

X-173



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  
**ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ**  
**АКАДЕМИЯ НАУК СССР**  
**ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ**  
**И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО**

12 - 7132

**ХАЛКИН**  
Владимир Алексеевич

**НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ**  
**ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПРЕПАРАТОВ**  
**ЛАНТАНИДОВ И АСТАТА**

Специальность - 02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Дубна 1973

Работа выполнена в Отделе ядерной спектроскопии и радиохимии  
Лаборатории ядерных проблем Объединенного института  
ядерных исследований.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
И.Звара,  
доктор химических наук  
А.К.Лаврухина,  
доктор химических наук  
Н.Б.Михеев.

Ведущее предприятие - кафедра радиохимии химического факультета  
Московского государственного университета им.М.В.  
Ломоносова, г.Москва.

Автореферат разослан " " \_\_\_\_\_ 1973г.

Защита диссертации состоится " " \_\_\_\_\_ 1973г.

в 10 ч.30 мин. на заседании Ученого совета по аналитической  
химии Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вер-  
надского АН СССР (ГЕОХИ АН СССР) по адресу: Москва, П17334,  
Воробьевское шоссе, 47-А, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ  
АН СССР.

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

*Г.Н.Билимович*  
(Г.Н.Билимович)

12 - 7132

ХАЛКИН  
Владимир Алексеевич

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПРЕПАРАТОВ  
ЛАНТАНИДОВ И АСТАТА

Специальность - 02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

(Диссертация написана на русском языке)

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

В основу диссертации положены работы, начатые около пятнадцати лет назад с целью обеспечить высококачественными источниками излучения новое для Объединенного института направление исследований — ядерную спектроскопию. Наиболее интересными для изучения были относительно короткоживущие, с периодами полураспада от получаса до нескольких часов, нейтронодефицитные изотопы. Их получали в ядерных реакциях расщепления при облучении элементов протонами с энергией 660–680 Мэв на синхротроне Лаборатории ядерных проблем.

От участвовавшего в экспериментах химика требовалось как можно быстрее, полнее и чище отделить заданный элемент от материала мишени и многокомпонентной смеси продуктов ядерных реакций, радиоактивность которых была  $\geq 1$  г-экв Ra.

Полученный препарат не должен был содержать изотопного носителя и быть в форме, пригодной для изготовления источников излучения.

Как правило, для выполнения всех перечисленных условий нужны были новые методики, в ходе работы над которыми не только выяснились кратчайшие пути решения основной — прикладной — задачи, но и накапливался материал, интересный с чисто химической точки зрения. Так было с лантанидами и, в еще большей степени, с астатом, которым посвящена диссертация. Рассматриваемые элементы резко отличались по своим химическим свойствам, но методический подход к работе с ними был общий.

Такое совмещение научных интересов оказалось весьма полезным, ибо косвенный перенос накопленных знаний и опыта с одной тематики на другую всегда давал положительный результат.

Исходя прежде всего из этой внутренней связи в развитии двух внешне непохожих направлений исследования, автор считал возможным их объединение в одной работе.

Диссертация состоит из двух частей.

Первая посвящена вопросам выделения лантанидных продуктов ядерных реакций расщепления из редкоземельных мишеней и подготовки микроколичеств РЗЭ к измерениям.

Вторая часть рассматривает выделение астата из тория, облученного протонами высоких энергий, и химические свойства окисленных состояний пятого галогена.

I. Нейтрондефицитные изотопы редкоземельных элементов (РЗЭ) были и до настоящего времени остаются основным объектом исследований коллектива физиков Отдела ядерной спектроскопии и радиохимии и многих лабораторий Советского Союза и за рубежом, сотрудничающих с отделом. В первые годы работы исследовались изотопы тяжелых РЗЭ от лантана до тербия ( $150 \leq A \leq 173$ ). Материалом мишени при их приготовлении служил тантал, но он мало пригоден для получения высокорadioактивных препаратов легких РЗЭ от гадолиния до лантана ( $130 \leq A \leq 150$ ). Для этой цели тантал следовало заменить каким-либо металлом середины группы РЗЭ. Однако такая замена требовала решения сложной химической задачи: проведения быстрого и эффективного разделения микро- ( $10^{-7}$  г) и макро- (2-3 г) количеств очень близких по свойствам РЗЭ, задачи, которая осложнялась высокой радиоактивностью обрабатываемых материалов. Среди многочисленных публикаций о разделениях РЗЭ не было ни готовых решений интересовавшей нас проблемы, ни таких, которые можно было бы взять за прототип для методической разработки с уверенностью в положительных результатах.

Задачу нахождения условий наилучшего возможного разделения микро- и макроколичеств РЗЭ за кратчайшее возможное время и при минимальных затратах средств и усилий на получение ядерно-спектроскопических препаратов мы смогли решить следующими методами:

- 1) экстракционной хроматографией (распределительной хроматографией с обращенными фазами);
- 2) анионным обменом из нейтральных водно-метанольных растворов нитратов;
- 3) цементацией амальгамой натрия из ацетатных растворов;
- 4) на основе эффекта Силарда-Чалмерса при облучении хелатов РЗЭ.

Схема всего процесса получения радиохимически чистых, в том числе и моноизотопных препаратов РЗЭ, показана на рис. I.

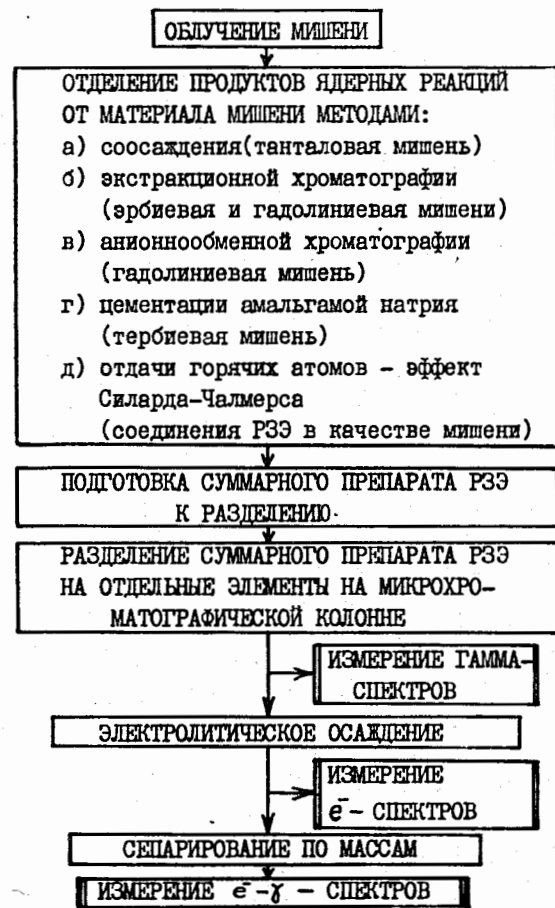


Рис. I. Схема получения радиохимически чистых и моноизотопных препаратов лантанидов.

П. Распределение разделяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами в условиях, когда экстракционное равновесие устанавливается между неподвижным экстрагентом, фиксированным на гидрофобном материале и протекающим через такой наполнитель колонны водным раствором, позволяло технически просто достигать эффект многоступенчатой экстракции и, следовательно, разделять вещества с близкими экстракционными свойствами.

В качестве наполнителя колонн, предназначенных для разделения микро-макроколичеств РЗЭ, использовали неразбавленную ди-2-этилгексилортофосфорную кислоту, сорбированную на гидрофобизированных крупнопористых высокоемких силикагелях КСК № 2 и КСК № 2,5 советского производства и "Eisenach" производства ГДР. Максимально допустимая загрузка силикагелей НДЕНР ( $Q$  мл/г) была для КСК №2 0,8 мл/г, а КСК №2,5 и "Eisenach" 0,6-0,7 мл/г.

При элюировании субмикрограммовых количеств  $G_d$  и  $E_u$  из колонны с наполнителем на основе КСК № 2 ( $15 \text{ мкм}$ ,  $Q = 0,8 \text{ мл/г}$ ,  $0,73 \text{ мл см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ,  $65^\circ\text{C}$ ) была получена ВЭТТ = 0,092 мм. Для этого наполнителя определены коэффициенты распределения ( $E$ ) всех РЗЭ в зависимости от кислотности элюента при  $40^\circ\text{C}$  и  $65^\circ\text{C}$ . В координатах  $\lg E - \lg [H^+]$  зависимости имели приблизительно линейный характер с наклоном около  $-3$ . Средний фактор разделения всей группы лантанидов при  $40^\circ\text{C}$   $\bar{\beta}(Lu/La) = 2,24$ . Он ниже этой величины для элементов цериевой подгруппы:  $\bar{\beta}(Gd/La) = 1,94$  и выше для более тяжелых:  $\bar{\beta}(Lu/Tb) = 2,64$ .

Поглощение наполнителями макроколичеств лантанидов и их влияние на поведение микроколичеств исследовалось, главным образом, на примере эрбия и гадолиния, выбранных в качестве материалов мишеней. Максимальное количество лантанида, которое сорбировалось на колонне, обратно пропорционально концентрации кислоты, в нашем случае HCl, в растворе, из которого идет сорбция. Максимальная теоретическая емкость колонны (МТЕ), когда весь экстрагент связан в соединения типа  $Ln(DENP)_3$ , достигалась только при подаче на колонну разбав-

ленного слабокислого ( $pH \geq 2$ ) питающего раствора. При вымывании лантанида из колонны, он появлялся тем раньше (и тем резче был его передний фронт и более затянут задний), чем больше была загрузка ( $B$ ) колонны (в % от МТЕ). Чтобы объем, соответствующий началу вымывания макролантанида из колонны ( $V_A$ ) можно было использовать при заданной  $B$  для оценки качества разделений на колоннах разного размера, он был пронормирован по объему НДЕНР ( $V_E$ ) в колонне. Нормированное начало вымывания ( $A$ ) макроколичеств любого лантанида с известной в данных условиях для его микроколичеств величиной  $E$  рассчитывалось по эмпирическому уравнению (1)

$$\lg A = \lg E - 0,15 - 0,036 B. \quad (1)$$

Удовлетворительное отделение микроколичеств более легких лантанидов от макроколичеств РЗЭ, если в условиях разделения  $1 \leq E \leq 2$ , оказалось возможным только тогда, когда выполнялось соотношение (2)

$$A_{\text{макро}} / E_{\text{микро}} \geq 1,5. \quad (2)$$

Отношение (2) справедливо для оценки максимальной загрузки колонны при разделении пары близлежащих лантанидов:  $\Delta Z \leq 4$ . В тех случаях, когда отношение (2)  $\gg 1,5$ , обязательным условием высокого фактора обогащения суммарного препарата микроэлементов являлась  $B \leq 50\%$ . Это связано с тем, что при нанесении микроэлементы фиксировались гелем  $Ln(DENP)_3$  и в процессе элюирования переходили в водную фазу только по мере превращения три-диалкилфосфата в кислую соль.

На основании полученных сведений о разделении макро-микроколичеств РЗЭ были разработаны условия выделения суммарного препарата редкоземельных продуктов ядерных реакций расщепления эрбия и гадолиния. В этом препарате находилось не более  $10^{-3}\%$  вещества мишени. Как и ожидалось, облучение лантанидных мишеней существенно повысило радиоактивность препаратов РЗЭ цериевой подгруппы по сравнению с танталовой мишенью. Например, при прочих равных условиях радиоактивность препарата европия, выделенного из эрбия, была в четыре раза, а празеодима из гадолиния на порядок выше, чем из тантала.

Препараты были обогащены относительно короткоживущими изотопами. Длительность процедуры отделения от материала мишени суммарного препарата микроколичеств РЗЭ и подготовка его к разделению на отдельные элементы была около часа. Экстракционно-хроматографический метод разделения макро-микроколичеств лантанидов можно считать универсальным для решения задач препаративного характера при извлечении из лантанидной мишени лантанидных же продуктов ядерных реакций расщепления, поскольку он не накладывал практически никаких ограничений на выбор элемента мишени.

Кроме радиохимического аспекта, силикагелевые колонны с концентрированной НДЕНР оказались очень полезными в аналитическом плане. Они были использованы для предварительного, перед количественным определением, концентрирования примесей лантанидов, содержащихся в редкоземельных металлах и иттрии высокой чистоты. В последнем случае это позволило надежно определять лантанидные загрязнения порядка  $10^{-4}$  -  $10^{-5}\%$  при оптико-спектральном окончании и  $10^{-6}$  -  $10^{-7}\%$  при нейтроно-активационном окончании.

Ш. Анионообменная методика была предназначена, главным образом, для обработки гадолиниевых мишеней. Анионообменные разделения РЗЭ выполнялись на сильноосновных анионитах типа четвертичных аммониевых оснований IRA 400 и Дауэкс I из водно-метанольных растворов нитратов аммония и лития. Замена в водно-спиртовых растворах азотной кислоты на нейтральные нитраты позволила проводить разделения при повышенных температурах. Благодаря этому за счет улучшения кинетических факторов сократилось время разделения и были более резко ограничены зоны вымывания отдельных элементов. Исследовались, в основном, системы с нитратом аммония  $0,3M \leq [NH_4NO_3] \leq 4M$  и содержанием метанола  $55\% \leq C \leq 85\%$ , в которых коэффициенты распределения ( $D$ ) были меньше 100. С повышением концентрации спирта и соли в растворе  $D$  росли. При постоянном содержании метанола для всех легких РЗЭ от гадолиния до лантана

$$D = \alpha \cdot [NH_4NO_3]. \quad (3)$$

В уравнении (3)  $\alpha$  - постоянная величина, характерная для каждого лантанида при заданных содержаниях метанола, температуре и сорте анионообменной смолы. Отношение параметров  $\alpha$  двух лантанидов соответствовало их фактору разделения  $\beta$ . Средний фактор разделения  $\bar{\beta}(Gd/La)$  не зависел от температуры, но немного увеличивался с ростом содержания метанола: в 65%  $CH_3OH$   $\bar{\beta}(Gd/La) = 1,5$ , а в 80%  $CH_3OH$   $\bar{\beta}(Gd/La) = 1,8$ . Применяя алюирование лантанидов 65%  $CH_3OH$  с убывающей концентрацией нитрата аммония при 50°C, мы впервые осуществили четкое хроматографическое разделение суммы всех элементов цериевой подгруппы РЗЭ на анионообменной колонне.

Вымывание макроколичеств Gd, Sm, Nd и Pr из заполненных сильноосновным анионитом колонн изучалось при 10%-ной загрузке смолы. Загрузка рассчитывалась на основании предположения, что ионитом фиксируются анионы  $Ln(NO_3)_5^{2-}$ . Полученные экспериментальные данные показали, что анионный обмен из водно-метанольных растворов нейтральных нитратов при повышенных температурах позволяет эффективно выделять РЗЭ - продукты ядерных реакций расщепления из лантанидных мишеней. Например, при обработке гадолиниевой мишени весом 1,5-3г макроэлемент элюировали раствором 80%  $CH_3OH$  - 0,6M  $NH_4NO_3$  с объемной скоростью 2,5-3 мл  $cm^{-2} \cdot min^{-1}$  при 50°C. Далее 0,02M  $HNO_3$  вымывали концентрат микроэлементов, содержащий 10% Eu, 85% Sm, 100% более легких лантанидов и не выше 10<sup>-3</sup>% Gd. Концентрат получался через час после доставки мишени в радиохимическую лабораторию. В данном частном случае анионообменный процесс оказался несколько удобнее в эксплуатации, чем экстракционная хроматография с НДЕНР в качестве фиксированной фазы.

Найденные условия анионообменного разделения макро-микроколичеств РЗЭ могут быть полезными для повышения чувствительности анализа чистых образцов РЗЭ на лантанидные примеси и для глубокой очистки препаратов легких РЗЭ от редкоземельных же загрязнений.

IV. Использование процесса цементации РЗЭ амальгамой натрия для разделения микроколичеств лантанидов основано на хорошо известном свойстве восстановленных до металлов лантанидов

образовывать с ртутью прочные интерметаллические соединения типа  $LnHg_n$ . Имевшиеся литературные данные описывали условия эффективной цементации макроколичеств легких РЗЭ от La до Eu, а также Yb. Сведений о цементации субмикрограммовых количеств этих лантанидов и о возможности их отделения от весовых количеств нецементирующихся лантанидов не было. Методы цементационного разделения РЗЭ в радиохимической практике фактически не применялись. Нами были исследованы условия цементации РЗЭ в состояниях, свободных от носителей 0,3–0,5% амальгамой натрия из буферных растворов  $0,2 M \leq [Na(H)OAc] \leq 1,2M$ . Было найдено, что все элементы, цементирующиеся в макроколичествах, хорошо экстрагируются амальгамой и при ультрамикрoконцентрациях. Кроме того, наблюдалось неизвестное для макроколичеств относительно высокое, до 50%, извлечение гадолиния в состоянии, свободном от носителя. Максимальное извлечение в амальгаму более тяжелых РЗЭ, за исключением Yb, было меньше  $10^{-3}\%$ . Высокая концентрация ацетат-иона не сказывалась на результатах цементации. Однако извлечение 90% и более микроколичеств РЗЭ в амальгаму достигалось только тогда, когда исходное содержание натрия в амальгаме было эквивалентно (или более) содержанию  $CH_3COOH$  в буферном растворе. В противном случае вслед за натрием начиналось окисление  $H^+$  микроколичеств отцементированных лантанидов. Увеличение концентрации  $Na^+(NaCl)$  в буферном растворе вплоть до 4 M не влияло на цементацию Sm, Eu и Yb, имеющих устойчивые в водных растворах двухвалентные состояния. Но уже при  $[Na^+] \geq 1M$  заметно снижалось извлечение в амальгаму других цементирующихся РЗЭ. В присутствии макроколичеств нецементирующихся элементов, даже при относительно невысоких их концентрациях в буферных растворах ( $\approx 1$  мг/мл) цементация микроколичеств заметно снижалась. Казалось наиболее вероятным, что это связано с сорбцией микроэлементов гидроксидом макроэлемента, которая образуется непосредственно у поверхности амальгамы. Исходя из такого представления, цементационное разделение макро-микроколичеств лантанидов проводили при одновременном интенсивном перемешивании амальгамы и

раствора, чтобы уменьшить толщину гидроксидного слоя, увеличить поверхность и повысить частоту обновления поверхности амальгамы. В этих условиях в течение 10 минут удавалось выделить 40% Gd и свыше 60% более легких РЗЭ – продуктов ядерных реакций расщепления – из тербиевой мишени весом 1 г. Это наиболее простой и быстрый из разработанных нами методов сбора материала лантанидной мишени, облученной внутренним протонным пучком ускорителя. Но необходимость работы с большими количествами высокотоксичной ртути ограничивала его препаративное применение.

Быстрые и селективные по отношению к отдельным РЗЭ разделения на основе метода цементации оказались в некоторых случаях наиболее удобными, а иногда и единственно возможными решениями препаративных задач, которые возникали в связи с необходимостью проведения тех или иных ядерно-спектроскопических измерений. В частности, цементация амальгамой натрия использовалась нами для выделения дочерних элементов из препаратов  $^{167}Lu$ ,  $^{164}Yb$ ,  $^{142}Sm$  и  $^{149}Tb$ .

У. Интерес к свойствам нейтронодефицитных изотопов РЗЭ с короткими ( $T_{1/2} \leq 30$  мин) периодами полураспада стимулировал поиски ускоренных методов разделения лантанидов, использующих эффект отдачи и химические эффекты при ядерных превращениях. Исследовались хелатные комплексы РЗЭ с этилендиаминтетрауксусной ( $H_4$  ЭДТА) и с диэтилентриаминпентауксусной ( $H_5$  ДТПА) кислотами. В литературе можно найти указание на перспективность этих соединений, например, с точки зрения осуществления быстрых разделений генетически связанных лантанидных пар. Но публикаций о препаративном использовании эффекта Силарда-Чалмерса в реальных системах, содержащих  $(LnДТПА)^{2-}$ ,  $(LnЭДТА)^{4-}$  или другие комплексы лантанидов с полиаминокарбоксильными кислотами, не было.

Нами была изучена возможность проведения быстрых разделений на основе химических эффектов ядерных превращений на примере ядерной изомерной пары  $^{160m}Ho/^{160g}Ho$  и ядерных изобарных пар  $^{134}Ce/^{134}La$ ,  $^{144}Ce/^{144}Pr$  и  $^{140}Nd/^{140}Pr$ . Наиболее хорошие результаты были получены с хелатами  $(LnДТПА)^{2-}$ .

От связанных в комплекс материнских ядер дочерние продукты отделялись сорбцией на сульфокатионитах. Было найдено, что оптимальная для проведения разделений концентрация хелатных комплексов РЗЭ лежит в пределах от  $10^{-3}$ М до  $10^{-5}$ М, а концентрация лантанидов в ионной форме не выше  $10^{-4}$ М. При соблюдении этих условий, в интервале рН 6,6-9,0, загрязнение дочерних препаратов материнскими ядрами было  $\leq 0,5\%$ , если материнский элемент входил в состав комплекса  $(LnДТПА)^{2-}$ .

Методика однократного разделения изобарных и изомерных пар лантанидов сделала доступными для измерений дочерние изотопы с периодами полураспада не менее 3 минут. Более короткоживущие изотопы ( $T_{1/2} \geq 10$  сек) непрерывно выделяли с помощью небольшой анионообменной колонны, ионит в которой находился в форме комплексного аниона материнского элемента  $(LnДТПА)^{2-}$ .

На примере комплексов эрбия, диспрозия и гадолиния с общей формулой  $(NH_4)_2LnC_{14}H_{18}N_3O_{16} \cdot H_2O$  была изучена возможность применения сухих соединений этого типа в качестве мишеней при облучении на воздухе выведенным из ускорителя пучком протонов с энергией 660 Мэв. При дозе 9 мегарад (экспозиция 30 минут) в результате радиолиза образовывалось до 100 мкг лантанидов в ионной форме на грамм комплекса. Относительное суммарное удержание ( $R_{\Sigma}$ ) продуктов ядерных реакций было результатом двух процессов: стабилизации горячего атома в твердой фазе ( $R_S$ ) и перехода ионов в комплекс в результате реакций обмена ( $R_i$ ) в растворе. Для подавления последнего процесса облучаемые комплексы всегда содержали некоторый, точно известный избыток элемента мишени ( $U_{Ln^{3+}}$ ) от 0,1 до 1,8 мольных процента. В этом интервале  $U_{Ln^{3+}}$  суммарное удержание хорошо описывалось эмпирическим уравнением (4)

$$R_{\Sigma} = 14 / U_{Ln^{3+}}^{0,6}, \quad (4)$$

а фактор обогащения ( $F$ ) - уравнением (5):

$$F = 100 / U_{Ln^{3+}} - 14 / U_{Ln^{3+}}^{1,6}. \quad (5)$$

Для выделения суммарного препарата радиоактивных РЗЭ облученные соединения растворяли в воде и сорбировали  $Ln^{3+}$  небольшим количеством катионита. Препарат содержал до 70% лан-

танидов - продуктов ядерных реакций при  $300 \leq F \leq 450$ . Вся операция разделения макромикроколичеств лантанидов продолжалась 1,5-2,0 минуты. Примерно через 15 минут после конца облучения начинались измерения гамма-спектров отдельных препаратов лантанидов или подготовка их к масс-сепарации.

Получены данные о радиолизе сухих хелатов  $(NH_4)_2ErДТПА$  и  $(NH_4)_2GdДТПА$  при облучении в атомных реакторах и о ретенции в этих соединениях продуктов ( $n, \gamma$ )-реакций. Показано, что комплексы лантанидов, имеющих, подобно эрбию, относительно низкие интегральные сечения захвата тепловых нейтронов, можно облучать короткое время при высоких плотностях нейтронов, либо длительное - при малых потоках нейтронов и гамма-квантов. Возможно, что проведение таких облучений окажется полезным в плане отдельных задач препаративной радиохимии и некоторых нейтроно-активационных определений небольших примесей лантанидов в чистых препаратах РЗЭ.

VI. Разделение суммарного препарата лантанидов, полученного любым из изложенных выше способов, осуществлялось хорошо известными методами катионообменной хроматографии на монофункциональных сульфокатионитах сильнокислотного типа. В качестве элюентов использовали растворы аммонийной соли  $\alpha$ -гидрооксизомасляной кислоты с положительным градиентом концентрации.

Основные трудности, возникавшие при разделении смеси микроколичеств лантанидов, были на первых этапах нашей работы связаны с переносом высокоактивного суммарного препарата РЗЭ в микрохроматографическую колонну и с рядом последующих операций по подготовке колонны к процессу разделения. Эти операции требовали работы рук исполнителя в непосредственной близости от интенсивного источника ионизирующего излучения, что резко ограничивало радиоактивность разделяемых препаратов рамками норм радиационной техники безопасности. Для дистанционного обслуживания микрохроматографической колонны была сконструирована и внедрена в повседневную практику оригинальная электромеханическая система проведения радиационно опасных операций. Данная система позволила на 15-20% сокра-



тить время получения радиохимически чистых фракций лантанидов и примерно в сто раз повысить их радиоактивность. Последнее обстоятельство явилось основой существенного прогресса ядерно-спектроскопических исследований.

УП. Для ядерной спектроскопии чрезвычайно важны вопросы качества источников излучения. Прецизионные магнитные приборы требуют тонких, практически не содержащих слоя вещества, источников, площадью всего 10–15 мм<sup>2</sup>.

С учетом этих требований были проведены исследования электролитического осаждения гидроокисей субмикrogramмовых количеств РЗЭ на катодах малой площади, непосредственно из растворов оксикислот – комплексообразователей, вымывающих лантаниды из хроматографической колонны. Полученные результаты дали возможность разработать метод быстрого, хорошо воспроизводимого и эффективного приготовления высококачественных источников, применение которых обеспечивало достижение расчетных разрешений приборов.

Найденные условия электролитического осаждения микроколичеств лантанидов оказались также исключительно полезными при подготовке фракций отдельных РЗЭ к изотопному разделению в электромагнитных масс-сепараторах с использованием ионного источника поверхностно-ионизационного типа. Нами было показано, что электрохимическая методика подготовки является единственной, по крайней мере на сегодняшний день, пригодной для эффективного (от 20 до 80%) и быстрого (2–3 минуты) процесса сепарации микроколичеств элементов группы лантанидов по массам.

Сочетание разработанных нами ускоренных методов выделения и подготовки к измерениям нейтронодефицитных изотопов лантанидов сделало доступными для изучения моноизотопы РЗЭ с периодами полураспада 5–10 минут.

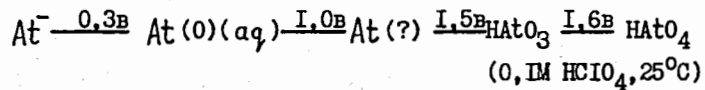
УШ. Весь комплекс проведенных нами исследований с РЗЭ, по-видимому, можно считать полностью завершенным с точки зрения применения полученных результатов к ядерно-спектроскопическим задачам.

Однако остался еще целый ряд задач, решение которых пред-

ставляет чисто химический и радиохимический интерес. Например, состав сорбируемых соединений и уточнение механизма сорбции РЗЭ из воднометанольных растворов нитратов; кинетические данные об изотопном и элементарном обменах между ионами и полиаминополикарбоксильными комплексами тяжелых РЗЭ и некоторые другие. Эти задачи можно рассматривать как основу перспективного плана работ по радиохимии лантанидов в нашей лаборатории, экспериментальным материалом для которых послужат легко идентифицируемые по рентгеновскому и гамма-излучениям нейтронодефицитные изотопы лантанидов, с высокой удельной радиоактивностью препаратов.

IX. Первые работы с астатом в Дубне были проведены Б.В. Курчатовым и его группой вскоре после ввода в эксплуатацию синхроциклотрона. Изучались вторичные ядерные реакции, приводящие к образованию астата при облучении висмута и свинца протонами высоких энергий. Дальнейшее развитие этих работ и потребности в радиохимически чистых препаратах астата для ядерной спектроскопии стимулировали изучение химических свойств элемента.

Трудности, стоявшие на пути развития направления, в известной мере были связаны с относительной скудостью сведений по химии астата. Если коротко просуммировать результаты работ по неорганической химии астата, то основной их целью было подтверждение общности свойств пятого галогена и остальных членов группы. Цель была успешно достигнута, поскольку экспериментально удалось доказать наличие большинства ожидавшихся для астата свойств. При этом наблюдался ряд существенных различий между свойствами астата и макроколичеств йода, его ближайшего соседа по группе. Например, плохая дистилляция астата из кислых растворов, сорбция астата из солинокислых растворов серебром и теллуrom, затрудненное окисление до семивалентного состояния (или неустойчивость последнего), наличие в водных растворах некоего промежуточного между At(0) и At(V) валентного состояния:



Эти различия могли быть следствием загрязнений, особенностей поведения ультрамикрочастиц галогенов в водных растворах и особенно химических свойств астата, вытекающих из его положения в периодической таблице Д.И.Менделеева. Причины нарушения аналогии в свойствах не были объектом рассмотрения.

Интерес к пятому галогену, с одной стороны, с другой — большие экспериментальные трудности получения достоверной информации о его свойствах привели к тому, что к настоящему времени по этому вопросу опубликовано обзорных работ не меньше, чем оригинальных. Один из последних по времени и достаточно полных обзоров был написан при участии автора.

Х. В странах социалистического содружества наиболее благоприятные условия для изучения астата имеются в Объединенном институте ядерных исследований. При бомбардировке тория протонами с энергией 660 МэВ, в ядерных реакциях глубокого расщепления могут быть получены все известные изотопы астата, в том числе и наиболее долгоживущие с массовыми числами 209, 210 и 211, сечения образования которых 10–15 мб. Сумма этих изотопов накапливалась в процессе облучения со скоростью примерно 0,3–0,4 мкюри/г·мкка·час. Изотопный состав астата в ториевой мишени спустя час после облучения приведен в таблице.

Таблица I

Изотопный состав препарата астата

Ат.в. At	205	206	207	208	209	210	211
T <sub>1/2</sub>	26,2 мин	31 мин	1,8 ч	1,6 ч	5,5 ч	8,3 ч	7,2 ч
%	2,5	2,7	11,9	20,6	22,9	16,8	22,6
Отн. вых.	0,11	0,12	0,52	0,9	1,0	0,73	0,97

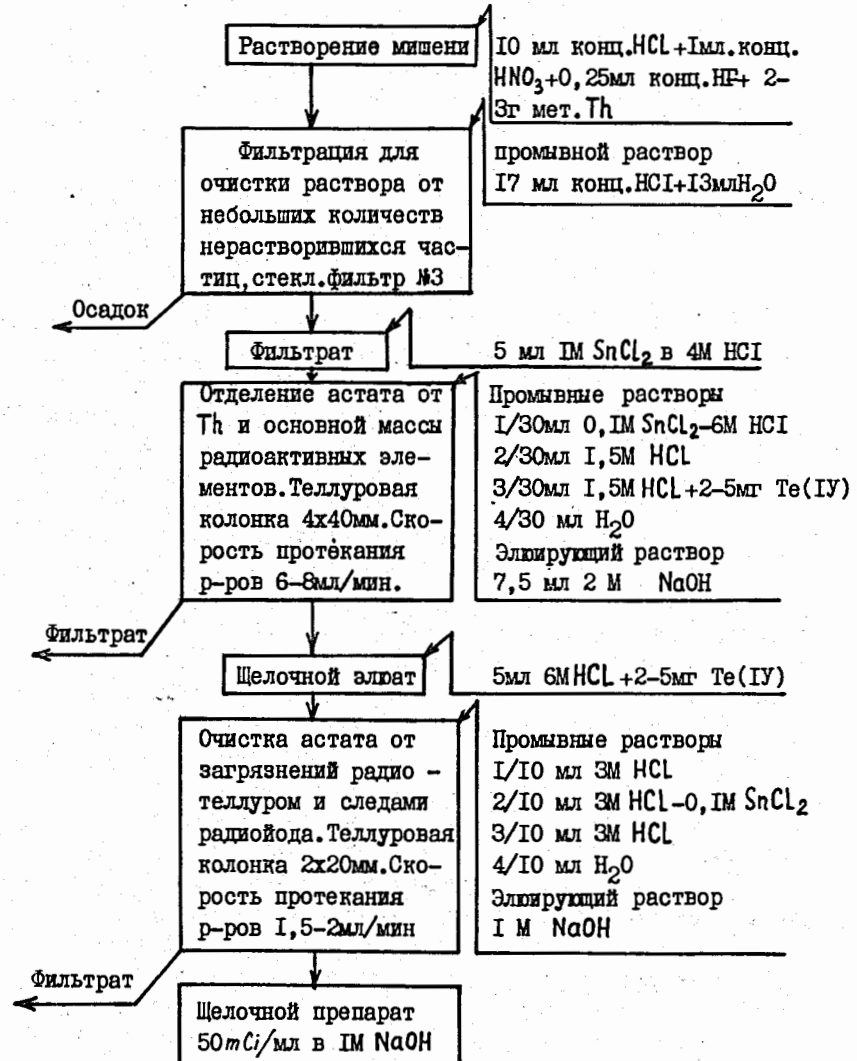


Рис. 2. Схема получения радиохимически чистых препаратов астата методом теллуровых колонн

Для отделения от тория, очистки и концентрирования астата требовалась разработка эффективных, дающих хорошо воспроизводимые результаты методики. Наиболее удачным решением данной задачи оказалась методика получения радиохимически чистых препаратов астата с помощью колонн, заполненных порошковым элементарным теллуром (рис. 2). Методика основана на селективной сорбции астата теллуром из кислых растворов, содержащих сильный восстановитель  $\text{Sn}^{2+}$ . Вероятно, этот процесс является результатом образования координационной связи между конечными атомами кристаллических цепочек теллура и большими ( $r_2 \approx 2,3 \text{ \AA}$ ), легко поляризуемыми анионами  $\text{At}^-$ , обладающими четырьмя неподеленными парами электронов. Атом теллура, имеющий строение внешней электронной оболочки  $5s^2 5p^4$ , должен был быть акцептором, а астатид-ион  $-6s^2 6p^6$  - донором электронной пары.

Таким образом, теллур можно было представить себе как ионообменник, избирательно сорбирующий на гранях кристаллов астатид-ионы из кислых сред. Эффективными элементами сорбированного на теллуре астата были растворы целочей. Ионы гидроксила, обладающие изовалентной галогидам структурой и высокой тенденцией к образованию координационных связей вследствие своего отрицательного заряда и трех неподеленных электронных пар, практически полностью десорбировали астатид-ионы с поверхности кристаллов сорбента. Последовательная очистка астата на двух теллуровых колоннах позволяла выделять 80±5% астата в форме  $\text{At}^-$  в 0,1-0,15 мл 1М NaOH. Загрязнение препарата радиоактивными изотопами других элементов было не выше  $5 \cdot 10^{-2}\%$ , содержание теллура  $\leq 30$  мкг/мл.

Основным процессом методики была фильтрация астатосодержащих растворов через слой теллура. Фильтрацию можно было проводить со скоростью до 100 мл/см<sup>2</sup> мин без потерь элемента. Поэтому затраты времени на выполнение методики от растворения тория до получения щелочного препарата были относительно малы: около полутора часов. Щелочной препарат оказался чрезвычайно удобным для приготовления источников излучения, препаратов, пригодных для дальнейшей масс-сепарации пятого галогена и различных по составу астатосодержащих растворов.

По нашему мнению, в настоящее время нет необходимости вести исследования в плане разработки нового "мокрого" метода выделения астата из ториевой мшени, поскольку методика теллуровых колонн достаточно универсальна и вполне применима к решению всех задач, для которых требуются изотопы астата с  $T_{1/2} \geq 30$  минут.

IX. Одной из первых четко проявившихся тенденций, отмеченных в периодической системе Д.И. Менделеева, было нарастание у галогенов металлических свойств по мере увеличения их порядковых номеров. Это стимулировало изучение соединений йода, в которых он имел бы электроположительный характер. Если проанализировать выполненные в этом направлении работы, то можно сделать вывод, что в конденсированных средах в свободном состоянии, по-видимому, не существуют ни катион  $\text{I}^+$ , ни оксикатион йодозил  $\text{IO}^+$  и йодил  $\text{IO}_2^+$ . Нет экспериментальных данных и о протонировании оксикислот пяти- и семивалентного йода.

Однако теоретически и экспериментально по изменению восстановительного потенциала кислых растворов  $\text{I}_2$  было доказано существование в водных растворах положительного иона  $(\text{IOH}_2)^+$  - гидратированного катиона йода или протонированной гипойодной кислоты.

Исходя из более электроположительного характера астата, казалось возможным найти условия, в которых аналогичный по строению гидратированному катиону йода ион  $(\text{AtOH}_2)^+$  будет достаточно устойчивым для изучения его свойств методами радиохимии. Не исключено, что кроме протонированной гипоастатовой кислоты могут существовать в водных растворах и другие положительно заряженные астатосодержащие ионы.

Литературные данные позволили сделать предположение, что положительный ион астата может быть устойчивым в разбавленных растворах минеральных кислот, содержащих бихромат-ион. Поэтому эксперименты по поиску и исследованию положительных ионов пятого галогена планировались с учетом того, что в водных растворах с  $\text{pH} \leq 1$  обязательно должна присутствовать

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , концентрация которой будет в интервале от  $10^{-3}\text{M}$  до  $10^{-2}\text{M}$ .

II. Знак заряда иона астата, полученного окислением  $\text{At}(0)$  бихроматом в азотно- и перхлоратнокислых средах, был определен по направлению его миграции в электрическом поле. Во всех определениях астат в бихроматосодержащих растворах мигрировал только к катоду. Анолит был практически нерадиоактивен. В отсутствие окислителя  $\text{At}(0)$ , внесенный в центральную часть ячейки, не был обнаружен ни в анолите, ни в католите. Последнее обстоятельство позволило утверждать, что движение астата к катоду в процессе электролиза связано не с гидродинамическим переносом, а с миграцией положительно заряженных астатосодержащих ионов, образовавшихся при окислении нейтрального зарядового состояния элемента  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

III. Положительный ион астата обратимо сорбировался из растворов кислот сильнокислотными монофункциональными сульфокатионитами типа Дуэкс 50. Коэффициенты распределения монотонно убывали по мере увеличения концентраций  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  от 0,3 M до 2,0 M, со I02 до 4,6 и со I30 до 6, соответственно. В координатах  $\lg(I/D) - \lg[H^+]$  зависимость D от  $[H^+]$  в интервале  $0,3\text{M} \leq [H^+] \leq 1,5\text{M}$  имела прямолинейный характер с тангенсом угла наклона к оси абсцисс около единицы. Отсюда, исходя из известного соотношения  $\lg \frac{1}{D} = Z \lg [H^+] + \text{const}$ , было сделано заключение, что найденный положительный ион астата однозаряден. Этот ион был обозначен символом  $(\text{At}\Theta)^+$ .

В первом приближении сорбция  $(\text{At}\Theta)^+$  из растворов минеральных кислот выглядела как обычный катионный обмен одновалентного иона, например  $\text{TI}^+$ . Но если для последнего коэффициенты распределения не зависели от природы кислоты, то D для  $(\text{At}\Theta)^+$  в растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  были заметно меньше, чем в  $\text{HClO}_4$ .

В температурном интервале от  $10^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  сорбция  $(\text{At}\Theta)^+$  катионитом уменьшалась почти вдвое. Энтальпия сорбционного процесса, рассчитанная по известной формуле  $\Delta H = 2,3R d \lg D / d(1/T)$ ,

была равна  $-3300$  кал/моль. Эта величина по абсолютному значению существенно выше энтальпий процессов обмена одно-

валентных катионов на сульфокатионитах. В частности, для таллия  $\Delta H = -1500$  кал/моль.

Коэффициенты распределения  $(\text{At}\Theta)^+$  в растворах  $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$  с  $\mu = 1$  не были постоянными. Они росли по мере убывания  $[H^+]$ . При  $[H^+] \leq 0,7\text{M}$  зависимость  $\lg D = \psi(\lg [H^+])$  была линейной и имела наклон  $-1$ . Создавалось впечатление, что в процессе сорбции  $(\text{At}\Theta)^+$  водородный ион являлся основным конкурирующим противоионом.

Приведенные экспериментальные факты можно было рассматривать как указание на сложный состав иона  $(\text{At}\Theta)^+$  и на несколько необычный характер сорбции катиона пятого галогена сульфокатионитом.

XIV. Одним из первых обнаруженных свойств  $(\text{At}\Theta)^+$  была тенденция к комплексообразованию. Определения концентрационных констант устойчивости комплексов  $(\text{At}\Theta)^+$  выполнены методом катионного обмена, основанного на зависимости доли несвязанного в комплекс положительного иона от концентрации лиганда в растворе. Исследовались хлоридные, сульфатные, нитратные и бихроматные комплексы  $(\text{At}\Theta)^+$ . Найденные при  $20^\circ\text{C}$  значения концентрационных констант устойчивости приведены в таблице.

Таблица 2.  
Концентрационные константы устойчивости комплексов астата

Растворы	Интервал концентрации лиганда	$\beta_1(\text{M}^{-1})$	$\beta_2(\text{M}^{-2})$
0,3M $\text{HClO}_4$ -с M HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^5$
0,5M $\text{HClO}_4$ -с M HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
0,5M $\text{H}_2\text{O}_3$ -с M HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
(1-c)M $\text{HClO}_4$ -с M $\text{HNO}_3$	$0,1 \leq c \leq 1$	1,35	-
(1-c)M $\text{HClO}_4$ -с M $\text{H}_2\text{SO}_4$	$0,1 \leq c \leq 1$	1,75	3,1
1M $\text{HClO}_4$ -с M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 5 \cdot 10^{-2}$	22	-

XV. Было сделано предположение, что по ряду свойств  $(\text{At}\Theta)^+$  похож на одновалентные катионы некоторых тяжелых металлов. На основе этой предпосылки изучалось извлечение аста-

та из азотнокислых растворов солями дигетерополикислот, йодатами и бихроматами.

Исследования захвата солями дигетерополикислот выполнены, в основном, с фосфорновольфраматами цезия ( $Cs_3PW$ ), аммония ( $(NH_4)_3PW$ ) и рубидия ( $Rb_3PW$ ). Лучше всего  $(At\Theta)^+$  извлекался  $Cs_3PW$ . Например, при сорбции  $(At\Theta)^+$  на предварительно сформированных осадках из  $3M\ HNO_3 - 2 \cdot 10^{-2}M\ CsNO_3$  при  $15^\circ C$   $D = 420 \pm 50$  мл/г. Эта величина была обратно пропорциональна температуре процесса

$$Lg D = I_4, I_5 - 0,04 T. \quad (6)$$

Повышение концентраций  $HNO_3$  до  $5M$  и нитратов цезия и скандия до  $0,1M$  мало сказывалось на величинах  $D$ . Если  $(At\Theta)^+$  сорбировали не нормальной, а кислой солью  $Cs_2HPW$ , то коэффициенты распределения уменьшались более, чем в сто раз. Сорбция  $(At\Theta)^+$  солями  $Rb_3PW$  и  $(NH_4)_3PW$  была менее эффективна по сравнению с  $Cs_3PW$ . В  $3M\ HNO_3$ ,  $2 \cdot 10^{-2}M$  по концентрации нитратов, при  $15^\circ C$  для рубидиевой соли  $D = 50$  мл/г, а для аммониевой  $D = 2,5$  мл/г. Особенности сорбции  $(At\Theta)^+$  фосфорновольфраматами щелочных металлов вероятно, связано с размером и строением катиона пятого галогена.

Астат очень эффективно извлекался из азотнокислых растворов труднорастворимой солью  $Tl_2Cr_2O_7$  как в процессе образования осадка, так и при сорбции на заранее сформированных кристаллах. Например, в системе  $20$  мг  $Tl_2Cr_2O_7 - 5$  мл  $2M\ HNO_3 - 0,01M\ H_2Cr_2O_7$  в осадок переходило  $90 \pm 5\%$   $(At\Theta)^+$ . Равновесные условия устанавливались за  $20-30$  минут.

Экспериментально показано, что  $(At\Theta)^+$  извлекался из азотнокислых растворов  $Ag_2Cr_2O_7$ . Причем переход в осадок астата в процессе сорбции на заранее сформированных кристаллах происходил менее полно, чем при образовании бихромата серебра в астатосодержащих растворах.

Одновалентный катион пятого галогена хорошо соосаждался из азотнокислых растворов с труднорастворимыми йодатами металлов: из  $5$  мл  $0,5M\ HNO_3$  около  $90\%$   $(At\Theta)^+$  извлекалось  $15$  мг

$AgIO_3$ . Порядок добавления реактивов и присутствие в растворе многозарядных ионов практически не сказывались на результа-

тах соосаждений. При осаждении бария избытком йодата почти весь  $(At\Theta)^+$  оказывался в осадке. Но при обратном соотношении реактивов и в присутствии многозарядных ионов в осадке было лишь  $10-12\%$  астата. Аналогичная картина наблюдалась и при соосаждении астата с йодатом тория.

Вся совокупность полученных экспериментальных данных по адсорбции и соосаждению астата с труднорастворимыми солями одновалентных металлов не противоречила нашему заключению о том, что в кислых растворах, содержащих бихромат, астат существует в форме одновалентного катиона.

Механизмы перехода  $(At\Theta)^+$  из растворов в твердую фазу практически не изучались, поскольку главной целью выполненных исследований были поиски качественно новых химических свойств пятого галогена.

XVI. Исследование свойств  $(At\Theta)^+$  привело к обнаружению его самопроизвольного выделения из растворов  $HNO_3 - H_2Cr_2O_7$  на платине, покрытой окисной пленкой. Судя по литературным данным, аналогичные свойства для других элементов при ультрамалых концентрациях неизвестны. При комнатной температуре скорость выделения астата на платине за время  $\tau \leq 40$  минут удовлетворительно описывалось уравнением реакции первого порядка (7):

$$dx/d\tau = K(a-x) \cdot S/V, \quad (7)$$

где  $a$  - начальное количество элемента в растворе,  $S$  - видимая поверхность адсорбции,  $V$  - объем раствора,  $K$  - постоянная. Последняя величина была обратно пропорциональна концентрации  $HNO_3$  и имела значения (в единицах  $10^{-3}$  см.сек $^{-1}$ )  $1,27 \pm 0,17$ ;  $1,0 \pm 0,1$ ;  $0,48 \pm 0,08$  и  $0,32 \pm 0,023$  в  $1, 2, 5$  и  $7M\ HNO_3$ , соответственно. При прочих равных условиях адсорбция проходила полнее из горячих ( $90-100^\circ C$ ) растворов. Астат десорбировался только при анодной поляризации или при нагревании платины до  $200-300^\circ C$ . Присутствие в растворах  $Tl^+ (\approx 5 \cdot 10^{-5}M)$ ,  $Hg^+ (5 \cdot 10^{-4}M)$ ,  $Cl^- (10^{-3}M)$  отрицательно сказывалось на количестве сорбированного астата. Исходя из имеющихся литературных данных, высказано предположение, что это связано с разрушением мономолекулярного окисного слоя, который, по нашим представлениям, играет активную роль в процессе сорбции  $(At\Theta)^+$  платиной.

Самопроизвольное выделение  $(At\Theta)^+$  на платине из растворов  $HNO_3 - H_2Cr_2O_7$  - чрезвычайно полезное свойство этого элемента с точки зрения препаративной радиохимии.

XVII. Найдено, что соединение астата, образующееся в концентрированных сернохлоридных растворах, обработанных хлором, обратимо сорбируется из этих растворов монофункциональными сернохлоридными сульфокатионитами типа Дауэкс 50 и КУ-2. Аналогичными свойствами обладают  $JCl_2 \cdot Cl_2$  и целый ряд анионо-комплексных одноосновных металл-галогенных кислот, например,  $AuCl_4^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $TlBr_4^-$  и другие. Высокие извлечения ( $D \gg 10$ ) однозначно указывают на отличие сорбции в данном случае от хорошо известной сорбции сильных электролитов синтетическими ионитами.

Максимальные коэффициенты распределения астата достигались в 8M HCl:  $D = 63 \pm 3$  мл/г. Еще выше они были в 6M LiCl:  $D = 610 \pm 20$  мл/г. Зависимость  $D$  от  $[Cl^-]$  в обоих случаях была подобна зависимостям сорбции  $JCl_2 \cdot Cl_2$ . Для последнего аниона было показано, что он не сорбировался несulfированным сополимером стирол-дивинилбензола, лучше извлекался слабо-сшитыми катионитами и его коэффициенты распределения росли с увеличением концентрации  $Cl_2$  в растворах.

Экспериментальные данные позволили сделать предположение, что в процессе сорбции рассматриваемых анионных комплексов принимают активное участие функциональные-сульфонозные группы катионита. Эти данные не противоречили модельным представлениям, согласно которым недиссоциированные сульфогруппы смолы способны сольватировать протоны или ионы одновалентных металлов, в результате чего происходит как бы перезарядка части функциональных групп. С ними и образуют относительно прочные ионные ассоциаты слабо сольватированные анионы типа  $MeCl_4^-$ .

Сорбция анионных комплексов сульфокатионитами была использована для получения препаратов астата, йода и золота высокой удельной (объемной) радиоактивности.

XVIII. С целью сбора сведений о свойствах астата при  $pH > 1$  была изучена его сорбция на гидратированных оксидах титана

( $1,5 \leq pH \leq 9,55$ ) и железа ( $4 \leq pH \leq 9,6$ ). В исходных препаратах, имевших  $pH \approx 1$ , астат находился в форме  $(At\Theta)^+$ . Сорбция астата сравнивалась с сорбцией  $Ti^{4+}$  на этих осадках в выбранном интервале  $pH$ . Для таллоиона, не образующего в условиях эксперимента собственной твердой фазы, наблюдалась линейная зависимость  $lg D = f(lg [H^+])$ . Это свидетельствовало об ионном обмене между водородом гидроксильных групп и  $Ti^{4+}$ .

При изучении сорбции астата на гидроксиды железа не были получены воспроизводимые результаты. В системах, содержащих  $Ti(OH)_4$  при  $pH \leq 3$ , большая часть астата (80-90%), добавленного к суспензии в форме  $(At\Theta)^+$ , сорбировалась осадком. Дальнейшее увеличение  $pH$  приводило к быстрому падению извлечения. Сравнительные эксперименты, выполненные с  $At(0)$  и  $At^-$ , показали, что на  $Ti(OH)_4$  сорбировался, по-видимому,  $(At\Theta)^+$ . Поскольку при сорбции  $Ti^{4+}$  наблюдалась совершенно обратная картина, то единственным объяснением такого расхождения свойств могло быть, по нашему мнению, различие в механизмах сорбции этих двух однозарядных катионов.

XIX. Найденный нами положительный ион пятого галогена по сумме известных свойств мало похож на одновалентные катионы металлов. Исходя из схемы окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах, можно предполагать, что  $H_2Cr_2O_7$  окисляет астат до  $At^Z+$ , где  $1 \leq Z < 5$ . Поскольку нет достоверных сведений о соединениях наиболее близкого по группе галогенов соседа астата-йода, в которых он двух- или четырехвалентен, наиболее вероятно, что  $Z$  равно либо 1, либо 3. Данными, позволяющими объективно выбрать одно из двух вероятных значений  $Z$ , мы не располагаем. Нам кажется, предпочтительнее принять  $Z = 1$  и предположить, что  $(At\Theta)^+$  - устойчивый аквакомплекс одновалентного астата или, что формально одно и то же, протонированная гипоастатовая кислота  $(AtOH_2)^+$ . Экстраполированное значение константы реакции  $At_2 + H_2O \rightleftharpoons (AtOH_2)^+ + At^-$ ,  $K \approx 10^{-4}$ . Это на шесть порядков выше, чем для йода. Очевидно, что если  $(At\Theta)^+ \equiv (AtOH_2)^+$ , то образование его в водных растворах намного вероятнее, чем  $(IOH_2)^+$ . Возможно, что в действительности  $(At\Theta)^+$  не мно-, а

диаквакомплекс с центросимметричной структурой  $(\text{H}_2\text{O At OH}_2)^+$ , подобной той, которая иногда приписывается иону гидроксония. Нам кажется, что химические свойства  $(\text{At}\Theta)^+$  во многом определяются прочной связью  $\text{At}-\text{O}$  в катионе астата, благодаря которой он во многих реакциях участвует без отщепления воды. В результате поляризующего влияния поля центрального катиона и ковалентной связи между катионом астата и молекулами воды, в последних должны понижаться силовые константы  $\text{O} \leftrightarrow \text{H}$  взаимодействия, а, следовательно, должны повышаться нуклеодонорные свойства гидроксильных групп и расти прочность образованных с их участием водородных связей, вклад которых в образование соединений, содержащих  $(\text{At}\Theta)^+$ , в ряде случаев может превалировать над связями электростатического характера.

Исходя из таких представлений, мы объяснили особенности сорбции  $(\text{At}\Theta)^+$  сульфокатионитом и адсорбции  $(\text{At}\Theta)^+$  окисленной поверхностью платины. Точка зрения на  $(\text{At}\Theta)^+$ , как аквакомплекс, является, безусловно, лишь некоторой моделью реального катиона. Но тщательное количественное исследование модели, очевидно, позволит сделать ее более обоснованной, либо отбросить.

XX. В литературе, посвященной астату, не было сведений о способах получения и свойствах высшего, семивалентного, окисленного состояния астата. Нам, по-видимому, удалось синтезировать оксианион  $\text{At}(\text{VII})$ , окисляя  $\text{At}^-$  в горячем щелочном растворе дифторидом ксенона. Для идентификации  $\text{AtO}_4^-$  мы использовали электрофоретический анализ и сокристаллизацию с перйодатами, исходя из очевидных соображений, что в первом случае поведение перастатита должно быть подобным перйодату, а во втором — должен наблюдаться изоморфизм.

Соединение астата, полученное окислением  $\text{XeF}_2$ , точно так же, как  $\text{IO}_4^-$ , при электрофорезе на бумаге не мигрировало, а оставалось на месте нанесения в форме четкого пятна.

При сокристаллизации из растворов с  $\text{pH } 6 \pm 1$ , с  $\text{KIO}_4$  и  $\text{CsIO}_4$  коэффициенты сокристаллизации ( $D$ ) не обнаруживали какой-либо систематической зависимости от веса твердой фазы. Для калиевых солей  $D = 0,068 \pm 0,021$ , а для цезиевых —

—  $D = 0,31 \pm 0,08$ . Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что в щелочных растворах можно получить перастатит, окисляя астатид дифторидом ксенона.

XXI. Разработанные методы получения радиохимически чистых препаратов астата, удобных для измерений на приборах различных типов, позволили собрать обширный и интересный материал физического характера. Несомненно, физические эксперименты с астатом еще долго будут оставаться актуальными.

В перспективном плане химических работ с астатом, прежде всего, представляется необходимым продолжение экспериментов с  $(\text{At}\Theta)^+$  и  $\text{AtO}_4^-$ . Хорошее знание их свойств в различных средах интересно не только само по себе, но должно дать пути подхода к изучению других валентных состояний астата, несомненно, существующих в водных растворах при определенных условиях. Возможно, что ряд сведений о неорганической химии пятого галогена удастся получить и методами газотермохроматографии, интенсивно развивающимися в нашей лаборатории применительно к другим объектам.

Очень интересны работы по синтезу и изучению астатоорганических соединений, уже начатые и успешно продолжающиеся, несмотря на большие экспериментальные трудности. Привлекают внимание и вопросы, связанные с механизмом стабилизации высокоионизованных атомов астата, образующихся из радона, в результате  $K$ -распада последнего в различных средах.

## В В В О Д Н

1. Разработаны новые в радиохимии лантаноидов ускоренные методы разделения макро-микроколичеств РЗЭ и последующей обработки полученных концентратов. Эти методы позволяют подготавливать к измерениям на прецизионных магнитных приборах радиохимически чистые высокорadioактивные препараты всех РЗЭ от лантана до лютеция, содержащие нейтронодефицитные изотопы с  $T_{1/2} \geq 30$  мин.

2. Универсальным методом разделения макро-микроколичеств РЗЭ является экстракционная хроматография с неразбавленной ди-2-этилгексилортофосфорной кислотой в качестве стационарной

фазы. Исследовано поведение макроколичеств РЗЭ на экстракционно-хроматографической колонне и их влияние на поведение микроколичеств лантанидов. На основе полученных данных разработаны методики выделения лантанидных продуктов ядерных реакций расщепления из эрбиевых и гадолиниевых мишеней, облученных протонами с энергией 660 Мэв. Экстракционно-хроматографическая методика применена к анализу чистых РЗЭ на микропримеси лантанидов.

3. Исследованы условия анионообменного разделения элементов цериевой группы лантанидов с помощью водно-метанольных растворов нитратов при повышенных температурах. Анионообменная методика успешно применена для выделения суммы легких РЗЭ из гадолиниевой мишени. Показана возможность использования этой методики для аналитических и препаративных целей.

4. Исследована цементация микроколичеств лантанидов амальгамой натрия из натрий-ацетатных буферных растворов. Показана возможность выделения гадолиния и более легких РЗЭ из тербиевой мишени. Цементация успешно применена для быстрых разделений ряда генетически связанных пар лантанидов.

5. Изучены условия и успешно применена методика разделения макро-микроколичеств лантанидов на основе эффекта Силарда-Чалмерса в сухих диэтилентриаминпентаацетатных комплексах лантанидов при облучении протонами с энергией 660 Мэв. Аналогичный метод успешно использовался для разделения генетически связанных изобарных и изомерных пар лантанидов.

Методики сделали доступными для измерений препараты изотопов с  $T_{1/2} > 5$  мин. при выделении их из мишени и с  $T_{1/2} \geq 10$  сек, если это дочерние изотопы относительно долгоживущих материнских ядер.

6. Разработана электромеханическая система дистанционно-обслуживания микрохроматографической катионообменной колонны для разделения высокорadioактивных препаратов смеси РЗЭ.

7. Исследованы оптимальные условия электролитического осаждения гидроокисей микроколичеств РЗЭ на катодах малой площади. Разработанная методика успешно применена для подготовки препаратов РЗЭ к измерениям и масс-сепарации.

8. На основании результатов проведенных исследований химических свойств астата разработан ряд эффективных способов его выделения из тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв. Наиболее универсальным и простым является метод телуровых колонн.

9. Проведен изотопный анализ астата, образующегося в реакциях расщепления ядер тория.

10. Открыт в разбавленных растворах минеральных кислот положительный однозарядный астатосодержащий катион  $(At\Theta)^+$ .

11. Исследована сорбция  $(At\Theta)^+$  сульфокатионитами и определены значения концентрационных констант устойчивости комплексов этого иона с рядом неорганических лигандов.

12. Получены сведения о соосаждении и адсорбции  $(At\Theta)^+$  некоторыми труднорастворимыми солями, содержащими одновалентные катионы.

13. Обнаружена и исследована ранее неизвестная эффективная сорбция  $(At\Theta)^+$  на поверхности платины, покрытой окисной пленкой.

14. Найдена и изучена обратная сорбция хлоридного анионного комплекса астата из солянокислых растворов сильноокислотными монофункциональными сульфокатионитами. Разработана на основе этого свойства методика хроматографического концентрирования и очистки астата.

15. Наблюдалась относительно высокая сорбция  $(At\Theta)^+$  гидроокисью титана в интервале pH от 1,5 до 4.

16. Исходя из собранных сведений о свойствах  $(At\Theta)^+$ , высказано предположение, что этот катион может быть аквакомплексом  $At^{I+}$ .

17. Синтезирован ранее неизвестный перастат-ион.



СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- I. Э.Херрманн, Х.Гроссе-Руйкен, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. Радиохимия, 6, 756(1964).
2. Ю.Босхольм, Х.Гроссе-Руйкен, Н.А.Лебедев, Э.Херрманн, В.А.Халкин. Доклад Е 93 на XX конгрессе ИЮПАК, Москва, 1965.
3. Э.Херрманн, Х.Гроссе-Руйкен, В.А.Халкин. Препарат ОИЯИ Р12-6306, Дубна, 1972.
4. Ф.Молнар, А.Хорват, В.А.Халкин, В.А.Волков. Радиохимия, 8, 183(1966).
5. F.Molnar, A.Horvath, V.A.Khalkin. J. Chromatog., 26, 215 (1967).
6. F.Molnar, A.Horvath, V.A.Khalkin. J. Chromatog., 26, 225 (1967).
7. А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин, Ван Чуан-пэнь. Радиохимия, 8, 346(1966).
8. А.Ф.Новгородов, М.М.Новиков, В.А.Халкин. Радиохимия, II, 85(1969).
9. А.Ф.Новгородов, В.А.Халкин. Радиохимия, 10, 884(1968).
10. Г.Ю.Байер, В.А.Халкин, Х.Гроссе-Руйкен, Г.Пфреппер. Препринт ОИЯИ Р12-3887, Дубна, 1968.
- II, G.J.Beyer, H.Grosse-Ruyken, W.A.Khalkin, G.Pfrepfer. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2135 (1969).
12. G.J.Beyer, H.Grosse-Ruyken, W.A.Khalkin. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1867 (1969).
13. Н.А.Лебедев, Н.С.Толстой, В.А.Халкин. Радиохимия, 7, 116 (1965).
14. А.Ф.Новгородов, В.Л.Кочетков, Н.А.Лебедев, В.А.Халкин. Радиохимия, 6, 73(1964).
15. Б.Н.Беляев, Ван Юн-шй, Е.Н.Синотова, Л.Немет, В.А.Халкин. Радиохимия, 2, 608(1960).
16. В.Д.Нефедов, Ю.В.Норсеев, М.А.Торопова, В.А.Халкин. Успехи химии, 37, 87(1968).
17. Ван Фу-цзин, Ган Мэн-хуа, В.А.Халкин. Радиохимия, 4, 94 (1962).

18. Ван Фу-цзин, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 351(1963).
19. Ю.В.Норсеев, Чао Тао-нань, В.А.Халкин. Радиохимия, 8, 497 (1966).
20. Н.Г.Зайцева, Ким Хон Сил, В.А.Халкин. Радиохимия, 8, 576 (1966).
21. М.Бочварова, И.Дудова, До Ким Тунг, Ю.Норсеев, В.А.Халкин. Радиохимия, 14, 858(1972).
22. Yu.V.Norseuev, V.A.Khalkin. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3239(1968).
23. До Ким Тунг, И.Дудова, В.Халкин. Радиохимия, 14, 766(1972).
24. До Ким Тунг, И.Дудова, В.Халкин. Препринт ОИЯИ Р12-5855, Дубна, 1971.
25. Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин, Чао Тао-нань. Изв. СО АН СССР, сер.хим.наук, № II, в.3, 21(1965).
26. Ван Фу-цзин, Н.Г.Крылов, Ю.В.Норсеев, Чао Тао-нань, В.А.Халкин. В сб. :Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. II., "Наука", 1965, с.80.
27. В.А.Халкин, Ю.В.Норсеев, В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, В.И.Кузин. ДАН СССР, 195, 623(1970).

Работы докладывались на Московских семинарах по аналитической химии и радиохимии в ГЕОХИ АН СССР в 1964, 1966 и в 1970 г.г.; на аналитической секции конгресса ИЮПАК, Москва, 1965 г.; на рабочем совещании по соосаждению, Новосибирск, 1965 г.; на радиохимической секции 18-го Ежегодного совещания по ядерной спектроскопии и структуре ядра, Рига, 1968г.; на Международном совещании по радиохимии, Дубна, 1970г.; на Международной радиохимической конференции, Братислава, 1966г.; на Международной радиоаналитической конференции, Старый Смоковец, ЧССР, 1968г.; на IV Международном симпозиуме по хроматографии и электрофорезу, Брюссель, 1966г.; на Международном симпозиуме по аналитической химии, Бирмингем, 1969г.

Рукопись поступила в издательский отдел  
4 мая 1973 года.