

1680

341

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛА

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1680



В. Кноблех

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ IV

Разделение некоторых трансурановых элементов
электрофорезом на бумаге в среде
нитрилтриуксусной кислоты

В. Кноблех

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ IV

Разделение некоторых трансурановых элементов
электрофорезом на бумаге в среде
нитрилотриуксусной кислоты

ОИЯИ
ЗИБЛИОТЕКА

В работе ^{1/} был применен метод электрофореза на бумаге для разделения редкоземельных элементов и для исследования комплексных соединений в среде нитрилотриуксусной кислоты. Поскольку химические свойства трансурановых элементов похожи в основном на свойства редкоземельных элементов, можно было предположить, что этот метод удастся применить и для них.

В настоящее время в печати нет работ по электрофорезу актинидных элементов на бумаге, за исключением работы ^{2/}, в которой было исследовано образование комплексов нептуния в среде этилендиамина тетрауксусной кислоты. Очевидно, дальнейшие исследования в этой области с тяжелыми трансурановыми элементами представляют определенный интерес. В данной работе исследовались подвижности ионов америция, кюрия и калифорния в зависимости от pH и концентрации нитрилотриуксусной кислоты.

Экспериментальная часть

Реактивы: нитрилотриуксусная кислота (хелатон 1), уксусная кислота и калий хлористый марки х.ч. Все растворы готовились на бидистиллате. В работе были использованы изотопы Am^{241} , Cm^{242} и Cf^{246} в индикаторных количествах. Калифорний получен по реакции: $U^{238} (O^{16}, a 4 n) Cf^{246}$ на ускорителе тяжелых ионов Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Урановая мишень растворялась в 0,8 мл концентрированной азотной кислоты в присутствии 400 мкп La^{+3} и Am^{241} порядка 50 имп/мин. Раствор центрифугировался для отделения нерастворимого осадка, разбавлялся 2 мл бидистиллата, подкисленного 3 каплями уксусной кислоты. Осаждение фторида лантана проводилось в плексигласовой пробирке 0,5 мл концентрированной HF. Через пять минут осадок LaF_3 центрифугировался, промывался H_2O (бидистиллат), слабо подкисленной HNO_3 . LaF_3 затем переводился при нагревании в гидроксид 3 каплями 50%-ного KOH, далее добавлялись 5 мл горячей дистиллированной воды, и проводилось центрифугирование. Осадок дважды промывался горячей водой, растворялся в концентрированной HCl и переносился на часовое стекло. После упаривания осадок хлорида лантана растворялся в

2-3х каплях 0,05 МНС² и запускался на ионообменную колонку, наполненную смолой Дауэкс-50 с зернением 15-20 м. Фракция, содержащая чистый калифорний, была использована для проведения опытов. Для калибровки были одновременно использованы изотопы Рm¹⁴⁷ и Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴. Электрофоретическая установка состояла из охлажденных стеклянных пластинок. Полоска бумаги (ватман 4) размером 37 x 2 см (эффективная длина 34 см) соединялась через целлофан и мостик из бумаги (ватман 3) с электродными ванночками. В качестве стандарта подвижности был применен J'. Положение иона J' было проявлено реактивом, состоящим из крахмала, KJO₃ и уксусной кислоты. Нулевая подвижность установлена по глюкозе. Расчеты подвижности проведены по формулам Кункла и Тиселия^{14/}. Равномерность подвижности определялась по феноловому красному. Измерение β-активности Рm¹⁴⁷ и Eu¹⁵²⁺¹⁵⁴ проводилось на торцевом счетчике прямо с бумажных полосок. Альфа-активность измерялась на сцинтилляционном счетчике. Дополнительные контрольные измерения α-активности Am²⁴¹, Cm²⁴², Cf²⁴⁶ проводились на ионизационной камере, сопряженной со 100-канальным анализатором импульсов типа АИ-100.

Обсуждение результатов

В таблице 1 показана зависимость подвижностей элементов Am и Cm от концентрации нитрилтриуксусной кислоты.

Т а б л и ц а 1

Нитрилтриуксусная кислота С - мол.	П о д в и ж н о с т ь × 10 ⁴	
	U _{Cm}	U _{Am}
0,0005	1,30	1,24
0,001	1,72	-
0,002	2,41	2,38
0,004	2,90	2,83
0,008	3,50	3,15

На графике 1 приведена зависимость между

$$\log \frac{U - U_{Mex}}{U_{Mex_2} - U} \text{ и } \log c, \text{ при } pH = 3,61, \mu = 0,1$$

она имеет вид прямых с тангенсом наклона ~ 1. Для сравнения на этом же графике одновременно показана такая же зависимость для Рm и Eu. Из формулы

$$\log \frac{U - U_{Mex}}{U_{Mex_2} - U} = \log K' + a \log c + a \beta r H \quad \text{для} \quad \frac{U - U_{Mex}}{U_{Mex_2} - U} = 0$$

(точка сечения с осью x на графике 1) можно определить константу равновесия реакции, которая (как следует также из зависимости подвижности от pH) имеет главным образом вид:



на графике 2 приведена зависимость между

$$\log \frac{U - U_{MeX}}{U_{MeX_2} - U} \quad \text{и} \quad \log c, \quad \mu = 0,1,$$

для калифорния и европия при $pH = 3,0$.

На графике 3 показана зависимость подвижности исследованных элементов от pH . Видно, что точки Am и Cm лежат между точками Rm и Eu . На основании полученных результатов можно заключить, что реакция протекает главным образом по формуле (1). Это означает, что образуется комплекс, имеющий строение 1:2, как и указано в работе ^{/2,3/} для редкоземельных элементов. В таблицу 2 сведены величины логарифмов вторых констант комплексообразования для Am , Cm и Cf в среде нитрилотриуксусной кислоты при $\mu = 0,1$.

Т а б л и ц а 2

Э л е м е н т	$\log K_2$
Am	9,08
Cm	9,14
Cf	9,68

На графике 4 показаны величины рассчитанных констант комплексообразования Am , Cm и Cf в сравнении с величинами для редкоземельных элементов из работы ^{/2,3/}.

Разделение Am и Cm

Знание хода кривых зависимости подвижности элементов от pH даст возможность найти область, пригодную для разделения этих элементов.

На графике 5 показано разделение Am и Cm . Условие опыта: падение потенциала 310 в/см, время 8 минут, электролит 0,002М по нитрилотриуксусной кислоте и 0,002М по уксусной кислоте $pH = 3,81$. Разделение проведено на установке, описанной в работе ^{/4/}. Из рисунка видно, что положение пика европия совпадает с положением пика юрия, а пик америция лежит между пиками Rm и Eu .

З а к л ю ч е н и е

1. Показана возможность разделения Am и Cm методом электрофореза на бумаге в среде нитрилтриуксусной кислоты.

2. Показано, что в избытке нитрилтриуксусной кислоты выше $\text{pH} = 2,5$ Am , Cm и Cf образуют комплекс состава 1:2.

3. Графически определены константы комплексообразования Cm , Am и Cf .

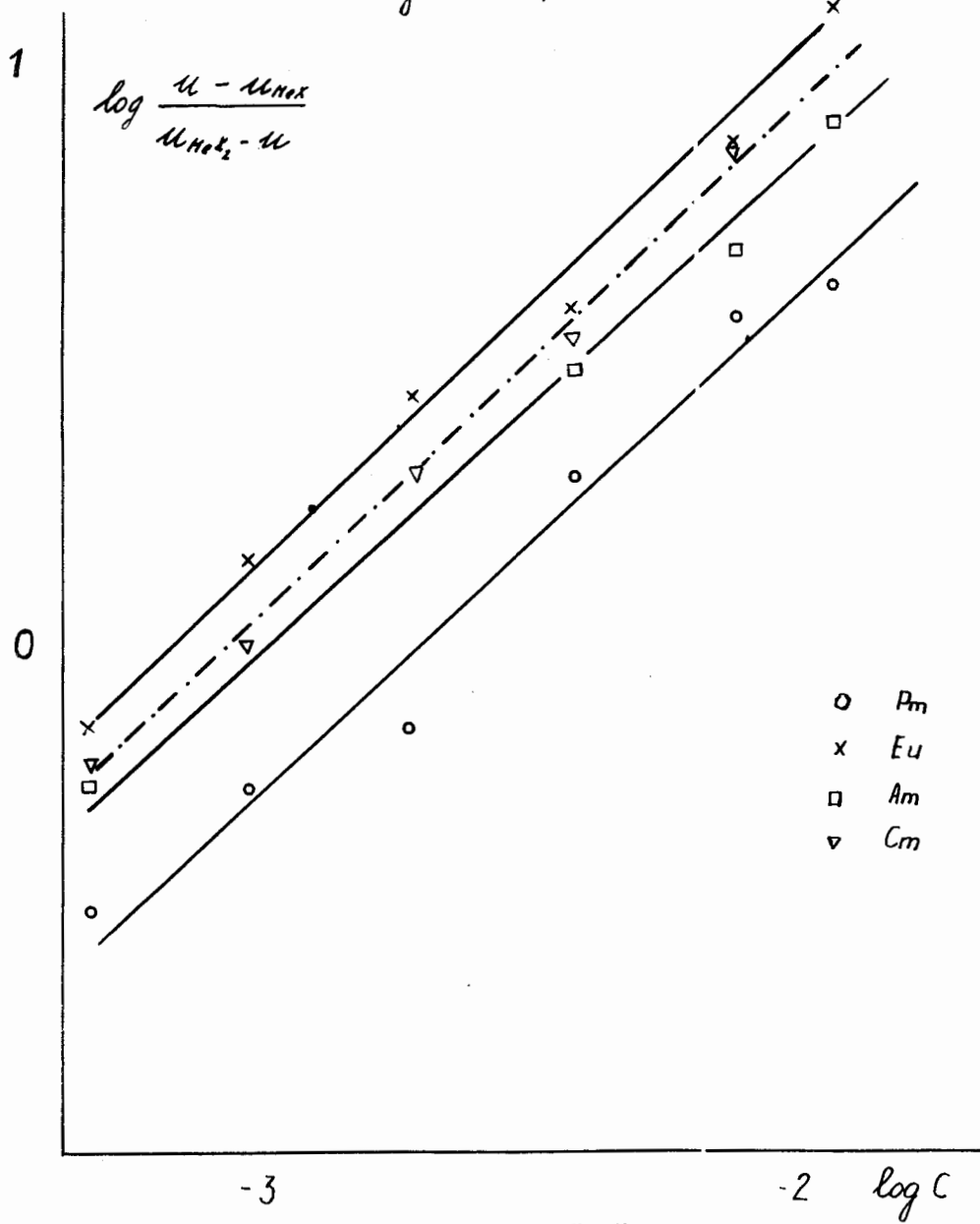
Автор благодарен К.А. Гаврилову за подготовку и выделение калифорния и члену-корреспонденту АН СССР профессору Флерову Г.Н. за внимание и интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

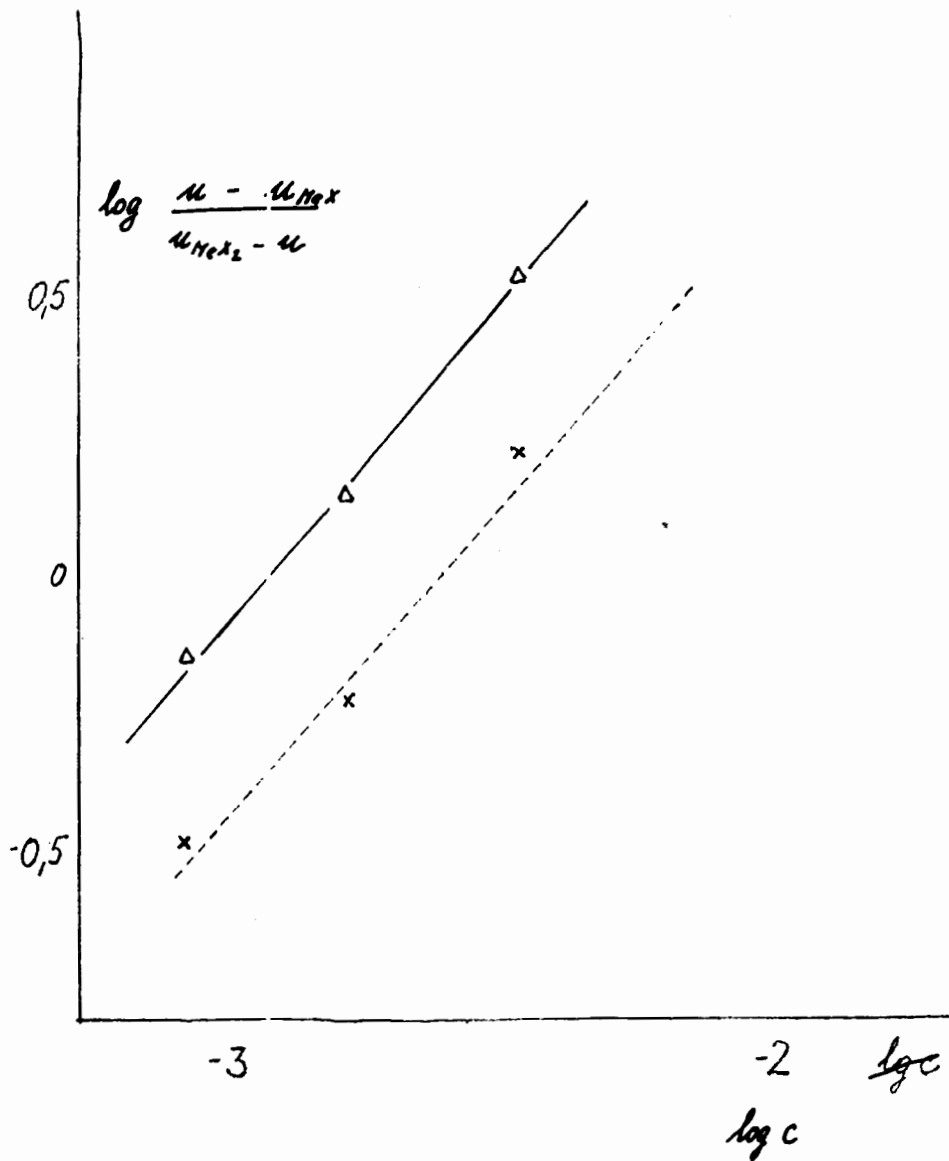
1. В. Кноблех, Жен. Дэ-хоу. Препринт ОИЯИ, Р-1174, Дубна, 1963.
2. М.П. Мефодьев. Радиохимия, 3, 506, 1961.
3. G. Anderegg. Helv. Chim. Acta, 43, 825, 1960.
4. В. Кноблех, Жен. Дэ-хоу. Препринт ОИЯИ, 995, Дубна, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 мая 1964 г.

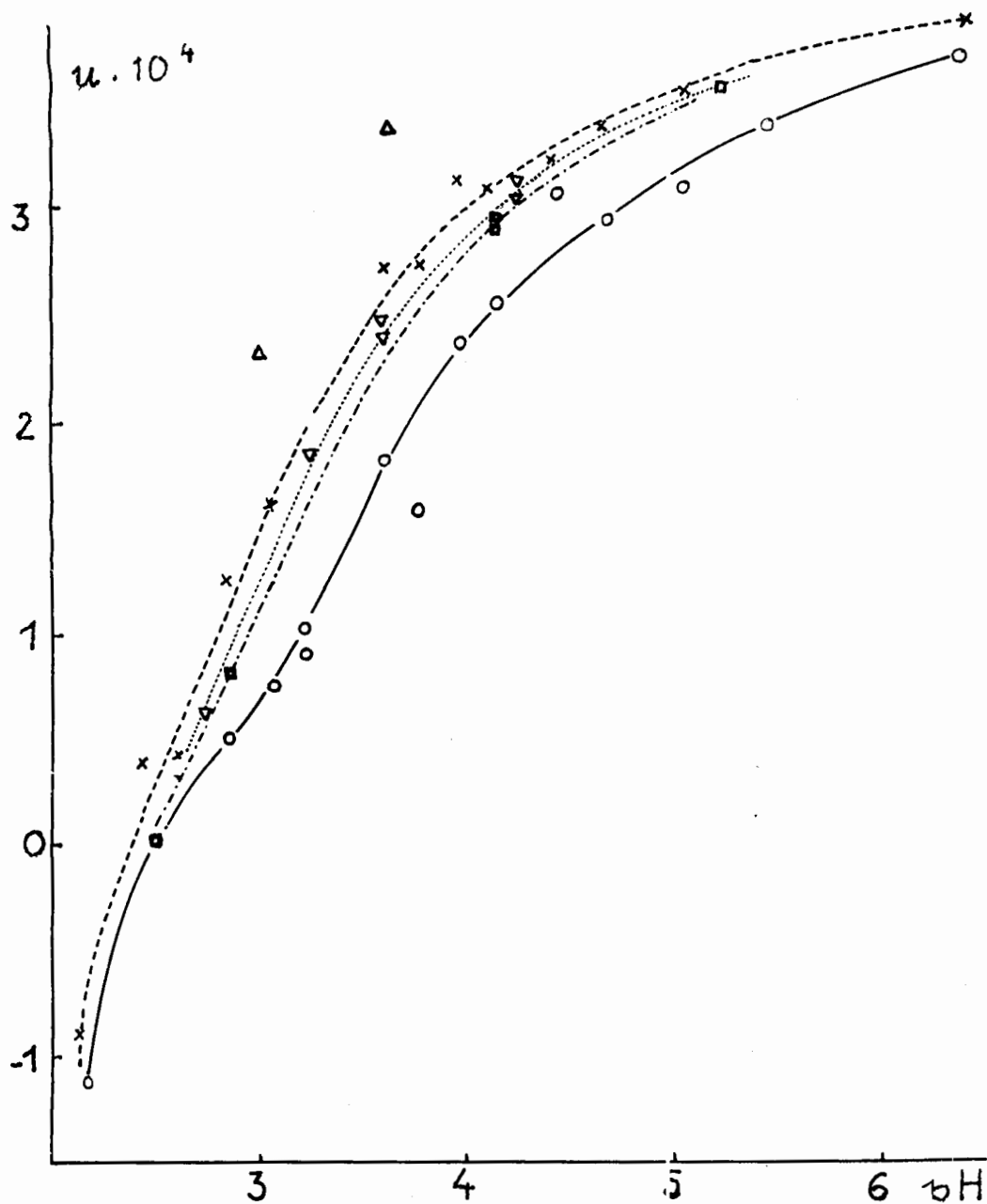
NTA 0,002
 KCl 0,05
 ykc. 0,002



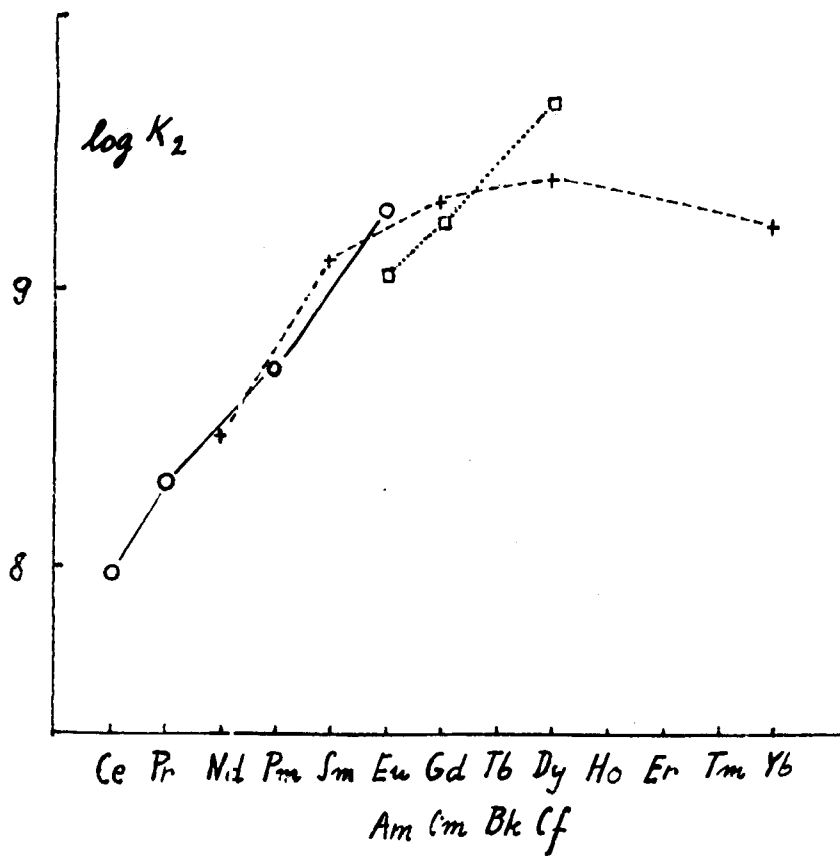
Р и с. 1. Зависимость $\log \frac{u - u_{max}}{u_{max} - u}$ от $\log c$
 при pH = 3,61, $\frac{u_{max}}{u} = 0,1$ (YCF)
 для нитротриуксусной кислоты.
 ○ - Pm , × - Eu , □ - An , ▽ - Cm .



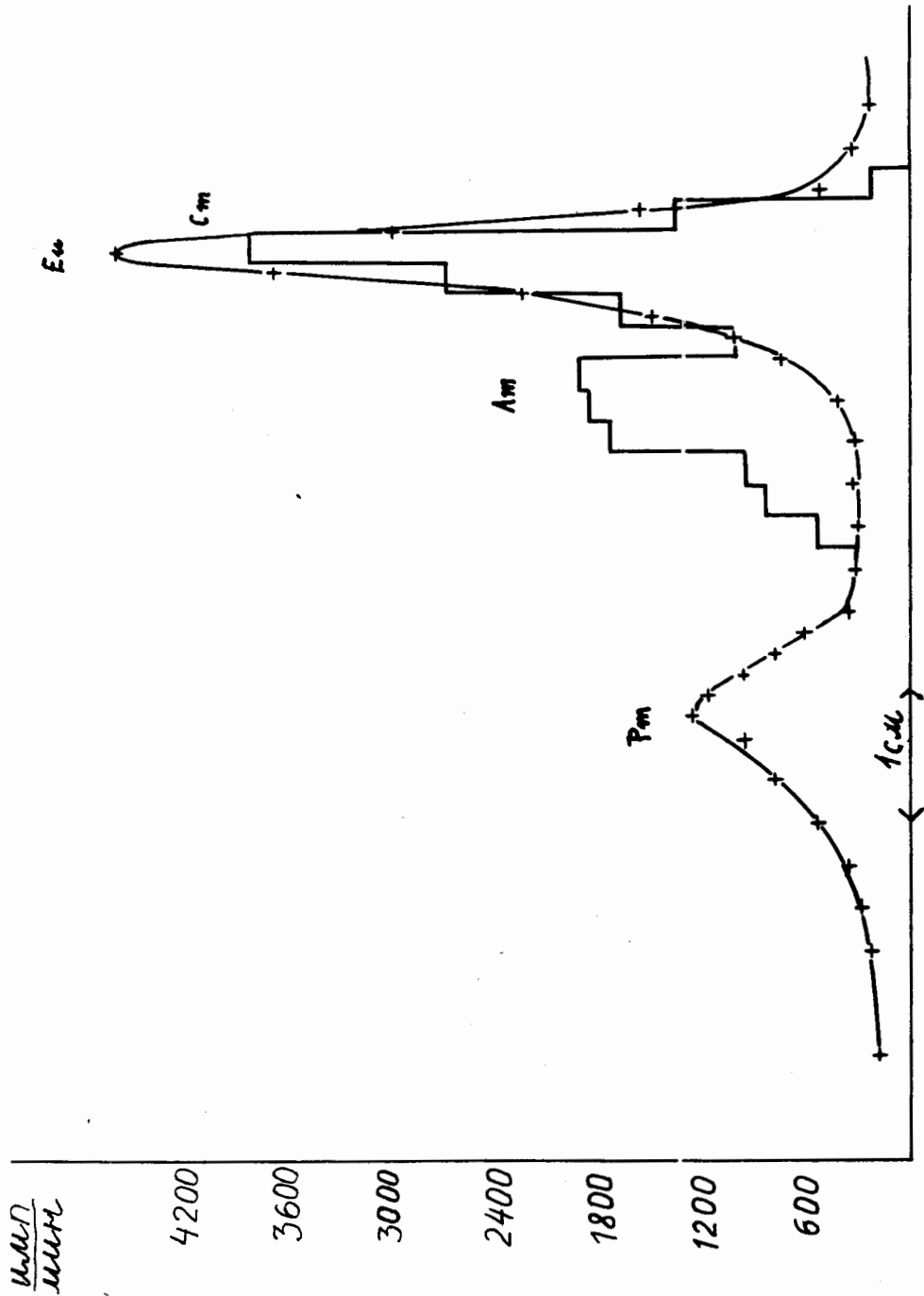
Р и с. 2. Зависимость $\log \frac{U - U_{max}}{U_{max} - U}$ от $\log c$
 при $pH = 3,0$; $\mu = 0,1$ для нитрилотриуксусной кислоты.
 Δ - Cf, \times - Cu.



Р и с. 3. Зависимость подвижности от рН электролита, содержащего нитротриуксусную кислоту в концентрации - 0,002 М.



Р и с. 4. Зависимость логарифма вторых констант комплексообразования порядкового номера некоторых лантанидов и актинилов .
 O - лантаниды (наши данные), X - лантаниды (данные работ других авторов), □ - актиниды (наши данные).



Р и с. 5. Разделение Am, Cm, Pm и Eu в среде нитратно-уксусной кислоты, pH = 3,81 с - 0,002M за 8 минут при падении потенциала 310 в/см.