

16  
B-17



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

---

Ван Фу-цзюн, Н.Г. Крылов, Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин

1450

СОСРАЖДЕНИЕ АСТАТИНА  
С НЕКОТОРЫМИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫМИ  
ОСАДКАМИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

В кн.: Соосаждение и адсорбция  
радиоактивных элементов.  
М.-Л., "Наука", 1965, с. 80-88.

Ван Фу-цзюя, Н.Г. Крылов, Ю.В. Норсеев, Чао Тао-янь, В.А. Халкин

1450

СОСЛАЖДЕНИЕ АСТАТИНА  
С НЕКОТОРЫМИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫМИ  
ОСАДКАМИ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

Направлено в журнал "Радиохимия"

Дубна 1963

2164/1 38

## В в е д е н и е

В предыдущей нашей работе<sup>/1/</sup> на основании данных об электромиграционном и ионообменном поведении астатина, окисленного бихроматом в азотнокислых растворах, было сделано заключение о существовании катиона астатина с вероятным зарядом +1. По аналогии с йодом предполагалось, что в растворе астатин находится в форме гидратированного катиона  $H_2O At^{+1/2}$ . Но так как никаких сведений о химической природе катиона получено не было, нельзя исключить существование других сложных одновалентных катионов, например, оксикатионов  $AtO^+$  или  $AtO_2^+$ . Правда, иодозил  $IO^+$  и иодил  $IO_2^+$  наблюдались только в концентрированной серной кислоте и олеуме<sup>/3/</sup>. Однако отсюда не следует, что микроколичества астатина не могут давать в разбавленных водных растворах минеральных кислот аналогичных соединений. Поэтому казалось необходимым подробное изучение химических свойств катиона астатина, что в конце концов должно привести к выбору правильной формулы иона. Какими же свойствами могут обладать катионы астатина? На этот вопрос нельзя было ответить на основании сведений о химии макроколичество йода и других галлоидов, так как их положительные ионы в водных растворах очень неустойчивы и поэтому их химические свойства практически не изучены. Рабочую гипотезу пришлось строить на более отдаленных аналогиях, предполагая, в частности, что астатил ион  $- AtO_2^+$  может походить на катионы типа  $MeO_2^+$ , а одновалентный астатин — на тяжелые одновалентные катионы. Для прогноза о свойствах  $AtO^+$  можно предположить, что этот оксикатион по ряду химических свойств подобен  $BiO^+$ , устойчивому в разбавленных (=1M) растворах кислот. Следовательно, исходя из отдаленных аналогий, экспериментально можно проверить присутствие в растворе однозарядных катионов. В частности, аналогия с тяжелыми одновалентными катионами, например, с  $Cs^+$  или  $Tl^+$  позволяла надеяться на соосаждение астатина с их труднорастворимыми солями за счет сокристаллизации, либо первичной обменной адсорбции. Это предположение и легло в основу настоящей работы, посвященной изучению поведения астатина, окисленного бихроматом, при осаждении соединений одновалентных элементов из азотнокислых растворов.

### Некоторые детали методики

Работа выполнялась с изотопами астатина, которые образуются при облучении тория протонами с энергией 660 Мэв. Радиохимически чистый астатин, сорбированный на металлическом теллуре, получался по ранее разработанной методике<sup>/4/</sup>. Препарат



растворялся при нагревании в 8-10 М  $HNO_3$ . Теллур и астатин окислялись бихроматом. Раствор разбавлялся до  $\approx 0,3$  М по  $HNO_3$  и фильтровался через колонку ( $\phi$  2 мм,  $l = 100$  мм), заполненную катионитом (Dowex 50x8, 200-400 меш). Следы теллура тщательно отмывались раствором 0,4 М  $HNO_3$  + 0,005 М  $H_2Cr_2O_7$ . Астатин десорбировался 4 М  $HNO_3$ , 0,005 М по  $H_2Cr_2O_7$ . Элюэнт служил исходным препаратом для рабочих растворов. Все растворы готовились на бидистилляте и химически чистой азотной кислоте. При приготовлении растворов и в ходе работы принимались меры по очистке и предохранению растворов от пылевидных загрязнений.

Все исследования с астатином выполнялись в азотнокислых растворах ( $> 0,5$  М  $HNO_3$ ), 0,005-0,01 М по  $H_2Cr_2O_7$ . Высокая кислотность требовалась, во-первых, для подавления адсорбции астатина химически инертными по отношению к элементу поверхностями и, во-вторых, для создания относительно высокого окислительного потенциала бихромата. Последнее необходимо для защиты микроколичеств астатина от случайных восстановителей. Как показали многочисленные определения, выполненные в ходе настоящей работы, химическое состояние астатина в растворе не изменяется в зависимости от условий окисления: концентрации кислоты и бихромата, длительности и температуры.

Высокая кислотность и потенциал ограничивают выбор соединений-соосадителей одновалентных элементов. Непригодны, например, тетрафенилбораты и роданиды, неустойчивые в этих условиях. Но есть много солей других анионов, ограниченно растворимых, особенно в присутствии одноименного иона, в разбавленной  $HNO_3$  и стабильных по отношению к окислителям.

Соосаждение, адсорбция на заранее полученных солях и сокристаллизация астатина при медленном охлаждении горячих насыщенных растворов изучались для бихроматов таллия и серебра; цезиевых, аммониевых и калиевых солей дигетерополикислот-фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой; йодатов серебра, бария и тория; перенатов и перхлоратов цезия.

Реактивы, использовавшиеся в работе, были квалификации Ч.Д.А. Как правило, дополнительная их очистка не проводилась.

При изучении адсорбции астатина солями гетерополикислот и йодатом серебра, рассчитанные количества соединений получались в центрифужных пробирках, осадки промывались и хранились до опыта под слоем раствора. Такой метод подготовки солей связан с тем, что сухие соединения, например, цезий фосфорновольфрамат, неустойчивы и при хранении быстро меняют свои свойства<sup>15/</sup>. При работе с бихроматами серебра, и таллия, таких предосторожностей не требовалось. Соли гетерополикислот готовились осаждением катиона щелочного металла избытком кислоты в 0,5 М  $HNO_3$ .

Распределение астатина между осадком и раствором изучалось при энергичном перемешивании суспензии ( $\approx 1000$  об/мин) в пробирке механической мешалкой. Опыты

выполнялись при температуре лаборатории:  $21 \pm 3^\circ\text{C}$ . Распределение астатина между осадком и раствором в опытах по адсорбции проходило довольно быстро: уже через полчаса не наблюдалось изменений относительных количеств астатина, адсорбированных осадком.

Интенсивность  $\alpha$  -  $\gamma$  - излучения препаратов измерялась гейгеровским счетчиком с установкой Б-2. Результаты, приведенные в таблицах, - среднеарифметические значения трех и более определений.

#### Сорбция катиона астатина суспензиями стекла, кварца и сульфата бария

Для проверки вероятности захвата астатина просто мелкодисперсными инертными осадками изучалась адсорбция астатина суспензиями стекла, кварца и сульфата бария при выбранных условиях эксперимента. Как следует из данных таблицы I, астатин практически полностью остается в растворе. Отсюда можно сделать заключение, что если нет прочной химической связи, адсорбции астатина на осадке с развитой поверхностью не происходит.

Т а б л и ц а 1

Сорбция астатина суспензиями стекла, кварца, сульфата бария  $V = 5$  мл;  
 $g = 100 \pm 1$  мг;  $t = 30$  мин;  $0,005 \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $0,01 \text{ M La}(\text{NO}_3)_3$

| Сорбент                          | Сорбция At в %        |                       |                     |                     |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
|                                  | $0,3 \text{ M HNO}_3$ | $0,5 \text{ M HNO}_3$ | $1 \text{ M HNO}_3$ | $2 \text{ M HNO}_3$ |
| Стекло типа "Пирекс" 12-15 $\mu$ | $1 \pm 2,5$           | $0,2 \pm 1,3$         | $0,0 \pm 0,7$       | $0 \pm 1$           |
| Кварц 12-15 $\mu$                | $0,5 \pm 0,4$         | $1,5 \pm 1,3$         | $1,3 \pm 1,2$       | $1,4 \pm 0,3$       |
| $\text{BaSO}_4 < 5 \mu$          | $2,2 \pm 0,7$         | $2,8 \pm 0,4$         | $1,7 \pm 0,7$       | $1,0 \pm 0,5$       |
| $\text{BaSO}_4$ х)               |                       | $1,2 \pm 1,2$         |                     |                     |

#### Извлечение астатина из растворов хроматами таллия и серебра

В тезисах Аппельмана<sup>18/</sup> приведены данные, согласно которым астатин соосаждается с хроматом свинца только на 5% после окисления элемента  $0,05 \text{ M Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  -  $0,1 \text{ M Cr}(\text{NO}_3)_3$  в  $0,3 \text{ M HClO}_4$ , при концентрации  $I_2 = 10^{-5} \text{ M}$ . Следовательно, на первый

х) Сульфат бария осаждался из астатиносодержащих растворов избытком  $\text{Ba}^{+2}$  или  $\text{SO}_4^{2-}$ . Лантана в растворе не было.

взгляд, изучение соосаждения астатина из изотнокислых растворов с  $Tl_2Cr_2O_7$ , казалось бесперспективным. Но с другой стороны, если астатин, окисленный бихроматом в азотной кислоте, одновалентен, и если справедливо наше предположение, что некоторые свойства этого тяжелого катиона подобны свойствам одновалентного таллия, то соосаждение или первичная обменная адсорбция астатина на бихромате таллия может иметь место. Проведенная экспериментальная проверка подтвердила это предположение (таблица 2). Во всех случаях, даже при относительно больших концентрациях кислоты и поливалентного иона, наблюдается увеличение астатина в осадок кристаллами  $Tl_2Cr_2O_7$ .

Т а б л и ц а № 2

Соосаждение и сорбция астатина  $Tl_2Cr_2O_7$ ,  $g = 20$  мг;  $V = 5$  мл;  
 $0,01$  М  $H_2Cr_2O_7$

| Процесс     | $[HNO_3]$ | % At<br>в осадке | Процесс     | $[HNO_3]$ | % At<br>в осадке  |
|-------------|-----------|------------------|-------------|-----------|-------------------|
| Соосаждение | 1М        | $95 \pm 1$       | Соосаждение | 3М        | $91,5 \pm 0,5$    |
| —           | 2М        | 94,5             | —           | 4М        | $84,0 \pm 2$      |
| —           | 2М        | 94 <sup>x)</sup> | —           | 4М        | $85,5 \pm 0,5^x)$ |
| Адсорбция   | 2М        | $84 \pm 1$       | —           | 5М        | 81                |
| —           | 2М        | $80 \pm 5^x)$    |             |           |                   |

x) В растворе  $10$  мг/мл  $La^{+3}$ .

$Tl^{+1}$  — единственный катион, бихромат которого очень плохо растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Согласно литературным данным [7] растворимость  $Tl_2Cr_2O_7$  в  $1$  М  $H_2SO_4$ ,  $0,01$  М по  $H_2Cr_2O_7$   $\approx 1,4 \cdot 10^{-2}$  мг/мл ( $\approx 2 \cdot 10^{-5}$  моль/литр). Растворимость незначительно повышается при увеличении концентрации кислоты в три-четыре раза.

В аналогичных условиях, кроме таллия, может осаждаться бихроматом только серебро. Но растворимость  $Ag_2Cr_2O_7$ ,  $3,0 \pm 0,2$  мг/мл при  $22 \pm 3^\circ C$  в  $0,5$ – $2,0$  М  $HNO_3$ ,  $0,01$  М по  $H_2Cr_2O_7$ .

Извлечение астатина бихроматом серебра изучалось как при осаждении  $Ag^+$  избытком  $H_2Cr_2O_7$ , так и при медленном росте кристаллов, вызванном охлаждением горячего насыщенного раствора. В обоих случаях выпадают крупные, хорошо сформированные кристаллы, с которыми соосаждается астатин.



Извлечение астатина  $Ag_2Cr_2O_7$ , пропорционально количеству соли в осадке. Тщательно это явление не изучалось, так как главной целью настоящей работы были поиски качественно новых свойств астатина.

Адсорбция астатина на заранее полученных кристаллах  $Ag_2Cr_2O_7$ , проходит менее полно, чем в процессе соосаждения, при прочих равных условиях. Полученные экспериментальные результаты по соосаждению и адсорбции астатина бихроматом серебра приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а № 3

1. Соосаждение и адсорбция астатина  $Ag_2Cr_2O_7$ ,  $g = 40$  мг,  $V = 5$  мл,  $0,01$  М  $H_2Cr_2O_7$

| Соосаждение |                 | Адсорбция   |                     |
|-------------|-----------------|-------------|---------------------|
| $[HNO_3]$ % | % At в осадке   | $[HNO_3]$ % | % At в осадке       |
| 0,5 М       | $76 \pm 2$      | 0,5 М       | $6,5 \pm 2$         |
| 0,5 М       | $80 \pm 2^{x)}$ | 0,5 М       | $11,5 \pm 5,5^{x)}$ |
| 1,0 М       | $76 \pm 8$      | 1,0 М       | $9, \pm 1$          |
| 2,0 М       | $74 \pm 8$      | 2,0 М       | $4,5 \pm 1,5$       |
| 3,0 М       | $65 \pm 10$     |             |                     |

x) В растворе 10 мг/мл  $La^{+3}$

II. Сокристаллизация At с  $Ag_2Cr_2O_7$  при медленном охлаждении насыщенного при  $100^\circ C$  раствора  $V = 4$  мл,  $0,5$  М  $HNO_3$ ;  $0,01$  М  $H_2Cr_2O_7$ , 10 мг/мл  $La^{+3}$

| Вес осадка        | % At в осадке | Вес осадка    | % At в осадке |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| $10,3 \pm 0,4$ мг | $16 \pm 6$    | $31 \pm 1$ мг | $51 \pm 8$    |

Данные по распределению астатина между осадком и азотнокислым раствором  $Ag_2Cr_2O_7$  очень интересны, на наш взгляд, тем, что они позволяют сделать заключение об объемной сокристаллизации бихромата серебра и катиона астатина. Такой вывод, естественно, нуждается в подтверждении более точными результатами.

Образование малорастворимых солей гетерополикислот в разбавленных минеральных кислотах — общее селективное свойство тяжелых однозарядных катионов. Эти соединения часто используются в радиохимической практике, как неорганические ионообменники для выделения и разделения радиоактивных изотопов щелочных элементов <sup>8,9,10/</sup>. Наиболее удобны для задач препаративной радиохимии соли фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислот. Предпочтительней работать с  $H_3 [ P(W_{12}O_{40}) ] \cdot nH_2O$ , соли которой устойчивы даже в 10 М  $HNO_3$ , тогда как фосфорномолибдаты изменяют состав при значительно более низких концентрациях кислоты <sup>11/</sup>. Поэтому, чтобы исключить возможные реакции астатина с продуктами разложения фосфорномолибдата, исследования выполнялись в основном с фосфорновольфрамовокислыми солями цезия ( $CsPW$ ), аммония ( $NH_4PW$ ) и калия ( $KPW$ ) с общей формулой  $Me_{3-x}H_x [ P(W_{12}O_{40}) ] \cdot nH_2O$ . Таллиевая соль, из-за образования труднорастворимых бихроматов, не использовалась. С фосфорномолибдатами цезия ( $CsPMo$ ) и аммония ( $NH_4PMo$ ) выполнено лишь несколько определений.

Соли гетерополикислот являются селективными адсорбентами и соосадителями одновалентных катионов только в кислых растворах, поэтому опыты с астатином проводились при концентрации азотной кислоты от 0,5 М до 8 М.

Самый существенный результат опытов с гетерополикислотами — это хорошее соосаждение и адсорбция катиона астатина  $CsPW$  и  $CsPMo$  (таблицы 4 и 8).

По своим ионообменным свойствам  $CsPW$  тождествен  $TiPW$ . Известно, что из азотнокислого раствора, содержащего сумму радиоактивных продуктов глубокого расщепления и деления урана протонами с энергией 150 Мэв,  $TiPW$  адсорбирует только тяжелые одновалентные катионы  $Ag^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  <sup>19/</sup>. Поэтому адсорбцию астатина можно рассматривать как подтверждение существования его одновалентного катиона. Однако извлечение астатина гетерополикислотами имеет ряд характерных особенностей, не свойственных другим одновалентным катионам, в частности  $Tl^+$  и  $Cs^+$ .

Во-первых, астатин адсорбируется и соосаждается только с цезиевыми солями (таблицы 4 и 8).

Во-вторых, соосаждение и сорбция возможны лишь в тех системах, где молярное отношение  $Cs^+ : [ P(W_{12}O_{40}) ]^3 > 3$ . Замена избытка цезия другими катионами, аналогичного эффекта не дает (таблица 5).

В третьих, адсорбция астатина  $CsPW$  оказывается возможной в насыщенных ( $\approx 1M$ ) растворах нитрата цезия, в которых адсорбция других элементов подавлена нацело (таблица 5).

Избирательность астатина по отношению к гетерополисолям в процессах и соосаж-



деня трудно объяснить иначе, чем изоморфизмом соответствующих солей астатина и цезия. Вероятнее всего эта первичная обменная адсорбция. Некоторое уменьшение количества захваченного  $CsPW$  астатина в присутствии  $La^{+3}$  и  $Ba^{+2}$  (таблица 4), не является основанием для сомнений о правильности этого заключения. Даже в случаях истинного изоморфизма, например,  $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2}$  или  $CsPMo_2 \rightleftharpoons Rb^{+}$  обмен ухудшается в присутствии посторонних ионов  $La^{+3}$  и  $UO_2^{+2}$  /12/.

Т а б л и ц а № 4

Соосаждение и адсорбция астатина  $CsPW$  из азотнокислых растворов.  
Расчетная концентрация  $CsNO_3=0,01$  М,  $V=5$  мл,  $g=50$  мг,  $0,005$  М  $H_2Cr_2O_7$ .

| Соосаждение |                     |           |                        | Адсорбция |                     |           |                      |
|-------------|---------------------|-----------|------------------------|-----------|---------------------|-----------|----------------------|
| $[HNO_3]$   | % At<br>в осадке    | $[HNO_3]$ | % At<br>в осадке       | $[HNO_3]$ | % At<br>в осадке    | $[HNO_3]$ | % At<br>в осадке     |
| 0,5 М       | 98                  | 2,0 М     | 98±0,5                 | 0,5 М     | 90                  | 2,0 М     | 71±3 <sup>xxx)</sup> |
| 0,5 М       | 15±1 <sup>x)</sup>  | 2,0 М     | 78±0,5 <sup>xx)</sup>  | 1,0 М     | 87                  | 4,0 М     | 82±2                 |
| 1,0 М       | 99                  | 2,0 М     | 96±0,5 <sup>xxx)</sup> | 1,0 М     | 4±1 <sup>x)</sup>   | 6,0 М     | 30±1                 |
| 1,0 М       | 16±1 <sup>x)</sup>  | 4,0 М     | 91±2                   | 2,0 М     | 83±1                | 8,0 М     | 5±1                  |
| 1,0 М       | 94±3 <sup>xx)</sup> | 8,0 М     | 56±0,5                 | 2,0 М     | 46±2 <sup>xx)</sup> |           |                      |

x)  $[Cs^{+}]_2 \cdot [P(W_{12}O_{40})]^{-3} \leq 3$  ,

xx) 10 мг/мл  $La^{+3}$  , xxx) 10 мг/мл  $Ba^{+2}$

Т а б л и ц а № 5

Адсорбция астатина на 50 мг  $CsPW$  в зависимости от концентрации различных катионов в 2 М  $HNO_3$  ,  $V=5$  мл;  $0,005$  М  $H_2Cr_2O_7$  .

| $[Me^{+n}]$      | % At<br>в осад. | $[Me^{+n}]$     | % At<br>с осадке | $[Me^{+n}]$      | % At<br>в осадке | $[Me^{+n}]$      | % At<br>в осадке |
|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,01 М $K^{+}$   | 5±2,5           | 0,01 М $Cs^{+}$ | 83±1             |                  |                  | 0,01 М $La^{+3}$ | 4±2              |
| 0,01 М $Ag^{+}$  | 7±1,5           | 0,05 М $Cs^{+}$ | 77±5             |                  |                  | 0,07 М $Ba^{+2}$ | 0                |
| 0,001 М $Cs^{+}$ | 12±10           | 0,1 М $Cs^{+}$  | 79±3             | 1,0 М $Cs$       | 94±1             | 0,07 М $La^{+3}$ | 0                |
| 0,005 М $Cs^{+}$ | 78±6            | 0,5 М $Cs^{+}$  | 96±1             | 0,01 М $Ba^{+2}$ | 2,5±2,5          |                  |                  |

Т а б л и ц а № 6

Адсорбция (А) и соосаждение (С) астатина различными солями гетерополи-  
кислот из 1М  $HNO_3$ . Концентрация  $MeNO_3 = 0,01 M$   $Me^+ = K^+, NH_4^+, Cs^+$  ;  
 $0,005 M$   $H_2Cr_2O_7$ ;  $g = 50$  мг;  $V = 5$  мл.

| Соединение  | At % At в осадке | Соединение   | % At в осадке |
|-------------|------------------|--------------|---------------|
| $CsPMo(A)$  | $81 \pm 1,5$     | $NH_4PW(A)$  | $4,5 \pm 3$   |
| $CsPMo(C)$  | $75 \pm 5$       | $KPW(C)$     | $0^{xx)}$     |
| $NH_4PW(C)$ | $2 \pm 1^x)$     | $NH_4PMo(A)$ | $4,5 \pm 1$   |
| $NH_4PW(C)$ | 0                | $NH_4PMo(C)$ | $12 \pm 12$   |

x) В растворе нет  $NH_4^+$

xx) 70 мг  $KPW$ , 10 мг/мл  $La^{+3}$

В растворах  $HNO_3$  гетерополисоли имеют преимущественно кислую структуру, например,  $Cs_2H[P(W_{12}O_{40})] \cdot nH_2O$  /11/, /16/. Если допустить, что астатин адсорбируется только нормальной солью и при этом удерживается прочнее цезия, тогда роль свободных ионов цезия в растворе заключается в образовании на поверхности кристаллов участков с насыщенной структурой, на которых будет происходить адсорбция субмикрочастиц катиона астатина. Если развить эту точку зрения, то необходимо допустить, что аммониевые и калиевые соли фосфорновольфрамовой и молибденовой кислот не образуют в кислых растворах, содержащих одноименный катион, нормальных солей /16/ и поэтому не могут адсорбировать катион астатина. Из данных работ /9,13/ следует, что устойчивость калиевой и аммониевой солей фосфорномолибденовой кислоты и в  $10^3$  раз меньше цезиевой соли. Поэтому сделанное выше допущение кажется вполне вероятным. Возможно, что кроме  $CsPW$  другим хорошим адсорбентом и соосаждителем астатина будет  $TIPW$ , практически тождественный по многим свойствам фосфорновольфрамату цезия.

Адсорбция астатина только цезиевыми солями может быть также следствием ряда жестких требований, которые предъявляет кристаллическая структура гетерополисоли к размеру сорбируемого катиона. Известно, например, что  $Rb^+(1,49 \text{ \AA})$  адсорбируется на  $NH_4PMo$  значительно хуже, чем  $Cs^+(1,63 \text{ \AA})$  /13/.

Все выше приведенные объяснения следует рассматривать только как предположения о причинах аномального поведения астатина по отношению к солям дигетерополикислот. Достоверные данные могут быть получены только при тщательной экспериментальной проверке, которая в настоящей работе сделана не была.

#### Соосаждение астатина с иодатами

Соосаждение астатина с труднорастворимыми иодатами, в том числе и после

окисления бихроматом<sup>/6/</sup>, обычно рассматривается как доказательство существования астациона  $AtO_3^-$ . Но если астатин окисляется бихроматом до одновалентного катиона, то не исключена возможность соосаждения его не в виде астата металла, например,  $AgAtO_3$ , а в форме иодата астатина. Наиболее удобным неизотопным носителем при изучении соосаждения астатина с иодатом одновалентного металла был бы  $Tl^+$ . Но растворимость  $TlIO_3$ , 0,4 мг/мл, что почти на два порядка больше чем для  $Tl_2Cr_2O_7$ . Следовательно, с этой солью нельзя работать в бихроматосодержащих растворах. В качестве неизотопного носителя пришлось использовать серебро. В данном случае, из-за относительно высокой растворимости  $Ag_2Cr_2O_7$  легко подобрать условия, в которых не образуется осадок бихромата.

В таблице 7 собраны экспериментальные данные о соосаждении астатина с  $AgIO_3$ . Наиболее полно астатин увлекается осадком при осаждении серебра избытком  $KIO_3$ , хуже - при избытке серебра.

Т а б л и ц а № 7

Соосаждение астатина с  $AgIO_3$  (15 мг),  $Ba(IO_3)_2$  (40 мг) и  $Th(IO_3)_4$  (40 мг) из 0,5 М  $HNO_3$ ; 0,005 М  $H_2Cr_2O_7$ ; V = 5 мл

| Осадок       | Дополнительные компоненты в растворе     | % $A^+At$ в осадке | Примечания  |
|--------------|--|--------------------|---|
| $AgIO_3$     | 0,01 М $KIO_3$                           | 96±1               | Иодат осаждался серебром                            |
| -"           | 0,01 М $KIO_3$ + 10 мг/мл $La^{+3}$      | 92,5±1,5           | -"  |
| -"           | -"                                       | 92±2               | Серебро осаждалось иодатом                          |
| -"           | 0,05 М $Ba(NO_3)_2$                      | 88±5,5             | Серебро осаждалось эквивалентным количеством иодата |
| -"           | 0,05 М $La(NO_3)_3$                      | 93±1               | -"  |
| -"           | 0,01 М $AgNO_3$                          | 91±2               | Иодат осаждался серебром                            |
| -"           | 0,01 М $AgNO_3$ + 10 мг/мл $La^{+3}$     | 82±4               | -"  |
| -"           | -"                                       | 89±4               | Серебро осаждалось иодатом                          |
| -"           | 10 мг/мл $La^{+3}$                       | 91±1,5             | Адсорбция на предварительно сформированном осадке   |
| $Ba(IO_3)_2$ | 0,02 М $KIO_3$                           | 95                 | Барий осаждался иодатом                             |
| -"           | 0,02 М $Ba(NO_3)_2$                      | 59±4               | -"  |
| -"           | 0,02 М $Ba(NO_3)_2$ + 10 мг/мл $La^{+3}$ | 11±2               | -"  |
| $Th(IO_3)_4$ | 0,01 М $KIO_3$                           | 47±5               | Торий осаждался иодатом                             |
| -"           | 0,01 М $Th(NO_3)_4$                      | 9,5±1,5            | Иодат осаждался торием                              |



Порядок добавления реактивов и большая - до 10 мг/мл концентрация многозарядного иона  $La^{+3}$  практически не сказываются на результатах. Эти факты указывают на то, что причиной соосаждения астатина с  $AgIO_3$  является изоморфизм. Следовательно, астатин образует труднорастворимый иодат, и поэтому должен соосаждаться не только с иодатом серебра, но и с иодатами многозарядных катионов, но природа соосаждения здесь должна быть иная. Действительно, при осаждении бария избытком иодата, почти весь астатин оказывается в осадке. При обратном соотношении реагентов, количество соосажденного астатина уменьшается в два раза, а в присутствии 10 мг/мл  $La^{+3}$  - на порядок. Аналогичная картина и с иодатом тория (таблица 7).

Результаты опытов по соосаждению астатина с иодатами тория и бария интересны еще и по другой причине. Хорошо видно, что в растворе нет  $AtO_3^-$  - изоморфного  $IO_3^-$ . На этом основании, вероятно, можно исключить существование в растворах иона астатила. В противном случае за счет сдвига равновесия  $AtO_2^+ \rightleftharpoons AtO_3^-$  вправо, астатин количественно соосаждался бы с  $Ba(IO_3)_2$  и  $Th(IO_3)_4$  в присутствии избытка катионов.

#### Хлоридный комплекс астатина

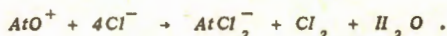
На степень соосаждения и адсорбции астатина бихроматом таллия и цезий-фосфорновольфраматом большое влияние оказывает добавление в азотнокислый раствор хлориона. При концентрациях  $[Cl^-] \geq 0,1$  М астатин осадками из растворов не извлекается. Соосажденный и адсорбированный астатин можно вымыть из  $Tl_2Cr_2O_7$  и  $CsPW$  разбавленной соляной кислотой (таблица 8).

Данные по электромиграции, полученные на бумаге с разбавленным  $HCl$  азотнокислым препаратом катиона астатина, показывают, что в присутствии  $HCl$  астатин находится в анионной форме (рис. 1).

Приведенную выше сумму экспериментальных фактов можно объяснить возникновением хлоридных комплексов астатина  $AtCl_2^-$  или  $AtCl_4^-$ , аналогичных хорошо известным  $ICl_2^-$  и  $ICl_4^-$ . Согласно литературным данным  $^{14}I/ICl_4^-$  - это соединение одновалентного йода, с ковалентно присоединенной молекулой хлора. В растворах с малым содержанием свободного хлора комплекс неустойчив и распадается на  $ICl_2^-$  и  $Cl_2$ . Если в этом отношении астатин подобен йоду, то в хлоридосодержащих растворах существует анион  $AtCl_2^-$ . Предположения о существовании такого комплекса астатина, уже не раз высказывались в литературе <sup>/8,15/</sup>.

Константа нестойкости  $AtCl_2^-$  должна быть  $< 10^{-3}$ , если исходить из результатов по соосаждению и десорбции для бихромата таллия. При этом предполагается,

что 1) в 1M HCl концентрация  $AtCl_2^- \gg AtCl$  и 2) валентность астатина в азотнокислом и солянокислом растворах одинакова, иными словами, нет реакции



Т а б л и ц а № 8

Десорбция астатина HCl с  $Tl_2Cr_2O_7$  и CsPW

| Осадок        | Предыдущий процесс        | [HCl]                           | % At в растворе |
|---------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------|
| $Tl_2Cr_2O_7$ | Адсорбция из 2M $HNO_3$   | 1M HCl +<br>+0,01M $H_2Cr_2O_7$ | 99±1            |
| -"            | Соосаждение из 2M $HNO_3$ | -"                              | 98±2            |
| CsPW          | -"                        | 0,5 M HCl                       | 74±3            |
| -"            | Адсорбция из 2M $HNO_3$   | -"                              | 82±2            |

Данные таблицы 8 интересны не только тем, что они иллюстрируют вымывание астатина соляной кислотой, но и тем, что соосажденный и адсорбированный астатин вымывается одинаково.  $Tl_2Cr_2O_7$  и CsPW практически нерастворимы при условиях десорбции. Если бы сокристаллизация была объемная, то после обработки соляной кислотой солей, содержащих астатин, в раствор из соосажденных препаратов астатин должен переходить хуже, чем из адсорбированных. Этого не наблюдается. Следовательно мы имеем дело с первичной обменной адсорбцией, когда астатин находится на поверхности кристаллов.

В заключение этого раздела следует отметить, что связанный в хлоридный комплекс астатин не соосаждается с  $AgCl$ . Соосаждение не происходит ни при каких условиях. Например, из 1M  $HNO_3$ , 0,1 по HCl можно избытком  $AgNO_3$  осадить весь хлорид и при этом астатин количественно остается в растворе.

Предположение о подобии химических свойств катиона астатина и тяжелых одновалентных ионов типа  $Tl^+$  не всегда подтверждается экспериментально. В частности, астатин плохо соосаждается с  $CsClO_4$  и  $CsReO_4$  (таблица 9). В аналогичных условиях микроколичества таллия захватываются осадком на 70-80%. Такая "неудача" не является неожиданной. Можно говорить только о подобии некоторых химических свойств одновалентного катиона астатина и, например,  $Tl^+$ , но не об их химическом тождестве.

Т а б л и ц а № 9

| Процесс  | Раствор над осадком<br>(5 мл)  | Вес осадка | % At<br>в осадке |
|--|--|------------|------------------|
| Соосаждение<br>At с $CsReO_4$  | 0,5 $HNO_3$ , 0,01 M $La(NO_3)_3$ ,<br>0,005 M $H_2Cr_2O_7$ ,<br>0,025 M $HReO_4$ , 12,8 мг/мл $CsReO_4$ | 55 мг      | 5,5±1,5          |
| Сокристаллизация<br>при медленном охлаждении насыщенного при 100° C раствора $CsClO_4$ | 0,5 M $HNO_3$ ,<br>0,01 M $La(NO_3)_3$ ,<br>0,005 M $H_2Cr_2O_7$ ,<br>12 мг/мл $CsClO_4$                 | 80 мг      | 7±0,2            |

### В ы в о д ы

Астатин, окисленный бихроматом в азотнокислых растворах, соосаждается с  $Pt_2Cr_2O_7$ ,  $Ag_2Cr_2O_7$ , фосфорновольфраматами и фосфорномолибдатами цезия,  $AgIO_3$ . Все соли, кроме бихромата серебра, хорошо адсорбируют астатин из азотнокислых растворов. Эти свойства элемента подтверждают ранее сделанное заключение о существовании в растворе одновалентного катиона астатина.

### Л и т е р а т у р а

1. Ван Фу-цзюи, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия 5, № 3, 351 (1963).
2. R.P. Bell, E. Gells, J. Chem. Soc., October, 2734, 1951.
3. J. Arotzky, H. Mishra, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., July, 2582 (1962).
4. Б.Н. Бедяев, Ван Юн-юй, Е.Н. Синотова, Л. Немет, В.А. Халкин. Радиохимия, 2, № 5, 603 (1960).
5. Бабад-Захряпин. Успехи химии, 25, № 11, 1373 (1956).
6. E.H. Appelman, Thesis UCRL-9025, January 1960, p.54.
7. Н.И. Башилова. ЖАХ, 13, № 5, 544 (1958).
8. J. Van Smit, W. Robb, J.J. Jacob, Nucleonics 17, No. 9, 118, (1958)
9. H.L. Caron, Z.T. Sugihara, Analyt. Chem. 34, No.9, 1082 (1962).
10. А.К. Лаврухина, В. Коуржим, С.С. Родин. Acta Chi. Acad. Scient. Hungaricue 33, No.3, 309, 1962.
11. J. Krtil, V. Kouřim, J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 3/4, 367 (1960).
12. D. Grossman, G. Herzman, Доклад на симпозиуме 'Discussion on Nuclear Chemistry', Оксфорд 18-20/IX-1962 г.



13. J. van R.Smit, J.J.Jacob, W.Robb, J.Inorg. Nucl. Chem. 12, 1/2, 95 (1959).
14. W.B.Person, H.Stammreich, G.R.Anderson, R.Forperis, J.N.Fordemwalt, J.Chem. Phys. 35, No.3, 308,(1961).
15. H.M.Neuman, J.Inorg. Nucl. Chem. 4, No. 5/6, 349 (1957).
16. Н.Б. Михеев, В.И. Спицын. ЖНХ, 3, № 10, 2320 (1958).

Рукопись поступила в издательский отдел  
2 ноября 1963 г.

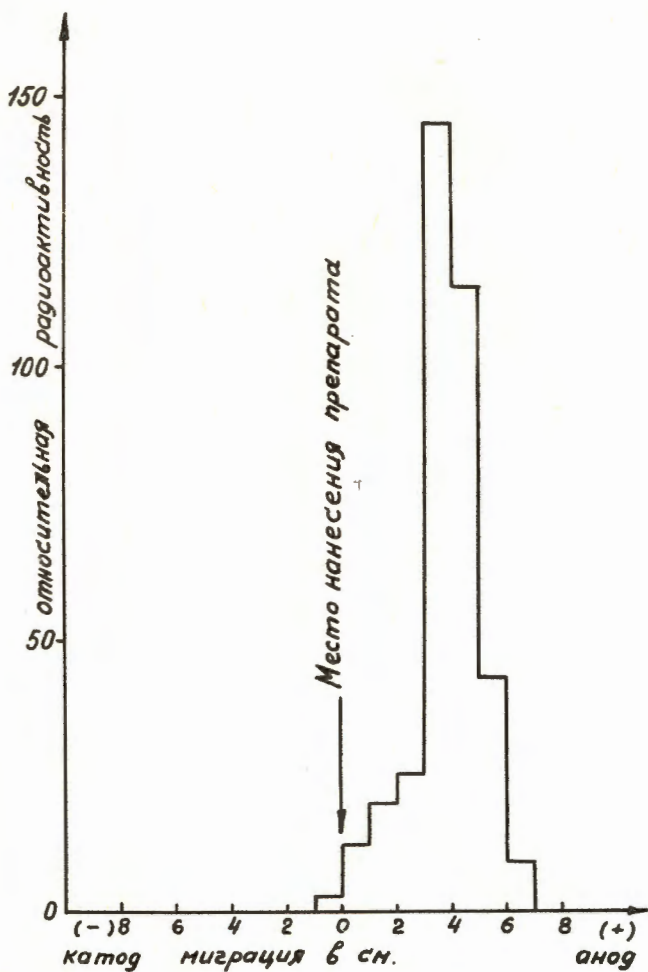


Рис. 1. Миграция аstatина в электрическом поле  $U = 300$  вольт на полоске хроматографической бумаги типа "Б"  $20 \times 1,5 \text{ см}^2$ . Состав раствора препарата и пропитывающего бумагу  $0,1 \text{ M HNO}_3 + 0,6 \text{ M HCl} + 0,005 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_7$ .