

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



6/II-78

6 - 11056

A-722

701/2-78

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ПОЛУЧЕНИЕ

НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ
НА БУМАГЕ И БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

1977

6 - 11056

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ПОЛУЧЕНИЕ

НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗОМ
НА БУМАГЕ И БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical Letters"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Драйер И. и др.

6 - 11056

Получение некоторых неорганических форм астата и изучение их свойств электрофорезом на бумаге и бумажной хроматографией

Найдены условия окисления астата до пяти- и семивалентного состояния. Приводится сравнение поведения астата и перастата с нодатом и периодатом при электрофорезе на бумаге и при бумажной хроматографии.

Показано, что перастат стабилен в щелочных и нейтральных средах, но при подкислении растворов перастатата последний восстанавливается до астатата.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

© 1977 Объединенный институт ядерных исследований Дубна

Кислородсодержащие анионы астата были идентифицированы по аналогии их поведения с периодатом и нодатом при электрофорезе на бумаге в нейтральных электролитах ^{/1,2/}. Соединение, идентифицированное как перастатат, подобно периодату, оставалось на месте нанесения. Изоморфная сокристаллизация этого аниона с периодатами калия и цезия подтверждала правильность его идентификации. Анион, определенный как астатат, мигрировал вдвое медленнее астатида. Примерно такое же отношение скоростей миграции наблюдалось для пары JO_3^-/J^- . Основной задачей нашей работы был анализ продуктов окисления астата различными реагентами. Очевидно, что электрофорез на бумаге, позволяющий определять известные соединения и, вероятно, наблюдать новые /если бы они образовались в условиях эксперимента/ - наиболее удобный для этой цели метод. Нами также была изучена хроматография валентных форм астата на бумаге в нескольких элюирующих системах, которые ранее использовались для разделения анионов йода ^{/3/}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат выделяли газотермохроматографически ^{/6/} из тория, облученного протонами с энергией 680 МэВ. Адсорбированный на платине или серебре астат возгоняли при 500°С и пары элемента поглощали в воде. Нейтральный раствор астата служил исходным при приготовлении препаратов различных валентных форм астата. Для этого к 0,2 мл исходного раствора добавляли указанные ниже количества окислителей и 15-20 мин нагревали до 90°С.

Астат окисляли:

2M KOCl - 1M KOH/0,03 мл/; 20% раствором хлорамина Б-С₆H₅SO₂NaCl/0,03 мл/; XeF₂/1-2 мл/ в нейтральных и щелочных /0,5 M NaOH/ растворах; 3·10⁻⁴M /0,05 мл/ и 3·10⁻²M /0,1 мл/ KJO₄; 0,1 M KMnO₄ /0,1 мл/ в щелочном растворе /0,2 M NaOH/, с последующим восстановлением перманганата до MnO₂ этанолом /0,03 мл/. Астат до At⁻ восстанавливали N₂H₅OH.

Электрофорез соединений астата проводили при 1000-1200 В в нейтральных или слабощелочных электролитах: 0,1M Na₂SO₄ или диметилформамид /DMF/-3M NH₄OH, при объемном соотношении компонентов смеси 1:2.

Для эффективного теплоотвода полоски бумаги ватман 1 закрывались тефлоновыми пленками и зажимались между металлическими пластинами, охлаждаемыми водой.

Хроматографию соединений астата проводили на бумаге ватман 1 или FNI / ГДР, VEB Niederschlag / со следующими элюентами: DMF - 3M NH₄OH /от 1:2 до 8:1/, ацетон-вода /4:1/, бутанол - 3M NH₄OH/5:1/.

Распределение астата на бумаге после электрофореза или хроматографии определялось сцинтилляционными счетчиками.

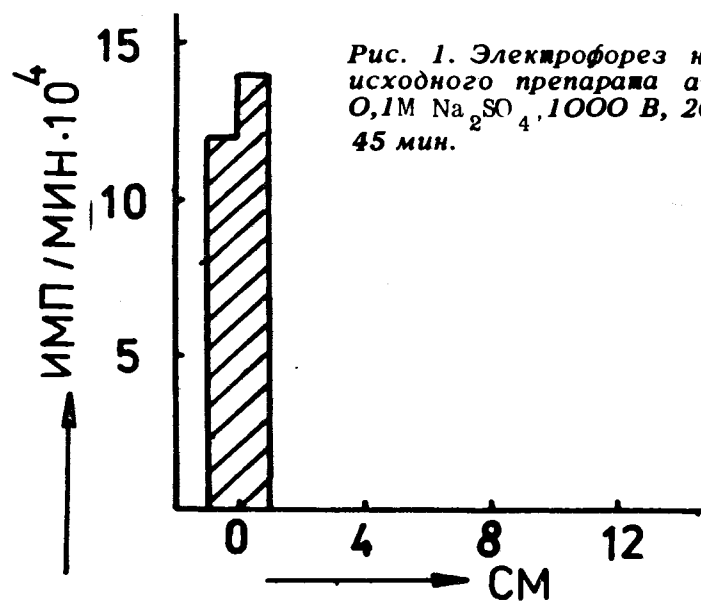


Рис. 1. Электрофорез на бумаге исходного препарата астата; 0,1M Na₂SO₄, 1000 В, 20 В/см, 45 мин.

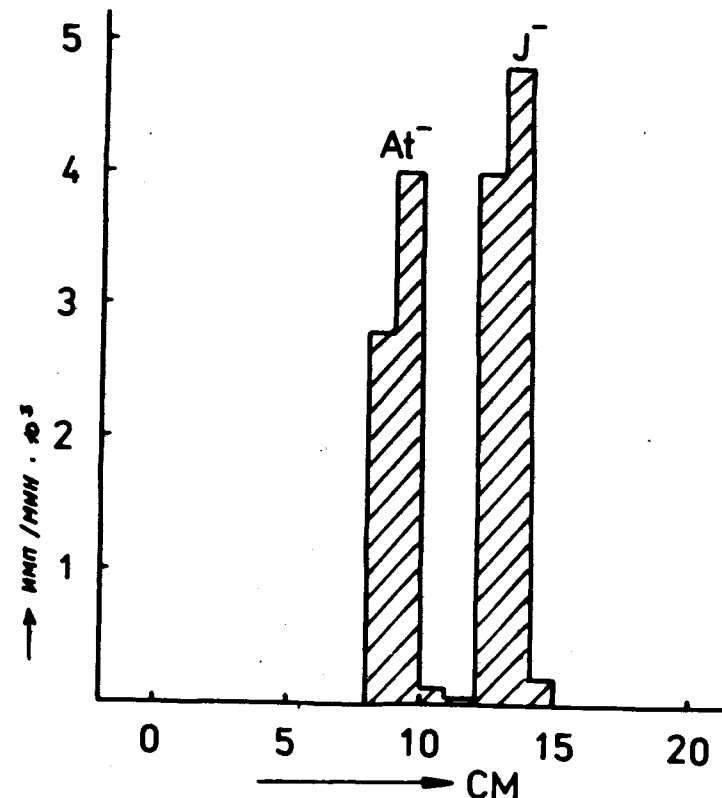


Рис. 2. Электрофорез на бумаге астаида и иодида без носителя. Электролит: DMF-3M NH₄OH 1:2; 1000 В; 20 В/см, 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофоретический анализ исходных препаратов астата в нейтральных и слабощелочных электролитах обнаружил только одну, немигрирующую, форму /рис. 1/. Подкисление препаратов до 0,5 M H₂SO₄ свойств астата не меняло. Мы предполагаем, что из-за ультрамалых количеств элемента /~10⁻⁹ г/ и более низкой, чем для других галогенов, энергии диссоциации At₂

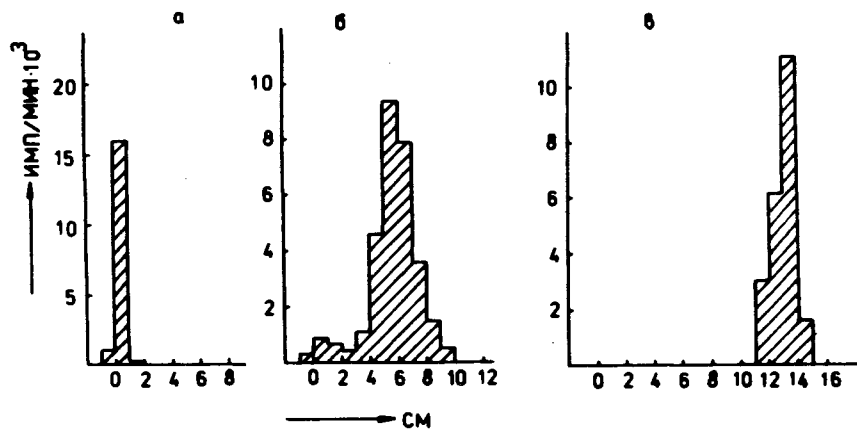


Рис. 3. Электрофорез соединений At в 0,1M Na₂SO₄; 1000 В, 20 В/см, 45 мин. а/ At⁰ окислен XeF₂ в щелочном растворе; б/ At⁰ окислен XeF₂ в нейтральном растворе; в/ At⁰ восстановлен гидразингидратом.

/28 ккал/моль - экстраполяционная оценка/, астат возгонялся с платины или серебра и поглощался в воде в атомарной форме. Следовательно, исходные растворы - это, вероятно, растворы атомарного астата: At⁰. Очевидно, потому, что в растворах не было молекул At₂, в слабощелочных электролитах не наблюдался At⁻, который должен был бы образоваться в результате реакций диспропорционирования At₂ и распада иона гипоастатита. Гидразин-гидрат восстанавливал At⁰ до аниона, скорость миграции которого при электрофорезе составляла 0,72-0,76 от скорости иодида /рис. 2/. Анион идентифицирован нами как астатид.

Окисление астата в нейтральных растворах XeF₂ /рис. 3б/, 3 · 10⁻⁴ M KJO₄ /рис. 4б/, хлораминном В /рис. 5/ и KOCl в щелочном растворе, приводило к образованию аниона, скорость миграции которого составляла 0,53-0,57 от скорости астатиды. Для иодата и иодида это отношение было 0,54. Такое совпадение отношений скоростей миграции дало нам основание идентифицировать окисленную форму астата как астатат. Из одинаковых отношений скоростей миграции астатата и астатиды, иодата и иодида следует, что отношение скоростей AtO₃⁻ и

JO₃⁻ такое же, как у пары At⁻ и J⁻: 0,72-0,76. По аналогии с йодом мы пытались окислить At⁰ до AtO₃⁻ перманганатом в щелочной среде. Однако исследовать полученную форму астата не удалось, так как, в отличие от иодата, он полностью сорбировался на MnO₂, которая выпадала при восстановлении перманганата этанолом.

Окисление астата XeF₂ в 0,5 M NaOH, в соответствии с ранее полученными результатами /2/, приводило к образованию перастатата - неподвижной при электрофорезе формы /рис. 3а/. Перастатат, подобно периодату /3-5/, оказался неустойчивым в кислых растворах: при pH < 1, после непродолжительного нагревания раствора /5-10 мин, 90°С/ он переходил в астатат /рис. 6/. Неустойчивостью перастатата в кислых растворах, очевидно, объясняются различия в результатах окисления At⁰ дифторидом ксенона в нейтральных и щелочных средах: в первом случае, из-за подкисления раствора образующейся в процессе разложения дифторида ксенона HF, конечным продуктом окисления оказывался AtO₃⁻. Восста-

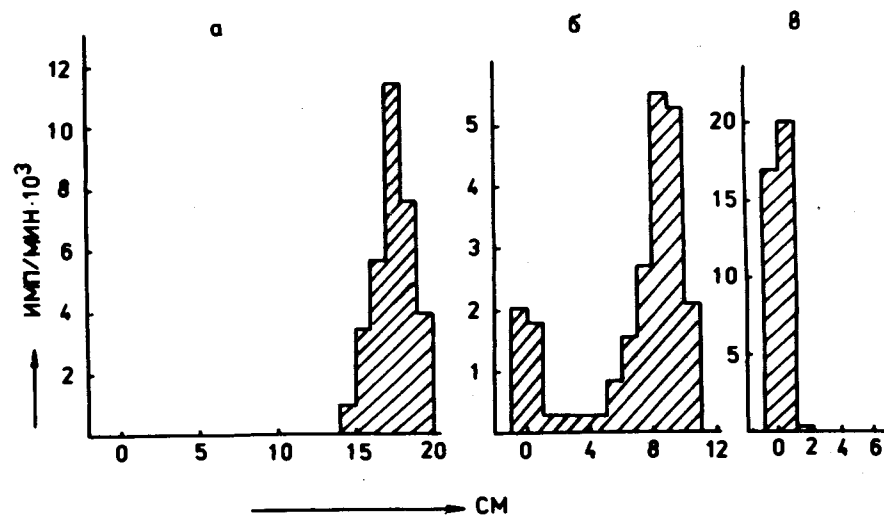


Рис. 4. Электрофорез соединений At в ДМФ-3M NH₄OH 1:2; 1000 В, 33 В/см; 60 мин. а/ At⁻, б/ AtO₃⁻ / At₂⁰ окислен 1 · 10⁻⁴ M KJO₄ /; в/ AtO₄⁻ / At⁰ окислен 1 · 10⁻⁴ M KJO₄ /.

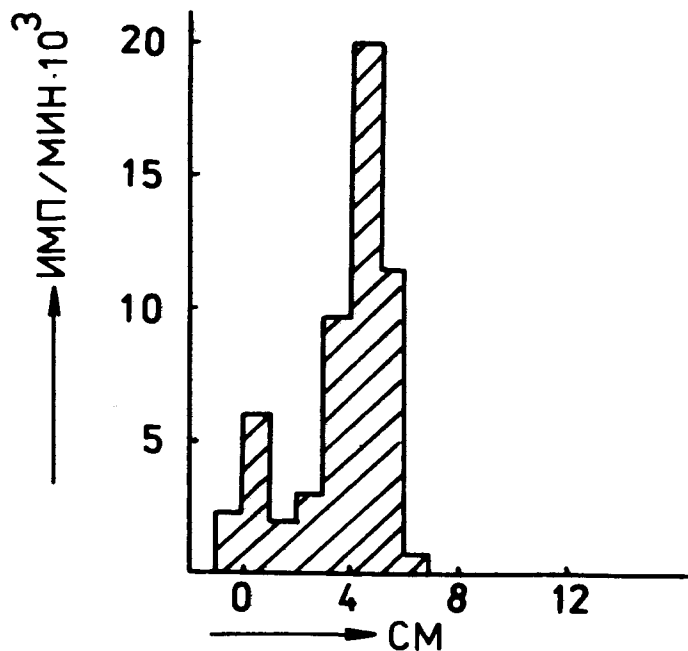


Рис. 5. Электрофорез AtO_3^- в $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$; 1000 В , 20 В/см , 45 мин . AtO_3^- получен окислением At° хлоратином Б или KOCl в щелочном растворе.

новление перастата в кислых растворах позволяло отличать высшую окисленную форму от нейтрального астата, на электрофоретические свойства которого подкисление не влияло.

В работе /7/ очень коротко, в подстрочном примечании, без указания каких-либо условий опыта упоминалось об окислении астата до перастата парой $\text{JO}_3^-/\text{JO}_4^-$. Эти данные подтвердились в наших экспериментах: при концентрации периодата порядка 10^{-2} М , окисление At° быстро проходило до перастата /рис. 4в и 7в/ в нейтральных и щелочных средах. Подкисление растворов, например, до $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$, приводило к восстановлению семивалентного астата до пятивалентного, несмотря на относительно высокую концентрацию периодата.

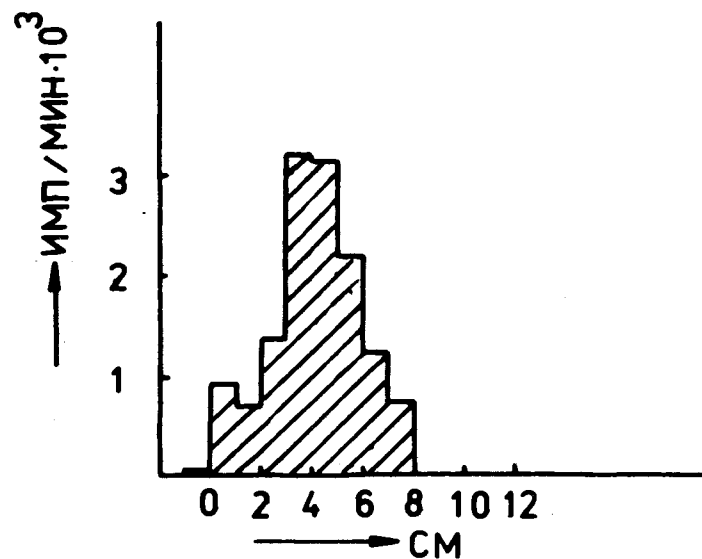


Рис. 6. Электрофорез AtO_3^- в $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$; 1000 В , 20 В/см , 45 мин . AtO_3^- был получен после подкисления AtO_4^- $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$.

Таблица

Значения R_f астата и йода при хроматографии на бумаге ватман 1 с элюентами: I/ ацетон-вода /4:1/, II/ ДМФ-3М NH_4OH /2:1/, III/ Н-бутанол - 3М NH_4OH /5:1/.

элюент	At°	At^-	J^-	AtO_3^-	JO_3^-	AtO_4^-	JO_4^-
I	0	0,9-0,95	0,9 0,95	0,9 0,95	0	0	0
II	0	0,9-0,88	0,9 0,88	0,85	0,42	0	0
III	0	0,3	0,3	0,9 0,95	0	0	0

Окисление At° периодатом, вероятно, наиболее простой и надежный путь получения препаратов астатата и перастатата, удобных для изучения свойств анионов различными методами, в том числе и бумажной хроматографией.

Полученные значения R_f для различных валентных состояний астата и йода в нескольких элюентах приведены в таблице.

Для всех элюентов наблюдалось резкое различие в поведении AtO_3^- и JO_3^- при хроматографии на бумаге: зона астатата всегда находилась вблизи фронта растворителя. Благодаря этому были возможны разделения астатата / $R_f = 0,3$ / и астатата / $R_f = 0,9-0,95$ / с бутанол-аммиачным элюентом / рис. 7 / и не годились для этой цели растворы ДМФ-3М NH_4OH , с которыми очень хорошо разделялись соединения йода ^{131}I . Результаты анализов методом хроматографии на бумаге с бутанол-аммиачным элюентом, при идентификации кислородсодержащих анионов астата, полученных в различных условиях, всегда совпадали с результатами электрофореза. В частности,

бумажной хроматографией было подтверждено образование астатата при восстановлении перастатата в кислых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nagy G.A., Khalkin V.A., Noursev Yu.V. *Mag. Kemiai Foly*, 1967, 73, p. 191.
2. Халкин В.А. и др. ДАН СССР, 1970, 195, с. 623.
3. Драйер И. и др. ОИЯИ, 12-11055, Дубна, 1977.
4. Das M., Heyn A.H.N. Agarwal R.P. *Talanta*, 1970, 17, p. 925.
5. Galliford O.J., Nuttal R.H., Ottaway J.M. *Talanta*, 1972, 19, p. 871.
6. Вахмель В.М. и др. ОИЯИ, P12-8896, Дубна, 1975.
7. Samson G. *Organic Compounds of Astatine Dissertation*, 1971, Amsterdam.

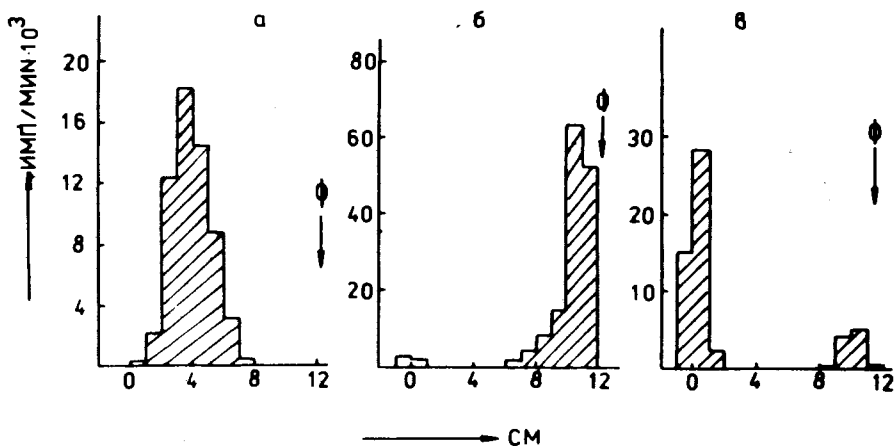


Рис. 7. Хроматография на бумаге в растворе Н-бутанол-3М $\text{NH}_4\text{OH}/5:1$. а/ At^- , б/ $\text{AtO}_3^- / \text{At}^\circ$ окислен $1 \cdot 10^{-4}$ М KJO_4 ; в/ $\text{AtO}_4^- / \text{At}^\circ$ окислен $1 \cdot 10^{-2}$ М KJO_4 .

Рукопись поступила в издательский отдел
2 ноября 1977 года.