

Ц - 147

3/IX - 68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



6 - 3877

Р.Цалетка, Т.Д.Зайцева

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

РАЗДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ АДСОРБЦИЕЙ
НА СИЛИКАГЕЛЕ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

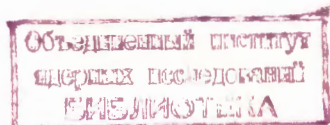
1968

6 - 3877

Р.Цалетка, Т.Д.Зайцева

РАЗДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ АДСОРБЦИЕЙ
НА СИЛИКАГЕЛЕ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Направлено в "Журнал аналитической химии"



7390/2 чр.

Наряду с редкоземельными элементами цирконий и гафний относятся к числу наиболее трудно разделяемых элементов ввиду исключительного сходства их химических свойств. Надо отметить, что до сравнительно недавнего времени проблема разделения циркония и гафния с практической точки зрения не представляла большого интереса. Присутствие следов гафния в соединениях циркония, имеющих в продаже, совершенно не сказывалось на поведении последнего, и самостоятельное использование гафния не обещало новых, неожиданных эффектов. Только лишь в последнее время с развитием ядерной физики и радиохимии возникла потребность в эффективных методиках для их разделения. Приготовление больших количеств гафния, в свою очередь, послужило толчком для более точного изучения природы этого элемента и наметило новые области его применения.

Проблема химического разделения циркония и гафния достаточно полно освещена в сборниках /1,2/ и особенно в обзорных работах /3,4/. Одной из известных методик является разделение, основанное на различиях в адсорбции на силикагеле тетрахлоридов этих элементов из органических растворов. Было установлено /5/, что гафний избирательно адсорбируется на колонке, заполненной активированным силикагелем, из растворов смеси $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в метиловом спирте. Дополнительное концентрирование гафния может происходить при дифференциальной десорбции растворами кислот /6,7/. На основании этого была сконструирована полузаводская установка для очистки килограммовых количеств циркония от гафния /8/. В более поздней работе /9/ было установлено, что вместо безводных тетрахлоридов можно использовать также метапольный раствор оксихлоридов.

Необходимо подчеркнуть, что в выше отмеченных работах не было достигнуто полного разделения элементов. Кроме того, методика, использованная в этих работах, имела существенное неудобство - необходимость использования безводных четыреххлористых соединений и вредного для

организма метанола. Определенные затруднения при повторном использовании колонок были связаны с применением растворов разного состава для вымывания гафния.

При изучении адсорбции следовых количеств циркония и гафния на силикагеле из растворов соляной кислоты нами была установлена существенная разница в поведении этих элементов, что послужило основой для их количественного хроматографического разделения. Ниже приводится описание методики, а также обсуждение возможного механизма адсорбции.

Экспериментальная часть

В работе использовались реактивы квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Сорбентом служили разные сорта силикагелей, имеющихся в продаже, которые с целью удаления следов железа предварительно промывались концентрированной соляной кислотой и затем водой. С помощью седиментации в воде были отобраны фракции со средним диаметром зерен 75 и 25 мк для опытов в статических и динамических условиях соответственно. Перед использованием силикагель сушился в течение 24 часов при 80°C и хранился в закрытых сосудах. Данные, характеризующие отдельные марки силикагелей, приведены в табл. 1.

В качестве радиоактивных индикаторов применялись изотопы ^{95}Zr , $^{175, 181}\text{Hf}$ и ^{155}Eu . Перед использованием ^{95}Zr отделялся от ^{95}Nb экстракцией ТТА с последующей его реэкстракцией 11MHC1. Облученный нейтронами гафний в виде двуокиси растворялся в смеси HF и H₂SO₄, и из раствора осаждалась гидроксид, которая после тщательной промывки с переосаждением растворялась в 11MHC1.

Изотоп ^{155}Eu использовался в безносительном состоянии. Запасные растворы солей циркония и гафния получались растворением соответствующих тетрагидридов в соляной кислоте. Растворы, содержащие органические растворители, готовились непосредственно перед опытом (их кислотность приводится в пересчете на весь объем водно-органического раствора).

Методика. В статических опытах навески в 0,1 г силикагеля встряхивались с 2 мл раствора, содержащего исследуемый элемент, в течение 3-х суток. (Как было установлено, это время достаточно для установления равновесия). Затем из раствора после центрифугирования отбиралась аликвотная часть и измерялась ее радиоактивность на сцинтилляционном гамма-детекторе.

В динамических опытах (за исключением опытов по разделению макроколичества элементов) смесь радиоактивных элементов вносилась в объеме 0,05 мл соответствующего элюента на хроматографическую колонку диаметром 3 мм, заполненную 0,15 г силикагеля. Скорость пропускания растворов через колонку составляла 0,3-0,4 мл/см²мин. Элюат собирался отдельными каплями, радиоактивность которых измерялась на гейгеровском счетчике.

Радиохимическая чистота отдельных фракций проверялась в помощью сцинтилляционного гамма-детектора с кристаллом размером 40 x 40мм, сопряженного со стоканальным анализатором импульсов типа АИ-100.

Результаты

На рис.1 представлены зависимости долей адсорбированных элементов от концентрации соляной кислоты в статических условиях. Кривая 1, изображающая адсорбцию циркония, по своей форме напоминает аналогичную зависимость для азотнокислых растворов /10/.

Своеобразный минимум наблюдается при адсорбции гафния из 7-8М HCl, когда доля адсорбированного гафния JHf меньше по сравнению с соответствующей величиной для циркония. При более высоких концентрациях кислоты количество адсорбированного гафния увеличивается, так что, начиная с 9-10 МHCl, JHf > JZr. В результате этого существуют две области максимального различия в адсорбируемости циркония и гафния: 5-8М HCl и 11М HCl.

На основании опытов по адсорбции в статических условиях нами была сделана попытка провести разделение этих двух элементов на колонках. Одновременно, используя разные сорта силикагелей, мы изучали

влияние диаметра пор силикагеля на степень разделения. Результаты, полученные при использовании в качестве элюирующих растворов 11М HCl, приведены на рис.2 Видно, что с увеличением диаметра пор силикагеля качество разделения циркония и гафния в этих условиях улучшается. Наиболее полное разделение нами было достигнуто на крупнопористом силикагеле марки КСК-2. Гамма-спектры пиковых капель, полученных при разделении на силикагеле КСК-2, приведены на рис.3. Областью оптимальной концентрации соляной кислоты для полного разделения можно считать 10,5 - 11 моль/л. При дальнейшем увеличении концентрации хлористого водорода в элюирующем растворе качество разделения падает в результате уменьшения адсорбции гафния (см. рис.4а).

Используя для элюирования растворы соляной кислоты с концентрацией 5-8 моль/л, можно было ожидать, что вымывание циркония и гафния будет происходить в обратном порядке, так как на основании опытов в статических условиях цирконий адсорбируется в этих условиях лучше гафния. На рис.4б приведена хроматограмма разделения микроколичеств циркония и гафния на силикагеле КСК-2, полученная при элюировании раствором 7М HCl. В этом случае не происходит полного разделения, хотя порядок выхода элементов соответствует результатам статических опытов: первые фракции содержат практически чистый гафний, дальше элюируется его смесь с цирконием. Аналогичные результаты были получены и при других концентрациях соляной кислоты в рамках вышеуказанного интервала. Причину недостаточного разделения этой пары элементов, по всей видимости, необходимо искать в относительно малой скорости установления адсорбционного равновесия циркония в этих условиях. Увеличение слоя адсорбента (колонка загружалась 0,4 г силикагеля) приводит к улучшению разделения. Об этом можно судить на основании данных рис. 4в. Дальнейшего улучшения степени разделения, по-видимому, можно было бы ожидать в условиях, способствующих увеличению скорости обмена.

Нами была сделана попытка провести разделение также весовых количеств циркония и гафния. Для этого смесь миллиграммовых количеств циркония и гафния (меченых радиоактивными изотопами) в 7 и 11М HCl наносилась на колонку с силикагелем КСК-2 (размеры колонки 1 x 45 см) и проводилось элюирование в условиях, аналогичных выше описанным.

Состав отдельных фракций, определенный с помощью гамма-спектрометра, приведен в табл.2 и 3. Видно, что в этом случае также происходит удовлетворительное разделение смеси элементов.

В работе /11/ было показано, что замена части воды в растворе хлоридов циркония или гафния на некоторые органические растворы приводит к увеличению коэффициента распределения, причем этот эффект, как правило, в большей степени сказывается на адсорбции гафния. Некоторые из полученных результатов разделения циркония и гафния на колонках с использованием смешанных растворов приведены на рис.4 г-е.

В этих опытах применялись смеси соляной кислоты с метиловым спиртом ^{х)}, предварительно насыщенные хлористым водородом. Видно, что подходящим подбором концентрации спирта и хлористого водорода можно достигнуть более качественного разделения смеси элементов.

Смешанные водно-органические растворы могут найти применение особенно в тех случаях, когда наряду с разделением циркония и гафния необходимо провести и их отделение от некоторых других элементов, например, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных, а также Al, Fe(III), Th, V(VI), так как в работе /11/ показано, что из растворов соляной кислоты с концентрацией ≥ 1 моль/л или ее смеси с алифатическими спиртами они не адсорбируются на силикагеле. На рис.5 в качестве примера приведена хроматограмма разделения смеси Eu-Zr-Ni, полученная при элюировании раствором смеси HCl + C₂H₅OH. Видно, что каждый из изотопов вымывается отдельным пиком, причем, как показали снятые гамма-спектры, без заметных примесей.

Обсуждение

Приводимые в литературе концентрационные константы устойчивости комплексов циркония и гафния /12/ определены при малой ионной силе раствора и дают лишь приблизительный ответ на вопрос о состоянии этих элементов в концентрированных растворах соляной кислоты. Тем не менее

х)

Аналогичные результаты были получены при использовании смеси соляной кислоты с этиловым и изо-пропиловым спиртами.

они не противоречат предположению, что цирконий в области $6\text{M}\text{HCl}$ адсорбируется в виде молекул ZrCl_4 . При более высоких концентрациях соляной кислоты в растворе появляются несорбирующиеся анионы ZrCl_5^- и ZrCl_6^{2-} . При концентрациях $\leq 2\text{M}\text{HCl}$ должна происходить адсорбция гидроксокомплексов $\text{Zr}(\text{OH})_n^{4-n}$ ($n = 0-4$). Именно такое объяснение вытекает из выше отмеченной аналогии с адсорбцией циркония на силикагеле из растворов азотной кислоты. В результате незначительной, но все же заметной разницы в ионных радиусах циркония и гафния ($0,74\text{\AA}$ и $0,75\text{\AA}$ соответственно) прочность комплексных соединений гафния несколько ниже. В таком случае естественно ожидать, что нейтральные хлорокомплексы гафния присутствуют в растворах с более высокой концентрацией соляной кислоты, т.е. в области возрастания JHf^x . Анионные комплексы гафния (которые не должны претерпевать адсорбцию на силикагеле), как это вытекает из рис.4а, образуются только лишь в предельно насыщенных хлористым водородом растворах соляной кислоты. В наблюдавшемся минимуме адсорбции гафний должен адсорбироваться в виде катионных хлорокомплексов, по всей видимости, HfCl_3^+ . Отсюда вытекает, что $K_{\text{HfCl}_4} > K_{\text{HfCl}_3^+}$ (где K_{HfCl_2} равно константе распределения соответствующих комплексов между сорбентом и раствором).

Интересно сравнение выше описанного поведения циркония и гафния при адсорбции с растворимостью их солей. Растворимость октагидрата хлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с повышением концентрации хлористого водорода понижается, причем минимальная растворимость наблюдается для раствора $8,5\text{M}\text{HCl}$ и составляет $0,05$ моль $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{л}$. (см. обзор о растворимости солей циркония и гафния в соляной кислоте, помещенный в работе /14/). Величина молярной растворимости аналогичного соединения гафния не отличается от растворимости хлорида циркония в $8,5\text{M}$ или менее концентрированной HCl . При более высоких концентрациях кислоты соединение гафния растворимо значительно менее, чем соответствующее соединение циркония. Эта разница в поведении хлоридов, которая раньше использовалась для частичного разделения циркония и гафния с помощью

х) Следует упомянуть, что аналогичное увеличение степени захвата циркония и гафния на катионите *Dowex -50* из растворов $8\text{M}\text{HCl}$ наблюдалось в работе /13/. В этом случае авторы объясняют этот неожиданный эффект также адсорбцией электронейтральных комплексов.

фракционированной кристаллизации /3/, связывалась с образованием комплексных соединений $H_2[Me(IV)OCl_4]$. В свете последних исследований, отрицающих цирконильную группировку у так называемого "цирконилхлорида", такое объяснение, однако необходимо считать устаревшим /12/.

Нам кажется, что причина различий между цирконием и гафнием в растворимости их оксихлоридов и адсорбции на силикагеле — одна.

В ранее опубликованной нами работе /10/ было показано, что адсорбция нейтральных молекул циркония (так называемая молекулярная адсорбция) отличается относительно высокой скоростью по сравнению со скоростью адсорбции заряженных комплексов. Этому факту соответствует малая полуширина пиков при разделении нейтральной молекулы гафния и несорбировавшегося анионного комплекса циркония в 11М HCl. Менее качественное разделение в 7М HCl, по-видимому, происходит вследствие того, что в этом случае в процессе разделения принимает участие нейтральная молекула циркония и положительно заряженный комплекс гафния. Кроме того, нами наблюдалось, что цирконий адсорбируется на силикагеле заметно медленнее, чем гафний в тех же условиях.

Хотя в последнее время все больше работ посвящается изучению адсорбции из смешанных водно-органических растворов, механизм происходящих процессов изучен пока не полно. Несмотря на влияние таких факторов, как изменение диэлектрической постоянной раствора, образование оксониевых солей, образование комплексов и т.п., нам представляется, что в условиях наших опытов основным фактором является "высаливающий эффект" добавленных к раствору спиртов. Замена части воды на органический растворитель приводит к уменьшению гидратации центрального атома и к увеличению его адсорбируемости. В таком случае действие органической компоненты можно было бы сравнить с высаливающим действием электролитов.

Молекулярная адсорбция, по всей видимости, имеет место также при разделении тетрахлоридов циркония и гафния в метиловом спирте. Интерпретация в этом случае, однако, затруднительна из-за сложности состава разделяемого раствора. По данным авторов /6/, в 1М растворе тетрахлорида циркония в метиловом спирте приблизительно 30% металла присутствует в виде метокситрихлорида. Сложность состава раствора может

являться одной из причин неполного разделения циркония и гафния.

В заключение авторы выражают свою благодарность К.А.Гаврилову и В.А.Халкину за полезную дискуссию и помощь при оформлении работы.

Выводы

1. Доказана возможность полного разделения микро- и макроколичеств циркония и гафния адсорбцией на силикагеле из водных и водно-органических растворов.

2. Обсуждается возможный механизм адсорбции циркония и гафния на силикагеле из солянокислых растворов.

3. По сравнению с некоторыми другими хроматографическими методами разделения преимущество предлагаемого метода прежде всего заключается в следующем:

а) цирконий и гафний элюируются узкими пиками недалеко за свободным объемом колонки, что способствует их быстрому разделению;

б) применение соляной кислоты или ее смеси с органическими растворителями в некоторых случаях более удобно, чем элюирующих растворов, содержащих плавиковую кислоту или другие комплексообразователи;

в) наряду с разделением циркония и гафния можно проводить также и их очистку от целого ряда других элементов;

г) изменение порядка вымывания циркония и гафния происходит с помощью изменения концентрации соляной кислоты;

д) для адсорбции и элюирования обоих элементов используются растворы одинакового состава.

Л и т е р а т у р а

1. Гафний. Сб. переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М, 1955.
2. Гафний. Сборник статей под ред. Л.Н.Комиссаровой, ИЛ, М, 1962.
3. Л.Н.Комиссарова, Е.В.Плюшев. Усп. химии, 25, 1197 (1956).
4. И.В.Винаров. Усп. химии, 36, 1244 (1967).
5. R.S.Hansen, K.Gunar. J. Amer. Chem. Soc., 71, 4158 1(1949).

6. R.S.Hansen, K.Gunar, A.Jacobs, C.R.Simmons, J.Amer.Chem.Soc., 72, 5043(1950).
7. G.H.Beyer, A.Jacobs, R.D.Masteller. J.Amer.Chem.Soc., 74, 852(1952).
8. R.H.Giffen. Iowa State Coll. J.Sci., 31, 422(1957).
9. V.Yatirajam, J.Gupta. J.Scient & Industr. Res., B19, 270 (1960).
10. R.Caletka, M.Kyrs. Coll. Czechoslov. Chem. Commun, 29, 1150(1964).
11. Р.Цалетка, Т.Д.Зайцева. Препринт ОИЯИ, 6-3500, Дубна, 1967.
12. R.Caletka. Chem.listy, 58, 349 (1964).
13. J.T.Benedict, W.C.Schumb, D.C.Coryell. J.Amer. Chem.Soc., 76, 2036(1954).
14. У.Б.Блюменталь. Химия циркония, ИЛ, М, 1963, стр.113.

Рукопись поступила в издательский отдел

20 мая 1968 года.

Таблица I

Характеристики использовавшихся в работе образцов силикагелей^{х)}

№ пп	Марка силикагеля	Насыпной вес, г/см ²	Удельная площадь, м ² /г	Объем пор, см/г	Средний радиус пор, А	Пористость, %
1	КСМ-6П ^{хх)}	0,90	467	0,276	11,8	38,4
2	КСМ-5	0,69	647	0,476	14,7	52,0
3	КСС-4	0,60	652	0,630	19,3	57,8
4	КСС-3	0,58	519	0,795	30,6	64,1
5	КСК-2,5	0,46	364	0,985	54	69,0
6	КСК-2	0,40	345	1,190	68,8	72,7
7	без обозначения ^{ххх)}		330			

х) По паспорту на набор силикагелей треста "Совзреактив".
(за исключением № 7).

хх) Прокаленный.

ххх) Силикагель из другого источника. Характеристики определялись
на химическом факультете МГУ.

Таблица 2.

Разделения весовых количеств циркония и гафния

на колонке с силикагелем КСК-2 в среде II M HCl.

Размеры колонки 1x45 см, свободный объем колонки 39 мл, 100% Zr = 10 мг, 100% Hf = 0,2 мг

№ фракции	Объем, мл	Содержание (%)		№ фракции	Объем, мл	Содержание (%)	
		цирконий	гафний			цирконий	гафний
I+2	10	не обнаружен	не обнаружен	II	5	0,40	26,39
3	5	0,94	— " —	I2	5	0,32	21,91
4	5	7,47	— " —	I3	5	0,27	13,14
5	5	29,86	— " —	I4	5	0,25	7,36
6	5	36,52	— " —	I5	5	0,22	3,44
7	5	16,33	≤ 0,1	I6	5	0,18	1,75
8	5	4,52	~ 0,2	I7	5	0,15	1,05
9	5	1,04	3,84	I8-20	15	0,29	1,03
10	5	0,53	17,60	на колонке		0,51	2,11

Примечание: сбор отдельных фракций проводился после пропускания свободного объема.

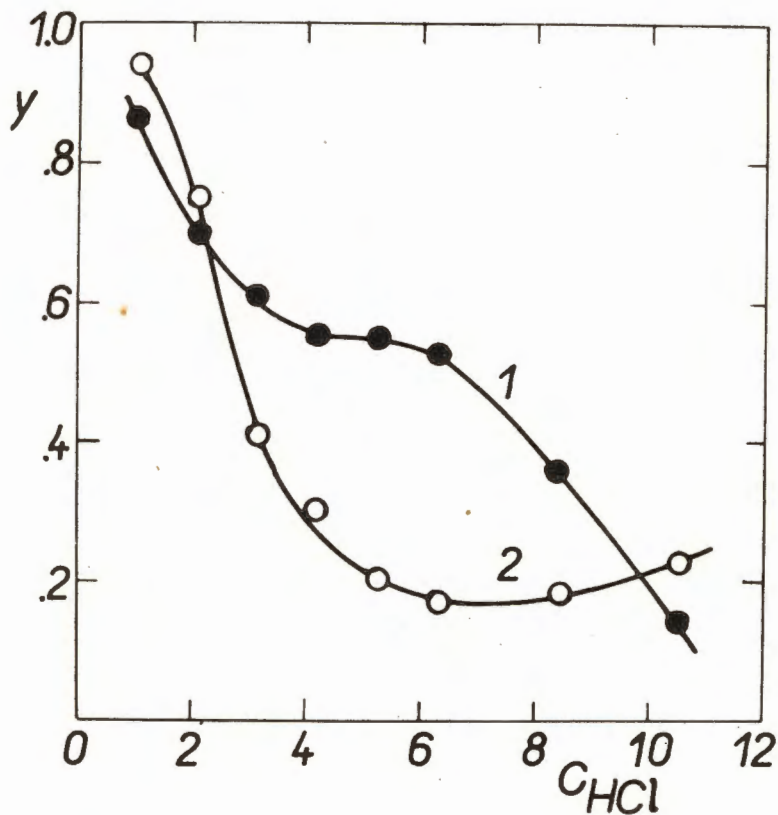


Рис.1. Зависимость долей адсорбированного циркония и гафния от концентрации соляной кислоты. y - доля адсорбированного металла; C - концентрация соляной кислоты в моль/л; 1 - цирконий, 2 - гафний; $[Me] = 5 \cdot 10^{-6}$; силикагель №7.

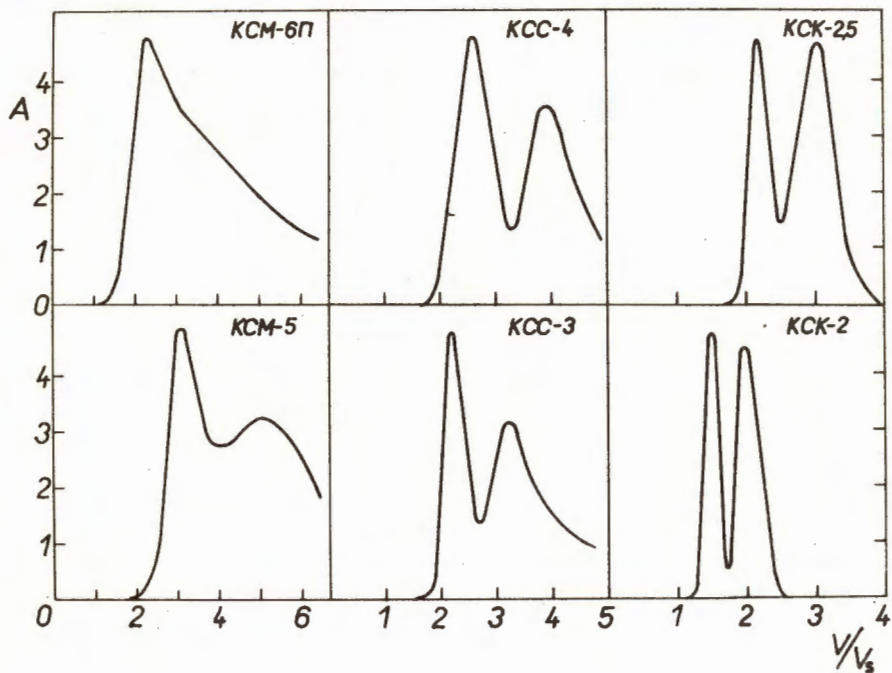


Рис.2. Хроматограммы разделения смеси циркония и гафния на разных сортах силикагелей в 11М НСl . A - относительная радиоактивность; V - объем элюата; V_0 - свободный объем колонки; $[Me] = 5 \cdot 10^{-6} M$.

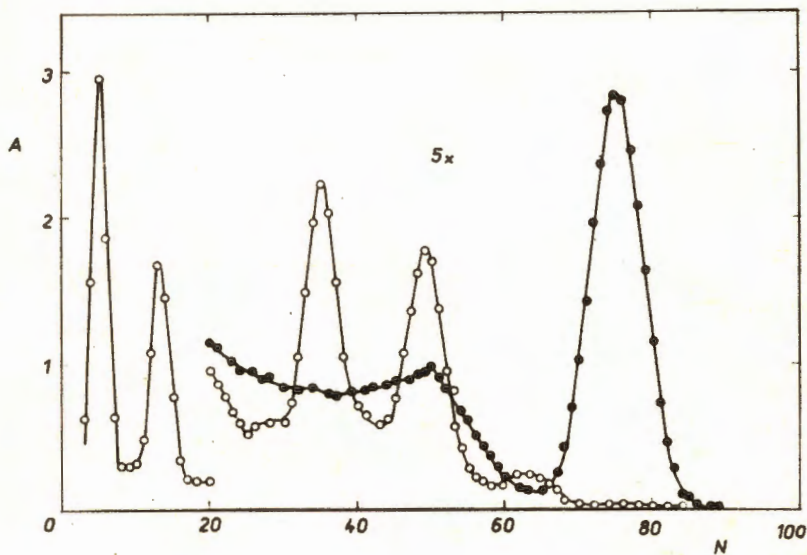


Рис.3. Гамма-спектры ^{95}Zr и $^{175,181}\text{Hf}$ после разделения на силикагеле марки КСК-2 в среде 11М HCl . А - относительная радиоактивность; N - номер канала; ● - цирконий, ○ - гафний.

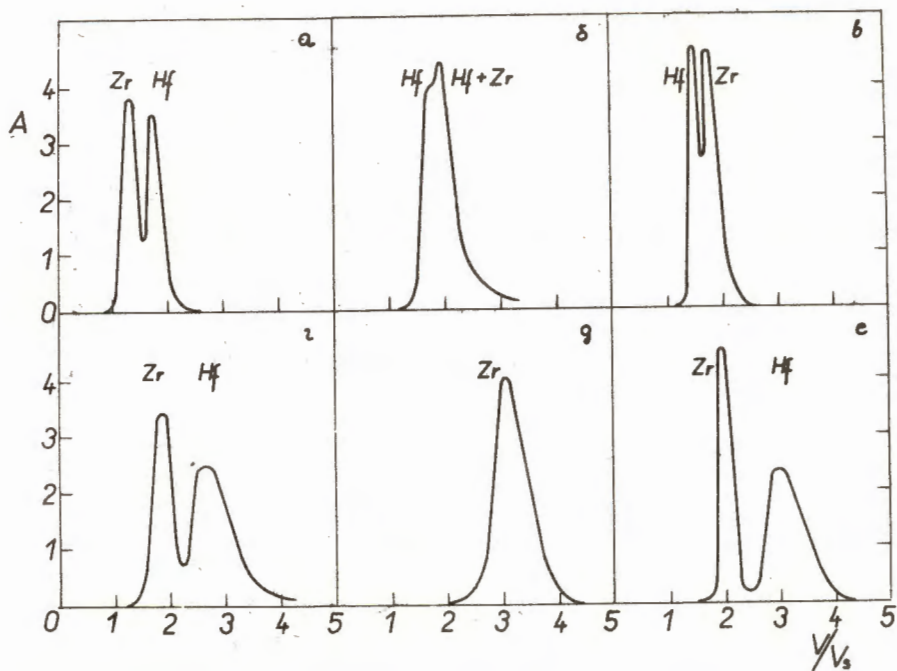


Рис.4. Хроматограммы разделения смеси циркония и гафния на силикагеле КСК-2. Обозначения см. рис.2; $[Me] = 5 \cdot 10^{-6} M$; состав элюента: а - 11,8М НСl , б - 7М НСl , в - 7М НСl (колонка заполнялась 0,4 г силикагеля), г - 10,5М НСl + 10% СН₃ОН , д - 9,6М НСl + 30% СН₃ОН (гафний элюировался 7М НСl), е - 9,2М НСl + 30% СН₃ОН .

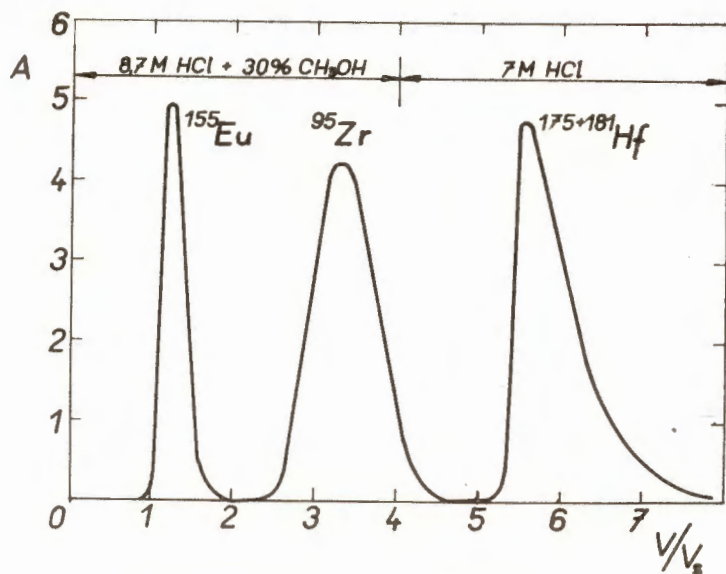


Рис.5. Хроматограмма разделения смеси европия, циркония и гафния на силикагеле КСК-2. Обозначения см. рис.2 $[\text{Zr}, \text{Hf}] = 5 \cdot 10^{-6}\text{M}$; ^{155}Eu в безносительном состоянии.