

X-173
ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

29/11-
ДАН СССР, 1970, т. 195
№3, с. 623-625

12 - 5109



В.А. Халкин, Ю.В. Норсеев, В.Д. Нефедов,
М.А. Торопова, В.И. Кузин

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНА
ПЕРАСТАТАТА - $\text{AtO}^{\bar{4}}$

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

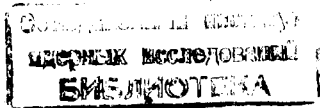
1970

12 - 5109

В.А. Халкин, Ю.В. Норсеев, В.Д. Нефедов,
М.А. Торопова, В.И. Кузин

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНА
ПЕРАСТАТАТА - $\text{AtO}^{\bar{4}}$

Направлено в ДАН СССР



Относительно недавно путем окисления броматов дифторидом ксенона ^{/1/} был синтезирован и стал доступен для изучения ранее неизвестный пербромат-ион. Такой эффективный окислитель как XeF_2 казался очень перспективным и для получения перастатат-иона, поскольку попытка получить кислородное соединение пятого галогена в высшей степени окисления с помощью других реагентов была неудачной ^{/2/}.

Настоящая работа посвящена изучению свойств соединения астата, полученного окислением дифторидом ксенона в щелочных растворах. Для идентификации AtO_4^- мы использовали электрофизический анализ и сокристаллизацию с периодатами, исходя из очевидных соображений, что в первом случае поведение перастатата должно быть подобным периодату, а во втором - должен наблюдаться изоморфизм.

Экспериментальная часть

Астат образовывался в результате ядерных реакций глубокого расщепления тория протонами высоких энергий и выделялся по известной методике ^{/3/}. В результате получался препарат астата в 0,1 М HCl , объемом около 1 мл, в котором астат находился, в основном, в форме хлорокомплекса $[\text{At}(\text{X})\text{Cl}_2]^-$ ^{/4/}. Этот препарат разбавлялся до 10-20 мл 1М NaOH и щелочной раствор являлся исходным рабо-

чим раствором при проведении окисления астата дифторидом ксенона. Содержание астата в щелочном растворе было 10^{-1} - 10^{-2} мкюри/мл (10^{-13} - 10^{-14} моль/мл).

При электрофоретическом анализе рабочего раствора астат мигрирует к аноду со скоростью, близкой к скорости иодида: 0,5-0,6 см/мин на бумаге "Ватман-1", пропитанной 0,1 М Na_2SO_4 , при градиенте потенциала 50 вольт/см. Аналогичные условия электрофореза использовались при всех последующих анализах химических форм астата и йода. Таким образом, в исходных растворах мы имели At^- , который, по видимому, получался за счет реакций $\text{At}(\text{X})^+$ со следами восстановителей, обычно содержащихся в сильных щелочах /5/.

Окисление астатида проводили в тefлоновой пробирке на кипящей водяной бане: к 1 мл исходного раствора астата в три приема добавляли 80 ± 5 мг XeF_2 . После такой обработки раствор имел $\text{pH} \approx 10$.

Сокристаллизация окисленной XeF_2 формы астата была изучена с метапериодами калия и цезия в растворах с $\text{pH} \approx 1$. В выбранном интервале pH метапериодат является единственной формой существования JVII /6,7/. Периодат калия был квалификации "х.ч." и перед работой дополнительно дважды перекристаллизовывался из воды. Периодат цезия получался по известным методикам /7,8,9/ и тоже перекристаллизовывался дважды. При определении коэффициента сокристаллизации (D) 2 г того или иного периодата растворяли в 50 мл горячей воды и к раствору добавляли окисленный XeF_2 препарат астата. Раствор охлаждался до 0° , выпавший осадок периодатов, содержащий астат, промывался водой и высушивался при 60°C .

Точные навески, содержащих астат периодатов, растворялись при нагревании в 2 мл воды и растворы быстро охлаждались при энергичном встряхивании до 0° . Перемешивание при 0°C продолжалось после выпадения кристаллов не менее 5 часов. Далее осадки отфильтровывались,

промывались водой, высушивались при 60°C и взвешивались. Для определения удельной радиоактивности кристаллов навески переводились в раствор. Количество астата оценивалось по интенсивности рентгеновского и гамма-излучения, которое регистрировалось сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ(Tl) . В тождественных условиях определялась и радиоактивность растворов над осадками. Количество KJO_4 в растворе рассчитывалось по данным о растворимости соли в воде при 0°C - $1,7 \text{ мг/мл}^{/10/}$. Растворимость CsJO_4 в этих условиях $7,4 \text{ мг/мл}$ была определена нами.

Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось выше, в исходных щелочных растворах мы, очевидно, имели астатид, хорошо мигрировавший при электрофорезе на бумаге. После окисления дифторидом ксенона полученное соединение астата не мигрировало, а оставалось на месте начесения в форме четкого пятна (рис. 1). Совершенно тождественно ведут себя микроколичества JO_4^- ^{/11/}. Окисленная форма астата восстанавливается в $0,1\text{M}$ H_2SO_4 сернистым газом до соединения, скорость миграции которого близка к скорости JO_3^- (рис. 1). Более энергичный, чем SO_2 , восстановитель - ронгалит восстанавливает немигрирующую форму астата до астагида. Полученные результаты, по нашему мнению, позволяют сделать заключение, что немигрирующей формой является перастатат-ион.

Сокристаллизация этой формы с метапериодатами калия и цезия подтверждает сделанное заключение. Для обеих солей величины "D" не обнаруживают какой-либо систематической зависимости от веса твердой фазы и с учетом случайных экспериментальных ошибок их

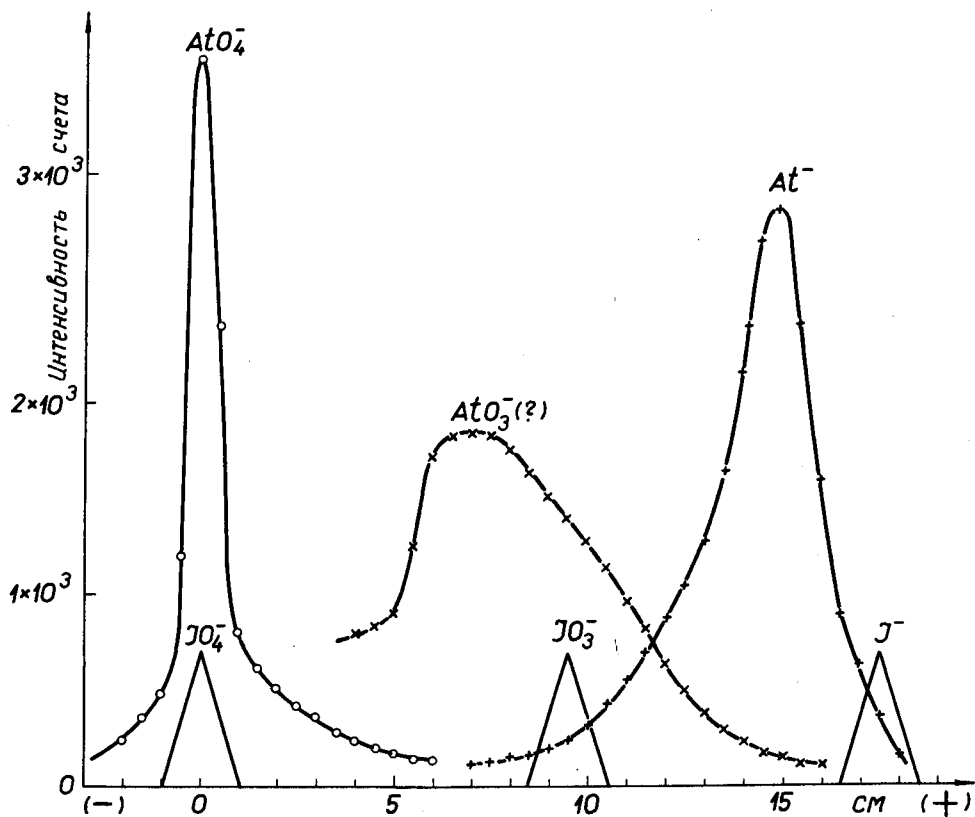


Рис. 1. Электрофорез различных форм астага полученных: а) при окислении астагида дифторидом ксенона (-0-) ; б) при восстановлении окисленной формы сернистым газом (-х-) ; в) при восстановлении окисленной формы ронгалитом или при подщелачивании до 1M NaOH препарата $[At(X)Cl_2]^-$ (-+-). Бумага Ватман 1, 0,1 M Na_2SO_4 , 50 вольт/см, 30 минут.

Таблица 1

Коэффициенты сокристаллизации "D" астата,
 окисленного XeF_2 с KJO_4 и с CsJO_4 ,
 $V = 2$ мл, $t = 0^\circ\text{C}$, $P_{\text{KJO}_4} = 1,7$ мг/мл,
 $P_{\text{CsJO}_4} = 7,4$ мг/мл

KJO_4		CsJO_4	
Вес ос-ка (мг)	D	Вес ос-ка (мг)	D
36	0,092	37	0,32
37	0,073	39	0,38
39	0,043	45	0,23
83	0,042	59	0,27
100	0,071	62	0,39
105	0,087	92	0,43
		95	0,22
		122	0,24

$$D_{\text{ср}} = 0,068 \pm 0,021$$

$$D_{\text{ср}} = 0,31 \pm 0,08$$

можно считать постоянными (таблица 1). Следовательно, опыты по сокристаллизации указывают на изоморфное вхождение изучаемой формы астата в кристаллы периодатов калия и цезия, как это должно быть для иона перастата.

Таким образом, экспериментальные результаты при исследовании электромиграции и сокристаллизации соединения астата, полученного при окислении астатида дифторидом ксенона в щелочных растворах, позволяют сделать вывод, что в этих условиях образуется ион перастата.

1. Е.Н. Appelman, J.Am.Chem.Soc., 90, 7, 1900 (1968).
2. Е.Н. Appelman. J.Am.Chem.Soc., 83, N4, 805 (1961).
3. Ю.В. Норсеев. Изучение новых неорганических и элементоорганических форм астата. Автореферат диссертации, Дубна (1965).
4. Yu.V. Norseyev, V.A. Khalkin. J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 3239 (1968).
5. Г.И. Розовский, А.К. Мисявичюс, А.Ю. Прокопчик. Ж.Н.Х. 14, №9, 2496 (1969).
6. В.П. Толстиков. ЖОХ, 39, 2, 240 (1969).
7. К.М. Kren, H.W. Dodgen, C.J. Nyman. Inorg.Chem., 7, 3, 446 (1968).
8. Ф.М. Перельман. Рубидий и цезий. Изд. АН СССР, стр. 45, М., 1960.
9. G.A. Dupetit Radiochim.Acta, 7, 2/3, 167 (1967).
10. Справочник химика. 2, 83, "Химия", М-Л (1964).
11. В.И. Кузин, В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, М.А. Торопова, В.А. Халкин, П. Гроз. Радиохимия, 12, №1, 137 (1970).

Рукопись поступила в издательский отдел
12 мая 1970 года.