

ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER DU PROTACTINIUM(V)

JACQUES VERNOIS

Institut du Radium, Paris (France)

La migration des ions sur une bande de papier imbibée d'électrolytes sous l'influence d'un gradient de potentiel, a été étudiée dès 1948 par WIELAND et ses collaborateurs¹, CREMER ET TISELIUS² et par DURRUM³ pour la séparation d'acides aminés, de peptides et de protéines. Cette méthode a, par la suite, été généralisée et elle a permis la séparation de nombreuses substances ionisées. Certains livres passent en revue la littérature de l'électrophorèse; parmi ceux-ci, nous citerons plus particulièrement l'ouvrage de LEDERER⁴.

En chimie minérale, de nombreuses séparations ont été effectuées soit avec des électrolytes faibles, mais complexants, tel que l'acide lactique⁵, soit avec des électrolytes forts comme l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique^{6,7}. En particulier, la séparation du niobium et du tantale a été réalisée par BRUNINX, EECKHOUT ET GILLIS⁸. La séparation et l'électromigration du protactinium n'ont pas été mentionnées jusqu'à présent.

De notre côté, nous avons étudié principalement le comportement électrophorétique du protactinium ainsi que celui des éléments suivants: Fe(III), U(VI), Pb(IV), Bi(III), Zr(IV), Ta(V), Nb(V), Ti(IV), Th(IV), Po(III). Nous avons utilisé l'acide fluorhydrique dilué comme électrolyte, ainsi que le mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Une théorie de l'électromigration sur support poreux a été développée par CONSDEN, GORDON ET MARTIN⁹. Les facteurs particuliers qui influencent la migration dans les bandes de papier ont été étudiées par KUNKEL ET TISELIUS¹⁰. Il nous suffira de rappeler brièvement que le mouvement d'un ion placé sur une bande de papier dépend des facteurs suivants:

(a) de la charge des ions, qui elle-même est fonction de la structure du complexe, du pH et de la force ionique de la solution.

(b) du mouvement électro-osmotique, conséquence des charges portées par le papier. Celles-ci ont pour effet de produire un déplacement du liquide d'une électrode à l'autre. Les charges portées par le papier résultant principalement de la dissociation des groupements COOH de la cellulose, cet effet sera négligeable dans les milieux très acides, la dissociation du groupement acide organique étant, dans ces conditions, très faible.

(c) mouvement du liquide nécessaire pour compenser la perte d'électrolyte par

évaporation, ainsi que celui dû à la saturation du papier au début de la manipulation : en conséquence, la vitesse du liquide est maximum au départ des réservoirs d'électrolytes et nulle au centre de la bande de papier.

MODE OPÉRATOIRE

Nous avons été obligés de modifier légèrement l'appareillage classique par suite de la présence d'acide fluorhydrique.

En présence d'acide fluorhydrique seul, électrolyte faible, nous avons utilisé un appareil dans lequel le papier est entouré d'air, dans une chambre en plexiglas

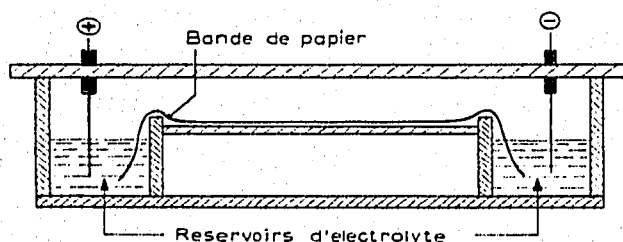


Fig. 1.

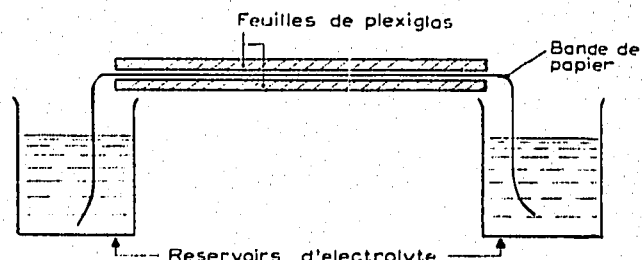


Fig. 2.

saturée de la vapeur de l'électrolyte considéré (Fig. 1). Le dégagement de chaleur, avec un courant faible (quelques mA), est insuffisant pour gêner la séparation électrophorétique.

Lors de l'emploi d'électrolytes forts (mélanges HCl-HF), nous avons intercalé la feuille de papier entre deux plaques de plexiglas de 1 cm d'épaisseur. Ces plaques étaient maintenues par des pinces destinées à exercer une pression uniforme sur le papier. La Fig. 2 montre l'appareillage employé. Les deux réservoirs d'électrolytes sont constitués par des béciers en polyéthylènes.

Le papier employé était, dans tous les cas, du No. 302 Arches, celui-ci étant saturé, avant l'utilisation, par l'électrolyte.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Electromigration en milieu HCl-HF

Nous avons, tout d'abord, étudié l'électromigration des différents éléments envisagés précédemment avec un mélange HCl 0.6 N-HF 2 N. La présence d'HCl, acide fort,

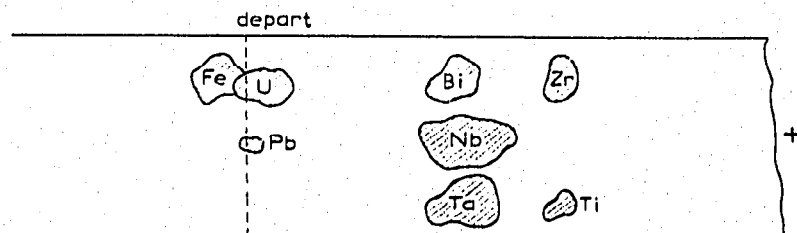


Fig. 3. HCl 0.6 N-HF 2 N; voltage 150 V; durée 2 h.

diminue considérablement la résistivité du milieu. La tension aux bornes de la cuve était maintenue à 150 V et la durée de la manipulation égale à 2 h. La Fig. 3 et la Fig. 4 montrent le comportement de Fe(III), U(VI), Pb(IV), Bi(III), Nb(V), Ta(V), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Pa(V). Dans ces conditions on constate que le fer est cationique; le plomb reste au point de départ par suite de l'insolubilité de son fluorure;

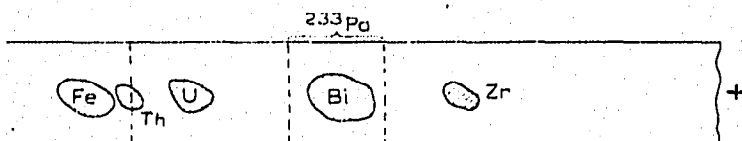
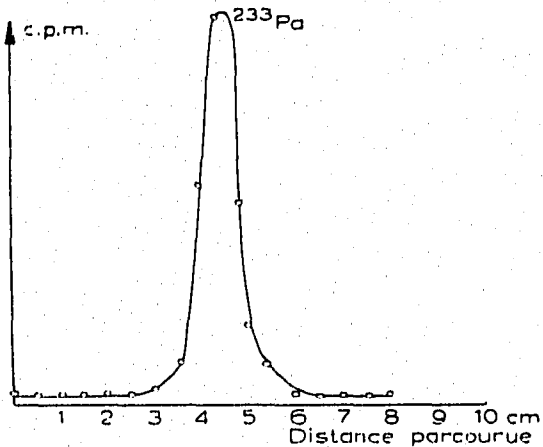


Fig. 4. HCl 0.6 N-HF 2N; voltage 150 V; durée 2 h.

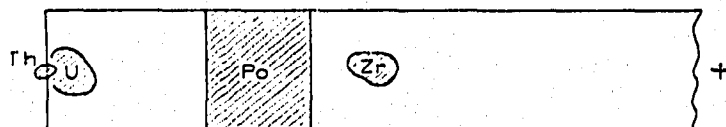
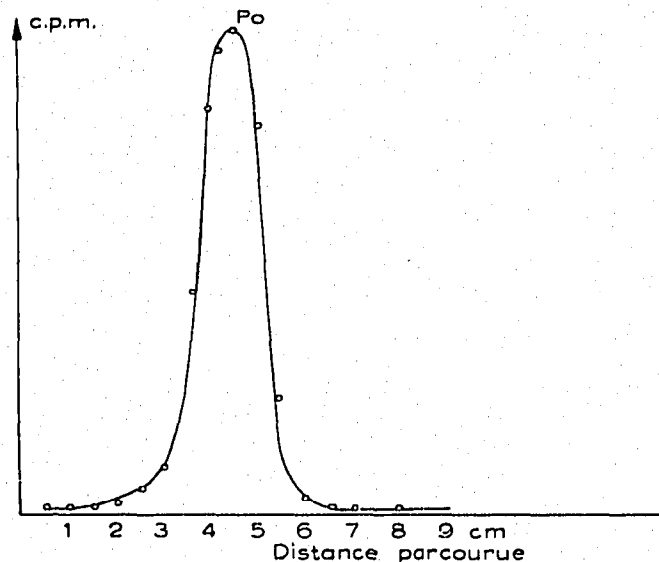


Fig. 5. HCl 0.6 N-HF 2N; voltage 150 V; durée 2 h.

tous les autres éléments, au contraire, ont un comportement nettement anionique. La Fig. 5 représente la migration du polonium dans les mêmes conditions. Le Tableau I résume l'ensemble de cette étude.

TABLEAU I

MOUVEMENT DES IONS MÉTALLIQUES EN MILIEU HCl 0.6 N-HF 2 N
AVEC 150 V PENDANT 2 HEURES

Métal	Signe de la charge	Distance parcourue
Fe(III)	+	+0.5 cm
U(VI)	-	-0.7 cm
Pb(IV)	o	o
Bi(III)	-	-4.5 cm
Nb(V)	-	-4.5 cm
Ta(V)	-	-4.5 cm
Zr(IV)	-	-6.7 cm
Ti(IV)	-	-6.7 cm
Pa(V)	-	-4.4 cm
Po(III)	-	-4.4 cm

2. Électromigration en milieu HF

Nous avons utilisé des électrolytes contenant de faibles quantités d'HF et modifié légèrement la technique en appliquant, non plus une tache de solution contenant les ions, mais une bande. Les Figs. 6 et 7 montrent les migrations de Fe, ^{233}Pa et Zr dans les conditions respectives suivantes.

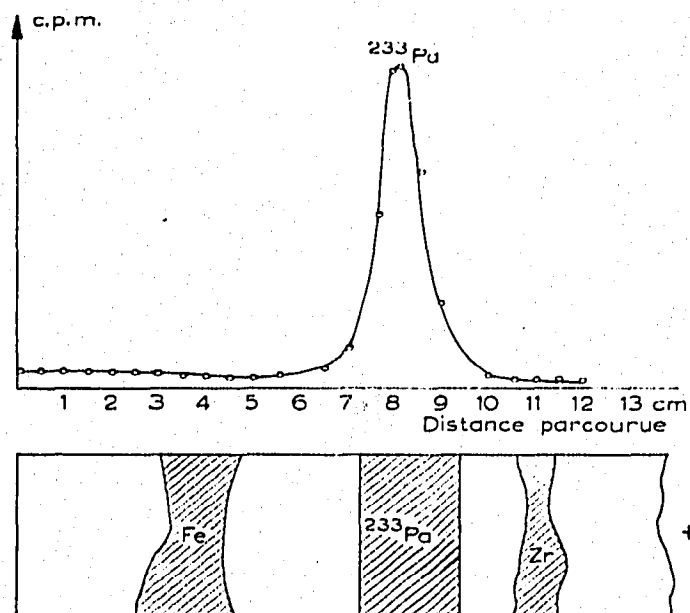


Fig. 6. HF 0.2 N; Voltage 150V; durée 1 h.

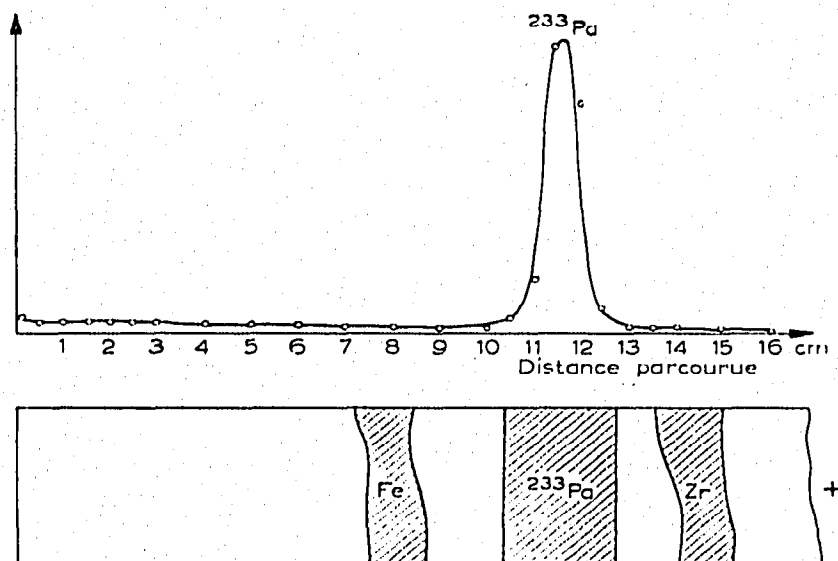


Fig. 7. HF 1 N; Voltage 150V; durée 2 h.

APPLICATION

L'étude précédente nous montre que, dans ces conditions, le protactinium ne peut être séparé du tantale, du niobium, du polonium ni du bismuth car ces éléments ont des vitesses de migration trop semblables pour espérer réaliser une séparation.

Bibliographie p. 161.

Cependant de nombreuses séparations intéressant directement la chimie du protactinium ont pu être réalisées.

1. Séparation Pa-Zr

Nous avons déjà mentionné la difficulté que présente la séparation du protactinium et du zirconium. Celle-ci peut facilement être réalisée par électrophorèse en milieu HF ou HCl-HF comme le montrent les Figs. 4 et 6.

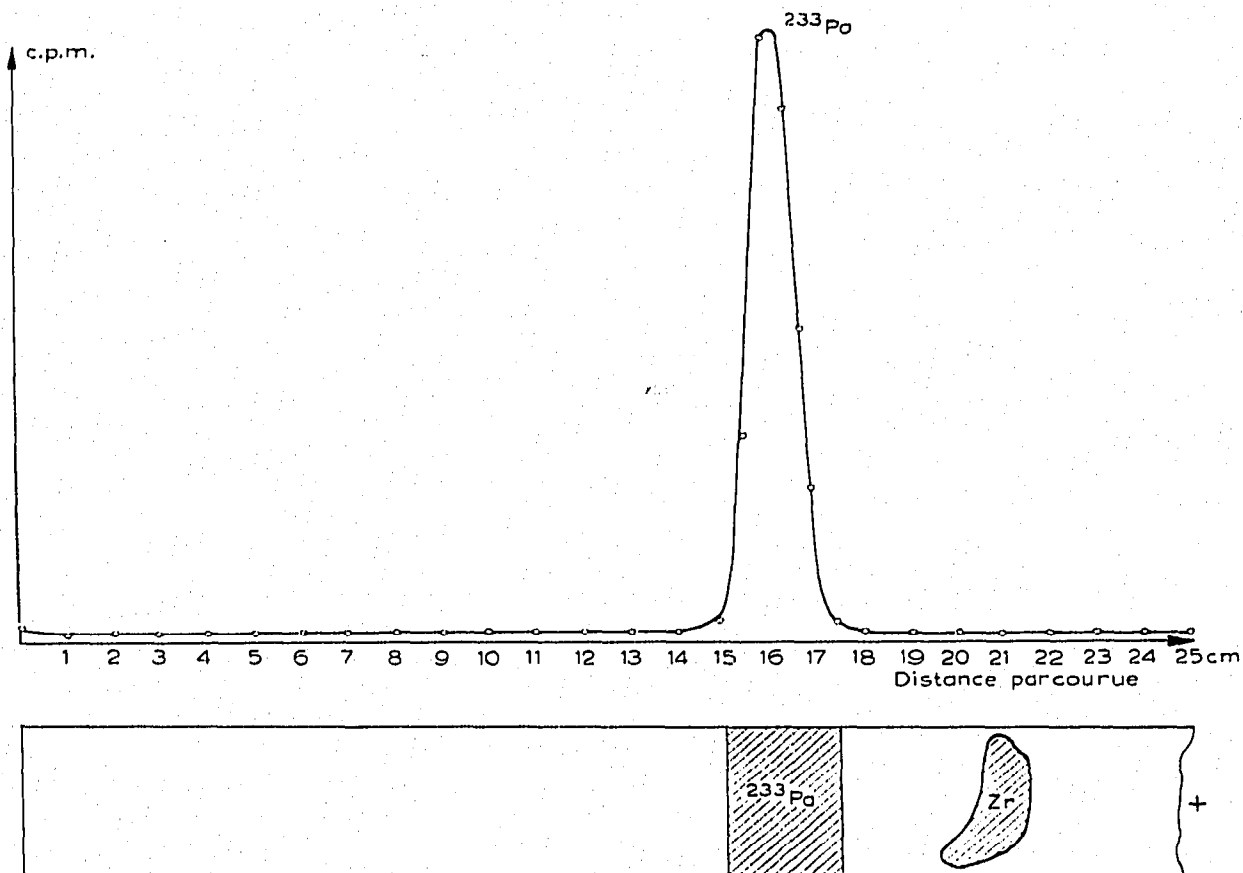


Fig. 8. Séparation Zr- ^{233}Pa . HCl 0.6 N-HF 1 N; voltage 150 V; durée 4 h.

D'autre part, à partir d'un mélange artificiel, nous avons amélioré la séparation en portant la durée de l'électrophorèse à 4 h. L'électrolyte étant constitué par le mélange HCl 0.6 N-HF N. Cette séparation est représentée par la Fig. 8.

2. Séparation Pa-Ti

Le titane ayant une mobilité différente de celle du protactinium, la séparation pourra être effectuée en milieu HCl-HF comme le montre la Fig. 3.

3. Séparation Th-Pa

La séparation Th-Pa est obtenue soit en milieu HF, soit en milieu HCl-HF. Dans ces conditions, le thorium est précipité au point de départ par suite de l'insolubilité de

son fluorure. La manipulation étant assez rapide (de l'ordre de 2 h) cette technique pourrait s'appliquer à la séparation de UX_1 et UX_2 dont les périodes sont respectivement de 24 jours et de 6.7 h.

4. Séparation Zr-Nb

En milieu HCl 0.6 *N*- HF *N*, on peut facilement séparer le zirconium du niobium, comme le montre la Fig. 4. Si la durée de l'électrophorèse est portée à 4 h, on obtient une séparation très nette comme le montre la Fig. 9. Cette méthode permet de séparer les deux isotopes radioactifs ^{95}Nb - ^{95}Zr , ^{95}Nb étant le descendant direct de ^{95}Zr (Fig. 10).

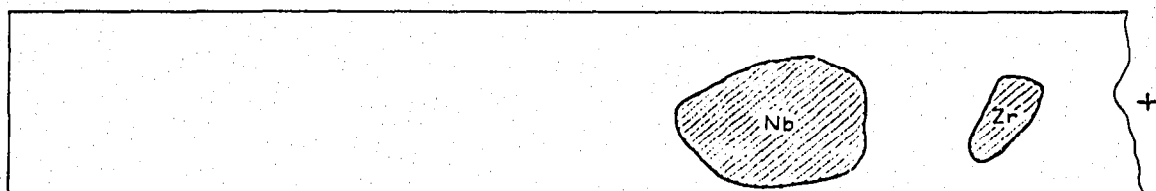


Fig. 9. Séparation Zr-Nb inactif. HCl 0.6 *N*- HF 1 *N*; voltage 150 V; durée 4 h.

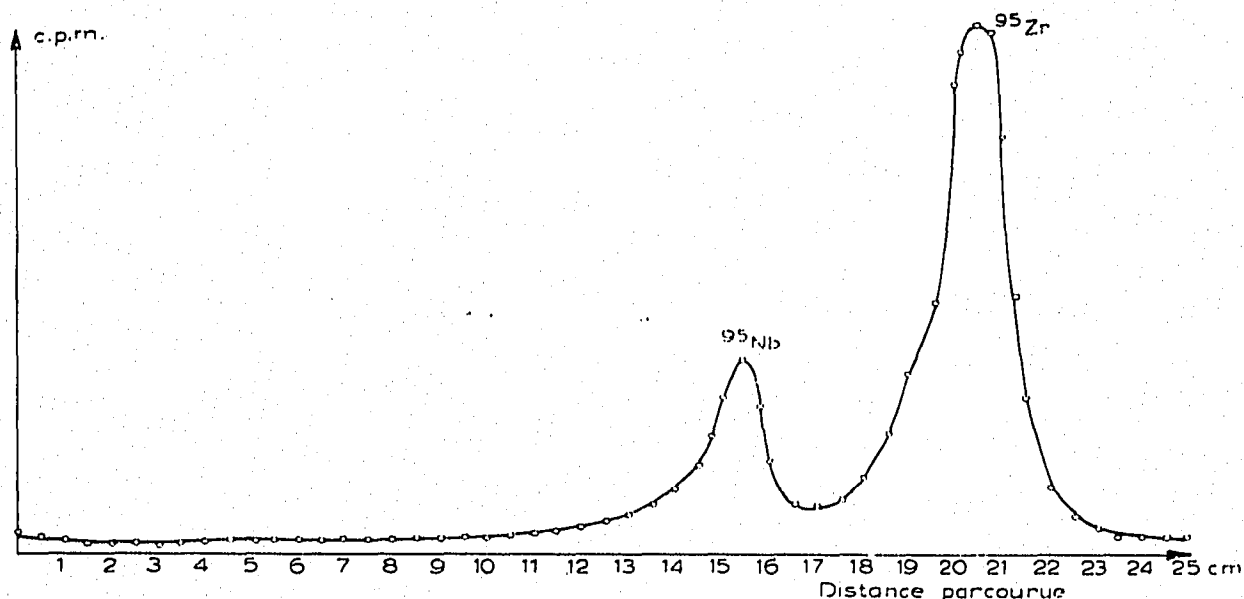


Fig. 10. Séparation ^{95}Zr - ^{95}Nb . HCl 0.6 *N*- HF 1 *N*; voltage 150 V; durée 4 h.

5. Séparation Fe-Pa

Nous avons déjà souligné l'importance de la séparation Fe-Pa. En milieu HCl - HF ou HF , on peut facilement réaliser cette séparation comme le montre les Figs. 6 et 7.

CONCLUSION: NATURE DES COMPLEXES

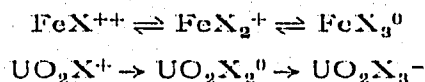
Cette étude nous a permis de tirer quelques conclusions quant à la nature des complexes mis en jeu dans les milieux envisagés précédemment.

D'après la séquence des ions, il est probable que le protactinium migrant moins

rapidement que le titane et le zirconium, existe dans les milieux envisagés sous la forme PaF_6^- , alors que Ti et Zr seraient sous la forme TiF_6^{--} et ZrF_6^{--} .

La faible distance parcourue par le fer peut s'expliquer par un équilibre entre la forme neutre et deux formes cationique et anionique.

De même pour l'urane



X désignant un atome de Cl ou de F.

Le tantale et le niobium, migrant avec la même vitesse que le protactinium existeraient sous la forme NbF_6^- et TaF_6^- .

Le polonium et le bismuth, formant préférentiellement des complexes chlorés seraient sous la forme PoCl_4^- et BiCl_4^- .

RÉSUMÉ

Nous avons étudié le comportement électrophorétique de Pa(V), Fe(III), U(VI), Pb(IV), Bi(III), Zr(IV), Ta(V), Nb(V), Th(IV), Ti(IV) et Po(III) en milieux HCl et HCl-HF. Dans ces conditions, le protactinium peut être séparé de certains éléments précités.

SUMMARY

The electrophoretic behaviour of Pa(V), Fe(III), U(VI), Pb(IV), Bi(III), Zr(IV), Ta(V), Nb(V), Th(IV), Ti(IV) et Po(III) in HCl and HCl-HF was studied. In these media protactinium can be separated from some of the above-mentioned elements.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ T. WIELAND ET E. FISCHER, *Naturwiss.*, 35 (1948) 29.
- ² H. D. CREMER ET A. TISELIUS, *Biochem. Z.*, 320 (1950) 27.
- ³ E. L. DURRUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2943 et 73 (1951) 4875.
- ⁴ M. LEDERER, *Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods*, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1957.
- ⁵ T. R. SATO, W. P. NORRIS ET H. H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 267.
- ⁶ M. LEDERER ET F. L. WARD, *Anal. Chim. Acta*, 6 (1952) 355.
- ⁷ M. LEDERER, travaux inédits.
- ⁸ E. BRUNINX, J. EECKHOUT ET J. GILLIS, *Anal. Chim. Acta*, 14 (1956) 74.
- ⁹ R. CONSDEN, A. H. GORDON ET A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 40 (1946) 33.
- ¹⁰ H. G. KUNKEL ET A. TISELIUS, *J. Gen. Physiol.*, 35 (1951) 83.

Reçu le 29 septembre 1958