

С 4136

Н-837

3/VIII-65 ✓

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2192



Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань

ОБ АДСОРБЦИИ ОДНОВАЛЕНТНОГО КАТИОНА АСТАТИНА
ФОСФОРНОВОЛЬФРАМАТОМ ЦЕЗИЯ
И ГИДРАТИРОВАННОЙ ОКИСЬЮ ВОЛЬФРАМА
ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

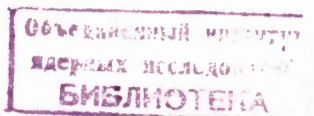
Изв. Сиб. отд. АН ССР,
сер. хим. наук, 1965,
1965 т II, вып 3, с 21-27.

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чоо Тао-нань

ОБ АДСОРБЦИИ ОДНОВАЛЕНТНОГО КАТИОНА АСТАТИНА
ФОСФОРНОВОЛЬФРАМАТОМ ЦЕЗИЯ
И ГИДРАТИРОВАННОЙ ОКИСЬЮ ВОЛЬФРАМА
ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Направлено в "Изв. СО АН СССР"



3412/3 нф.

Методами электромиграции и ионного обмена нами ранее было показано^{/1/}, что астатин, последний нестабильный элемент группы галлоидов, может находиться в азотнокислых растворах, содержащих бихромат-ион, в форме однозарядного катиона. По ряду свойств этот положительный ион напоминает одновалентный таллий: он извлекается из 1 - 5 М растворов HNO_3 осадком бихромата таллия (таблица 1), соосаждается с нодатом серебра (таблица 2), адсорбируется на кристаллах фосфорновольфрамата цезия^{/2/} $(\text{Cs}_3\text{PW})^{x/}$.

Образование малорастворимых в разбавленных минеральных кислотах солей дигетерополиаксилот - общее селективное свойство тяжелых одновалентных катионов. Однако адсорбция астатина имеет ряд особенностей, не свойственных другим одновалентным катионам, в частности Tl^+ и Cs^+ . В ряду щелочнометаллических солей фосфорновольфрамовой кислоты астатин лучше всего адсорбируется наиболее устойчивой Cs_3PW . Большой избыток ионов цезия в растворе над осадком, практически полностью подавляющий адсорбцию на Cs_3PW других одновалентных металлов, не уменьшает адсорбцию катиона астатина. Кислая соль Cs_2HPW адсорбирует астатин значительно хуже нормальной.

Мы не могли строго объяснить причины такого интересного поведения катиона астатина. В литературе не удалось найти сообщений об аналогичных свойствах каких-либо других элементов. Чтобы получить новые сведения об этом процессе и еще раз уточнить имеющиеся данные, было продолжено исследование адсорбции астатина фосфорновольфраматами.

Мы не останавливаемся в настоящем сообщении на вопросах получения препарата астатина и измерения его радиоактивности, так как они были подробно изложены в наших опубликованных статьях^{/1,2/}.

В ходе проведения работы выяснилось, что продукты разложения H_3PW существенно изменяют результаты эксперимента. Поэтому кислота квалификации "х.ч." (ВТУМХП -ОРУ-28-55) дополнительно очищалась двукратной перекристаллизацией из 0,1-0,3 М HNO_3 . Чтобы полнее отделить раствор кислоты от тонкой взвеси нерастворимых примесей, к нему добавлялся мелковолоконистый, специально обработанный асбест^{/3/} и суспензия отфильтровывалась через стеклянный фильтр № 4. Перед установ-

^{x/} $\text{PW} = \text{PW}_9\text{O}_{40}$.

кой титра к раствору H_3PW в $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ HNO_3 - $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавляли $10 - 15 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ CsNO_3 . Через сутки раствор декантацией отделили от выпавшего осадка и следы взвеси удаляли центрифугированием. Приготовленный таким образом препарат H_3PW в течение двух-трех недель позволял получать при работе с астатином хорошие воспроизводимые от опыта к опыту результаты.

Осадки фосфорновольфраматов приготавливались не ранее чем за сутки до проведения эксперимента. Cs^+ , Rb^+ и NH_4^+ осаждали в 3 M HNO_3 - $0,005 \text{ M}$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При получении нормальных солей концентрация катиона щелочного металла в растворе после осаждения была $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Перед работой осадки промывались растворами такого же состава, как и растворы, в которых определялась адсорбция астатина.

Растворы и осадки перемешивались в течение часа в центрифужных пробирках на $10 - 11 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$ стеклянными мешалками, вращавшимися со скоростью ~ 1000 об/мин. Как видно из результатов, представленных на рисунке 1, адсорбционное равновесие достигается быстро и количество адсорбированного астатина не меняется во времени в интервале от $24 \cdot 10^2$ до $18 \cdot 10^3$ сек. Последнее можно рассматривать как указание на обратимость процесса адсорбции катиона астатина на поверхности труднорастворимых кристаллов Cs_3PW .

Относительные количества астатина, адсорбированные из 3 M HNO_3 - $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ CsNO_3 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прямо пропорциональны весу осадка и обратно пропорциональны объему раствора (таблица 3). При различных соотношениях растворов и осадков средние значения коэффициентов распределения получаются довольно близкими: от 370 до 475.

Все приведенные выше результаты были получены при $15 \pm 1^\circ \text{C}$. Выполнение определений при фиксированной температуре связано с тем, что при прочих равных условиях количество адсорбированного на Cs_3PW астатина резко падает с увеличением температуры (таблица 4). В координатах $\lg K_d - t^\circ \text{C}$ экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую (рис. 2), следовательно, температурная зависимость распределения катиона астатина между Cs_3PW и 3 M HNO_3 - $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ CsNO_3 - $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ описывается уравнением вида $K_d = a \cdot e^{-b/T}$. Уменьшение коэффициентов распределения не связано с необратимыми изменениями химического состояния астатина или сорбента: после охлаждения до 0°C предварительно нагретой до 86°C суспензии, содержащей астатин, сорбция полностью восстанавливается. Возможно, что первопричиной отрицательного влияния повышенной температуры на адсорбцию является изменение химического состава поверхности сорбента за счет сдвига вправо равновесия в реакции $\text{Cs}_3\text{PW} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}_2\text{HPW} + \text{Cs}^+$. Это вполне вероятно, так как кислая соль растворима на порядок хуже, чем нормальная: $0,07 \text{ г/л}$ и $0,8 \text{ г/л}$ соответственно^{/4/}. Данные, приведенные в таблице 5, показывают, что катион астатина адсорбируется на Cs_2HPW во много раз хуже, чем на Cs_3PW . В этой связи представляет интерес уже упоминав-

шаяся работа Хэли^{/4/}, в которой отмечается, что коэффициент распределения Cs^+ между $(NH_4)_3PW$ и $0,1 M HNO_3$ в тридцать раз больше, чем при адсорбции на $(NH_4)_2HPW$. Из данных таблицы 5 следует, что аналогичное отношение коэффициентов распределения для катиона астатина больше ста. Вероятно, в макроколичествах катион астатина мог бы образовывать с фосфорновольфрамовой кислотой более прочные нормальные соли, чем цезий.

Мы уже высказывали предположение^{/2/}, что поскольку катион астатина адсорбируется лучше Cs_3PW , чем Cs_2HPW , то повышение адсорбции в растворах, содержащих нитрат цезия, связано с увеличением на поверхности кристаллов концентрации участков с насыщенной структурой, на которых, собственно, и локализуется астатин. Из этого предположения следовало, что не только на Cs_3PW , но и на Rb_3PW и $(NH_4)_3PW$ катион астатина может адсорбироваться лучше при повышенных концентрациях $RbNO_3$ и NH_4NO_3 в растворе. Такое увеличение адсорбции астатина, действительно, наблюдается на опыте (таблица 5). Количество астатина, адсорбированного на Cs_3PW слабо зависит от концентрации азотной кислоты в интервале от 1 М до 5 М (рис. 3). Резкое уменьшение сорбируемости при более высоких кислотностях может быть следствием как изменения состава поверхности, так и разрушения сорбента, которое имеет место в концентрированных растворах минеральных кислот^{/5/}.

Мы предполагали, что возможной причиной необычной по сравнению с другими одновалентными катионами адсорбции катиона астатина на фосфорновольфраматах является то, что в данном случае мы имеем дело не с простым катионом At^+ , а со сложными кислородосодержащими катионами AtO^+ , AtO_2^+ , H_2OAt^+ . (Известно, что иод имеет аналогичные химические состояния, устойчивые при определенных условиях^{/6,7/}). Поэтому было бы интересно изучить адсорбцию катиона астатина на каком-нибудь трудно-растворимом фосфорновольфрамите одновалентного оксикатиона. Подходящим казался висмутит, который, например, в 1-2 М HNO_3 образует труднорастворимый осадок с бихроматом: $(BiO)_2Cr_2O_7$. Исходя из этой отдаленной аналогии, мы надеялись, что сможем синтезировать $(BiO)_3PW$ или $(BiO)_2HPW$. К сожалению, провести намеченное исследование не удалось, так как при сливании 1М по HNO_3 растворов H_3PW и $Bi(NO_3)_3$ происходит разрушение фосфорновольфрамовой кислоты с выпадением гидратированной окиси вольфрама (таблица 6). При рассмотрении приведенных в таблице 6 результатов напрашивается вывод о том, что висмут легко вытесняет одну молекулу WO_3 из H_3PW . Возможно, но менее вероятно вытеснение второй молекулы. Видно, это ранее не наблюдавшееся другими авторами явление, заслуживает более детального исследования, что, однако, выходит за рамки нашего направления.

Для нас определенный интерес представлял тот факт, что образовавшийся при реакции H_3PW и висмута осадок $WO_3 \cdot H_2O$ адсорбировал астатин. Возникал вопрос, не

связана ли адсорбция катиона астатина на Cs_3PW с микроразрушениями поверхности сорбента в азотнокислых растворах и с образованием в результате этого процесса на кристаллах фосфорновольфрамата слоя мелкодисперсной вольфрамовой кислоты? Хорошо известно из аналитической практики, что аморфная гидратированная окись вольфрама, обладающая развитой поверхностью, не является селективным ионообменником и может адсорбировать из кислых растворов микроколичества различных катионов.

Выше изложенные соображения делали необходимым изучение адсорбции катиона вольфрамовой кислотой в азотнокислых растворах.

Объемистые белые осадки $WO_3 \cdot nH_2O$ получались за сутки до опыта при сливании охлажденных растворов Na_2WO_4 и $\approx 3M HNO_3$. Непосредственно перед проведением определений осадки промывались теми растворами, в которых потом изучалась адсорбция катиона астатина. Условия проведения эксперимента были те же, что и при работе с фосфорновольфраматами.

Время контакта ($36 \cdot 10^2$ сек) было явно недостаточно для достижения условий, близких к равновесным (таблица 7). Но специфика работы с короткоживущим элементом в данном случае делала нерациональным получение экспериментальных данных при более длительных временах.

Результаты опытов приведены в таблицах 8 и 9 и на рисунке 4. Очевидно, что все зависимости адсорбции катиона астатина на $WO_3 \cdot nH_2O$ имеют совершенно иной характер, чем в случае Cs_3PW и, следовательно, наши опасения, что адсорбция на фосфорновольфраматах связана с разрушением сорбента, неосновательны.

З а к л ю ч е н и е

1. Получены экспериментальные данные об адсорбции катиона астатина на фосфорновольфрамите цезия из растворов азотной кислоты.
2. Адсорбция астатина на Cs_3PW является обратимым процессом. Коэффициент распределения в $3 M HNO_3$ - $2 \cdot 10^{-2} M CsNO_3$ - $5 \cdot 10^{-3} M H_2CrO_7$ при $15^\circ C$ равен $420 + 60$.
3. Количество адсорбированного на Cs_3PW астатина резко убывает с повышением температуры. Увеличение кислотности в интервале от $1 M$ до $5 M HNO_3$ мало сказывается на процессе адсорбции.
4. Найдено, что в $1 M HNO_3$ висмут легко разрушает молекулу H_3PW .
5. Приведены сведения об адсорбции катиона астатина на гидратированной окиси вольфрама.

Л и т е р а т у р а

1. Ван Фу-цзюнь, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 351 (1963).
2. Ван Фу-цзюнь, Н.Г. Крылов, Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин. Сб. "Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов", стр. 80-88, изд. "Наука", М-Л, 1965.
3. Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. Чистые химические реактивы, стр. 84. Гос. научно-техн. издательство хим. литературы, М, 1955.
4. T.V. Nealy. Radiochimica Acta., 3, No. 1/2, 106 (1964).
5. J.Kittl, V.Kouřim. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 3/4, 367 (1960).
6. J.Arotaky, H.Mishra, M.C.R. Symons. J.Chem. Soc., July 2582 (1962).
7. R.R.Bell, E.Gells, . J. Chem. Soc., October, 2734 (1951).

Рукопись поступила в издательский отдел
27 мая 1965 г.

Т а б л и ц а 1

Соосаждение астатина с $\text{Th}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в момент образования осадка и адсорбция астатина на заранее сформированных кристаллах бихромата таллия; $0,01 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 Вес осадка $2 \cdot 10^{-5}$ кг; объем раствора $5 \cdot 10^{-6}$ м³.

Процесс	[HNO ₃]	%% астатина в осадке
Соосаждение	1 M	95 ± 1
- " -	2 M	94,5
- " -	2 M	94 ^{x/}
Адсорбция	2 M	84 ± 1
- " -	2 M	80 ± 5 ^{x/}
Соосаждение	3 M	91,5 ± 0,5
- " -	4 M	84 ± 2
- " -	4 M	85,5 ± 0,5 ^{x/}
- " -	5 M	81

x/ В растворе $10 \text{ кг/м}^3 \text{ La}^{+3}$.

Т а б л и ц а 2

Соосаждение астатина с Ag IO_3 ($15 \cdot 10^{-6}$ кг), $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ($4 \cdot 10^{-5}$ кг) и $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ ($4 \cdot 10^{-5}$ кг) из $0,5 \text{ M HNO}_3$; $0,005 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 Объем раствора $5 \cdot 10^{-6}$ м³.

Осадок	Дополнительные компоненты в растворе	% At в осадке
Ag IO_3	0,01 M KIO ₃	96 ± 1
- " -	0,01 M AgNO ₃	91 ± 2
- " -	$10 \text{ кг/м}^3 \text{ La}^{+3}$	91 ± 1,5 ^{x/}
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	0,02 M KIO ₃	95
- " -	0,02 M Ba(NO ₃) ₂	59 ± 4
- " -	0,02 M Ba(NO ₃) ₂ + $10 \text{ кг/м}^3 \text{ La}^{+3}$	11 ± 2
$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$	0,01 M KIO ₃	47 ± 5
- " -	0,01 M Th(NO ₃) ₄	9,5 ± 1,5

x/ Адсорбция на предварительно сформированном осадке Ag IO_3 .

Т а б л и ц а 3

Распределение астатина между осадком Cs_3PW и раствором $3M HNO_3 - 2 \cdot 10^{-2} M CsNO_3 - 5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7$ в зависимости от веса осадка и объема раствора. Время перемешивания $36 \cdot 10^2$ сек; температура $15 + 1^\circ C$.

В е с Cs_3PW (10^{-6} кг)	Об ъ е м раствора (10^{-6} м ³)	% At на осадке	Коэффициент распределения
30	8	83 ± 1	485 ± 20
100	5	$88 \pm 0,5$	370 ± 20
100	8	83 ± 1	390 ± 30
100	15	76 ± 2	475 ± 50

Т а б л и ц а 4

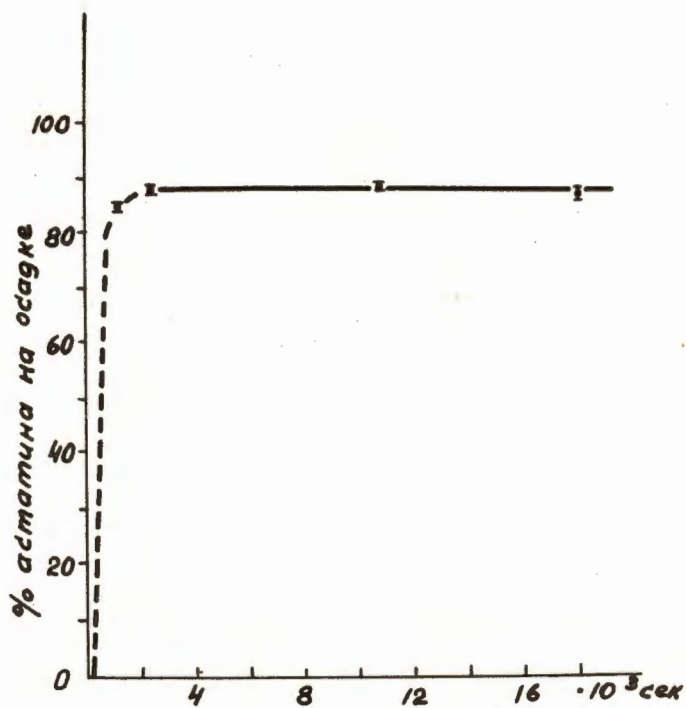
Адсорбция астатина на $1 \cdot 10^{-4}$ кг Cs_3PW из $5 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора $3M HNO_3 - 2 \cdot 10^{-2} M CsNO_3 - 5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7$ в зависимости от температуры. Время перемешивания $36 \cdot 10^2$ сек

Температура $^{\circ}C$	0	15	30	50	70	96
% At на осадке	97 ± 0	$88 \pm 0,5$	$65,5 \pm 0,5$	27 ± 2	7 ± 1	$= 0$

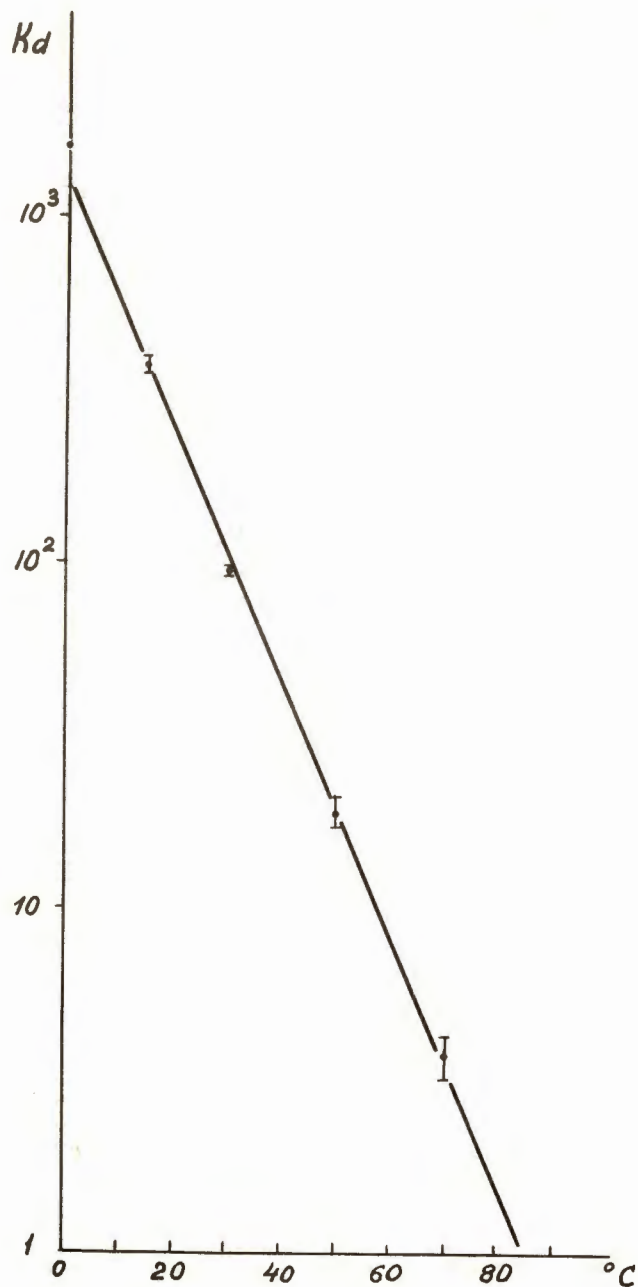
Т а б л и ц а 5

Адсорбция астатина на фосфорновольфрамите цезия, рубидия и аммония из азотнокислых растворов. Вес осадка $1 \cdot 10^{-4}$ кг; объем раствора $5 \cdot 10^{-6}$ м³; время перемешивания $36 \cdot 10^2$ сек; температура $15 + 1^\circ C$.

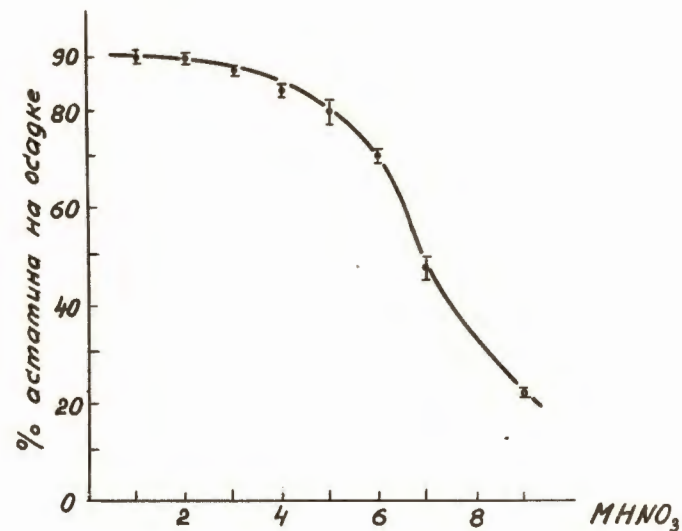
Осадок	Состав раствора над осадком		% At на осадке
Cs_3HPW	$3M HNO_3$	$- 5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7$	$6 \pm 0,5$
Cs_3PW	- " -	- " -	78 ± 4
- " -	$3M HNO_3$	$- 5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7 - 2 \cdot 10^{-2} M CsNO_3$	$88 \pm 0,5$
- " -	- " -	- " - $- 3 \cdot 10^{-1} M CsNO_3$	$97 \pm 0,2$
- " -	- " -	- " - $- 2 \cdot 10^{-2} M CsNO_3 - 1 \cdot 10^{-1} M Sc(NO_3)_3$	85 ± 1
Rb_3PW	$3M HNO_3$	$- 5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7 - 2 \cdot 10^{-2} M RbNO_3$	48 ± 1
- " -	- " -	- " - $3 \cdot 10^{-1} M$ - " -	74 ± 2
$(NH_4)_3PW$	- " -	- " - $2 \cdot 10^{-2} M NH_4NO_3$	5 ± 1
- " -	- " -	- " - $3 \cdot 10^{-1} M$ - " -	24 ± 4



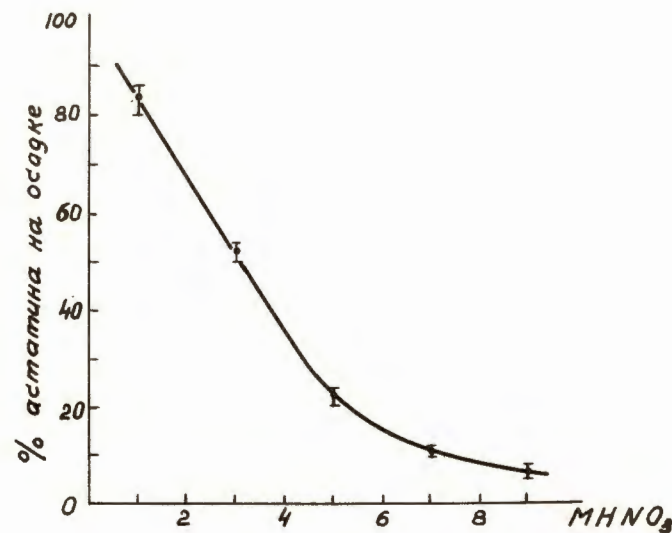
Р и с. 1. Адсорбция аstatина на $1 \cdot 10^{-4}$ кг Ca_3PW из $5 \cdot 10^{-8}$ м³ раствора 3M HNO_3 , $2 \cdot 10^{-2}$ M CaNO_3 , $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в зависимости от времени. Температура $15 \pm 1^\circ\text{C}$.



Р и с. 2. Распределение астатина (K_d) между осадком Cs_2PW ($1 \cdot 10^{-4}$ кг) и раствором ($5 \cdot 10^{-6}$ м³) $3M HNO_3$ - $2 \cdot 10^{-2}$ м $Cs NO_3$ - $5 \cdot 10^{-3}$ м $H_2Cr_2O_7$ в зависимости от температуры. Время перемешивания $36 \cdot 10^{-2}$ сек.



Р и с. 3. Адсорбция астатина на $1 \cdot 10^{-4}$ кг Cs_2PW из $5 \cdot 10^{-6}$ м³ азотнокислого раствора $2 \cdot 10^{-2}$ м $Cs NO_3$ и $5 \cdot 10^{-3}$ м $H_2Cr_2O_7$ в зависимости от концентрации азотной кислоты. Время перемешивания $36 \cdot 10^{-2}$ сек, температура $15 \pm 1^\circ C$.



Р и с. 4. Адсорбция астатина на $25 \cdot 10^{-6}$ кг $WO_3 \cdot H_2O$ из $5 \cdot 10^{-6}$ м³ азотнокислого раствора $5 \cdot 10^{-3}$ м по $H_2Cr_2O_7$ в зависимости от концентрации азотной кислоты. Время перемешивания $36 \cdot 10^{-2}$ сек; температура $18 \pm 1^\circ C$.