

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

601

12-88-178

**Ш.Милес, М.Йовчев, Д.Шуманн,
В.А.Халкин, М.Миланов***

**ЭЛЕКТРОМИГРАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АСТАТА
С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ**

Направлено в "J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters"

*Институт ядерных исследований и ядерной энергетики
БАН, София

1988

В растворах азотной и хлорной кислот, содержащих бихромат-ион, астат образует однозарядный катион, который в литературе принято обозначать $AtO^{+1-4/}$. Различными методами исследованы условия существования катиона и его реакции комплексообразования с галогенидами и псевдогалогенидами и с некоторыми тиосоединениями/5-8/.

В литературе нет сведений о комплексообразовании однозарядного катиона астаата с хелатообразующими лигандами, поэтому представляет большой интерес исследование реакций AtO^{+} с этилендиаминтетрауксусной кислотой /ЭДТА/, как с типичным хелатообразователем.

Для решения задачи мы использовали метод электромиграции, хорошо зарекомендовавший себя при изучении состояния ионов радионуклидов без носителей в водных растворах/9-12/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение AtO^{+}

$^{209-211}At$ с суммарной активностью 10^8-10^9 Бк получали в ядерных реакциях глубокого расщепления при облучении тория протонами с энергией 660 МэВ на фазотроне ОИЯИ. От материала мишени и некоторых спалогенных элементов астат отделяли сжиганием тория при $1200^{\circ}C$ и газовой термохроматографией в токе воздуха - аналогично тому, как это делали при выделении астаата из урана/13/. Астат сорбировали из газового потока на серебряной фольге.

Окисление At^0 до однозарядного катиона проводилось непосредственно в процессе возгонки его с серебряной фольги конденсацией паров элемента в растворе $0,25$ моль·л $^{-1}$ $HClO_4$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$ с последующим нагреванием на водяной бане 30 минут/14/. Катион AtO^{+} идентифицировали по его подвижности, равной $3,4 \cdot 10^{-4}$ см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$ в $0,25$ моль·л $^{-1}$ $HClO_4$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ $K_2Cr_2O_7$.

2. Синтез At -ЭДТА комплекса

К раствору, содержащему однозарядный катион астаата, добавляли при комнатной температуре равный объем раствора $0,25$ моль·л $^{-1}$ $NaOH$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л $^{-1}$ ЭДТА. Затем проводили коррекцию кислотности этого раствора до заданной величины pH.

3. Растворы электролитов

Были исследованы перхлоратные растворы при постоянной ионной силе $\mu \approx 0,1$ при 298,1(1)К в интервале $3,1 \leq \text{pH} \leq 10,2$, в которых присутствовала ЭДТА с постоянной аналитической концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Добавлением HClO₄/NaOH устанавливалось заданное значение pH раствора; величины равновесных концентраций ионных форм этилендиаминтетрауксусной кислоты рассчитывали исходя из соответствующих констант диссоциации^{/15/}.

Для изготовления растворов использовались реактивы квалификации ЧДА и бидистиллированная вода, а готовые растворы пропускали через микрофилтровальную систему Sartorius.

4. Аппаратура

Эксперименты проводились на электромиграционной аппаратуре, описание которой дано в работах^{/9-12/}. Величины pH растворов контролировались перед и после каждого эксперимента /точность измерения $\pm 0,05$ /. Подвижность ионов определяли методом горизонтального электрофореза в растворах без стабилизирующих мелкодисперсных наполнителей.

Подвижность ионных форм астата рассчитывалась на основании экспериментальных результатов измерений скоростей движения максимума активной зоны в электромиграционной трубке под воздействием градиента напряжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами измерения скоростей миграции астата в водных растворах, содержащих ЭДТА /H₄L/, показали существование анионных форм At в исследованном интервале pH. Скорость миграции этих форм, в общем, пропорциональна pH раствора, при этом максимальные величины подвижности наблюдаются в растворах с $\text{pH} \geq 7,5$ /см. таблицу и рисунок/. В таблице приведены для сравнения также подвижности астата в интервале $1,1 \leq \text{pH} \leq 10,2$ в отсутствие комплексообразователя.

В щелочных и слабощелочных растворах при электромиграции наблюдалась хорошо выделенная астатсодержащая зона с четко выраженным максимумом. С уменьшением pH скорость анионной миграции падала, размывались границы и максимум подвижной зоны, а при $\text{pH} \approx 3$ астат переставал двигаться. В экспериментах, в которых в растворах фоновых электролитов отсутствовала ЭДТА, астат оставался на месте ввода во всем интервале pH от 3 до 10.

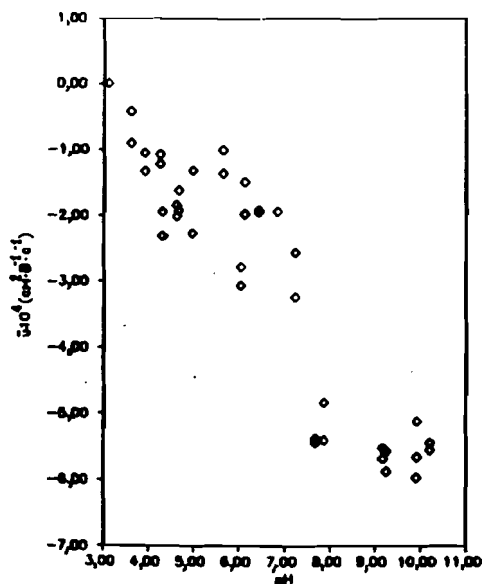
Таблица. Зависимость средней подвижности (\bar{u}) At-ЭДТА-аниона от pH водного раствора /раствор электролита ($\mu \approx 0,1$) NaClO₄ + $5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ ЭДТА+HClO₄/NaOH, T=298,0(1)К

pH	L ⁴⁻	Подвижность $\bar{u} \cdot 10^4$ (см ² В ⁻¹ с ⁻¹)	
		At ⁰⁺ -катиона в отсутствие ЭДТА	At-ЭДТА комплекса
1,10		1,95(1)	-
2,00		0,12(4)	-
3,10	$1,4 \cdot 10^{-13}$	0	0
3,60	$1,8 \cdot 10^{-12}$	0	0,66(4)
3,90	$7,7 \cdot 10^{-12}$	0	1,29(1)
4,35	$4,59 \cdot 10^{-11}$	0	1,64(5)
4,60	$2,01 \cdot 10^{-10}$	0	1,92(2)
4,95	$9,88 \cdot 10^{-10}$	0	1,80(5)
5,60	$1,80 \cdot 10^{-8}$	0	1,18(1)
6,00	$8,90 \cdot 10^{-8}$	0	2,92(3)
6,40	$3,39 \cdot 10^{-7}$	0	1,94(2)
6,80	$1,13 \cdot 10^{-6}$	0	1,94(2)
7,20	$3,26 \cdot 10^{-6}$	0	2,90(3)
7,65	$9,81 \cdot 10^{-6}$	0	5,66(2)
9,25	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0	5,67(5)
9,91	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0	5,39(3)
10,20	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0	5,50(4)

Примечание: L⁴⁻ - концентрация полностью диссоциированной формы ЭДТА /моль·л⁻¹/.

Последние результаты позволяют сделать заключение о существовании нейтральных форм астата. Вероятнее всего это атомарный астат или гидроксид астата.

Анализ электромиграционной кривой $\sqrt{u} = f(\text{pH})$; рис. / позволяет сделать несколько предположений:



Зависимость средней подвижности \bar{u} At-ЭДТА аниона от pH водного раствора /раствор электролита ($\mu \approx 0,1$) NaClO₄ + 5 · 10⁻³ М ЭДТА + HClO₄/NaOH; T = 298,0(1)К/.

а. В интервале pH 7,5 ÷ 10,2 подвижность комплексного аниона можно считать постоянной и равной 5,60(23) · 10⁻⁴ см² В⁻¹ с⁻¹. Это указывает на то, что в данных экспериментальных условиях в растворах преобладает одна форма хелата. Если допустимо существование в растворе в равновесном состоянии формы At⁺ и если правильно общепринятое предположение

о том, что в реакциях комплексообразования с одновалентными ионами металлов участвуют анионы только полностью диссоциированной ЭДТА^{16/}, т.е. L⁴⁻, тогда комплексный анион можно представить как AtL³⁻.

б. В относительно узком интервале pH /от 6,5 до 7,5/ наблюдается резкий спад абсолютной величины подвижности. Это указывает на переход в другую форму комплекса, связанную в первую очередь с изменением заряда аниона /вероятнее всего происходит протонирование хелата/.

в. В области pH от 3,5 до 6,5 результаты определения подвижности сильно варьируют. Возможно, что большой разброс экспериментальных данных обусловлен существованием в равновесии в этом интервале по меньшей мере двух ионных форм хелата. Комплексообразование астата с ЭДТА в этом интервале pH требует более детального исследования.

г. Около pH 3 экспериментально определяемая скорость астат-аниона становится равной нулю. Кроме вероятности образования гидролизных продуктов надо учесть возможность протонирования комплексного аниона до AtH₃L.

д. Параллельно проверялась возможность образования анионных форм астата в отсутствие комплексообразователя: имеется в виду At(OH)₂⁻, как форма стабилизации AtO⁺ в щелочном растворе^{17/}. Во всем исследованном интервале pH 3 ÷ 10 экспериментально не обнаружены анионные формы астата.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получено комплексное соединение астата с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Методом электромиграции установлено, что в интервале pH 7,5 ÷ 10,2 скорость хелат-аниона не зависит от pH среды.

2. Определена подвижность At-ЭДТА-аниона в данном интервале pH при постоянной ионной силе водного раствора / $\mu = 0,1/$ и температуре T = 298К: $\bar{u} = 5,60(23) \cdot 10^{-4}$ см² В⁻¹ с⁻¹.

3. ЭДТА представляет собой типичный хелатообразующий реагент, и реакции комплексообразования с ним характерны для элементов с выраженными металлическими свойствами. Поскольку At является элементом VII группы периодической системы, синтез хелатного комплекса с ЭДТА вносит новые аспекты в химию этого элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khalkin V.A., Herrmann E. - Isotopenpraxis, 1975, 11, p.333.
2. Khalkin V.A., Herrmann E., Noursev J.W., Dreyer I. - Chemiker-Ztg, 1977, 101, p.470.
3. Ван Фуцзюн, Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Тао-Нань. - Радиохимия, 1963, 5, с.351.
4. До Ким Тунг, Дудова И., Халкин В.А. - Радиохимия, 1973, 15, с.548.
5. Dreyer R., Dreyer I., Rösch F., Beyer G.-J. - Radiochem. Radioanal. Letters, 1982, 54, p.165.
6. Dreyer R., Dreyer I., Pfeiffer M., Rösch F. - Radiochem. Radioanal. Letters, 1982, 55, p.207.
7. Dreyer R., Dreyer I., Rösch F., Fischer S. - Z.Chem. (Leipzig), 1983, 230 p.346.
8. Vesser G.W.M., Diemer E.L. - Radiochim. Acta, 1983, 33, p.145.
9. Миланов М., Чан Ким Хунг, Шонинский Д., Реш Ф., Халкин В.А. - Радиохимия, 1987, 29, с.650.
10. Миланов М., Доберенц В., Маринов А., Халкин В.А. - Радиохимия, 1982, 24, с.520.
11. Milanov M., Doberenz W., Marinov A., Khalkin V.A. - J.Radioanal. Nucl. Chem., 1982, 82, p.101.
12. Milanov M., Marinov A., Tran Kim Hung, Doberenz W., Khalkin V.A. JINR, 6-83-209, Dubna, 1983.
13. Вахтель В.М. и др. - Радиохимия, 1976, 18, с.886.
14. Milanov M., Doberenz W., Khalkin V.A., Marinov A. - J.Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1984, 83, p.291.

15. Sillen G., E.Martell. Stability constants of metal-ion complexes. London spec. publ. No.17, 1964, 634.
16. Schwaezenbach G., Ackermann H. - Helv.Chim. Acta, 1947, p.30, 1798.
17. Visser G.Q.M., Dissertation. Univ. Amsterdam, 1982, 102.

Милес Ш. и др.

12-88-178

Электромиграционное исследование
 комплексообразования астата
 с этилендиаминтетрауксусной кислотой

Методом электромиграции обнаружено комплексообразование астата этилендиаминтетрауксусной кислотой в интервале pH от 3 до 10,2. Подвижность комплексного аниона при pH от 7,5 до 10,2, $\mu = 0,1$, $T = 298,1(1)$ имеет постоянную величину $u = 5,60(23) \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В отсутствие ЭДТА электромиграция анионных форм астата не наблюдалась в исследованном интервале pH 3÷10.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Milezs S. et al.

12-88-178

Formation of EDTA Complexes of Astatine

Using the electromigration method a monopositive astatine ion has been shown to form EDTA (H_4L) complexes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ solution at $\text{pH} = 3 \div 10$. The ion mobility of AtL^{3-} complex has been determined to be $5.60(23) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. At $\text{pH} 3 \div 10$ in the absence of EDTA no mobility of astatine anionic forms is shown.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988

Рукопись поступила в издательский отдел
 17 марта 1988 года.