

С 448

Н-837

23/xi-67

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P12 - 3529



Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО
КАТИОНА АСТАТА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

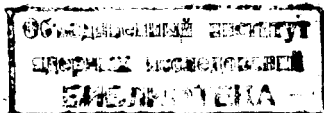
1967.

P12 - 3529

Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО
КАТИОНА АСТАТА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Направлено в Inorganic Nuclear Chemistry



В растворах азотной кислоты, содержащих бихромат, астат образует неопределенный по составу устойчивый одновалентный катион $At(?)^{+1/1}$. При изучении химических свойств этого иона было найдено, что он связывается в присутствии хлоридов в относительно прочные анионные комплексы^{/2,3/}.

На основании анализа экспериментальных данных об отрицательном влиянии соляной кислоты на адсорбцию катиона астата металлической платиной из $1 \text{ M HNO}_3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, было показано, что при содержании $2 \cdot 10^{-3} \text{ M} < [\text{HCl}] < 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ вероятное число аддендов в образующемся хлоридном комплексе - два, а его константа устойчивости $\beta_2 = 7;5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2/3}$. Однако полученное значение следует рассматривать только как предварительную оценку из-за ряда допущений, сделанных при расчете этой величины. Желательно было рассчитать константы устойчивости хлоридных комплексов катиона астата, исходя из данных, полученных каким-либо другим способом.

Настоящая работа посвящена решению этой задачи методом катионного обмена, который в данном случае, вероятно, является единственно возможным.

Экспериментальная часть

Астат получался по реакциям глубокого расщепления тория протонами с энергией 660 Мэв. Для приготовления его радиохимически чистых препаратов использовалась ранее разработанная методика^{/3/}, схема которой приведена на рис. 1.

Для контроля за чистотой препаратов астата снимались их гамма-и альфа-спектры на многоканальных спектрометрах с германиево-литиевыми и кремниевыми детекторами и измерялись с помощью сцинтилляционных счетчиков с

кристаллами NaJ(Tl) периоды полураспада. При анализе полученных данных в препаратах астата не были найдены радиоактивные загрязнения. Возможный верхний предел загрязнений к моменту окончания выделения составляет $< 0,1\%$ от радиоактивности изотопов астата.

Астат в препарате, полученном после анодного растворения (1,5–2 мл), восстанавливался при нагревании 1–2 каплями насыщенного водного раствора SO_2 и затем окислялся в течение получаса бихроматом при 100°C . Исходный раствор астата, использовавшийся в дальнейших опытах, был $0,5\text{M HNO}_3$, $-0,01\text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\approx 0,5\text{мС/мл}$.

Определение коэффициентов распределения катиона астата между смолой и раствором (K_d) выполнялось динамическим методом на колонках диаметром 2 мм и высотой 100 мм, заполненных сульфокатионитом Дауэкс 50x8 сферической формы, 200–400 меш. Вес смолы в колонках (г) 102 ± 2 мг, в пересчете на абсолютно сухой катионит. Свободный объем колонок ($V_{\text{св}}$) составлял 0,10–0,13 мл.

Перед загрузкой в колонки ионит отмывался от следов возможных восстановителей последовательно $0,1\text{M (NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$ – 3M HNO_3 и $0,01\text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 3M HNO_3 . Далее смола промывалась бидистиллятом и высушивалась при 60°C .

Вся работа была выполнена на одних и тех же колонках без замены смолы. Перед очередным определением катионит в колонке промывался 3M HNO_3 , $-5 \cdot 10^{-3}\text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5 мл) и тем элюентом, для которого определялось K_d . Следы этого раствора удалялись капилляром до уровня ионита и в колонку вносились 0,025–0,05 мл исходного раствора астата. Элюирование проводилось со скоростью $\approx 3\text{ мл/см}^2$ мин (3 капли/мин). Вытекающий раствор собирался отдельными фракциями, радиоактивность которых измерялась сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ(Tl) в геометрии, близкой к 4π . По результатам измерений определялся объем элюента, соответствующий максимуму на кривой вымывания ($V_{\text{макс}}$). Коэффициенты распределения рассчитывались по обычной формуле: $K_d = (V_{\text{макс}} - V_{\text{св}}) / \text{г}$. Для каждого элюирующего раствора проводилось не менее пяти определений значения K_d на различных колонках. Все экспериментальные величины, приведенные в таблицах и на графиках, даны со среднеквадратичной ошибкой. Растворы HNO_3 – HCl – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовились

непосредственно перед опытом. Контрольными определениями, выполненными методом потенциометрической концентрационной ячейки^{14/}, было показано, что миллимолекулярные концентрации HCl в элюентах остаются постоянными в течение нескольких дней.

Для получения хорошо воспроизводимых результатов при подготовке эксперимента принимались меры предосторожности против случайных загрязнений реактивов, посуды и рабочих мест малыми количествами хлоридов.

Результаты и обсуждение

Константы устойчивости хлоридных комплексов астата рассчитывались нами из зависимости $\alpha_0 = K_d / K_{d_0} = f([\text{Cl}^-])$, где K_d — измеренный коэффициент распределения астата между катионитом и раствором, содержащим HCl , K_{d_0} — та же величина в отсутствие комплексобразователя^{15/}.

После серии предварительных опытов для измерений K_d были выбраны системы $0,5 \text{ M HNO}_3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \mu \text{ M HCl}$, где $2 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl} \leq \mu \leq 6 \cdot 10^{-3} \text{ M HCl}$. При меньших концентрациях незначительные неточности при подготовке растворов, содержащих HCl , приводят к резким изменениям K_d x), а при более высоких растет относительная ошибка определения из-за малых значений K_d .

Для достоверного определения K_{d_0} его значения были измерены в интервале концентраций HNO_3 от 0,42 M до 1,35 M. В координатах $\lg 1/K_{d_0} - \lg [\text{HNO}_3]$ экспериментальные точки очень хорошо ложатся на прямую с тангенсом угла наклона к оси абсцисс 1,35 (рис. 2), что характерно для одновалентных катионов: по нашим определениям эта величина для Cs^{+1} и Tl^{+1} равна 1,4/1,8/. Из графика, приведенного на рис. 2, интерполяцией было определено, что значение K_{d_0} в растворе $0,5 \text{ M HNO}_3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равно 80^{xx)}.

Экспериментальные значения K_d и α_0 приведены в таблице 1.

x) $K_d \approx K_{d_0} e^{-6 \cdot 10^2 [\text{HCl}]}$ при $[\text{HCl}] < 3 \cdot 10^{-3}$.

xx) Это и другие значения K_{d_0} несколько выше, чем приведенные в работе^{1/}. Такое расхождение можно объяснить меньшей динамической емкостью смолы и загрязнением элюентов хлоридами ($\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) в ранее выполненных опытах.

Т а б л и ц а 1

Распределение астата между катионитом Дауэкс 50x8 и 0,5 МННО₃ - n МНСl
 - $5 \cdot 10^{-3}$ МН₂Сг₂О₇ К_{d0} = 80

[НСl]	K _d	$\alpha_0 = K_d / K_{d0}$
2.10 ⁻³	24,3 ± 4,4	0,3 ± 0,055
3.10 ⁻³	14,4 ± 0,5	0,18 ± 0,006
4.10 ⁻³	10,5 ± 0,7	0,13 ± 0,01
5.10 ⁻³	7,5 ± 0,5	0,09 ± 0,006
6.10 ⁻³	5,8 ± 0,8	0,07 ± 0,01

Грубое графическое дифференцирование кривой $\lg \alpha_0 = f(\lg [\text{НСl}])$ показывает, что в нашем случае в выбранном интервале концентраций комплексообразователя лигандное число $\bar{n} \approx 1,5$. Следовательно, наиболее вероятное максимальное число аддендов в хлоридном комплексе катиона астата 2. Такое предположение позволяет воспользоваться для расчета первой (β_1) и второй (β_2) константами устойчивости простой линейной зависимостью:

$$(1 - \alpha_0) / \alpha_0 [\text{НСl}] = \beta_1 + \beta_2 [\text{НСl}] \quad /5 \text{ стр. 118/}$$

На рис. 3 в координатах $(1 - \alpha_0) / \alpha_0 [\text{НСl}] - [\text{НСl}]$ приведены точки, рассчитанные по данным таблицы 1. Прямая через эти точки была проведена по методу наименьших квадратов. Из наклона прямой и ее пересечения с осью ординат следует, что константа устойчивости первого хлоридного комплекса астата

$$\beta_1 = [\text{At}(\text{?})\text{Cl}] / [\text{At}(\text{?})^{+1}] [\text{Cl}^{-1}] = 7 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}, \text{ а второго -}$$

$$\beta_2 = [\text{At}(\text{?})\text{Cl}_2^{-1}] / [\text{At}(\text{?})^{+1}] [\text{Cl}^{-1}]^2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}.$$

Относительные стандартные отклонения этих значений $\pm 12\%$.

Найденные константы устойчивости, вероятно, близки к истинным, так как рассчитанные с их помощью K_d для растворов с различными концентрациями ННО₃ и НСl хорошо совпадают с экспериментальными (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Расчетные и экспериментальные коэффициенты распределения астата между катионитом Дауэкс 50x8 и растворами $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - 5 \cdot 10^{-3} \text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$[\text{HNO}_3]$	$[\text{HCl}]$	K_{d_0} *)	K_d расч.	K_d эксп.
0,22	$5 \cdot 10^{-3}$	238	22	23 ± 1
0,33	$5 \cdot 10^{-3}$	141	13	$12 \pm 0,5$
0,43	$5 \cdot 10^{-3}$	97	9	$8 \pm 0,2$
0,65	$4,5 \cdot 10^{-3}$	55,5	6	$6,1 \pm 0,2$
0,8	$3 \cdot 10^{-3}$	43,5	8	$9,2 \pm 0,6$

х) Значения K_{d_0} экстраполированы и интерполированы из графика на рис. 1.

Полученные нами данные о свойствах астата, к сожалению, никак нельзя сравнить с подобными данными о других галлоидах, с одной стороны, потому, что для них таких данных нет, а с другой, - нам неизвестен химический состав однозарядного положительного иона астата в азотнокислых бихроматосодержащих растворах.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А.М. Акимовой и В.И. Кузину за большую помощь при проведении эксперимента.

З а к л ю ч е н и е

1. Методом ионного обмена на колонках, заполненных катионитом Дауэкс 50x8, были определены коэффициенты распределения однозарядного положительного иона астата в $(0,42 - 1,35) \text{M HNO}_3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и в растворах $0,5 \text{M HNO}_3 - (4 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{M HCl} - 5 \cdot 10^{-3} \text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

2. Из полученных данных следовало, что в выбранных экспериментальных условиях катион астата образует комплексы с одним и двумя анионами хлора, константы устойчивости которых $\beta_1 = 7 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}$ и $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^5 \text{M}^{-2}$.

3. Коэффициенты распределения, рассчитанные с помощью этих констант для растворов с различной концентрацией HNO_3 и HCl , хорошо совпадают с определенными экспериментально. Это указывает на достоверность найденных значений β_1 и β_2 .

Л и т е р а т у р а

1. Ван Фу-цзун, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. "Радиохимия", 5, №3, 351-355 (1963).
2. Ван Фу-цзун, Н.Г. Крылов, Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин. Сборник "Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов". Изд. "Наука" М-Л 1965 г. стр. 80.
3. Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин. "Радиохимия", 8, № 5, 497 (1966).
4. J. Robum, Analyst, 90, N 1073, 467 (1965).
5. Ф. Россоти, Х. Россоти. "Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах". Изд. "Мир" М. 1965 стр. 290.
6. Ю.В. Норсеев. Диссертация. "Изучение новых неорганических и элементоорганических форм астатина". Дубна-Ленинград 1965 г., стр. 51.

Рукопись поступила в издательский отдел
4 октября 1967 г.

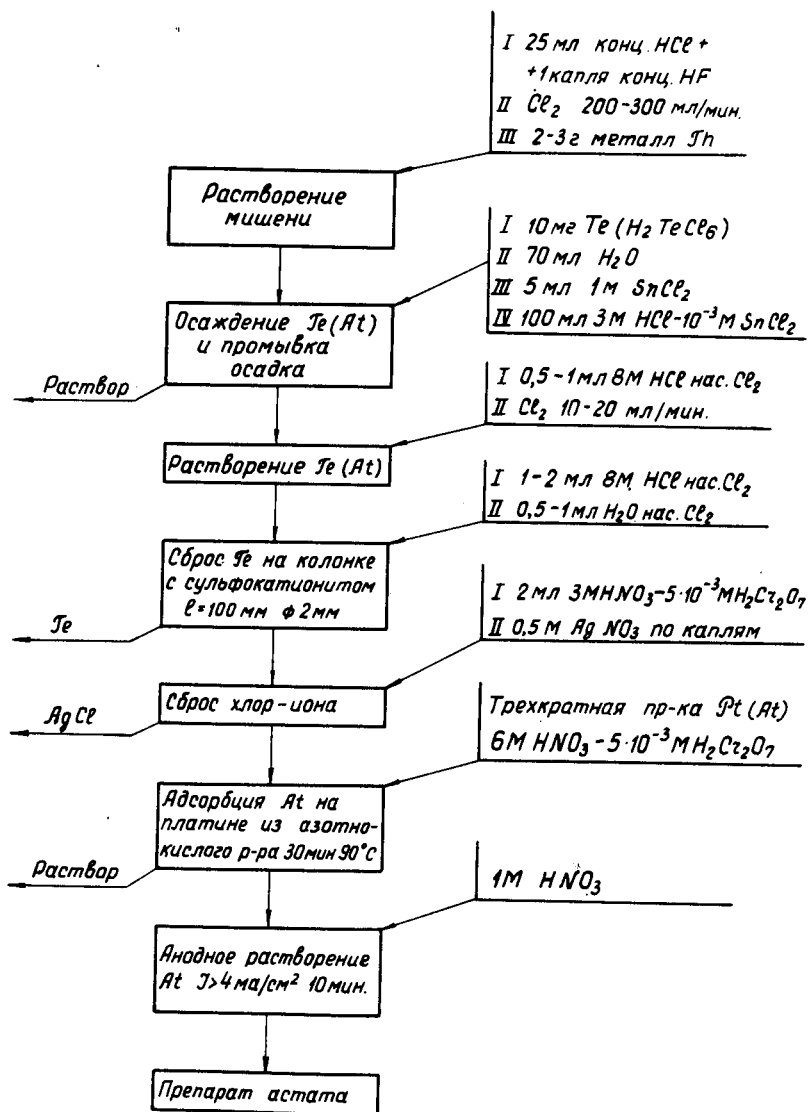


Рис. 1. Схема методики выделения радиохимически чистых препаратов астата из тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв.

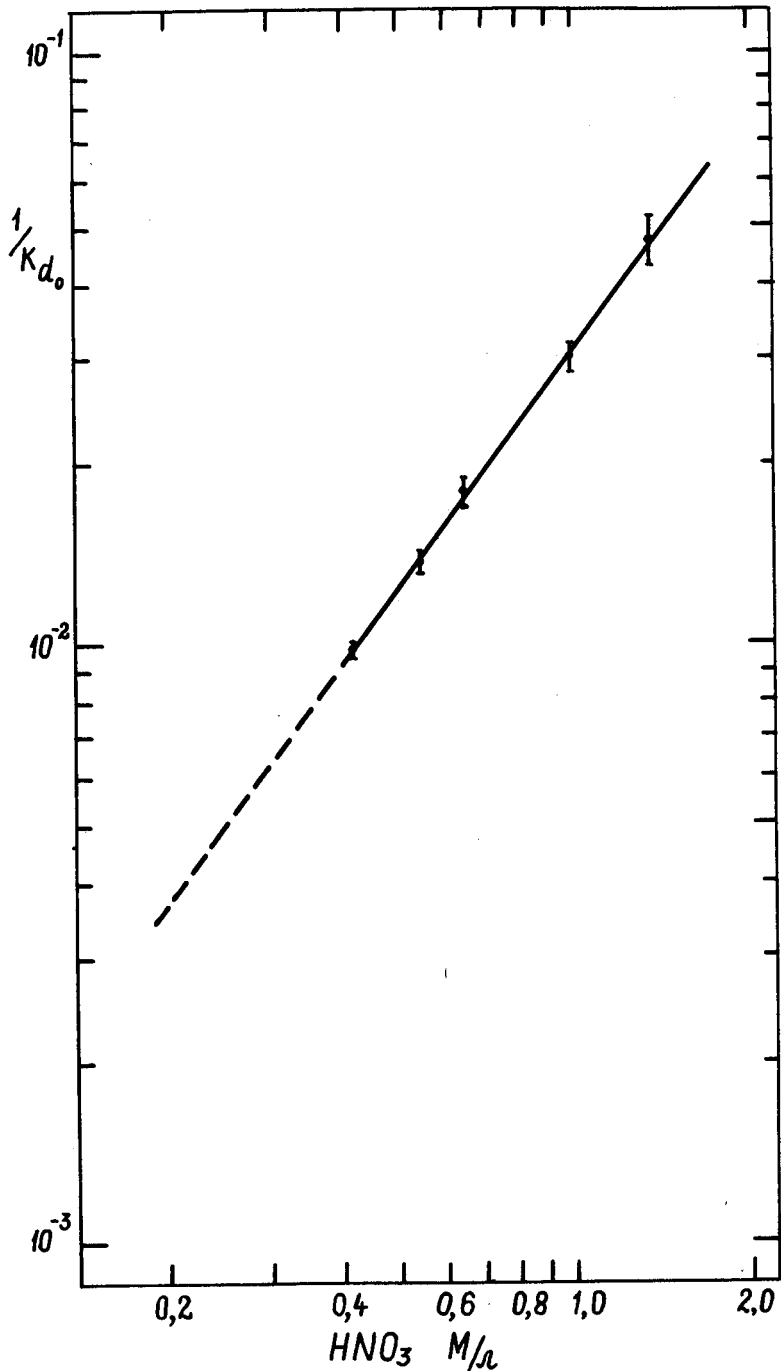


Рис. 2. Распределение катиона асата между азотной кислотой и сульфокатионитом Дауэкс 50x8.

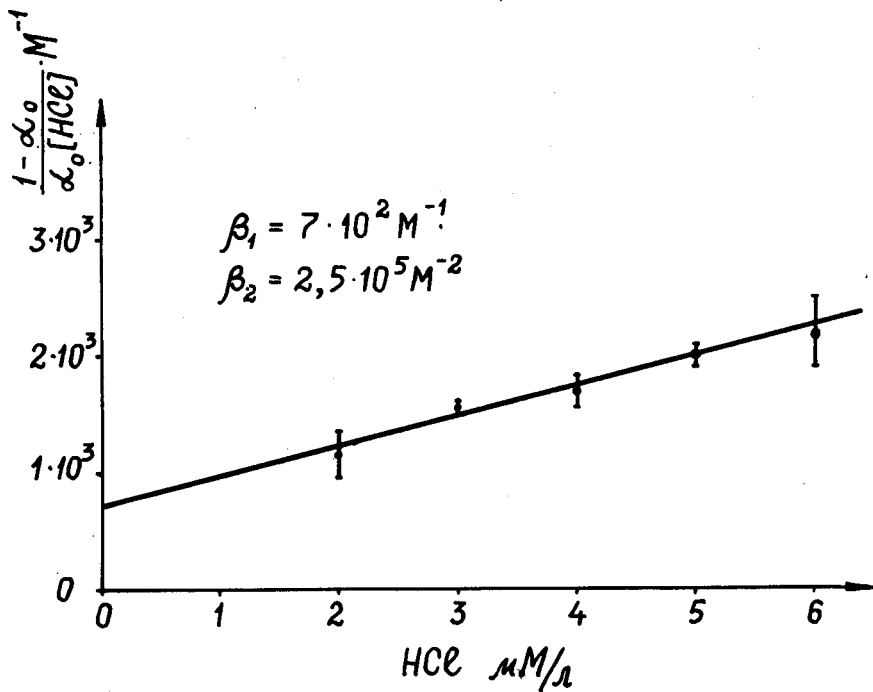


Рис. 3.