

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

УЗ87/83

22/8-83

6-83-396

М.Миланов, В.Доберенц, В.А.Халкин, А.Маринов

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО
ОДНОЗАРЯДНОГО ИОНА АСТАТА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Направлено в "Journal of Radioanalytical
Chemistry" и на X Международную
радиохимическую конференцию /Мариански
Лазни, ЧССР, 26-30 апреля 1982 г./

1983

1. ВВЕДЕНИЕ

Астат, окисленный бихроматом, в отличие от других галогенов, стабилизируется в растворах кислот в форме положительного однозарядного иона ^{1,2/}. Исследования его свойств показали, что этот катион, по-видимому, - сложное соединение, которое было предложено обозначать $(At\theta)^+$ ^{3/}. Поведение $(At\theta)^+$ в ряде случаев нельзя предсказать и объяснить исходя только из известных свойств других однозарядных катионов в аналогичных условиях. Например, при адсорбции $(At\theta)^+$ на сульфокатионите из растворов с постоянной ионной силой, коэффициенты распределения катиона не были постоянными, как этого следовало ожидать, а уменьшались с ростом концентрации кислоты /рис.1/. Очевидно, в данном случае водородный ион - основной конкурирующий противоион. На величины коэффициентов распределения $(At\theta)^+$ между Дауекс 50x8 и $HClO_4$ отрицательно влияло повышение температуры: в интервале от 10°C до 50°C они уменьшались вдвое.

Еще резче влияли изменения температуры на сорбцию $(At\theta)^+$ фосфорновольфрамом цезия: коэффициенты распределения падали от нескольких сот при $T < 30^\circ C$ до нескольких десятых при $T > 90^\circ C$ /рис.2/. Но при постоянных температурах на этих величинах практически не сказывались относительно большие увеличения концентраций кислоты, многозарядных ионов и ионов цезия. Аммониевыми и калиевыми солями фосфорновольфрамовой кислоты $(At\theta)^+$ не адсорбировался ^{4,5/}.

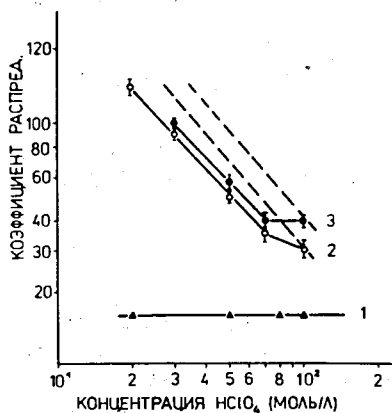


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения $(At\theta)^+$ и Tl^+ между сульфокатионитом Дауекс 50x8 и растворами $H(Na)ClO_4$ $\mu = 1$ от концентрации кислоты. Штриховыми линиями показана сорбция из чистых растворов $HClO_4$ 1 - Tl^+ , 20°C; 2 - $(At\theta)^+$, 20°C; 3 - $(At\theta)^+$, 35°C.

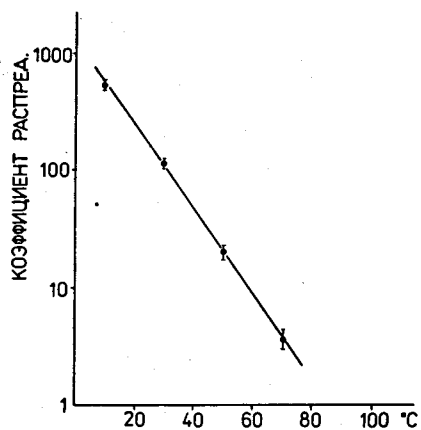


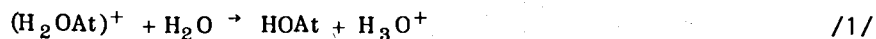
Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения $(At\theta)^+$ между $Cs_3PW_{12}O_{40}$ и раствором 3 М $HNO_3 - 2 \cdot 10^{-2}$ М $CsNO_3$ от температуры.

Снижение сорбции астата при повышении температуры не является правилом. В частности, обратная картина наблюдалась при выделении $(At\theta)^+$ на оксидированной платине из азотнокислых растворов /рис.3/: при $80^\circ C$ адсорбция шла быстрее и полнее, чем при $23^\circ C$ /6/. Адсорбция на платине в этих

условиях, по-видимому, свойственна только $(At\theta)^+$: в известной нам литературе мы не встречали сообщений о таком же эффективном выделении следовых количеств катионов других элементов.

Специфичность химических свойств $(At\theta)^+$ хорошо иллюстрируется также характером адсорбции иона на гидроксид титана. Если сорбция на $Ti(OH)_4$ других катионов, например Ti^+ , росла со снижением кислотности /7/, то максимальная адсорбция $(At\theta)^+$ была при $pH < 3$ /рис.4/.

Из приведенных выше и ряда других известных свойств $(At\theta)^+$ /8/ следует, что положительный ион пятого галогена мало похож на однозарядные катионы металлов. Мы предположили, что особенности поведения $(At\theta)^+$ связаны с тем, что в растворах кислот At^+ образует устойчивый аквакомплекс $(AtOH_2)^+$ или диаквакомплекс $(H_2OAtOH_2)^+$ с центросимметричной структурой, которая иногда приписывается иону гидроксония /9/ и, по-видимому, реализуется в известном диаквакомплексе серебра /10/. Аквакомплекс одновалентного астата можно также рассматривать как протонированную гипоастатную кислоту. О вероятном существовании подобного соединения иода имеются литературные данные /11, 12/. Константа образования $(H_2OI)^+$ в реакции гидролиза I_2 $K_{(H_2OI)^+} \approx 10^{-10}$, а константа депротонирования этого катиона $K_{dp} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ /11/. Если бы At_2 существовал в водных растворах, то, по нашим оценкам, $K_{(H_2OAt)^+}$ должна быть порядка 10^{-4} , а константа реакции депротонирования



будет, вероятно, меньше рассчитанной для $(H_2OI)^+$, из-за более низкого, чем у иода, первого потенциала ионизации атома астата. Стабилизации астата в водных растворах кислот в форме $(AtH_2O)^+$ в большей степени должна способствовать и ультрамалая концентра-

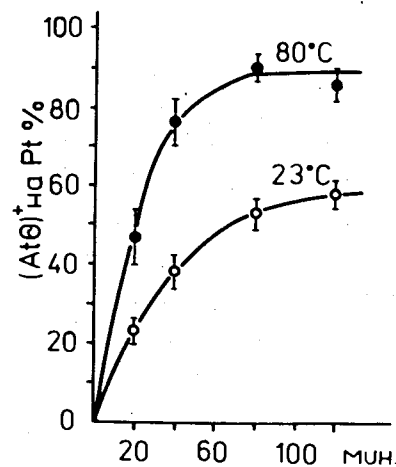


Рис.3. Адсорбция $(At\theta)^+$ металлической платиной /4 см²/ из 5М HNO_3 /10 мл/.

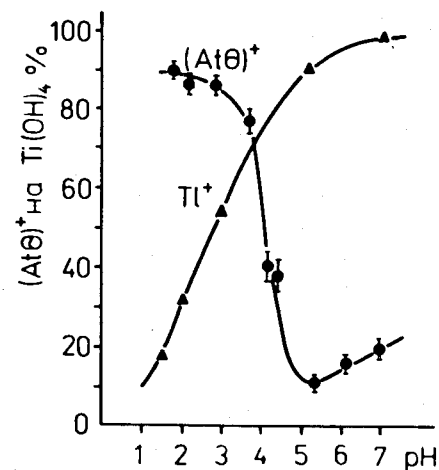


Рис.4. Зависимость от pH адсорбции $(At\theta)^+$ и Ti^+ на $Ti(OH)_4$ из 0,1 М $NaNO_3$ /20°C/. Содержание сорбента в растворах 0,12 и 0,48 мг/мл соответственно.

ция катиона, исключая образование более высоких окисленных состояний элемента в реакциях диспропорционирования. Если астат-содержащий катион действительно - аквакомплекс одновалентного астата, то благодаря прочной ковалентной связи $At-O$, он, вероятно, может в некоторых реакциях, подобно иону гидроксония, участвовать без отщепления воды. Причем из-за поляризующего влияния At^+ должны понижаться силовые константы O-H взаимодействия и, следовательно, повышаться нуклеодонорные свойства гидроксильных групп молекул воды, связанных с астатом. С их участием, очевидно, могут образовываться соединения астата, в которых водородные связи превалируют над электростатическими. Нельзя исключить и альтернативные случаи, когда для реакции требуется дегидратация $(AtH_2O)^+$. Но так или иначе, все наблюдавшиеся "странные" свойства этого катиона можно довольно достоверно объяснить, если исходить из представления, что $(At\theta)^+$ - прочный аквакомплекс, или, что одно и то же, - протонированная гипоастатная кислота.

Один из возможных путей экспериментальной проверки гипотезы о строении катиона $(At\theta)^+$ - измерения подвижности иона в растворах с переменной кислотностью и постоянной ионной силой. Если наши представления верны, то следовало бы ожидать замедления движения астата в электрическом поле с ростом pH, из-за сдвига вправо равновесия в реакции /1/. Такие измерения были нами выполнены, и их результаты приводятся в настоящей работе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат синтезировали в реакциях висмута с α -частицами с энергией 36 МэВ. Облучения проводили на выведенном пучке ионов ускорителя У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Методика выделения астата из мишени, процедура очистки и концентрирования изложена в нашей предыдущей работе /13/. Эта методика позволяла получать препараты высокой удельной /объемной/ активности: 0,2-0,4 ГБк астата были растворены в 100-150 мкл 0,5 М HClO_4 - $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Препараты перед их использованием нагревались около часа на кипящей водяной бане. Определение подвижности ионов астата проводилось по разработанной нами методике измерения скоростей миграции ионов в свободных электролитах /14/. Распределение астата в электромиграционной трубке детектировалось по рентгеновскому излучению полония /81,2 кэВ/. Эксперименты с $(\text{At}\theta)^+$ выполнялись в растворах $(0,4-x)$ М HClO_4 - x М NaClO_4 - $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, где $0,1 \leq x \leq 0,375$. Растворы реактивов квалификации ч.д.а. готовили на бидистиллированной воде. Величины $\text{pH} > 1$ измеряли с помощью стеклянного электрода с воспроизводимостью $\pm 0,05$ pH. В более кислых растворах активность водородных ионов рассчитывали из известных концентраций HClO_4 .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по электрофорезу астата в бихроматсодержащих растворах $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$ дали еще одно и, очевидно, наиболее веское, подтверждение существованию положительного иона пятого галогена. Во всех опытах мы наблюдали миграцию астата только к катоду /рис.5/. В электромиграционной трубке, на месте ввода активности, всегда присутствовала неподвижная форма астата, которая находилась в равновесии с подвижной. Вероятнее всего, это $(\text{At}\theta)^+$, адсорбированный на коллоидных частицах кремнекислоты. Ее микроколичества всегда будут присутствовать в исходном растворе в результате радиационного разрушения α -частицами ^{211}At /5,86 МэВ/ и ^{211}Po /7,48 МэВ/ поверхностного слоя стеклянных стенок ампулы, содержащей высокоактивный препарат астата. Десорбция астата с частиц геля в процессе электрофореза снижала относительную активность неподвижной зоны и приводила к резкой асимметрии мигрирующей зоны, у которой нельзя было строго определить заднюю границу. Это не позволяло рассчитывать центры тяжести подвижных зон, и для измерений скоростей миграции $(\text{At}\theta)^+$ пришлось использовать другую характерную точку - максимальную активность.

Измерения, выполненные в доступном для нашей методики интервале кислотности, показали, что, как мы и ожидали, подвижность катиона $(\text{At}\theta)^+$ не являлась постоянной величиной, а росла с понижением pH растворов /см. таблицу/. Следовательно, во-первых, этот эффект соответствовал нашим представлениям об $(\text{At}\theta)^+$ как

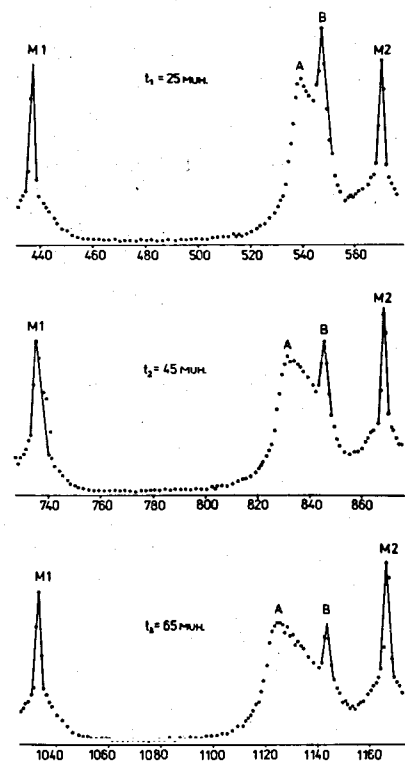


Рис.5. Распределение астата вдоль электромиграционной трубки через t мин после начала эксперимента. А - подвижная зона, В - неподвижная зона на месте ввода. М1 и М2 - радиоактивные метки, ограничивающие базу измерений длиной 190 мм.

о протонированной гипоастатной кислоте, во-вторых, - показывал, что мигрирующими катионами не могут быть ни AtO^+ , ни AtO_2^+ , на подвижность которых не должна влиять концентрация водородных ионов.

Если наблюдавшаяся зависимость катодной миграции астата от pH растворов действительно отражает депротонирование $(\text{At}\theta)^+$ в соответствии с реакцией /1/, то данные таблицы позволяют сделать оценку константы депротонизации (K_{dp}) астатсодержащего катиона:

$$K_{dp} = \frac{c_{\text{AtOH}}}{c_{(\text{At}\theta)^+}} c_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{AtOH}}}{f_{(\text{At}\theta)^+}} f_{\text{H}^+} \quad /2/$$

где c_i и f_i - концентрации и коэффициенты активности соответственно. Поскольку для ультрамикроразбавлений соединений астата коэффициенты активности равны, то

$$K_{dp} = \frac{c_{\text{AtOH}}}{c_{(\text{At}\theta)^+}} a_{\text{H}^+} \quad /2'/$$

Очевидно, что концентрационные подвижности астата (U_c) должны быть пропорциональны подвижности катиона астата ($U_{(\text{At}\theta)^+}$) и его относительной концентрации в растворах:

$$U_c = U_{(\text{At}\theta)^+} \cdot \frac{c_{(\text{At}\theta)^+}}{c_{(\text{At}\theta)^+} + c_{\text{AtOH}}} = U_{(\text{At}\theta)^+} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+} + K_{dp}} \quad /3/$$

Таблица

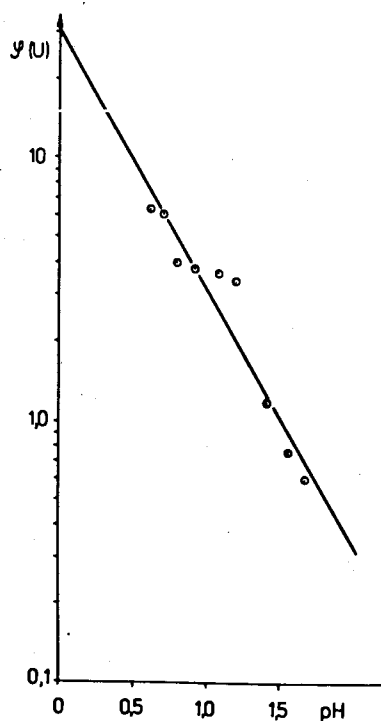
Подвижность астата в 0,4 М Н(На) ClO₄ - 1·10⁻⁴ М К₂Cr₂O₇ при 25 °С

pH	U _c · 10 ⁴ см ² В ⁻¹ с ⁻¹ *	pH	U _c · 10 ⁴ см ² В ⁻¹ с ⁻¹ *
1,68	1,17	0,93	2,43
1,56	1,34	0,81	2,45
1,42	1,67	0,71	2,64
1,21	2,38	0,63	2,67
1,09	2,41		

* Величины U_c определены однократно.

Преобразуя уравнение /3/, получаем

$$\frac{U_c}{U_{(At\theta)^+} - U_c} = \frac{a_{H^+}}{K_{dp}} \quad /4/ \quad \lg \frac{U}{U_{(At\theta)^+} - U_c} = \lg \frac{1}{K_{dp}} - pH. \quad /4'/$$



Из уравнения /4'/ следует, что прямая, отражающая зависимость его левой части от pH, проходит под углом $\alpha = 45^\circ$ к осям координат. Поэтому постоянная $U_{(At\theta)^+}$ должна быть такой, чтобы для прямой, проведенной через рассчитанные точки по методу наименьших квадратов, $\operatorname{tg} \alpha = 1$. Решение уравнения /4'/ с использованием в качестве подгоночного параметра $U_{(At\theta)^+}$, показало, что при $U_{(At\theta)^+} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ /рис.6/, разница $|\operatorname{tg} \alpha - 1|$ - минимальная, и, следовательно,

Рис.6. Зависимость величин

$$\phi(U) = \lg \frac{U_c}{U_{(At\theta)^+} - U_c}, \text{ рассчитанных}$$

при $U_{(At\theta)^+} = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, от pH электролита.

выполняются поставленные выше условия. Полученная константа депротонирования $K_{dp} = 0,032 \pm 0,005$. Она оказалась выше, чем мы ожидали, и практически такой же, как рассчитанная для $\text{IOH}_2^+/11'$. Порядок величины K_{dp} определен, вероятно, правильно, но уточнение ее потребует более обширного набора экспериментальных данных. Основная же ценность полученного результата заключается, на наш взгляд, в том, что наряду с другими данными он подтверждает гипотезу о строении астатсодержащего катиона в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Фуцзюн и др. Радиохимия, 1963, 5, с. 351.
2. До Ким Тюннг, Дудова И., Халкин В.А. Радиохимия, 1973, 15, с. 548.
3. Chalkin W.A., Herrmann E. Isotopenpraxis, 1975, 11, p. 333.
4. Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Таонань. Изв. СО АН СССР, сер.хим.наук, 1965, 11, с. 25.
5. Ван Фуцзюн, Норсеев Ю.В., Халкин В.А. В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. "Наука", Л., 1965, с. 80.
6. Норсеев Ю.В., Чао Таонань, Халкин В.А. Радиохимия, 1966, 8, с. 497.
7. Бочварова М., До Ким Тюннг, Халкин В.А. Журнал аналит.хим. 1970, 24, с. 890.
8. Chalkin W.A. et al. Chemikerzeitung, 1977, 101, p. 470.
9. De Puz M. J.Chem.Phys., 1970, 52, p. 3362.
10. Jedinakova M., Celeda J. Col.Chem.Chem.Com., 1971, 36, p. 3071.
11. Bell R.P., Gells E. J.Chem.Soc., 1951, p. 2734.
12. Мищенко К.Н., Флис Н.Е. Журнал прикладной химии, 1957, 30, с. 665.
13. Донг Дык Нян и др. ОИЯИ, Р6-82-93, Дубна, 1982.
14. Миланов М. и др. ОИЯИ, Р6-81-410, Дубна, 1981.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 июня 1983 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D3-11787	Труды III Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1978.	3 р. 00 к.
D13-11807	Труды III Международного совещания по пропорциональным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.	6 р. 00 к.
	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
D1,2-12036	Труды V Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1978	5 р. 00 к.
D1,2-12450	Труды XII Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.	3 р. 00 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Миланов М. и др. Химические свойства положительного однозарядного иона астата в водных растворах 6-83-396

Измерена подвижность окисленной формы астата в растворах $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$ ($\mu = 0,4\text{M}$) - $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 25°C в интервале $0,63 \leq \text{pH} \leq 1,68$. В этих условиях астат мигрировал только к катоду. Скорость миграции зависела от концентрации водородных ионов в растворе: $\text{pH } 1,68$ $U_c = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, $\text{pH } 0,63$ $U_c = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$. Найденный эффект согласуется с имевшимися представлениями о том, что однозарядный катион астата, образующийся в растворах кислот, это прочный аквакомплекс $/(H_2O)_x At^+$ ($x = 1-2$) /протонированная гипоастатная кислота/. Оценка константы депротонизации этого катиона показала, что $K_{dp} = 0,032 \pm 0,005$. Приводятся специфические свойства катиона астата, которые, по-видимому, можно объяснить особенностями его строения.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Milanov M. et al. Chemical Properties of Astatine Positive Single-Charged Ion in Aqueous Solutions 6-83-396

The mobility of the oxidized astatine in solutions $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$ ($\mu = 0.4\text{M}$) - $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ has been measured at 25°C in the interval $0.63 \leq \text{pH} \leq 1.68$. Under these conditions astatine migrated to cathode only. The speed of the migration depended upon the concentration of hydrogen ions in the solution: $\text{pH } 1.68$ $U_c = 1.17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\text{pH } 0.63$ $U_c = 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. The effect agrees with the opinion that a single-charged cation of astatine formed in acidic solutions is a strong aquacomplex $/(H_2O)_x At^+$ ($x = 1-2$) (protonized hypoastatine acid). Deprotonization constant of this cation is $K_{dp} = 0.032 \pm 0.005$. Specific properties of the astatine cation are given. They can be explained, probably, through the peculiarities of its structure.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой.