

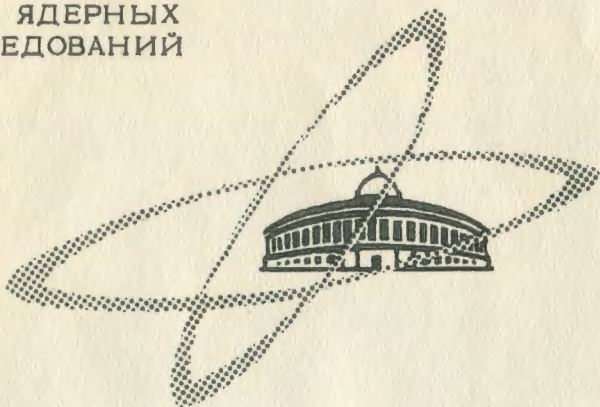
С 4135

В-17

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2315



Ван Тун-сен, Э. Гвездь

ЭКСТРАКЦИЯ ФРАНЦИЯ ДИПИКРИЛАМИНОМ

АБСОЛЮТНО ЧИСТЫЙ РАСТВОР

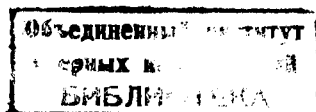
1965

2315

Ван Тун-сен, Э.Гвудзь

ЭКСТРАКЦИЯ ФРАНЦИЯ ДИПИКРИЛАМИНОМ

Направлено в "Журнал неорганической химии"



Дипикрилами́н (22' 44' 66' гексанитродифениламин) был успешно применен для осаждения макроколичеств цезия и для соосаждения микроколичеств цезия-137 с солями цезия, таллия или аммония<sup>/1,2/</sup>. В качестве осаждающего реагента применяется обычно дипикриламминат натрия или магния. Дипикрилами́н устойчив в нейтральной и в щелочной средах; в кислой среде он переходит обратимо в форму, не способную реагировать со щелочными металлами.



Первая желтая форма нерастворима в воде, но растворима в органических растворителях; вторая диссоциирует на третью, которая является сильной кислотой. Соли этой кислоты растворимы в воде и органических растворителях<sup>/3/</sup>.

Экстракция дипикриламмината цезия для аналитических целей была применена впервые С.Шозо<sup>/4/</sup> и Моррисон<sup>/5/</sup> причисляет экстракцию дипикриламином к простым ионно-ассоциационным системам. В присутствии дипикриламина экстракция цезия полярными органическими растворителями происходит в области  $\text{pH} \geq 8$ . Самым эффективным экстрагентом является нитробензол. Величина коэффициентов распределения цезия прямо пропорциональна концентрации дипикриламина в нитробензольной фазе и обратно пропорциональна концентрации натриевых ионов в водной фазе<sup>/6,7,8/</sup>. Цезий можно количественно реэкстрагировать при  $\text{pH} < 2$ . Экстракция цезия в нитробензоле очень селективна, фактор сепарации для пары Cs-Rb равен 5-7.

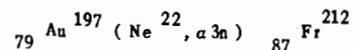
Из приведенных данных следует ожидать, что франций должен экстрагироваться дипикриламином в нитробензоле более эффективно, чем цезий и рубидий.

В настоящей работе исследовалась экстракция франция в зависимости от концентрации дипикриламина при постоянной концентрации NaOH. Такая постановка вопроса

необходима из-за конкурентной экстракции макроколичеств ионов натрия, так как при изменении концентрации NaOH кроме pH изменяется и концентрация свободного иона дипикриламида [DPA]<sup>-</sup>, что в свою очередь приводит к изменению коэффициента распределения микроколичеств франция (содержащегося в растворе с конц. 10<sup>-18</sup> моля).

#### Экспериментальная часть

В работе использовался изотоп франций-212, получаемый по реакции



на 300 см циклотроне Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Методика облучения и химической обработки мишени описана в предыдущей работе<sup>/9/</sup>.

Для каждого опыта применялось все количество франция (~10<sup>8</sup> атомов), получаемого в одном облучении. Франций и цезий растворялись в 1 мл 0,0093М NaOH, раствор переносился в делительную воронку и встряхивался в течение 2 мин, с 1 мл раствора дипикриламида в нитробензоле определенной концентрации. В предварительных опытах с Rb и Cs было установлено, что экстракционное равновесие устанавливалось в течение 1 мин. После разделения фаз органическая фаза переносилась во вторую воронку и проводилась реэкстракция в течение 2 мин 1 мл 0,4М HNO<sub>3</sub>. Из водной щелочной фазы и из реэкстракта отбирались аликвоты по 0,5 мл на подложки из нержавеющей стали (заранее пассивированные в 0,4М HNO<sub>3</sub>). После осторожного высушивания образцов под инфракрасной лампой проводилось измерение альфа-активности на полупроводниковом кремниевом детекторе, сопряженном со 100-канальным анализатором АИ-100. В каждом опыте мерялся период полураспада франция и его дочерних продуктов. Гамма-активность цезия измерялась после 48 часов от окончания облучения и его радиохимическая чистота проверялась по  $\gamma$ -спектру. Такая постановка опыта позволила кроме совместного определения коэффициента распределения для Fr и Cs в одном эксперименте найти точную величину фактора сепарации для пары Cs - Fr.

#### Результаты и дискуссия

Значение коэффициентов распределения Cs для Fr приведены на рис. 1 и в таблице 1. Концентрация [DPA] изменялась в пределах от 0,0005М - 0,05М. Из полученных результатов видно, что при больших разбавлениях экстрагента зависимость log q [DPA] от log [DPA] как для франция, так и для цезия линейна и ее наклон равен приблизительно 1, что указывает на образование дипикрилатов типа 1:1. При концентрации [DPA] выше 0,005М зависимость log q - log [DPA] теряет линейный

характер, что можно частично объяснить увеличивающейся методической ошибкой при определении высоких значений q. Из-за ограниченного количества атомов франция в изучаемой системе (надо учитывать потерю времени на химическую обработку и на эффективность счета  $\alpha$ -детектора ~20%) наиболее точные и воспроизводимые результаты получаются в области значений q порядка 1. По той же причине нельзя изучать зависимость q в широком диапазоне pH, так как при высоких значениях pH величина q<sub>Cs</sub> и q<sub>Fr</sub> достигает очень больших значений (10<sup>5</sup>). Значение q<sub>Fr</sub> дочернего полония в изученных нами условиях значительно меньше чем q<sub>Fr</sub> (порядка 10<sup>-2</sup>).

Элемент [DPA]	Значения q					
	0,0005	0,0002	0,005	0,01	0,05	0,05
Cs	0,11	0,63	1,09	1,6	4	5
Fr	0,16	1,6	26	11,2	7,5	9,8

При замене NaOH аммиаком такой же концентрации при экстракции франция на границе фаз получается осадок нерастворимого желтого дипикриламида (механизм этого процесса не исследовался).

#### Выводы

Франций экстрагируется нитробензольным раствором дипикриламида и величина его экстракции прямо пропорциональна концентрации реагента в органической фазе. Соотношение франция к дипикриламину в пределе конц. DPA 0,0005 - 0,005 М равно 1:1.

Авторы приносят благодарность проф. Г.Н.Флерову за постоянное внимание и ценные замечания, д-ру И.Стары за дискуссию, А.Н.Филиппову за проведение облучений и И.И.Чубурковой и А.И.Климовской за помощь в экспериментальной работе.

#### Литература

1. N.Yamagata, S.Watanabe. Bull. Chem. Soc. Japan 30, 580 (1957).
2. H.V.Weiss, M. Gon Lai. Inorg. Nucl. Chem., 17, 366 (1961).
3. S.Kertes, J.M.E.Goldschmidt. J.Chem. Soc. 401 (1956).
4. S.Shozo. J. Chem. Soc. Japan 72, 182 (1951).
5. M.Morrison, H.Freiser. Anal. Chem., 36, 93 R (1964).

6. M.Kourim, J.Krtil, I.I.Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. P-2098.
7. M.Kyrs, J.Pelcik, P.Polansky. Collection Czech. Chem. Commun., 25, 2642 (1960).
8. M.Kyrs, L.Neumann. Jaderna energie, 7, 310 (1961).
9. Е.Гвуздъ, Вак Тун-сен. Препринт ОИЯИ, 2328, Дубна, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел  
2 августа 1965 г.

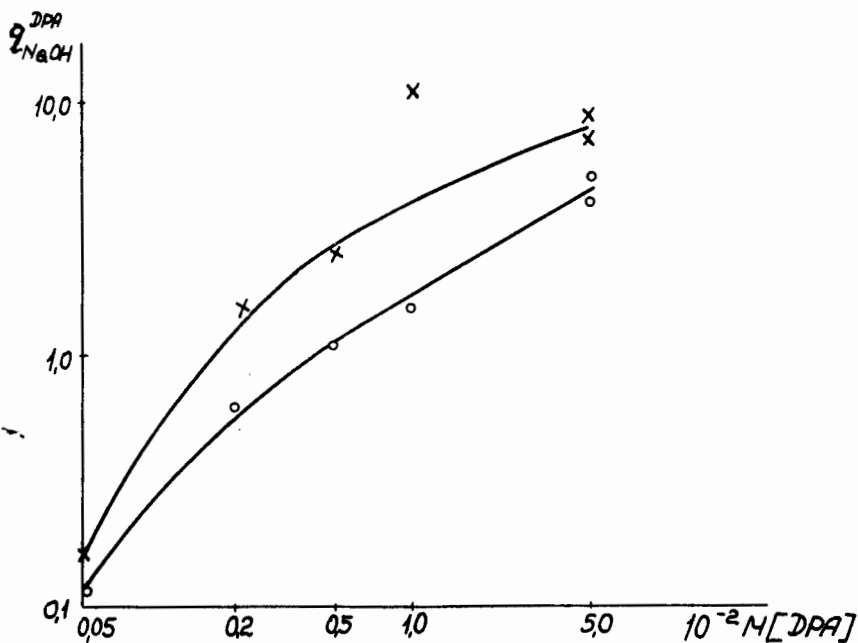


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения  $q$  фракция (x) и цезия (o) от концентрации диметилкриламма.