkt leczniczy do stosowania w Japonii, Europie i Stanach Zjednoczonych (RADIOGARDASE, zarejestrowany znak towarowy), który można stosować do usuwania radioaktywnego cezu z organizmu ludzkiego (patrz, na przykład, „RADIOGARDASE (zarejestrowany znak towarowy), kapsułki 500 mg” Nihon Medi-Physics Co., Ltd., październik 2010, pierwsze wydanie).

Dlatego też, prace nad dalszym rozwojem technik usuwania zanieczyszczeń skoncentrowano nad wykorzystaniem zdolności wiązania cezu przez błękit pruski i jego analogi. Na przykład, w mediach, takich jak gazety, opisywano, że Tokyo Institute of Technology, prowadzi badania laboratoryjne nad reaktorami jądrowymi, w wyniku których opracowano nowy układ dekontaminacji bardzo zanieczyszczonej wody z wykorzystaniem błękitu pruskiego (patrz, na przykład, Mainichi Shimbun, 15 kwietnia 2011). Z kolei w opisie zgłoszeniowym WO2014/010417 ujawniono wyniki prac nad nowymi adsorbentami cezu opartymi na heksacyjanożelazianach umożliwiającymi sorpcję większych ilości radionuklidu z roztworów wodnych, w których nie dochodzi do wytrącania się heksacyjanożelazianowych osadów.

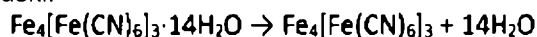
Wiązanie skażeń przez sorbenty jest jednak rozwiązaniem krótkotrwałym, ponieważ w takim przypadku konieczne jest składowanie ogromnych ilości substancji o radioaktywności przekraczającej normy środowiskowe.

Dlatego też, w ciągu ostatnich lat wiele ośrodków naukowo-badawczych rozpoczęło prace nad poszukiwaniem nowego podejścia do odkażania środowiska (w szczególności wody i gleby), zwłaszcza ze wspomnianego powyżej cezu ^{137}Cs , który stanowi główną substancję radioaktywną o stosunkowo długim okresie półtrwania wynoszącym około 30 lat. Przykładowo, prace takie są ukierunkowane na zmniejszanie ilości stosowanych sorbentów, koniecznych do późniejszego składowania. Przykładowo, w opisie patentowym WO2015/083688 opisano nowy, oparty na heksacyjanożelazianach sorbent o wzorze ogólnym $\text{M}^1_x\text{M}^2_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, w którym M^1 oznacza mono-, a M^2 oznacza poliwalentny metal przejściowy, i który to sorbent charakteryzuje się jednocześnie zwiększoną sorpcją cezu, a tym samym pozwala na redukcję objętości, jaką zajmuje podczas składowania zanieczyszczony, zużyty sorbent.

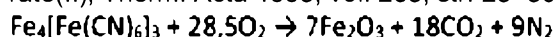
Rozwiązaniem powyższych problemów mogłoby być dostarczenie sposobu roztwarzania stosowanych do oczyszczania sorbentów, zwłaszcza sorbentów heksacyjanożelazianowych, towarzyszyłoby jednocześnie usuwanie zanieczyszczeń promieniotwórczych z odzyskiwaniem, choćby częściowym, zużytego adsorbentu, w sposób umożliwiający składowanie promieniotwórczych zanieczyszczeń w stosunkowo niewielkich objętościach.

Tradycyjna metoda rozkładu błękitu pruskiego przez rozkład termiczny jest w przypadku substancji promieniotwórczych zbyt skomplikowana, ze względu na konieczność ogrzewania materiałów o znacznych aktywnościach do wysokich temperatur, czemu towarzyszy wydzielanie się toksycznych gazowych produktów rozkładu. Sposób takiego rozkładu został opisany szczegółowo przez C. Aparicio, L. Machala, 2. Marusak: Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere w J. Therm. Anal. Calorim. 2012, tom 110, str. 661–669.

Pokróćce, w metodzie takiej błękit pruski, ogrzewany w temperaturze 200°C , traci wodę i przechodzi w bezwodny błękit pruski.

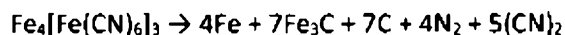


Następnie, jeżeli ogrzewana próbka ma dostęp do tlenu, dochodzi do utlenienia błękitu pruskiego przy 400°C (Lehto i in.: Gases evolved in the thermal decomposition of potassium cobalt hexacyanoferrate(II), Therm. Acta 1995, vol. 265, str. 25–30)



Utlenienie azotu z ligandów cyjankowych do wolnego azotu jest tylko jedną z możliwych realizacji termicznego rozkładu tego związku – nieco ponad 60% azotu z błękitu pruskiego zostaje wydzielone w postaci azotu cząsteczkowego. Obserwuje się także powstawanie tlenków azotu oraz amoniaku, jeżeli atmosfera nad próbką zawiera wilgoć.

Natomiast, gdy termolizę prowadzi się w warunkach beztlenowych, błękit pruski rozkłada się całkowicie dopiero w 700°C .



Termiczny rozkład błękitu pruskiego ma kilka wad, które nie pozwalają na wykorzystanie go w przemysłowym procesie utylizacji adsorbentu zanieczyszczonego cezem. Po pierwsze, ogrzewanie dużych ilości substancji radioaktywnych jest niebezpieczne, a zapewnienie odpowiedniego bezpieczeństwa procesu znacznie zwiększyłoby koszty technologii. Po drugie, zarówno w tlenowym jak i beztlenowym procesie rozkładu powstają toksyczne, a więc również niepożądane gazowe związki azotu.

Dlatego istnieje konieczność poszukiwania nowych, nietermicznych metod rozkładu błękitu pruskiego. Ponadto, w dziedzinie wciąż aktualne jest znaczne zapotrzebowanie na inne, implementujące zarówno nowe jak i znane układy adsorpcyjne, sposoby usuwania pierwiastków radioaktywnych, zwłaszcza z cieczy, jak również sposoby utylizacji stosowanych w takich sposobach adsorbentów, minimalizujące istniejące dotychczas zagrożenie związane z koniecznością ich dalszego przechowywania poprzez chociażby minimalizację składowanych odpadów.

Jednakże, żaden spośród przytoczonych powyżej dokumentów nie sugeruje istnienia takiego materiału, który byłby prosty i tani do wytworzenia, łatwy do utrzymania i mógł znaleźć potencjalne zastosowanie jako stabilny, odtwarzalny i wysoce selektywny sorbent, zwłaszcza jako materiał sorbenta do

stosowania w szczególności w procesach oczyszczania wód, zarówno wód stojących, jak i wód płynących, czy też wód glebowych, w tym wód o wysokim stopniu zasolenia. Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie takiego materiału.

Istota wynalazku

Sposób roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych, obejmujących błękit pruski, heksacyjanożelazian kobaltu, heksacyjanożelazian niklu i heksacyjanożelazian miedzi, charakteryzuje się tym, że roztwarzanie prowadzi się poddając stałe heksacyjanożelaziany metali przejściowych (żelaza, kobaltu, niklu i miedzi) działaniu czynnika kompleksującego z ewentualnym dodatkiem amoniaku, przy czym czynnik kompleksujący jest wybrany spośród glicyny, kwasu salicylowego lub kwasu polikarboksylowego, pochodnej kwasu polikarboksylowego lub soli kwasu polikarboksylowego, gdzie kwas polikarboksylowy jest wybrany spośród kwasu winowego, kwasu cytrynowego, kwasu szczawiowego, i kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA), a stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,01–2,20 M, przy czym proces prowadzi się w zakresie temperatur 20–50°C, w wodnym roztworze o alkalicznym pH powyżej 10, a po całkowitym rozpuszczeniu porcji heksacyjanożelazianów ewentualnie następuje etap odzyskania metali przejściowych wchodzących w skład tych heksacyjanożelazianów.

Korzystnie, stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,02–1 M, korzystniej 0,03–0,7 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,13 M. Korzystnie w przypadku roztwarzania heksacyjanożelazianu niklu czynnik kompleksujący zawiera dodatek amoniaku. Korzystnie pH roztworu mieści się w zakresie 11,0–14,0, korzystniej w zakresie 11,5–13,6. Korzystnie jako czynnik alkaliczny, za pomocą którego pH wodnego roztworu doprowadza się do wartości alkalicznych, stosuje się czysty wodorotlenek metalu alkalicznego albo wodorotlenek metalu alkalicznego w kombinacji z czystym amoniakiem. Korzystnie wodorotlenkiem metalu alkalicznego jest wodorotlenek sodu (NaOH) albo wodorotlenek potasu (KOH), korzystnie wodorotlenek sodu (NaOH). Korzystnie stężenie czynnika alkalicznego w roztworze wynosi 0,01–0,5 M, korzystniej 0,03–0,35 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,33 M. Korzystnie, etap odzyskiwania metali przejściowych wchodzących w skład heksacyjanożelazianów prowadzi się metodą elektrolityczną, korzystnie na drodze elektrolizy roztworu, a odzyskany metal przejściowy osadza się na elektrodzie. Alternatywnie, etap odzyskiwania metali przejściowych wchodzących w skład heksacyjanożelazianów prowadzi się na drodze odwróconej elektroosmozy. Korzystnie heksacyjanożelazian metalu przejściowego jest zanieczyszczony co najmniej jedną substancją radioaktywną wybraną spośród cez (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) lub strontu (⁹⁰Sr), korzystnie stanowi ją cez (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs).

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie wodnego roztworu alkalicznego o odczynie pH powyżej 10, zawierającego czynnik alkaliczny i czynnik kompleksujący z ewentualnym dodatkiem amoniaku, do roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych obejmujących błękit pruski, heksacyjanożelazian kobaltu, heksacyjanożelazian niklu i heksacyjanożelazian miedzi, przy czym czynnik alkaliczny ma postać w wodorotlenku metalu alkalicznego, czynnik kompleksujący jest wybrany spośród glicyny, kwasu salicylowego lub kwasu polikarboksylowego, pochodnej kwasu polikarboksylowego lub soli kwasu polikarboksylowego, gdzie kwas polikarboksylowy jest wybrany spośród kwasu winowego, kwasu cytrynowego, kwasu szczawiowego, i kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA), a stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,01–2,20 M, a proces roztwarzania przebiega w zakresie temperatur 20–50°C.

Końcowe stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,02–1 M, korzystniej 0,03–0,7 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,13 M. Korzystnie, podczas roztwarzania heksacyjanożelazianu niklu czynnik kompleksujący zawiera dodatek amoniaku. Korzystnie, pH roztworu mieści się w zakresie 11,0–14,0, korzystnie w zakresie 11,5–13,6. Korzystnie, wodorotlenkiem metalu alkalicznego jest wodorotlenek sodu (NaOH). Korzystnie, stężenie czynnika alkalicznego w roztworze wynosi 0,01–0,5 M, korzystnie 0,03–0,35 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,33 M. Korzystnie, heksacyjanożelaziany metalu przejściowego jest zanieczyszczony co najmniej jedną substancją radioaktywną wybraną spośród cez (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) lub strontu (⁹⁰Sr), korzystnie stanowi ją cez (¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs).

Szczegółowy opis wynalazku

Twórcy niniejszego wynalazku nieoczekiwanie stwierdzili, że powszechnie stosowane w sposobie oczyszczania wody sorbenty heksacyjanożelazianowe, zwłaszcza sorbenty oparte na związkach, takich jak błękit pruski i jego analogi, można roztworzyć z jednoczesnym usuwaniem z materiału sorbenta zaadsorbowanego pierwiastka w sposób minimalizujący wszelkie niedogodności związane z koniecznością składowania ogromnych ilości odpadów radioaktywnych.

Opracowany przez twórców niniejszego wynalazku sposób odtwarzalnego roztwarzania heksacyanożelazianów metali przejściowych znajduje zastosowanie także i w innych aplikacjach, takich jak na przykład oparte na heksacyanożelazianach układy elektrochemiczne.

Oprócz silnych właściwości sorpcyjnych heksacyanożelazianów metali przejściowych, związki te wykazują zdolności elektroanalityczne względem wielu substancji organicznych, w tym biologicznie czynnych. Przykładowo, wykorzystując NiHCF skonstruowano różnego rodzaju biocujniki, służące do elektrochemicznego wykrywania lub oznaczania określonych substancji. Oprócz właściwości katalitycznych, NiHCF charakteryzuje się interesującymi właściwościami ze względu na możliwość otrzymywania struktur o różnych kształtach i rozmiarach, fizyczną oraz chemiczną stabilność, szybką odpowiedź a także możliwość doboru interkalowanego przeciwjonu (P. Kulesza, I. Rutkowska, M. Skunik: Wielocentrowe związki nieorganiczne i ich właściwości [w:] Laboratorium Chemii Nieorganicznej I, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2012; I. Rutkowska: Analiza procesów towarzyszących reakcjom redoks heksacyanożelazianów wybranych metali stosowanych jako modyfikatory elektrod, praca doktorska, Warszawa 2006).

NiHCF w postaci osadu charakteryzuje się jedną z najwyższych pojemności prądowych wśród heksacyanożelazianów metali przejściowych, wynoszącą 574,7 F przy natężeniu prądu 0,2 A w przeliczeniu na 1 g substancji. Ze względu na tak unikatowe właściwości, poszukiwane są metody jak najdoskonalszego wykorzystania NiHCF, koncentrujące się głównie na rozwinięciu powierzchni właściwej warstwy oraz optymalizacji procesu wytwarzania (H. Jiang i in., Nickel hexacyanoferrate flower like nanosheets coated three dimensional porous nickel films as binder-free electrodes for neutral electrolyte supercapacitors, *Electrochimica Acta* (2015) 166, str. 157–162).

Z kolei CuHCF wymieniany jest jako jeden z najbardziej uniwersalnych materiałów na elektrody dodatnie w przypadku konstrukcji baterii jonowych o elektrolitach alternatywnych względem urządzeń litowych. CuHCF wykazuje zdolność interkalacji w warunkach pracy elektrycznej takich kationów wielowartościowych jak Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Nd^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} czy Ce^{3+} . Zaletą CuHCF, podobnie jak pozostałych heksacyanożelazianów metali przejściowych, jest bardzo dobra wytrzymałość i niski spadek pojemności po wielu cyklach pracy (R. K. Guduru, J. C. Icaza, A Brief Review on Multivalent Intercalation Batteries with Aqueous Electrolytes, *Nanomaterials* (2016), vol. 6, nr 3, str. 41).

Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie HCF w układach elektrochemicznych wynalazek ten może znaleźć zastosowanie podczas regeneracji zużytych elementów elektrodowych bazujących na tej klasie związków.

W niniejszym opisie wynalazku czynnik alkaliczny oznacza dowolną substancję, która dysocjuje w roztworze wodnym z wytworzeniem jonów wodorotlenowych OH^- lub tworzy jony wodorotlenowe OH^- w reakcji z wodą. Szczególne przykłady takich substancji stanowią zasady metali alkalicznych ewentualnie w kombinacji z wodnym roztworem amoniaku, przy czym za szczególnie korzystne uznaje się zasady metali alkalicznych, zwłaszcza takich jak sód (Na) lub potas (K).

Zgodnie z niniejszym opisem temperatura pokojowa oznacza temperaturę pomiędzy 20°C a 25°C. Przykładowe temperatury pokojowe, w jakich można prowadzić roztwarzanie, obejmują temperatury wybrane spośród 20°C, 22°C, 24°C. Pozostałe podwyższone temperatury, w których można bezpiecznie prowadzić roztwarzanie, bez jednoczesnego wydzielania gazowych związków, to korzystnie 30°C, 40°C i 50°C.

Czynnikiem kompleksującym może być dowolna substancja zdolna do kompleksowania innych cząsteczek lub jonów, w tym, dla celów niniejszego opisu, substancja zdolna w szczególności do kompleksowania w wodnym roztworze jonów metali przejściowych.

Stosowane w niniejszym opisie określenie „czysty amoniak” odnosi się zarówno do czystego amoniaku w fazie gazowej jak też do jego wodnych roztworów, określanych również pojęciem „wody amoniakalnej”.

W niniejszym opisie określeniem analogi Błękitu Pruskiego (analogi BP) obejmuje się dowolne heksacyanożelaziany innych oprócz żelaza metali przejściowych, w tym w szczególności, metali takich jak miedź, kobalt, nikiel, mangan i chrom.

Wszędzie, gdzie mowa w niniejszym opisie o błękitie pruskim, określanym tu skrótem BP, należy przez to rozumieć heksacyanożelazian(II) żelaza(III). Jest to ciało stałe barwy ciemnoniebieskiej, które jest nierozpuszczalne w wodzie i ma właściwości paramagnetyczne. Błękit pruski w XX wieku znalazł zastosowanie głównie w elektrochemii oraz jako sorbent. W obu przypadkach swoje właściwości zawdzięcza on specyficznej budowie krystalicznej.

Badania rentgenostrukturalne pokazują, że błękit pruski ma strukturę regularną typu $Fm3m$, czyli tę samą, co chlorek sodu. Atomy żelaza na drugim stopniu utlenienia sąsiadują z sześcioma równoodległymi atomami żelaza na trzecim stopniu utlenienia i vice versa. Atomy żelaza połączone są mostkami cyjankowymi (H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi: The crystal structure of Prussian Blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$, Inorg. Chem. 1977, tom 16, nr 11, str. 2704–2710).

Z powyższego rozumowania wynika, że stosunek atomów żelaza(III) do atomów żelaza(II) wynosi 1:1. Taka sytuacja występuje jedynie w przypadku rozpuszczalnych błękitów pruskich, gdzie elektroobojętność całego kryształu zapewniana jest przez jednododatnie kationy metalu alkalicznego. W przypadku nierozpuszczalnych błękitów struktura zostaje zachowana, pomimo zaburzonej stechiometrii – w kryształach powstają luki, które w warunkach syntezy w środowisku wodnym wypełnione są przez cząsteczki rozpuszczalnika. Ponadto w przestrzeni pomiędzy atomami żelaza znajduje się woda hydratacyjna. Przy uwzględnieniu hydratacji, nierozpuszczalny błękit pruski powinien mieć wzór: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot (14-16)H_2O$.

Powstające w kryształach luki odpowiadają za sorpcyjne właściwości błękitu pruskiego. Powstałe w strukturze błękitu pruskiego kanały zeolityczne mają kwadratowy przekrój z bokiem o długości 680 pm (S. Kang i in.: A ferromagnetically coupled Fe_{42} cyanide-bridged nanocage, Nature Communications 2015, tom 6, nr 5955). Promień jonów hydratowanych, przy stałym ładunku, maleje wraz ze wzrostem promienia jonu niehydratowanego na skutek czego, wówczas, gdy takie jony hydratowane, jak kation litowy (380 pm) czy sodowy (360 pm), nie są w stanie wejść w strukturę krystaliczną błękitu pruskiego, to kationy takie jak cez, tal bądź potas (330 pm), są do tego zdolne (B. E. Conway: *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, 1981). Cecha ta jest wysoce pożądana w przypadkach, gdy błękit pruski jest stosowany do oczyszczania wody morskiej o wysokim zasoleniu.

Zgodnie z niniejszym opisem jako ekwiwalentne do błękitu pruskiego uznaje się inne heksacyjanożelaziany metali przejściowych określane w niniejszym opisie mianem analogów BP. Znanych jest wiele analogów błękitu pruskiego, czyli związków, w których zarówno jony żelaza(II) jak i żelaza(III) podstawiano, przynajmniej częściowo, innymi kationami, np. niklu(II), kobaltu(II), miedzi(II) lub cynku(II). Substancje takie mają podobne właściwości sorpcyjne (patrz przykładowo Praca zbiorowa pod red. L. Cecille, M. Casarci i L. Pietrelli: *New separation chemistry techniques for radiation waste and other specific applications*, Elsevier 1991). Jednakże, z przyczyn ekonomicznych, spośród wszystkich heksacyjanożelazianów metali przejściowych stanowiących analogi błękitu pruskiego wciąż związkiem o największej stosowalności pozostaje sam błękit pruski.

Do stosowania jako sorbent błękit pruski otrzymuje się zazwyczaj w postaci nanocząstek przez zmieszanie wodnych roztworów soli żelaza(III) i heksacyjanożelazianów(II). Na roztwór zawierający kationy cezowe działa się uprzednio otrzymaną zawiesiną błękitu pruskiego lub bezpośrednio w nim prowadzi się syntezę. Równowaga sorpcji ustala się w takim układzie po kilkudziesięciu godzinach (m.in. U.S. Food and Drug Administration: Charakterystyka preparatu Radiogardase http://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2008/021626s007lbl.pdf [on-line, dostęp 16.06.2016])

Według teoretycznych obliczeń błękit pruski powinien być zdolny do sorpcji nawet 715 mg cezu-137 na gram, jednak praktyczna zdolność sorpcyjna błękitu pruskiego wynosi 250–300 mg cezu-137 na 1 g błękitu pruskiego, w zależności od przygotowania preparatu i warunków sorpcji. Najlepsze wyniki otrzymuje się w środowisku obojętnym bądź lekko zasadowym (pH 7–8).

Przykłady praktycznej realizacji wynalazku

Rozwiązanie według wynalazku opisano poniżej w przykładach jego praktycznej realizacji, które zilustrowano na Rysunku, na którym

- Fig. 1 przedstawia przykładowe widma moessbauerowskie zsyntezowanych heksacyjanożelazianów a) miedzi, b) kobaltu i c) niklu;
- Fig. 2 przedstawia widma EDX heksacyjanożelazianów a) miedzi, b) kobaltu i c) niklu;
- Fig. 3 przedstawia widmo UV-Vis heksacyjanożelazianów(II) i roztworu z osadu powstałego po przetrzymywaniu błękitu pruskiego w 1 M NaOH;
- Fig. 4 przedstawia widmo moessbauerowskie $FeOOH$;
- Fig. 5 przedstawia widma roztworów uzyskanych po rozтворzeniu błękitu pruskiego w mieszaninie złożonej z 4 ml 1 M winianu sodowo-potasowego i zmiennej objętości 1 M NaOH;
- Fig. 6 przedstawia widma UV-Vis roztworów uzyskanych po rozтворzeniu błękitu pruskiego w mieszaninie złożonej z 5 ml 1 M NaOH i zmiennych objętości 0,5 M NaKwin;

- Fig. 7 przedstawia widma UV-Vis roztworów uzyskanych po rozтворzeniu BP w mieszaninie złożonej z 2 ml 1 M NaOH oraz zmiennymi objętościami 1 M NaKwin;
- Fig. 8 przedstawia widma UV-Vis roztworów świeżego i po 45 minutach od rozтворzenia, uzyskanych z rozłożonego CuHCF za pomocą zmiennych objętości 1 M NaOH oraz 0,5 M Na₂win;
- Fig. 9 przedstawia widma UV-Vis roztworów świeżego i po 45 min od rozтворzenia CoHFC 0,1 ml 10 M NaOH i 10 ml 1 M Na₂win;
- Fig. 10 przedstawia widma UV-Vis roztworów uzyskanych po rozтворzeniu NiHFC różnymi ilościami 10 M NaOH i 1 M Na₂win;
- Fig. 11 przedstawia widma UV-Vis roztworów uzyskanych po rozтворzeniu NiHFC różnymi ilościami 10 M NaOH i 1 M Na₂win oraz 25% NH₃(aq);
- Fig. 12 przedstawia krzywe kalibracyjne spektrofotometrycznego oznaczania a) żelaza(III), b) miedzi(II), c) kobaltu(II) i d) niklu(II);
- Fig. 13 przedstawia zależność wydajności prądowej osadzania żelaza od natężenia prądu podczas elektrolizy roztworu powstałego po rozpuszczeniu BP;
- Fig. 14 przedstawia zależność wydajności prądowej osadzania miedzi od natężenia prądu podczas elektrolizy roztworu powstałego po rozpuszczeniu CuHCF;
- Fig. 15 przedstawia zależność wydajności prądowej osadzania kobaltu od natężenia prądu podczas elektrolizy roztworu powstałego po rozpuszczeniu CoHCF;
- Fig. 16 przedstawia zależność wydajności prądowej osadzania niklu od natężenia prądu podczas elektrolizy roztworu powstałego po rozpuszczeniu NiHCF.

W zaprezentowanych przykładach wykonania wynalazku zilustrowano nie tylko rozтворzanie heksacyjnożelazianów metali przejściowych do roztworu i określanie optymalnego składu mieszaniny rozтворzającej, lecz również zobrazowano odzyskiwanie metalu na drodze elektroredukcji roztworu zawierającego rozтворzony 10heksacyjnożelaziany metalu. Przebadano również skażenie utworzonego przez metal katodowego osadu substancją radioaktywną, cez-137 obecnym w rozтворzonym BP.

Odczynniki i aparatura stosowane w przykładach

Jeśli nie zaznaczono inaczej, we wszystkich przykładach stosowano handlowo dostępne odczynniki bez ich dalszego oczyszczania:

- Błękit pruski (BP), Sigma-Aldrich;
- Wodorotlenek sodu mikrogranulki cz.d.a., POCH;
- Winian sodowo-potasowy cz., POCH; (NaKwin)
- Kwas solny 35–38% cz.d.a., Chempur;
- Rodanek potasu cz.d.a., POCH;
- Nadtlenek wodoru 30% cz., POCH.
- Winian sodu cz.d.a., POCH; (Na₂win)
- Kwas solny 35–38% cz.d.a., Chempur;
- Kwas azotowy(V) 98% cz.d.a., POCH;
- Amoniak, roztwór wodny 25%, POCH;
- Heksacyjnożelazian(II) potasu cz.d.a., POCH;
- Heksacyjnożelazian(III) potasu cz.d.a., POCH;
- Chlorek miedzi(II) cz.d.a., POCH;
- Siarczan(VI) niklu cz. D. a., POCH;
- Siarczan(VI) kobaltu(II) cz. D. a., POCH;
- PAN cz. D. a., POCH;
- Rodanek sodu cz. D. a., POCH;
- Aceton cz. D. a., POCH;
- Etanol cz. D. a., POCH.

Badania i analizy laboratoryjne przeprowadzono wykorzystując następującą aparaturę badawczą:

- Wszystkie widma UV-Vis rejestrowano za pomocą spektrofotometru Shimadzu 1800. Próbkę umieszczano każdorazowo w kuwetach kwarcowych wielokrotnego użytku.
- Widma Mössbauera rejestrowano za pomocą spektrometru Fine Instruments.
- Prąd w trakcie elektrolizy kontrolowano za pomocą zasilacza laboratoryjnego firmy TTi.
- Widma promieniowania gamma rejestrowano za pomocą spektrometru gamma z detektorem germanowym wysokiej czystości XtRa HPGe (eff. 40%) firmy Canberra Packard z cyfrowym analizatorem wielokanałowym.

- Widma EDX – spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego Ray NY EDX-800HS firmy Shimadzu. Stosowano metodę parametrów fundamentalnych (ang. fundamental parameters, FP).

Wykorzystano błękit pruski dostępny komercyjnie. Pozostałe badane heksacyjanożelaziany metali przejściowych (kobaltu, niklu i miedzi), będące analogami błękitu pruskiego, wytworzono sposobami opisanymi poniżej w Przykładzie Przygotowawczym.

Przykład Przygotowawczy – wytwarzanie analogów BP

Synteza heksacyjanożelazianu(III) miedzi(II)

Do 40 ml wodnego roztworu zawierającego 6,584 g $K_3Fe(CN)_6$ wprowadzono 40 ml wodnego roztworu przyrządzonego z 6,820 g $CuCl_2 \cdot 5H_2O$. Stosunek 2:1 kationów miedziowych(II) do anionów heksacyjanożelazianowych(III) zapewnia, że otrzymana sól będzie posiadała najlepsze właściwości sorpcyjne (A. K. Jain i in., *Ion-exchange behaviour of copper ferricyanide: Application of ion-exchange column to the separation of Cs*, J. Radioanal. Chem. (1982), vol. 75, Nr 1–2, str. 85–95). Otrzymano jasnobrązową, gęstą zawiesinę, którą oczyszczono najpierw przez kilkukrotną dekantację, uzupełniając roztwór wodą destylowaną, a następnie przez przemywanie na sączku aż do otrzymania bezbarwnego przesączu. Osad wysuszono w temperaturze 70°C i rozdrobniono do postaci proszku.

Synteza heksacyjanożelazianu(II) niklu

Do 20 ml wodnego roztworu zawierającego 3,168 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ dodano 20 ml wodnego roztworu sporządzonego z 2,628 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Stosunek 4:3 kationów niklowych do anionów heksacyjanożelazianowych(II) jest rekomendowany w syntezie tego związku przeznaczonego do sorpcji cezu (L. Cecille, M. Casarci, L. Pietrelli: *New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications*, Elsevier, 1991). Otrzymano jasnoseledynową zawiesinę, którą oczyszczono najpierw przez kilkukrotną dekantację, uzupełniając roztwór wodą destylowaną, a następnie przez przemywanie na sączku aż do momentu, w którym w przesączu nie strącał się osad ani po dodaniu chlorku baru, ani siarczku sodu. Osad wysuszono w temperaturze 70°C i rozdrobniono do postaci proszku.

Synteza heksacyjanożelazianu(II) kobaltu

Do 20 ml wodnego roztworu zawierającego 2,959 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ dodano 20 ml wodnego roztworu sporządzonego z 1,549 g $CoSO_4$. Stosunek 10:7 kationów kobaltowych do anionów heksacyjanożelazianowych(II) jest rekomendowany w syntezie tego związku przeznaczonego do sorpcji cezu (L. Cecille, M. Casarci, L. Pietrelli: *New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications*, Elsevier, 1991). Otrzymano ciemnozieloną zawiesinę, która szybko zmieniła barwę na beżową. Osad oczyszczono najpierw przez kilkukrotną dekantację, uzupełniając roztwór wodą destylowaną. Po tym procesie osad zmienił barwę na ciemnoniebieską. Osad ten przemywano na sączku do momentu, w którym w przesączu nie strącał się osad, ani po dodaniu chlorku baru, ani siarczku sodu. Osad wysuszono w temperaturze 70°C i rozdrobniono do postaci proszku.

Zebrano widma mössbauerowskie wszystkich zsyntezowanych heksacyjanożelazianów. Przykładowe widma mössbauerowskie zsyntezowanych heksacyjanożelazianów przedstawiono na Fig. 1. Następnie, zsyntezowane heksacyjanożelaziany poddano analizie EDX (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, EDX lub EDS) dla określenia ich składu stechiometrycznego (Fig. 2).

Podczas gdy sygnał pochodzący od potasu na widmie EDX zarejestrowanym dla $CuHCF$ (Fig. 2a) jest słabo wykształcony na widmach $CoHCF$ (Fig. 2b) i $NiHCF$ (Fig. 2c) widać wyraźnie zarysowane piki pochodzące od potasu. Na tej podstawie można wywnioskować, że otrzymano preparaty $NiHCF$ oraz $CoHCF$ zawierające w swojej strukturze kationy potasu zapewniające elektroodporność związków, podczas gdy $CuHCF$ jest związkiem niezawierającym kationów potasu, a szczytkowy pik pochodzi od kationów potasu zaadsorbowanych na powierzchni jako zanieczyszczenia po syntezie. Najprawdopodobniej występuje także adsorpcja kationów potasu na powierzchni $NiHCF$ (w mniejszym stopniu) oraz $CoHCF$ (w większym stopniu), o czym świadczy zawyżony stosunek potasu do niklu bądź kobaltu w otrzymanych preparatach – jest on w obu przypadkach wyższy, niż wynikałoby to ze stechiometrii potrzebnej do osiągnięcia elektroodporności struktury.

Na widmach mössbauerowskich $NiHCF$ (Fig. 1c) oraz $CoHCF$ (Fig. 1b) obserwuje się jedynie singlety o podobnym przesunięciu izomerycznym wynoszącym -0,09 mm/s względem $Fe-\alpha$. Pochodzą one od niskospinowych atomów żelaza na drugim stopniu utlenienia. Świadczy to o występowaniu w strukturze tych związków atomów żelaza jedynie w formie anionu heksacyjanożelazianowego(II), których sfera koordynacyjna jest jednolita. Na widmie mössbauerowskim $CuHCF$ (Fig. 1a) obserwuje się

niesymetryczny dublet o przesunięciu izomerycznym wynoszącym -0,19 mm/s względem Fe- α i wartości rozszczepienia kwadropulowego 0,54 mm/s. Jego kształt jest wynikiem nałożenia się dwóch sygnałów – dominującego dubletu (w przeszło 90%) pochodzącego od wysokospinowych atomów żelaza na trzecim stopniu utlenienia oraz w mniejszym stopniu od singletu pochodzącego od niskospinowych atomów żelaza na drugim stopniu utlenienia. Występowanie dwóch form żelaza wynika z równowagi w strukturze związku między ugrupowaniami Fe^{III}-CN-Cu^{II} oraz Fe^{II}-CN-Cu^{III}, przy czym w temperaturze pokojowej ta pierwsza forma jest dominująca [39].

Podsumowując, otrzymane heksacyanożelaziany metali przejściowych charakteryzują się najprawdopodobniej wzorami stechiometrycznymi: K_{1,2}Ni_{1,4}Fe^{II}(CN)₆, K_{1,4}Co_{1,3}[Fe^{II}(CN)₆] oraz Cu₃[Fe(CN)₆]₂, przy czym obserwuje się sorpcję kationów potasu, najsilniejszą w przypadku CoHCF, najslabszą w przypadku CuHCF. Zarówno zaproponowane wzory [L. Cecille, M. Casarci, L. Pietrelli: *New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications*, Elsevier, 1991], jak i wyniki analizy mössbauerowskiej [J. Lehto, H. Mimura, R. Harjuta, *Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate(II)*, J. Nucl. Sci. Tech, (1997) vol. 34, nr 6, str. 582–587, C. W. Ng i in., *Structure and magnetic properties of copper(II) hexacyanoferrate(III) compound*, J. Phys. Chem. Solids (2001) 62, str. 767–775] są zbieżne z danymi literaturowymi.

P r z y k ł a d 1 – Roztwarzanie błękitu pruskiego i jego analogów. Optymalizacja zasadowego rozkładu błękitu pruskiego i jego analogów

P r z y k ł a d 1.1. Ustalanie optymalnego składu mieszaniny roztwarzającej z wykorzystaniem, jako czynnika kompleksującego, soli sodowo-potasowej kwasu winowego

Trzy naważki błękitu pruskiego lub jego analogów o masie 0,2 g każda zadawano wodnymi roztworami wodorotlenku sodu do momentu, kiedy pH roztworu wynosiło kolejno 10, 12 i 14. Następnie, rejestrowano widmo UV-Vis dziesięciokrotnie rozcieńczonego roztworu pobranego z próbek o pH 14.

a) Błękit pruski

Kolejno, osad z tej próbki roztworu pobranego z próbek o pH 14 odsączono, przemyto wodą destylowaną i wysuszono na powietrzu. Tak przygotowany preparat poddano analizie z wykorzystaniem spektroskopii Mössbauera. Następnie, do serii próbek zawierających 0,1 g BP dodawano 4 ml 1 M NaKwin oraz różne objętości 1 M NaOH, po czym całość dopełniano wodą destylowaną do 30 ml. Zawartość intensywnie mieszano i odstawiano na około 10 min. Po tym czasie rejestrowano widma UV-Vis otrzymanych roztworów.

Analogiczne próby przeprowadzono ze zmiennymi objętościami 0,5 M NaKwin. Tym razem próbki zawierały 0,1 g BP i 5 ml 1 M NaOH. Całość, po dodaniu roztworu NaKwin, dopełniano do 30 ml wodą destylowaną. Zawartość intensywnie mieszano i odstawiano na około 10 min. Zarejestrowano widma UV-Vis otrzymanych roztworów.

Dla zminimalizowania używanej ilości winianów przeprowadzono podobne próby z próbkami zawierającymi 0,1 g BP i optymalne oraz nieco pomniejszone objętości 1 M NaOH oraz 0,5 M NaKwin. Zawartość intensywnie mieszano i odstawiano na około 10 min. Następnie rejestrowano widma UV-vis tak otrzymanych roztworów.

b) Analogi błękitu pruskiego – heksacyanożelaziany kobaltu, niklu i miedzi

Analogiczne badania przeprowadzono dla określenia optymalnego składu mieszaniny użytecznej do roztwarzania analogów błękitu pruskiego, czyli heksacyanożelazianów (HCF) zawierających, jako kation, kation innego niż żelazo metalu przejściowego wybranego spośród miedzi, kobaltu i niklu.

Dla określenia odpowiedniego składu mieszaniny roztwarzającej CuHCF do 0,1 g badanej substancji dodawano zmienne ilości 1 M NaOH i 0,5 M Na2win, poczynając od znacznego nadmiaru winianów względem wodorotlenku. Całość każdorazowo dopełniano do 30 ml wodą destylowaną. Po zminimalizowaniu objętości NaOH, zmniejszano kolejne objętości dodawanego roztworu Na2win. Następnie zbierano widma UV-vis tak otrzymanych roztworów.

Do określenia składu mieszaniny roztwarzającej CoHCF użyto 0,05 g substancji badanej i zmienne ilości 10 M NaOH oraz 1 M Na2win. Całość dopełniano do 30 ml wodą destylowaną. Kinetyka procesu była na tyle powolna, że za graniczne stężenie składników mieszaniny przyjęto skład, przy którym próbka rozwarzyła się w przeciągu 15 minut przy stałym wytrząsaniu. Następnie zbierano widma UV-Vis otrzymanych roztworów.

W przypadku NiHCF sytuacja okazała się być bardziej złożona. Użycie mieszaniny zasady sodowej z winianami nie doprowadziło do całkowitego rozwarzenia badanej substancji. W związku z tym do mieszaniny roztwarzającej wprowadzono dodatkowy składnik, a mianowicie dodatkowy czynnik kompleksujący, jakim jest amoniak. Po opracowaniu składu mieszaniny roztwarzającej NiHCF do 0,05 g

naważki NiHCF dodawano 1 ml 10 M NaOH i zmienne objętości winianu oraz amoniaku. Następnie zbierano widma UV-Vis otrzymanych roztworów.

Omówienie uzyskanych wyników

a) Błękit pruski

Zmiana zabarwienia zawiesiny BP w roztworze zawierającym jedynie wodorotlenek sodu zaobserwowano w próbce, w której pH wynosiło około 14. Na dno opadł brunatnoczerwony osad, a roztwór nad osadem przyjął barwę żółtą.

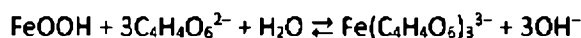
Analiza widma UV-Vis próbki wykazała, że w roztworze obecne są aniony heksacyjanożelazianowe(II) przy jednoczesnym braku innych substancji absorbujących w zakresie światła widzialnego. Na Fig. 3 pokazano porównanie widma UV-Vis rozłożonego BP z widmem mieszaniny heksacyjanożelazianu(II) potasu i wodorotlenku sodu. W obu widmach obserwuje się jedynie pik z maksimum absorpcji przy 320 nm przy jednoczesnym braku innych pasm.

Na widmie Mössbauera (Fig. 4) obserwowano dublet z rozszczepieniem kwadropulowym wynoszącym 0,67 mm/s oraz przesunięciem chemicznym równym +0,24 mm/s. Dane te umożliwiły identyfikację osadu, jako fazy beta tlenowodorotlenku żelaza(III) [J. H. Johnston, N. E. Logan: *A precise iron-57 Mössbauer spectroscopic study of iron(III) in the octahedral and channel sites of akaganéite (β-iron hydroxide oxide)*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, str. 13–16].

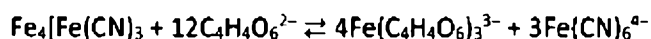
Wynika z tego, że alkaliczne roztwarzanie BP przebiega najprawdopodobniej według reakcji:



Podczas przeprowadzania BP do postaci, która może być poddana procesowi elektrolizy należało wyeliminować tworzenie się osadu. W przypadku większych agregatów BP dochodzić może jedynie do zewnętrznego rozkładu, podczas gdy wewnątrz pozostanie nieprzereagowany BP otoczony warstwą tlenowodorotlenku żelaza(III). Podjęto próbę mającą na celu całkowite rozłożenie BP do roztworu, dodając do zalkalizowanej zawiesiny aniony winianowe w postaci winianu sodowo-potasowego. Jest to najprostsza substancja, która w temperaturze pokojowej i silnie zasadowym środowisku zdolna jest do kompleksowania uwodnionego tlenku żelaza(III).



W przypadku rozkładu BP reakcje można zapisać jako reakcję rozkładu BP przez winiany katalizowaną jonami hydroksylowymi. Jednocześnie przy nadmiarze anionów hydroksylowych równowaga przesunięta jest w lewą stronę i proces kompleksowania nie zachodzi.



Winianowy kompleks żelaza(III) jest barwy żółtej, przy czym obserwuje się nakładanie pasm absorpcji pochodzących od żelazowinianu(III) i heksacyjanożelazianów(II). Jednocześnie, heksacyjanożelaziany(II) charakteryzują się większym współczynnikiem ekstynkcji, dlatego wkład pochodzący od żelazowinianów(II) jest niezauważalny.

Przedstawione poniżej w Tabelach 1 i 2 wyniki prób miały na celu zoptymalizowanie ilości używanych do rozkładu substratów.

Tabela 1

Objętość 1 M NaOH przy dodawanej stałej objętości (4 ml) 1 M NaKwin	Obserwacje
8 ml	Zawiesina rozwarzyła się w ciągu kilku sekund, powstał ciemnopomarańczowy roztwór, po kilkunastu minutach wytrącił się rdzawy osad
4 ml	Zawiesina rozwarzyła się w ciągu kilkunastu sekund, powstał jasnożółty roztwór
3 ml	Zawiesina rozwarzyła się w ciągu kilku minut, powstał jasnożółty roztwór
2 ml	Zawiesina rozwarzyła się w ciągu kilku minut, powstał jasnożółty roztwór
1 ml	Zawiesina nie rozwarzyła się całkowicie

Z analizy uzyskanych widm (Fig. 5) wynika, że nie ma różnicy między widmami roztworów, do których dodano 4 ml 1 M NaKwin oraz odpowiednio 4 ml, 3 ml i 2 ml 1 M NaOH. Pozwala to stwierdzić,

że we wszystkich tych roztworach mamy taką samą ilość żelazowinianów(III) i heksacyjanożelazianów(II) (definiowaną przez ilość dodanego błękitu pruskiego, która była taka sama) i nadmiar wodorotlenku sodu oraz wolnych winianów. Nieznacznie większe wartości absorbancji w badanym zakresie długości fal roztworu powstałego po dodaniu 8 ml 1 M NaOH względem pozostałych widm jest wynikiem rozproszenia i pochłaniania światła na powstających agregatach FeOOH .

Z przeprowadzonych badań wynika, że do efektywnego rozłożenia błękitu pruskiego w obecności winianów, dodawana ilość wodorotlenku musi się mieścić w pewnym zakresie – musi być odpowiednio duża, aby rozwinąć błękit pruski (minimum definiowane przez ilość błękitu pruskiego), ale nie może przekraczać pewnego poziomu, powyżej którego następuje rozkład winianowego kompleksu żelaza (maksimum definiowane przez ilość winianów). Jednocześnie zauważa się, że czym większy dodatek wodorotlenku, tym szybciej BP zostaje rozłożony. Minimalna ilość wodorotlenku sodu, który rozkłada 0,1 g błękitu pruskiego w obecności 4 mmoli winianu sodowo-potasowego to 2 ml 1 M roztworu, czyli 2 mmole.

Tabela 2

Objętość 0.5 M NaKwin przy dodawanej stałej objętości (5 ml) 1M NaOH	Obserwacje
10 ml	Błękit pruski rozwinął się, otrzymano klarowny, jasnożółty roztwór
8 ml	Błękit pruski rozwinął się, otrzymano klarowny, jasnożółty roztwór
5 ml	Błękit pruski rozwinął się, otrzymano klarowny, żółty roztwór, przechodzący w pomarańczowy, po czasie wytrącił się osad
3 ml	Błękit pruski rozwinął się, otrzymano pomarańczowy roztwór, po czasie wytrącił się osad
1 ml	Błękit pruski rozwinął się przynajmniej częściowo, od razu wytrącił się rdzawy osad (nie zebrano widma UV-Vis)

Analogiczną analizę, jak w przypadku próbkowania zmiennej ilości wodorotlenku sodu przeprowadzono – przy objętościach 8 ml i 10 ml (Fig. 6), dla których mamy do czynienia praktycznie z taką samą absorbancją w badanym zakresie długości fal, która pochodzi od takiej samej ilości żelazowinianu(III) przeprowadzono przy nadmiarze wodorotlenku sodu i winianu sodowo-potasowego. Wzrost absorbancji przy mniejszych objętościach winianu świadczy o powstawaniu koloidu tlenowodorotlenku żelaza(III), niewidocznego gołym okiem, rozpraszającego światło.

Dla dokładniejszego wyznaczenia odpowiedniej ilości winianu niezbędnego dla otrzymania roztworu, z którego nie wytrąca się osad wodorotlenku żelaza(III), przeprowadzono próby z roztworami, przygotowanymi z 0,1 g BP, 2 ml 1 M NaOH i zmienną objętością 1 M NaKwin. Zebrane widma przedstawiono na Fig. 7. Widmo oznaczone jako „wzorzec” to roztwór powstały po zmieszaniu 0,1 g błękitu pruskiego, 10 ml 0,5 M winianu sodowo-potasowego i 5 ml 1 M NaOH.

Z analizy widm wynika, że nie ma różnicy pomiędzy widmem wzorca a próbki z 4 ml 1 M winianu w badanym zakresie fal. Minimalna ilość winianu sodowo-potasowego, niezbędna do uzyskania stabilnego chemicznie (z którego nie wytrąca się osad) roztworu, powstałego z rozpuszczenia 0,1 g BP w wodorotlenku sodu, to 4 mmol, zarówno w roztworze zawierającym 2 mmol NaOH jak i 5 mmol NaOH. Wynika z tego, że minimalna ilość winianu definiowana jest nie tylko przez ilość dodanego wodorotlenku sodu (przesunięcie równowagi i wtórny rozkład kompleksu winianowego), ale też przez ilość samego BP – ilość winianów musi być wystarczająca, by całkowicie skompleksować powstający tlenowodorotlenek żelaza(III).

b) Analogi błękitu pruskiego

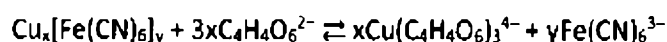
Roztworzenie CuHCF

Najmniejsza ilość składników, jaka w ciągu 15 minut roztwarza całościowo 100 mg CuHCF to 1 mmol NaOH oraz 1 mmol Na_2win . Możliwe jest stosowanie jeszcze mniejszych ilości winianów, jednak kinetyka rozkładu w takich roztworach byłaby znacznie powolniejsza. Przeprowadzone próby wraz z obserwacjami podsumowano w Tabeli 3 poniżej. Widma UV-Vis roztworów powstałych po rozpuszczeniu CuHCF przedstawiono na Fig. 8.

Tabela 3

Objętość 1 M NaOH	Objętość 0,5 M Na ₂ win	Obserwacje
2 ml	8 ml	Osad rozpuścił się w przeciągu kilkadziesiąt sekund, uzyskano klarowny intensywnie zielony roztwór
1 ml	8 ml	Osad rozpuścił się w przeciągu kilku minut, uzyskano klarowny intensywnie zielony roztwór
1 ml	2 ml	Osad rozpuścił się w przeciągu kilkunastu minut, uzyskano klarowny intensywnie zielony roztwór

Obserwowana zielona barwa roztworu spowodowana jest nakładaniem się dwóch pasm – jednego, intensywniejszego w okolicach 450 nm (kolor żółty), pochodzącego od anionów heksacyanożelazianowych(III) oraz drugiego, szerokiego i mniej intensywnego z maksimum w okolicach 660 nm (barwa niebieska), które pochodzi od winianowego kompleksu miedzi(II). Na tej podstawie można zaproponować reakcję zachodzącą w trakcie roztwarzania CuHCF:



Widma roztworów przedstawione na Fig. 8 są niemalże identyczne, co pozwala stwierdzić, że stężenie winianowego kompleksu miedzi(II) jest takie samo we wszystkich roztworach – całość miedzi(II), definiowana przez ilość zadanego HCF, przeszła w postać kompleksu. Niewielkie różnice mogą wynikać z drobnych wahań masy naważki używanego HCF.

Roztwarzanie CoHCF

Proces rozkładu CoHCF za pomocą wodorotlenków i winianów jest znacznie powolniejszy niż analogiczny rozkład BP lub CuHCF. Optymalna ilość roztwarzająca 50 mg badanego CoHCF to 7 mmol NaOH i 3 mmol Na₂win. Możliwe jest użycie mniejszych ilości, zwłaszcza winianów, jednak proces roztwarzania trwałby znacznie dłużej. Jednocześnie należy zaznaczyć, że czas potrzebny na rozłożenie przez mieszanie próbki zależy także od stopnia rozdrobnienia CoHCF i intensywności mieszania. Opis przeprowadzonych prób zebrano w Tabeli 4 poniżej.

Tabela 4

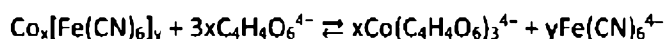
Objętość 10 M NaOH	Objętość 1 M Na ₂ win	Obserwacje
1 ml	10 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wypada rdzawy osad; osad ulega roztworzeniu po kilkunastu minutach, barwa roztworu zmienia się z czasem na zielono-żółtą
0,75 ml	10 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wypada rdzawy osad; osad ulega roztworzeniu po kilkunastu minutach, barwa roztworu zmienia się z czasem na zielono-żółtą
0,5 ml	10 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wypada rdzawy osad; osad nie ulega roztworzeniu po czasie (24 h odstania, czasami mieszając), barwa roztworu zmienia się z czasem na zielono-żółtą
0,1 ml	10 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wypada rdzawy osad; osad nie ulega roztworzeniu po czasie (24 h odstania, czasami mieszając), roztwór nie zmienia barwy z czasem
0,75 ml	4 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wpada rdzawy osad; osad ulega roztworzeniu po kilkunastu minutach, barwa roztworu zmienia się z czasem na zielono-żółtą
0,75 ml	2 ml	Roztwór przybiera barwę żółtą, wpada rdzawy osad; osad ulega roztworzeniu po kilkadziesiąt minutach, barwa roztworu zmienia się z czasem na zielono-żółtą
0,1 ml	1 ml	Początkowo brak zmian osadu, lekko różowa barwa roztworu; po czasie osad zmienia barwę na rdzawą, roztwór przybiera kolor żółto-zielony

Obserwowane zmiany barwy roztworu świadczą, że w roztworze zachodzą reakcje. Z porównania widma UV-Vis roztworu powstałego przez rozтворzenie 50 mg CoHCF w 1 ml 10 M NaOH i 10 ml 1 M Na₂Win oraz dopełnieniu wodą do 30 ml – zebranego na świeżo po rozтворzeniu oraz po 45 minutach (Fig. 9) – wynika, że roztwór staje się klarowny dopiero po pewnym czasie.

Zaobserwowano wzrost pasma zarówno od heksacyjanożelazianów(II) (300–350 nm, barwa żółta), jak i od heksacyjanożelazianów(III) (400–450 nm, barwa pomarańczowa) oraz od winianowego kompleksu kobaltu (szerokie pasmo z maksimum około 625 nm, barwa niebieska). Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że w świeżym, roztworze wciąż obecne są niewidoczne gołym okiem agregaty CoHCF, które ulegają rozłózeniu dopiero po pewnym czasie. W związku z tym roztwór brany w dalszym etapie badań do elektrolizy, używany był po 24 godzinach od przygotowania.

Jak można wywieść z wyników zaprezentowanych na Fig. 10 skład roztworu powstałego po dodaniu zarówno 4 ml jak i 2 ml 1 M Na₂Win w obecności 0,75 ml 10 M NaOH jest taki sam, przy czym zauważa się różnicę w szybkości rozтворzania osadu. Przyjęto w dalszych badaniach stosowanie wartości pośredniej, tj. 3 ml w dalszych badaniach – jest to ilość z jednej strony mniejsza, niż 4 ml, z drugiej strony pozwala w ciągu 15 min. na całkowite rozтворzenie osadu. Podobną analizę przeprowadzono dla różnych ilości dodawanego wodorotlenku – 0,7 ml 10 M NaOH rozтворza CoHCF równie dobrze, jak 0,75 ml.

Z przeprowadzonych badań wynika, że rozkład CoHCF można przedstawić za pomocą równania reakcji:

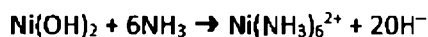


Rozтворzanie NiHCF

NiHCF jest najtrwalszą substancją z badanych w niniejszej pracy. 50 mg NiHCF nie ulegało rozłózeniu nawet pod wpływem mieszaniny składającej się 10 ml 10 M NaOH i 10 ml 1 M Na₂Win. Stwierdzono, że rozłózenie NiHCF za pomocą samych winianów w środowisku zasadowym jest niemożliwe. Zdecydowano się do mieszaniny rozłódejającej dodać czynnik zdolny do kompleksowania kationów niklu w roztworach przy wysokim pH, jakim jest amoniak. Mieszanina wodorotlenku sodu, winianu sodowego i amoniaku jest w stanie rozтворzyć NiHCF do postaci klarownego i trwałego roztworu. Jednocześnie żadna kombinacja samych dwóch z trzech wymienionych składników nie prowadzi do całkowitego rozтворzenia NiHCF w badanym zakresie czasu. Optymalny skład dla rozтворzania 50 mg NiHCF to 1 ml 10 M NaOH, 4 ml 1 M Na₂Win oraz 5 ml 25% NH₃. Podobnie jak w przypadku CoHCF, proces rozтворzania jest procesem stosunkowo długotrwałym (kilkanaście minut).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że NiHCF pod wpływem jonów hydroksylowych w roztworze o wysokiego pH ulega rozłóadowi do wodorotlenowych bądź tlenowodorotlenowych związków niklu.

Chociaż kationy niklu tworzą kompleksy winianowe trwałe w roztworach przy wysokim pH, winiany nie są w stanie rozтворzyć otrzymanego w zasadowym roztworze wodorotlenku niklu. Substancją rozpuszczającą wodorotlenek niklu w roztworach przy wysokim pH jest amoniak, co prowadzi do powstania kationów aminaniklu(II).

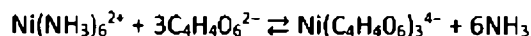
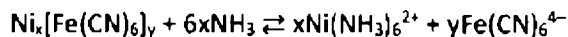


Reakcja ta zachodzi stosunkowo powoli i stopniowo, o czym świadczy początkowo zabarwienie osadu na fioletowo. Ligandy amoniaku przyłączają się do struktury wodorotlenku niklu powierzchniowo i częściowo, dopiero po czasie całkowicie wypierając ligandy tlenowe ze sfery koordynacyjnej niklu.

Zarejestrowano widma UV-Vis roztworów powstałych po rozтворzeniu NiHCF różnymi ilościami NaOH i Na₂Win oraz wodnego roztworu NH₃. Widma te przedstawiono na Fig. 11. Na przedstawionych widmach widoczne są dwa rodzaje pików – jedno, z maksimum absorpcji przy około 350 nm (barwa żółta) pochodzące od anionów heksacyjanożelazianowych(II) oraz grupa pików, znacznie mniej intensywnych i szerszych, z maksimum absorpcji w zakresie 500–800 nm, pochodzące od skompleksowanych form niklu. Wysokość pików pochodzących od heksacyjanożelazianów jest niemalże taka sama dla wszystkich roztworów (z dokładnością do różnicy w objętości końcowej roztworu i masy naważki NiHCF) oprócz roztworu bez dodatku NaOH. Świadczy to o tym, że ilość przechodzących do roztworu heksacyjanożelazianów(II) jest niezależna od ilości dodanego czynnika kompleksującego.

Niemalże identyczne piki z maksimum absorpcji przy około 650 nm (barwa cyjanowa) wskazują na to, że skład roztworu po roztworzeniu NiHCF przy stałej ilości NaOH i Na₂win nie zależy od badanej ilości dodanego stężonego roztworu amoniaku.

Jednocześnie należy zaznaczyć, że stechiometrycznie dodatek zarówno samych winianów, jak i amoniaku powinien wystarczyć na całkowite skompleksowanie zawartego w próbce NiHCF niklu, co świadczy o podobnej trwałości kompleksów z oboma ligandami w badanych warunkach. Równowaga ta jest trwała w czasie. Wynika z tego, że roztwarzanie NiHCF za pomocą winianów i amoniaku w roztworach o wysokim pH zachodzi według równań reakcji:



Przy czym nie można wykluczyć tworzenia się mieszanych kompleksów winianowo-amoniakalnych kationów niklu(II).

P r z y k ł a d 1.2. Ustalanie optymalnego składu mieszaniny roztwarzającej z kompleksujących wykorzystaniem innych czynników

Optymalizację składu mieszaniny roztwarzającej BP i jego analogi prowadzono w sposób analogiczny jak opisano powyżej. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, każdorazowo masa naważki wynosiła 50 mg, objętość dodawanego czynnika kompleksującego wynosiła 10 ml a całość dopełniano do 30 ml wodą destylowaną.

Barwa roztworu jest superpozycją barwy kompleksu metalu głównego z czynnikiem kompleksującym (i amoniakiem w przypadku NiHCF) oraz żółtą bądź pomarańczową barwą anionów heksacyjanofelazianowych(II)/(III)

Każdorazowo kolejność dodawania składników mieszaniny jest następująca:

- 1 – amoniak (jeżeli jest obecny w mieszaninie),
- 2 – czynnik kompleksujący,
- 3 – czynnik alkalizujący – NaOH (jeżeli jest obecny w mieszaninie).

W procesie optymalizacji stwierdzono, że roztwarzanie CoHCF jest w istotnym stopniu zależne od mieszania a proces roztwarzania CoHCF może całkowicie nastąpić dopiero nawet po kilku dniach. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 6 poniżej.

Tabela 6

Czynnik kompleksujący	Błękit pruski	CuHCF	CoHCF	NiHCF
Winiany	1 mmol NaOH + 2 mmol Na ₂ win: żółty roztwór	0,5 mmol NaOH + 0,5 mmol Na ₂ win: intensywnie zielony roztwór	7 mmol NaOH + 3 mmol Na ₂ win: zielonożółty roztwór	10 mmol NaOH + 4 mmol Na ₂ win + 5 ml st. NH ₃ : jasny, zielononiebieski roztwór
NH _{3(aq)} (stęż.)	wytrąca się FeOOH, żółty roztwór	szaroniebieski roztwór, brunatnobrązowy osad	różowoczerwony osad, różowy roztwór	jasnozielony roztwór, drobny fioletkowy osad (rozp. we wszystkich czynnikach kompleksujących)
Cytryniany (1 M)	+ 20 ml cyt., + 2 ml 1 M NaOH: po podgrzaniu Lub znacznie większym nadmiarze cytrynianów, żółty roztwór	+ 10 ml 1 M NaOH: lekko zielonożółty roztwór, brązowy osad	+ 5 ml 1 M NaOH: lekko żółtozielony roztwór, (intensywnie mieszać, podgrzać lub pozostawić na dłużej)	+ 10 ml st. NH ₃ : jasnozielony roztwór
Szczawiany (nasyć.)	+ 10 ml 1 M NaOH: (przy mniejszych objętościach – brak zmian): wytrącenie się FeOOH, roztwór żółty	+ 10 ml 1 M NaOH: brązowy osad, żółtozielony roztwór	+ 5 ml 1 M NaOH: czarny osad, bezbardwy roztwór	+ 10 ml st. NH ₃ : jasnozielony roztwór
EDTA (nasyć.)	+ 7 ml 1 M NaOH: (przy mniejszych objętościach – brak zmian): wytrącenie się rdzawego osadu (innego niż FeOOH), roztwór żółty	+ 1 ml 1 M NaOH: zielony roztwór	+ 5 ml 1 M NaOH: różowy roztwór	+ 10 ml st. NH ₃ : jasnozielony roztwór
Glicyna (1 M)	+ 13 ml 1 M NaOH (przy mniejszych objętościach – brak zmian): wytrącenie się FeOOH, roztwór żółty	+ 10 ml 1 M NaOH: intensywnie zielony roztwór	+ 15 ml 1 M NaOH: biała zawiesina, po czasie roztwarzana do lekko czerwonego roztworu	10 ml st. NH ₃ : pozostają zielone kryształy, powoli roztwarzane do jasnozielonego roztworu
Salicylany (0,5 M)	+ 1 ml 1 M NaOH: intensywnie czerwony roztwór	+ 1 ml 1 M NaOH: ciemny, zielony roztwór	+ 5 ml 1 M NaOH: zielony roztwór, pozostaje osad na dnie	+ 10 ml st. NH ₃ : jasnozielony roztwór

Jak wynika z danych zamieszczonych w Tabeli 6 we wszystkich przypadkach, za wyjątkiem stosowania samego amoniaku obserwuje się zajście reakcji poprzez pojawienie się barwy nad osadami badanych heksacyjanożelazianów metali przejściowych bądź całkowite jego rozpuszczenie. Zgodnie

z przeprowadzonymi badaniami, za szczególnie korzystny czynnik kompleksujacy nalezy uznać kwas winowy. Korzystne czynniki kompleksujace stanowia rowniez cytryniany, glicyna, EDTA i szczawiany.

P r z y k ł a d 3. Elektroliza roztworu zawierajacego rozтворzony heksacyjanozelazian

a) Błękit pruski

Przeprowadzono serie eksperymentow, w ktorych roztwory otrzymane przez rozтворzenie 0,1 g BP za pomoca 2 ml 1 M NaOH oraz 4 ml 1 M NaKwin i uzupełnione wodą do 30 ml poddawano elektrolizie o rózny natężeniu prądu. Zastosowano elektrody niklowe dla BP i CoHCF bądź złote dla CuHCF i NiHCF, bez rozdziálu procesow katodowego i anodowego a proces elektrolizy prowadzono w temperaturze pokojowej z ciaglym mieszaniem. Czas elektrolizy wynosil 15 min. Powierzchnia anody byla wieksza od powierzchni katody i wynosila 12 cm², a powierzchnia katody – 1,1 cm². Odleglosc miedzy elektrodami wynosila 2–3 cm.

b) Analogi błękitu pruskiego

Proces elektrolizy HCF metali przejsciowych innych niz zelazo prowadzono w sposob analogiczny do opisanego dla BP z tą różnicą, że jako katody stosowano blaszki złote. Sklad roztworow, ktorych uzywano w kolejnych seriach eksperymentu zebrano w Tabeli 7.

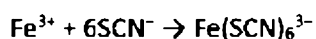
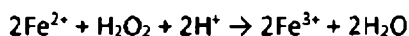
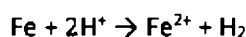
T a b e l a 7

HCF	Masa próbki	NaOH	NaKwin	25% r-r NH ₃
CuHCF	100 mg	1 ml 1M	1 ml 1M	–
NiHCF	50 mg	1 ml 10M	4 ml 1M	5 ml
CoHCF	50 mg	0,7 ml 10M	3 ml 1M	–
Całosć dopełniono wodą destylowaną do 30 ml				

P r z y k ł a d 4. Oznaczanie metali przejsciowych zdeponowanych na katodzie w trakcie elektrolizy

P r z y k ł a d 4.1. Oznaczanie zdeponowanego na katodzie zelaza

Zdeponowane w wyniku elektrolizy zelazo oznaczano spektrofotometrycznie metoda rodankowa. Katode zanurzano w niewielkiej ilosci 0,5 HCl dla rozтворzenia metalicznego zelaza. Do tak otrzymanego roztworu dodawano 0,5 ml 3% nadtlenu wodoru oraz 2 ml 0,5 M NaSCN. Nastepnie, całosć przenoszono do kolby miarowej o pojemnosci 10 ml i dopełniano wodą destylowaną do kreski. Zbierano widmo UV-Vis tak przygotowanego roztworu. Reakcje zachodzace w trakcie oznaczania przedstawiono ponizej:



Krwistoczerwony kompleks rodankowy zelaza(III) daje pasmo w zakresie swiatla widzialnego o maksimum absorbcji przy 495 nm, w ktorym to wspólczynnik ekstynkcji wynosi 24000 M⁻¹cm⁻¹. Znając wartosć absorbcji w maksimum absorbcji roztworu obliczano stężenie kationow zelaza(III) w próbce z wcześniejsz wykonanej krzywej kalibracyjnej (Fig. 12 a)). Absorbancja A w jednostkach umownych łączy się ze stężeniem Fe³⁺ (C_{Fe}) wyrażonym w mmol/l zależnoscią liniową w zakresie od 0,05 do 0,45 mmol/l z bardzo dobrą korelacją (R² = 0,9999).

$$A = 5,6545C_{\text{Fe}} + 0,0631$$

Liczbę milimoli osadzonego zelaza n_{Fe} obliczano według wzoru

$$n_{\text{Fe}} = \frac{A - 0,0631}{5,6545} \cdot V$$

gdzie V to objętosć kolby w litrach. Stosując prawo Faradaya, wydajnosć procesu w % określa się według wzoru

$$w_{\%} = n_{\text{Fe}} \cdot \frac{3F}{It} \cdot 100\%$$

gdzie I oznacza natężenie prądu w miliamperach, t oznacza czas elektrolizy w sekundach (900 s), zaś F to stała Faradaya wynosząca 96485 C/mol.

P r z y k ł a d 4.2. Oznaczanie innych niż żelazo, zdeponowanych na katodzie metali przejściowych

Osadzone na katodach złotych metale przejściowe oznaczano według podobnego schematu do opisanego powyżej dla żelaza. Katodę przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną i osuszano. Najpierw wydzielony metal rozpuszczano w odpowiednim kwasie a następnie zapewniano odpowiednie do oznaczania spektrofotometryczne środowisko, dodawano danego wskaźnika kolorometrycznego i dopełniano całość do pożądanej objętości. Zbierano widmo UV-Vis tak przygotowanych roztworów i odczytywano maksimum absorpcji przy konkretnej długości fali. Zależność między maksimum absorpcji a stężeniem danego metalu wyznaczono z wcześniej przygotowanych krzywych kalibracyjnych (Fig. 12 b)–d)).

Liczbę milimoli n_t wydzielonego teoretycznie metalu M obliczano z prawa elektrolizy Faradaya:

$$n_t(M) = \frac{Q}{zF} = \frac{It}{zF}$$

gdzie Q to ładunek elektryczny, który przepłynął przez próbkę w trakcie elektrolizy w mikulombach, z to bezwymiarowy kationu M^{2+} , F to stała Faradaya wynosząca 96485 C/mol, t – czas prowadzenia elektrolizy w sekundach, a I – natężenie prądu w miliamperach.

Liczbę milimoli n_p wydzielonego metalu M w rzeczywistości obliczano z empirycznej liniowej zależności łączącej stężenie c_M i absorpcję A :

$$n_p(M) = c_M(A) \cdot V$$

gdzie V to objętość kolby w litrach.

Ważnym elementem oznaczania depozycji metalu na elektrodzie jest wyznaczenie niepewności takiego procesu. Przyjmuje się, że niepewności związane z niepewnością pomiarową podawanego przez zasilacz prądu. Niepewność ta wynosi $\Delta I = \pm 0,5$ mA i o ile w przypadku wyższych natężeń nie stanowi to dużego wkładu, o tyle przy natężeniach rzędu miliamperów stanowi to kilkadziesiąt procent wartości oczekiwanej. Wzór na niepewność wydajności prądowej $\Delta \%w_M(I)$ wyliczono metodą różniczkowej:

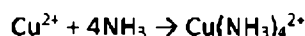
$$\Delta \%w_M(I) = \left| \frac{d}{dI} \left(\frac{c_M(A)VzF}{t} \cdot \frac{1}{I} \cdot 100\% \right) \right| \cdot \Delta I = \frac{\Delta I}{I^2} \left(\frac{c_M(A)VzF}{t} \cdot 100\% \right) = \frac{\Delta I}{I} \cdot \%w_M(I)$$

Wprowadzono także parametr nazwany średnią szybkością osadzania metalu (u). Jest to stosunek ilości moli osadzonego metalu (n) do czasu prowadzenia elektrolizy (t) przy danym natężeniu prądu:

$$u = \frac{n}{t}$$

Oznaczanie zdeponowanej na katodzie miedzi

Zdeponowaną miedź rozpuszczano w 0,2 ml stężonego HNO_3 , dodawano 0,1 ml 10 M NaOH w celu zubożenia nadmiaru kwasu, przenoszono ilościowo do kolby o pojemności 10 ml (0,01 l) i uzupełniano całość stężoną wodą amoniakalną do kreski. Kolbę dokładnie mieszano, otrzymując szafirowy roztwór. Zbierano widmo UV-Vis takiego roztworu i odczytywano maksimum absorpcji przy 600 nm. Wartość współczynnika ekstynkcji przy tej długości fali wynosi $80 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Szczepaniak]; pasmo to pochodzi od kationu tetraaminamiedziowego(II). Zachodzące w toku oznaczania reakcje można zapisać według równania:



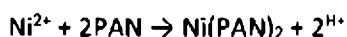
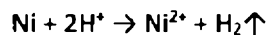
Wyznaczono empirycznie zależność między maksimum absorpcji A (w jednostkach umownych) oraz stężeniem miedzi(II) w roztworze (w mmol/l). Funkcja ta wykazuje liniowy przebieg w zakresie od 1 do 20 mmol/l z bardzo dobrą korelacją ($R^2 = 0,9999$).

$$A = 0,0482c_{Cu} + 0,0047$$

Tym samym wzór (X) w przypadku miedzi przyjmuje postać.

Oznaczanie zdeponowanego na katodzie niklu

Depozyt niklowy roztworzano w 0,2 ml stężonego HNO_3 , do którego dodawano 0,2 ml 10 M NaOH a następnie roztwór przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 ml. Kolejno, dla zapobieżenia wytrącania się metalowskażnika, do roztworu wlewano 1 ml stężonego buforu octowego (1:1), kilka mililitrów etanolu oraz 0,5 ml 1% PAN w etanolu. Całość dopełniano do kreski etanolem. Po wymieszaniu barwę roztworu określano jako intensywnie fioletową. Następnie zbierano widma UV-Vis roztworów i odczytywano maksimum absorpcji przy 562 nm. Mierzono pasmo w maksimum charakteryzujące się współczynnikiem ekstynkcji rzędu $1,75 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Reakcje zachodzące w trakcie oznaczania można opisać równaniami:

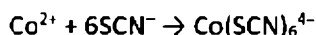
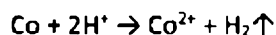


Z krzywej kalibracyjnej wyznaczono zależność łączącą absorbancję (w jednostkach umownych) ze stężeniem niklu w roztworze (w milimolach), która charakteryzowała się liniowym ($R^2 = 0,9990$) przebiegiem w zakresie 0,01-0,04 mmol/l jonów niklu. Funkcja ta ma postać:

$$A = 46,3181c_{\text{Ni}} - 0,0349$$

Oznaczanie zdeponowanego na katodzie kobaltu

Depozyt kobaltowy roztworzano w 0,2 ml stężonego HCl, do którego dodawano 0,1 ml 10 M NaOH, po czym przenoszono całościowo do kolby o pojemności 10 ml, a następnie dodawano 1 ml 1 M NaSCN i 5 ml acetonu, dopełniano zawartość do 10 ml wodą destylowaną i roztwór dokładnie mieszano. Następnie, zbierano widmo UV-Vis otrzymanego jasnoniebieskiego roztworu, odczytując maksimum absorpcji przy 620 nm. Badane pasmo pochodzące od rodankowego kompleksu kobaltu(II) charakteryzuje się współczynnikiem ekstynkcji wynoszącym $1,9 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ w maksimum. Reakcje zachodzące w trakcie oznaczania można opisać równaniami:

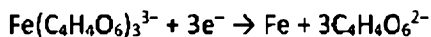


Funkcję łączącą absorbancję w maksimum absorpcji i stężenie kationów kobaltu(II) wyznaczono korzystając z krzywej kalibracyjnej. Relacja ta wykazuje przebieg liniowy ($R^2 = 0,9956$) w zakresie 0,1–1 mmol/L. Zależność ta dana jest wzorem:

$$A = 0,7233c_{\text{Co}} + 0,0277$$

Analiza wydajności elektrowytworzenia roztworu po rozтворzeniu BP

W trakcie elektrolizy na obu elektrodach pojawiały się pęcherzyki gazu. Świadczy to o zachodzącym procesie elektrolizy wody. Przy wysokich natężeniach prądu (500 mA) obserwowano pojawianie się pływających po powierzchni oleistych plam, świadczących o elektrolitycznym rozkładzie winianów. Katoda pokrywała się metaliczną warstwą żelaza, przy czym jednocześnie nie zaobserwowano zmiany widma roztworu, co świadczy o pozostawianiu anionów heksacyjanożelazianowych(II) w roztworze. Wynika z tego, że na katodzie redukowany był winianowy kompleks żelaza(III),



Zależność wydajności prądowej elektrowytworzenia żelaza na katodzie od przepływającego prądu pokazano na Fig. 13.

Obserwowana zależność nie jest prostoliniowa. W przypadku trzech punktów pomiarowych, wykazujących ukięrowanie liniowe, przy najmniejszych prądach na anodzie nie wydzielat się gaz w widocznej ilości ani nie odtwarzał się błękit pruski. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzi, że największą wydajność, wynoszącą 18,3%, uzyskano przy natężeniu wynoszącym 5 mA. Przy wyższych natężeniach prądu przepływający ładunek był wykorzystywany w głównej mierze do rozkładu wody.

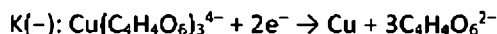
W trakcie elektrolizy na obu elektrodach pojawiały się pęcherzyki gazu. Świadczy to o zachodzącym procesie elektrolizy wody. Przy wysokich natężeniach (500 mA) obserwowano pojawianie się pływających po powierzchni oleistych plam, świadczących o elektrolitycznym rozkładzie winianów. Katoda pokrywała się metaliczną warstwą żelaza, przy czym jednocześnie nie zaobserwowano zmiany widma,

co świadczy o pozostawianiu anionów heksacyanożelazianowych(II) w roztworze. Wynika z tego, że na katodzie redukowany był winianowy kompleks żelaza(III).



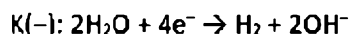
Analiza procesu elektroredukcji roztworzonego CuHCF

Parametry prądowe oraz wyniki uzyskane podczas elektroredukcji roztworzonego CuHCF zaprezentowano w Tabeli 8 poniżej. We wszystkich przeprowadzonych próbach na katodzie zauważono powstawanie charakterystycznej metalicznej (w przypadku elektrolizy przy 2 mA warstwa była matowa), czerwonej warstwy, ulegającej rozтворzeniu pod wpływem stężonego kwasu azotowego(V) z wytworzeniem niebieskiego roztworu. Świadczy to o pojawianiu się na katodzie metalicznej miedzi, rozwarzanej do azotanu(V) miedzi(II).



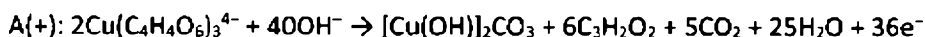
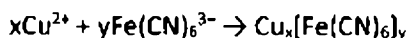
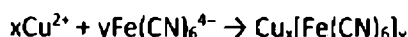
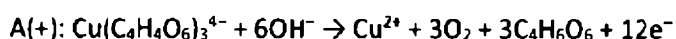
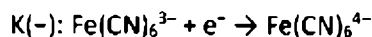
Przeprowadzono także próbę elektroosadzania przy 1 mA, jednak uzyskana ilość miedzi była nie większa niż dolna granica oznaczalności stosowanej metody.

W trakcie pomiarów w zakresie 100 mA do 10 mA obserwowano pojawianie się gazów na obu elektrodach (zawsze intensywniej na katodzie), przy 5 mA zauważono powstawanie gazu tytko na katodzie, zaś przy osadzaniu przy 2 mA nie wydzielat się gaz na żadnej z elektrod. Powstające gazy były bezbarwne i bezwonne. Zidentyfikowano je jako tlen (w przypadku anody) oraz wodór (w przypadku katody), jako produkty elektrolizy wody, będące konkurencyjną (w przypadku redukcji miedzi na katodzie) reakcję względem głównego procesu osadzania metalu.



W trakcie pomiarów anoda pokrywała się dwoma rodzajami osadów: zielonym, nierozpuszczalnym w wodzie, ale rozpuszczalny w kwasie solnym, oraz wiśniowo-brązowym, nierozpuszczalny w wodzie i kwasie solnym, przechodzący w żółty roztwór nad niebieskim osadem pod wpływem zasady sodowej. Pojawienie się zielonego osadu zaobserwowano tylko w przypadku elektrolizy przy 100 mA i 50 mA, podczas gdy wiśniowy osad osadzał się w zakresie natężeń od 100 mA do 2 mA, przy czym ilość osadu była mniejsza wraz ze spadkiem natężenia przepływającego prądu.

Powstawanie patyny jest spowodowane rozkładem kompleksu winianomiedziowego na anodzie, którego produktem jest dwutlenek węgla (z utleniania winianów), po części reagujący ze strącającym się wodorotlenkiem miedzi.



W Tabeli 8 poniżej przedstawiono parametry elektroosadzania miedzi z roztworzonego CuHCF.

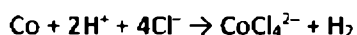
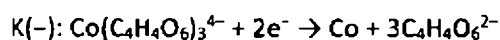
T a b e l a 8

Natężenie prądu [mA]	Czas elektrolizy [min]	Ilość osadzonego metalu [μmol]	Wydajność prądowa procesu [%]
100	15	23,72	5,086±0,025
50	30	38,66	8,290±0,083
20	60	88,51	23,72±0,59
10	120	126,2	33,8±1,7
5	180	109,7	39,2±3,9
2	240	66,34	44±11

Analiza wydajności prądowej elektrodpozycji miedzi wskazuje na fakt wzroście udziału reakcji pobocznych (wydzielanie wodoru) w ogólnym bilansie reakcji katodowych przy wyższych natężeniach prądu (Fig. 14). Najwyższą wartość wydajność prądowej elektrodpozycji miedzi uzyskano dla wartości prądu równej 2 mA i wyniosła ona według obliczeń 44%. Znacznie lepsze parametry osadzania miedzi względem analogicznej procedury osadzania żelaza wynikają z wyższego potencjału reakcji redukcji miedzi niż redukcji żelaza.

Analiza procesu elektrodredukcji roztworzonego CoHCF

Parametry prądowe oraz wyniki uzyskane podczas elektrodredukcji roztworzonego CoHCF zostały zebrane w Tabeli 9 poniżej. We wszystkich przeprowadzonych próbach zauważono powstawanie na katodzie charakterystycznej lekko fioletowo-metalicznej warstwy, ulegającej rozpuszczeniu pod wpływem stężonego kwasu solnego z utworzeniem roztworu. Świadczy to o pojawianiu się na katodzie metalicznego kobaltu, roztwarzanego do chlorkowych kompleksów kobaltu(II)



Wydzielanie się gazu zaobserwowano jedynie na katodzie, co miało związek ze znacznie większą gęstością prądu katodowego względem anodowego, spowodowaną większą powierzchnią anody od katody. Podobnie, jak w przypadku osadzania miedzi, gaz wydzielany na katodzie zidentyfikowano jako wodór. Jego powstawanie zaobserwowano w zakresie natężeń prądu od 15 do 7 mA. Poniżej 5 mA nie zaobserwowano wydzielania się żadnych gazów.

T a b e l a 9

Natężenie prądu [mA]	Czas elektrolizy [min]	Ilość osadzonego metalu [μmol]	Wydajność prądowa procesu [%]
15	15	10,26	22,01±0,73
10	15	8,841	28,4±1,4
7	15	9,593	44,1±3,2
5	15	9,168	59,0±5,9
2	15	5,301	85±14
1	15	3,447	100–55

Co więcej, tak, jak w przypadku osadzania miedzi, na anodzie zauważono pojawianie się niebieskiego osadu, w związku z zakwaszeniem obszaru przyanodowego i odtwarzaniem się CoHCF. Efekt ten był jednak znaczący jedynie przy 15 mA (największe natężenie prądu w serii), przy niższych stężeniach obserwowano jedynie drobne zabarwienia na krawędziach elektrody.

Wydajność prądowa (Fig. 15) procesu elektroosadzania kobaltu na katodzie rośnie wraz ze spadkiem natężenia.

Największą wydajność otrzymano przy 1 mA, jednakże niepewność pomiarowa natężenia wynosiła w tym przypadku 50% wartości natężenia. Wynikiem tego jest błąd obliczania wydajności, stanowiący niemalże ½ otrzymanego wyniku. Nie zmienia to jednak faktu, że wydajność osadzania kobaltu jest wysoka i mieści się w zakresie 40–50%.

Analiza procesu elektrodredukcji roztworzonego NiHCF

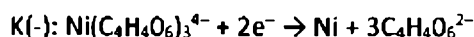
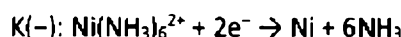
Parametry prądowe oraz wyniki zostały zebrane w Tabeli poniżej.

Tabela 10

Natężenie prądu [mA]	Czas elektrolizy [min]	Ilość osadzonego metalu [μmol]	Wydajność prądowa procesu [%]
20	15	17,31	18,56 $\pm$ 0,46
15	15	14,41	20,60 $\pm$ 0,69
10	15	9,530	20,4 $\pm$ 1,0
7	15	5,081	15,6 $\pm$ 1,1
5	15	3,320	14,2 $\pm$ 1,4
3	15	2,459	17,8 $\pm$ 2,9
2	15	3,857	41 $\pm$ 10
1	15	5,045	100–54

We wszystkich przeprowadzonych próbach na katodzie otrzymano depozyt metaliczny. W zakresie natężeń prądu od 20 mA do 7 mA obserwowano powstawanie czarnej, matowej powierzchni. W zakresie od 5 mA do 1 mA powstająca powierzchnia była typowo metaliczna, bez żadnych charakterystycznych zabarwień (w przypadku osadzania przy 5 mA powłoka była nieco bardziej matowa świadcząca o większym rozwinięciu powierzchni depozytu, jednak słabiej niż powierzchnie uzyskane przy wyższych natężeniach).

Brak zmian w roztworze po elektrolizie pozwoliła wywnioskować, że reakcji redukcji ulegają zarówno kationy niklu kompleksowane przez amoniak, jak i przez aniony winianowe.



Przebieg zależności wydajności prądowej osadzania niklu (Fig. 16) od natężenia prądu w trakcie elektrolizy jest podobny do analogicznych zależności wyznaczonych dla miedzi i kobaltu. Jej wysoka wartość otrzymywana jest przy małych natężeniach prądu i ustala się na stałym poziomie wraz ze wzrostem wartości prądu wynoszącym 20%.

Największą wydajność uzyskano przy 1 mA i, tak jak w przypadku redukcji kobaltu wartość ta obciążona jest dużą niepewnością wynikającą z dokładności aparatury. Z pewnością jednak obserwuje się wzrost wydajności osadzania niklu wraz ze spadkiem natężenia prądu elektrolizy przynajmniej do 1 mA, przy czym wydajność jest wówczas nie mniejsza niż 54%.

P r z y k ł a d 4 – Oznaczanie przechodzenia radionuklidu (cezu-137) z roztworu do depozytu katodowego

W badaniach nad elektroosadzaniem depozytu metalicznego metalu przejściowego na elektrodzie oznaczono również stopień zanieczyszczenia osadzanego metalu obecnym w roztworze radionuklidem.

W tym celu, do roztworu o objętości 30 ml z 0,1 g BP, 2 ml 1 M NaOH i 4 ml 1 M NaKwin, dodano 0,0446 g roztworu zawierającego cez-137 o aktywności właściwej 7,05 kBq/g. Roztwór poddawano elektrolizie na elektrodach niklowych prądem o natężeniu 5 mA przez 15 minut, katodę pokrytą żelazem dokładnie opłukano i roztworzono w 0,5 M HCl, rozcieńczono wodą do 30 ml oraz rejestrowano widma promieniowania gamma otrzymanego w ten sposób roztworu.

W zarejestrowanych dla osadzonego na elektrodzie żelaza widmach gamma (wyniki niepokazane) wyraźnie widać zarysowujący się pik 662 keV pochodzący od cezu-137.

Dane pomiarowe, z których obliczono aktywność cezu w osadzonym żelazie, zgromadzono w Tabeli 11 poniżej, w której zebrano wartości pola pików pochodzących od cezu i aktywności im odpowiadające.

Tabela 11

Próbka	Pole pików [$\text{cps} \cdot 10^{-3}$]	Aktywność [Bq]
Roztwór przed elektrolizą	2633 $\pm$ 1,3%	3144,3 $\pm$ 5%
Roztwór powstały z roztworzenia depozytu katodowego	2,626 $\pm$ 5,74%	2,8 – 3,5

Uzyskane wyniki potwierdziły, że w zdeponowanym na katodzie żelazie osadziło się ok. 0,1% początkowej ilości cezu-137. Jednocześnie ilość wydzielonego żelaza wyniosła 0,023 mmol, co stanowiło około 5% całkowitej ilości żelaza(III) obecnego w roztworze. Tym samym, ilość radionuklidu zdeponowanego z żelazem była niewielka. Zakładając liniową zależność aktywności cezu-137 w warstwie osadzonego żelaza od masy, w tej metodzie skażenie żelaza wyniosłoby 2,3 kBq/g. Teoretycznie, jeżeli udało się osadzić całą ilość żelaza na katodzie, w otrzymanym depozycie znajdowałoby się 2% cezu-137 obecnego w roztworze przed elektrolizą.

Przeprowadzone badania wykazały również, że wszystkie zsyntezowane heksacyjanożelaziany metali przejściowych obejmujące BP oraz jego analogi ulegają pod wpływem zasad roztwarzaniu z wytworzeniem form tlenowodorotlenkowych. Dodatek czynnika kompleksującego powoduje całkowite roztworzenie osadów w roztworach o wysokim pH. W przypadku analogów błękitu pruskiego, takich jak NiHCF, które nie uległy całkowitemu roztworzeniu wobec winianów konieczne jest dodanie do mieszaniny roztwarzającej dodatkowego czynnika kompleksującego – amoniaku.

Reakcja ta jest odwracalna przez zakwaszenie środowiska. Po zakwaszeniu roztworów roztworzonych heksacyjanożelazianów metali przejściowych ponownie wytrącają się osady wyżej wymienionych substancji.

Roztwory otrzymane przez roztworzenie heksacyjanożelazianów metali przejściowych można poddać elektrolizie, w wyniku której na katodzie uzyskuje się depozyt metalu przejściowego.

Niniejszy wynalazek został opisany szczegółowo w odniesieniu do konkretnych przykładów jego praktycznej realizacji. Dla specjalistów w dziedzinie będzie jednak oczywiste, że możliwe są różne modyfikacje przedstawionych niniejszym wynalazków bez odchodzenia od ogólnego, przedstawionego w opisie ujawnienia oraz zdefiniowanego załączonymi zastrzeżeniami zakresu ochrony inne, niż ujawnione w opisie, przykłady wykonania wynalazku będą oczywiste dla specjalisty w dziedzinie w oparciu o opis wynalazku oraz wiedzę ogólną.

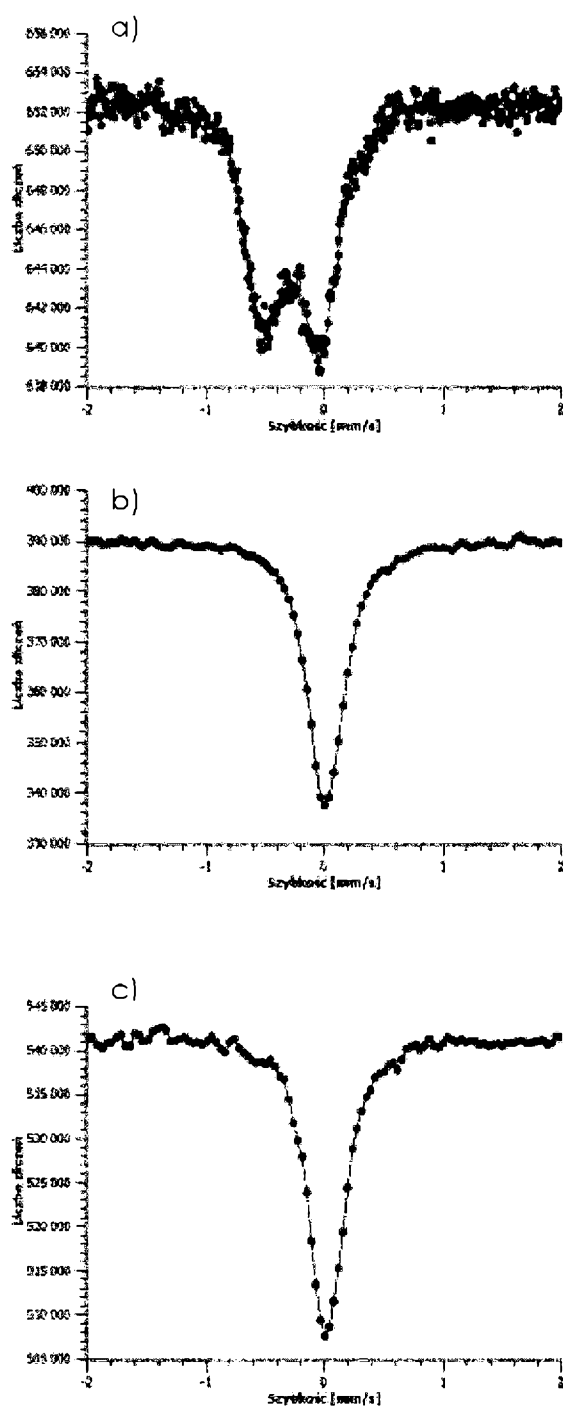
W opisie patentowym powołano liczne publikacje. Zakłada się, że zawartość powołanych dokumentów włącza się niniejszym do opisu, jako odnośniki literaturowe, użyteczne nie tylko dla pełnego zdefiniowania stanu techniki, lecz również dla zapewnienia pełniejszego opisu zastrzeganych rozwiązań.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych, obejmujących błękit pruski, heksacyjanożelazian kobaltu, heksacyjanożelazian niklu i heksacyjanożelazian miedzi, **znamienny tym**, że roztwarzanie prowadzi się poddając stałe heksacyjanożelaziany metali przejściowych, (żelaza, kobaltu, niklu i miedzi) działaniu czynnika kompleksującego z ewentualnym dodatkiem amoniaku, przy czym czynnik kompleksujący jest wybrany spośród glicyny, kwasu salicylowego lub kwasu polikarboksylowego, pochodnej kwasu polikarboksylowego lub soli kwasu polikarboksylowego, gdzie kwas polikarboksylowy jest wybrany spośród kwasu winowego, kwasu cytrynowego, kwasu szczawiowego, i kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA), a stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,01–2,20 M, przy czym proces prowadzi się w zakresie temperatur 20–50°C, w wodnym roztworze o alkalicznym pH powyżej 10, a po całkowitym rozpuszczeniu porcji heksacyjanożelazianów ewentualnie następuje etap odzyskania metali przejściowych wchodzących w skład tych heksacyjanożelazianów.
2. Sposób według dowolnego spośród zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,02–1 M, korzystnie 0,03–0,7 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,13 M.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku roztwarzania heksacyjanożelazianu niklu czynnik kompleksujący zawiera dodatek amoniaku.
4. Sposób według dowolnego spośród zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH roztworu mieści się w zakresie 11,0–14,0, korzystnie w zakresie 11,5–13,6.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik alkaliczny, za pomocą którego pH wodnego roztworu doprowadza się do wartości alkalicznych, stosuje się czysty wodorotlenek metalu alkalicznego albo wodorotlenek metalu alkalicznego w kombinacji z czystym amoniakiem.

6. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wodorotlenkiem metalu alkalicznego jest wodorotlenek sodu (NaOH) albo wodorotlenek potasu (KOH), korzystnie wodorotlenek sodu (NaOH).
7. Sposób według dowolnego spośród zastrz. 7, **znamienny tym**, że stężenie czynnika alkalicznego w roztworze wynosi 0,01–0,5 M, korzystnie 0,03–0,35 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,33 M.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap odzyskiwania metali przejściowych wchodzących w skład heksacyjanożelazianów prowadzi się metodą elektrolityczną, korzystnie na drodze elektrolizy roztworu, a odzyskany metal przejściowy osadza się na elektrodzie.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap odzyskiwania metali przejściowych wchodzących w skład heksacyjanożelazianów prowadzi się na drodze odwróconej elektroosmozy.
10. Sposób według dowolnego spośród zastrz. 1, w którym heksacyjanożelazian metalu przejściowego jest zanieczyszczony co najmniej jedną substancją radioaktywną wybraną spośród cez (134Cs, 137Cs) lub strontu (90Sr), korzystnie stanowi ją cez (134Cs, 137Cs).
11. Zastosowanie wodnego roztworu alkalicznego o odczynie pH powyżej 10, zawierającego czynnik alkaliczny i czynnik kompleksujący i ewentualnym dodatkiem amoniaku, do roztwarzania heksacyjanożelazianów metali przejściowych obejmujących błękit pruski, heksacyjanożelazian kobaltu, heksacyjanożelazian niklu i heksacyjanożelazian miedzi, przy czym czynnik alkaliczny ma postać w wodorotlenku metalu alkalicznego, czynnik kompleksujący jest wybrany spośród glicyny, kwasu salicylowego lub kwasu polikarboksylowego, pochodnej kwasu polikarboksylowego lub soli kwasu polikarboksylowego, gdzie kwas polikarboksylowy jest wybrany spośród kwasu winowego, kwasu cytrynowego, kwasu szczawiowego, i kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA), a stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,01–2,20 M, a proces roztwarzania przebiega w zakresie temperatur 20–50°C.
12. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że końcowe stężenie czynnika kompleksującego w roztworze wynosi 0,02–1 M, korzystnie 0,03–0,7 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,13 M.
13. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że podczas roztwarzania heksacyjanożelazianu niklu czynnik kompleksujący zawiera dodatek amoniaku.
14. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że pH roztworu mieści się w zakresie 11,0–14,0, korzystnie w zakresie 11,5–13,6.
15. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że wodorotlenkiem metalu alkalicznego jest wodorotlenek sodu (NaOH).
16. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że stężenie czynnika alkalicznego w roztworze wynosi 0,01–0,5 M, korzystnie 0,03–0,35 M, a szczególnie korzystnie 0,033–0,33 M.
17. Zastosowanie według zastrz. 11, **znamiennie tym**, że heksacyjanożelaziany metalu przejściowego jest zanieczyszczony co najmniej jedną substancją radioaktywną wybraną spośród cez (134Cs, 137Cs) lub strontu (90Sr), korzystnie stanowi ją cez (134Cs, 137Cs).

Rysunki



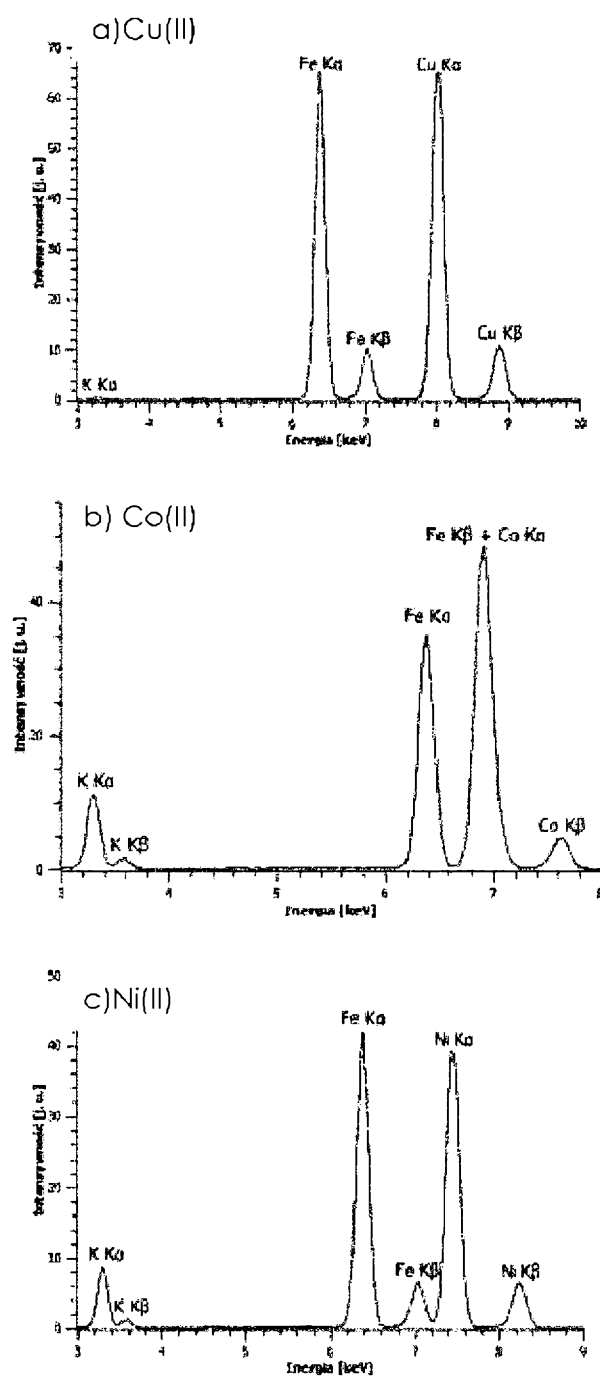


FIG. 2

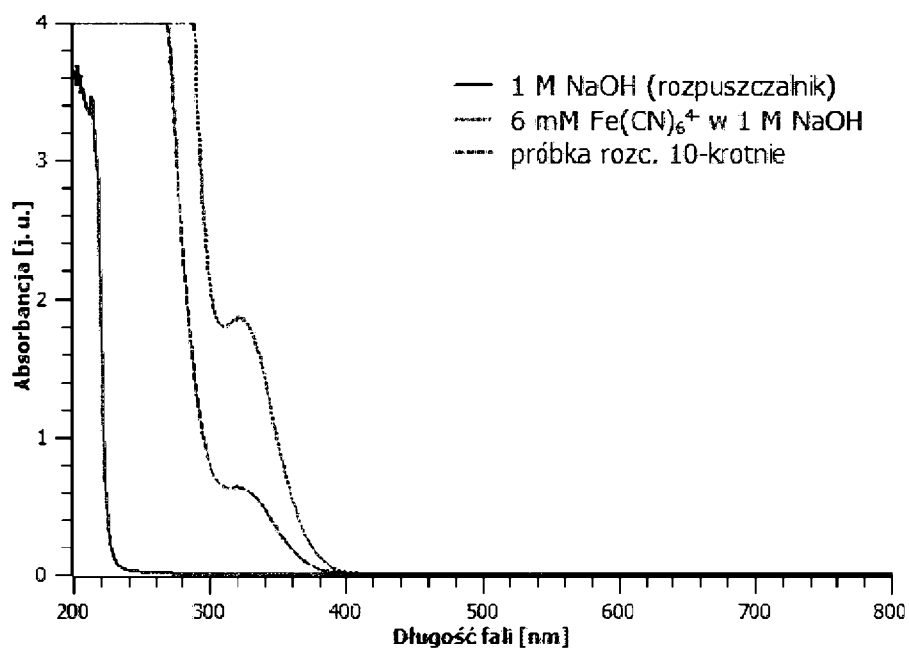


FIG. 3

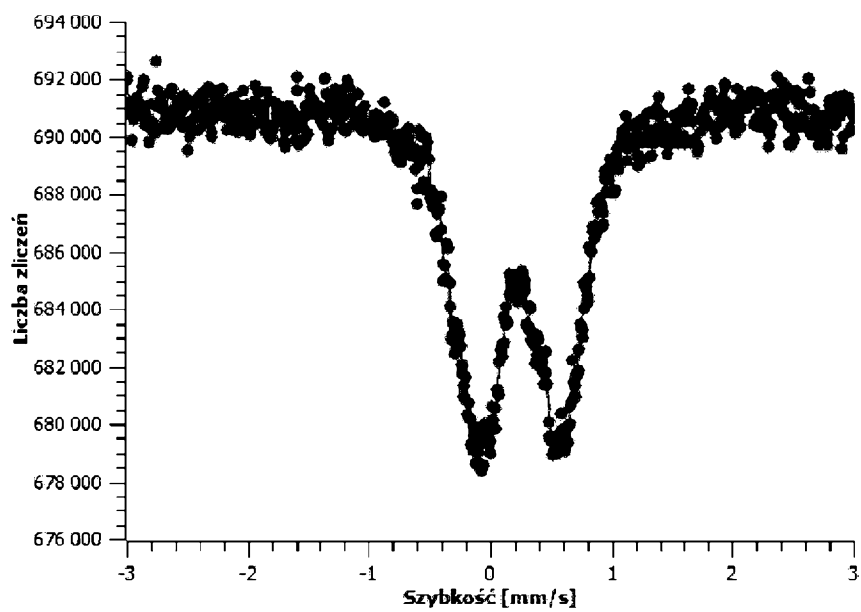


FIG. 4

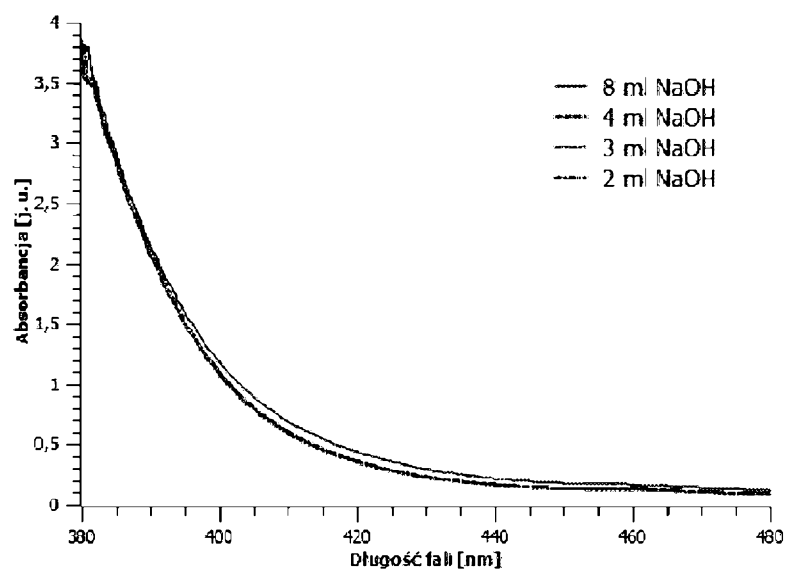


FIG. 5

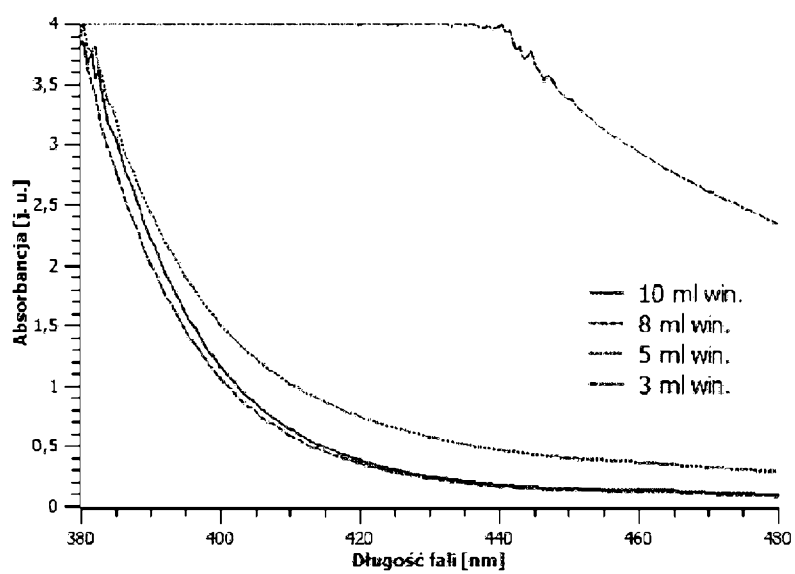


FIG. 6

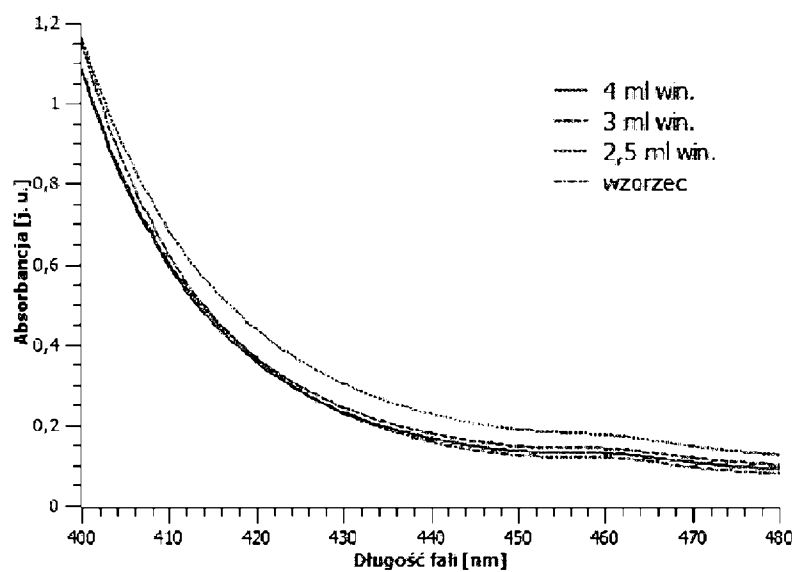


FIG. 7

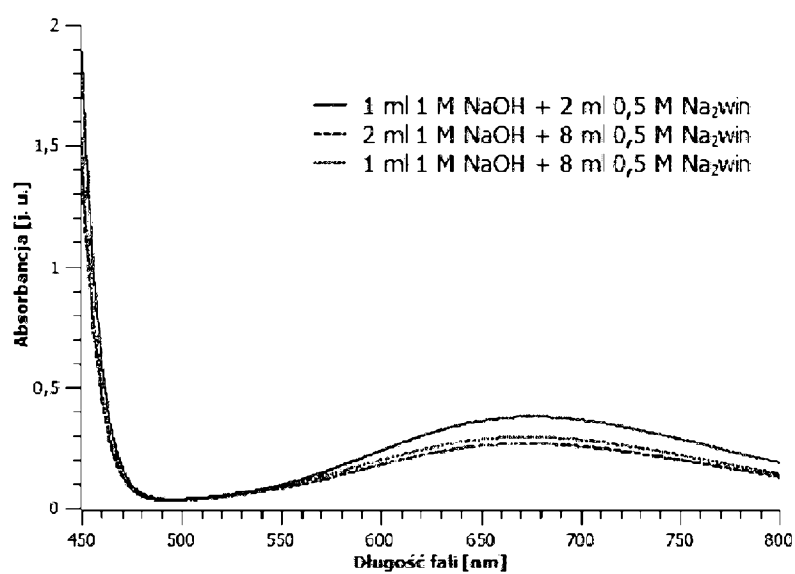


FIG. 8

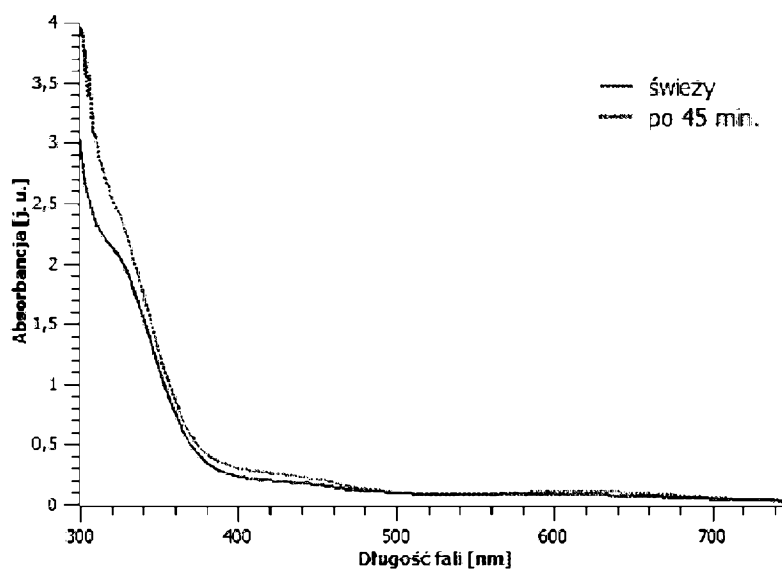


FIG.9

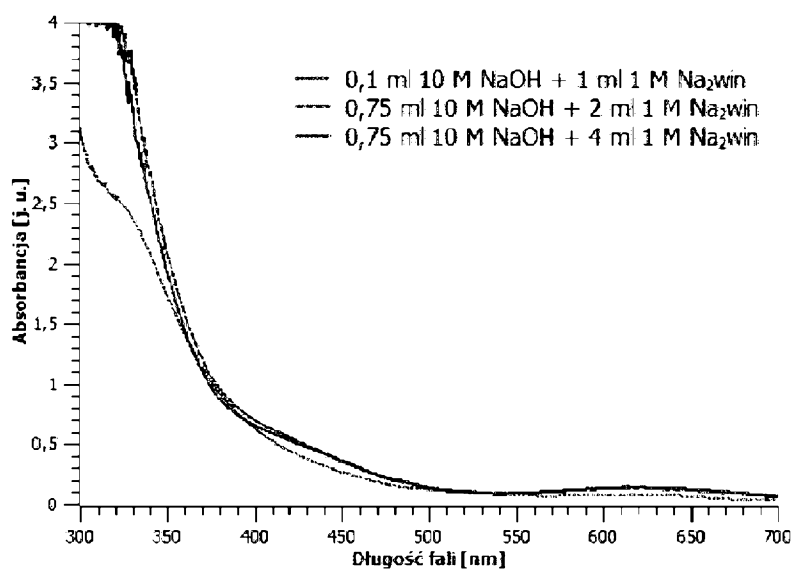


FIG.10

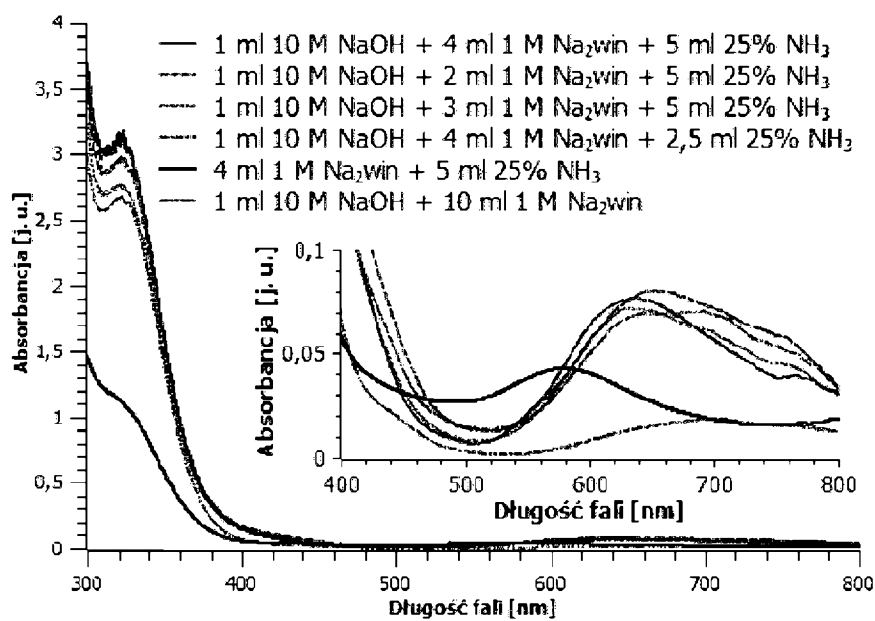


FIG.11

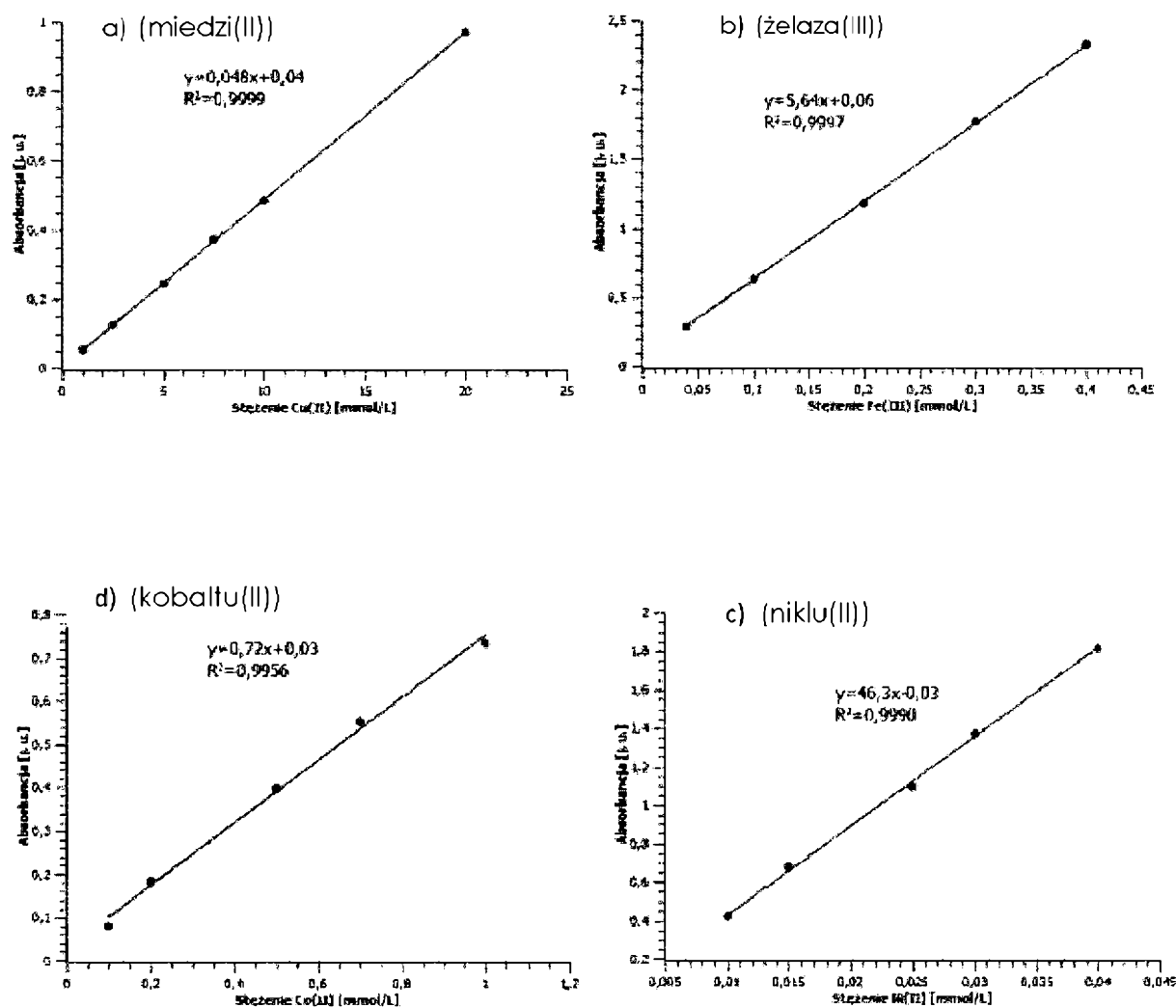


FIG.12

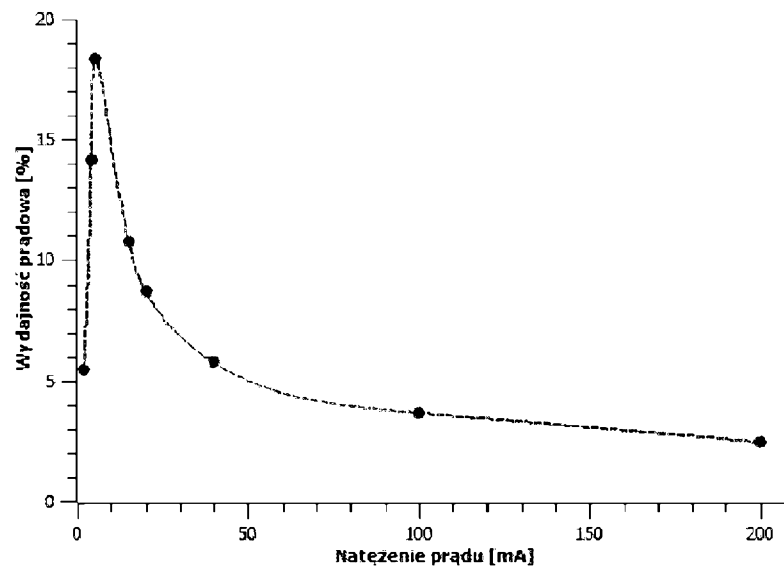


FIG.13

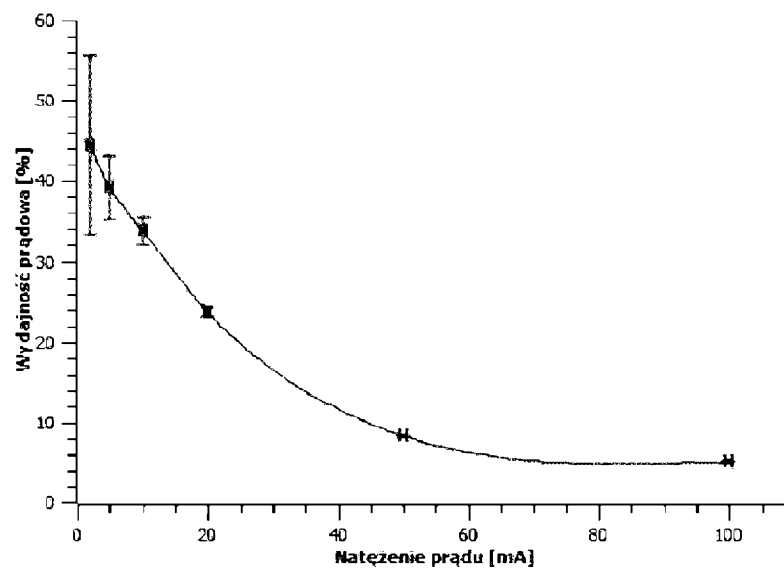


FIG.14

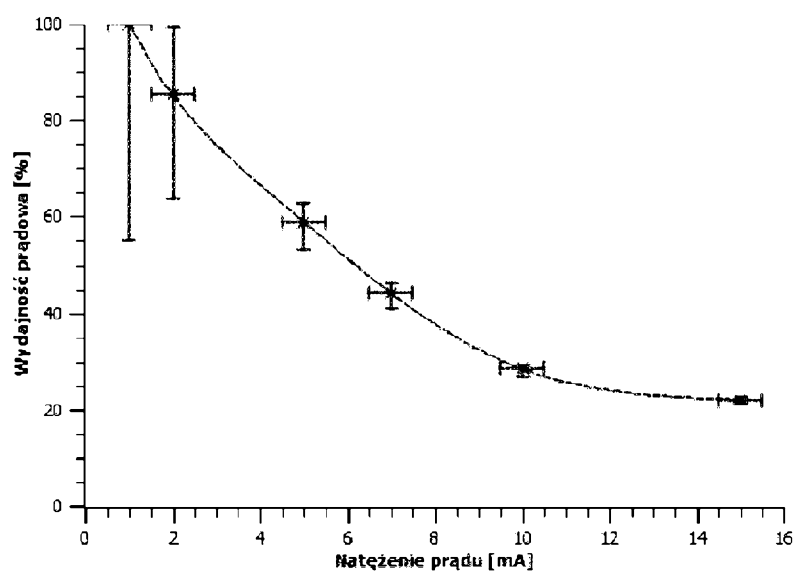


FIG.15

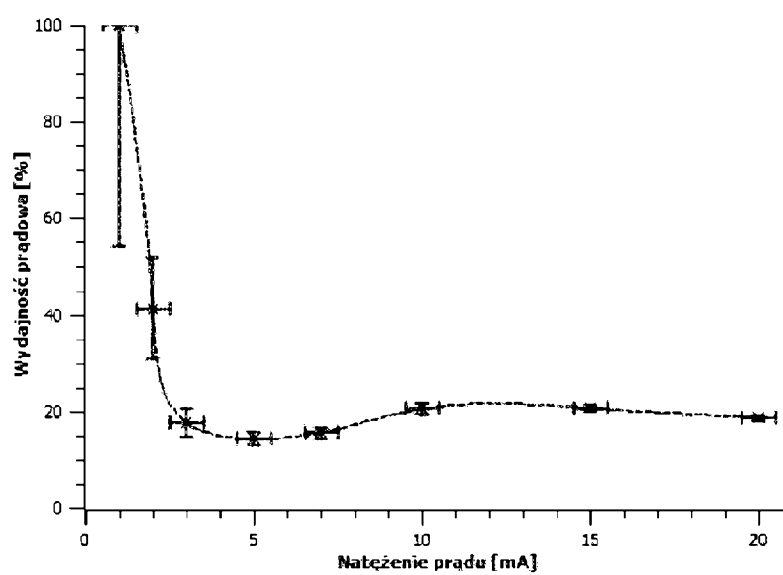


FIG.16