

Д-631

3/4-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

1429/2-71

P12 - 5644



До Ким Тьунг, И. Дудова, В. Халкин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

О ЗНАКЕ ЗАРЯДА ИОНА АСТАТА
В РАСТВОРАХ $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

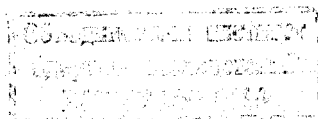
1971

P12 - 5644

До Ким Тюнг, И. Дудова, В. Халкин

О ЗНАКЕ ЗАРЯДА ИОНА АСТАТА
В РАСТВОРАХ $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Направлено в журнал "Радиохимия"



Направление миграции ионов в электрическом поле - наиболее достоверный источник информации о знаках зарядов ионов в водных растворах. Этим простым методом был обнаружен положительно заряженный ион астата в растворах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /1/. Вполне вероятно, что в растворах других кислот, в частности HClO_4 , астат будет окисляться до аналогичного состояния.

Однако имеющийся опыт работы с пятым галогеном требует большой осторожности при прогнозировании его свойств. Исходя из этих соображений и учитывая то, что положительные ионы других галогенов экспериментально не были обнаружены в разбавленных водных растворах сильных кислот, мы сочли необходимым еще раз, в дополнение к экспериментам, сделанным ранее в азотнокислых средах, определить методом электромиграции зарядовое состояние астата в разбавленных растворах $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Экспериментальная часть

Астат выделялся из тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв. Полученный препарат имел следующие характеристики: At^- в 0,1М NaOH; удельная объемная радиоактивность 1-5 мкюри/мл; возможные неконтролируемые радиоактивные загрязнения в момент получения препарата $< 5 \cdot 10^{-2}\%$; постоянное загрязнение $\text{Na}_2\text{TeO}_3 < 4$ мкг.

При подкислении щелочного раствора HClO_4 астат переходил в форму, которая хорошо экстрагировалась ($D=3\pm 1$) CCl_4 и бензолом. Эту форму мы идентифицировали как $\text{At}(0)$. Окисление астата проводили в растворе $2\text{M HClO}_4 - 0,01\text{M H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании до 100° в течение 30-40 минут.

В модельных опытах использовался коммерческий препарат ^{204}Tl с удельной радиоактивностью 40 мкюри/г.

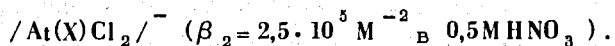
Электромиграция проводилась в Ш-образной стеклянной ячейке (см. рисунок). Крупнопористые фильтры, разделявшие боковые и центральную части ячейки, не препятствовали выравниванию уровня жидкости в отдельных частях ячейки и одновременно практически исключали конвекционное перемешивание растворов. Объемы растворов в каждой части ячейки были около 15 мл. Ячейка имела рубашку, через которую во время электролиза циркулировала вода заданной температуры. Напряжение на электромиграционную ячейку подавалось от стандартного источника постоянного тока.

Исходный препарат астата объемом 0,05-0,1 мл ($(6\pm 1)\cdot 10^5$ имп/мин) тонким капилляром вносился в центральную часть заполненной электролитом ячейки на высоте около 3 см от ее дна. После проведения электролиза растворы из анодной, катодной и центральной частей ячейки одновременно сливались в три стакана. Модельные опыты с высокордиоактивными растворами показали, что при надлежащем изготовлении ячейки и правильной ее фиксации в перевортывающем устройстве при сливании растворов не происходит загрязнения католита и анолита раствором из центральной части и наоборот.

Радиоактивность препаратов астата измерялась сцинтилляционным счётчиком с кристаллом $\text{NaI}(\text{Tl})$. Фон счётчика был равен $2\cdot 10^3$ имп/мин ($\pm 15\%$). Радиоактивность растворов таллия измерялась стеклянными β -счётчиками кюветного типа.

Результаты и обсуждение

Полученные данные об электромиграции астата сведены в таблицу. При их рассмотрении прежде всего необходимо отметить очевидную тенденцию астата мигрировать к катоду (-) после окисления бихроматом в растворе хлорной кислоты. Относительные количества астата, найденные в катодите, невелики: 5-10%. Однако наблюдаемый эффект четкий и однозначный, поскольку во всех опытах с окисленной формой астата $\text{At}(X)$ анолит оставался практически нерадиоактивным, а радиоактивность катодита достигала $(2-6) \cdot 10^4$ имп/мин. В опытах с формой астата, которую мы идентифицировали как $\text{At}(0)$, радиоактивность катодита была исчезающе мала ($< 0,1\%$), что, по нашему мнению, позволяет исключить гидродинамический перенос как фактор, ответственный за появление $\text{At}(X)$ в катодной части ячейки. Таким образом, исходя из результатов таблицы, можно сделать заключение, что в разбавленных водных растворах HClO_4 бихромат окисляет астатид и $\text{At}(0)$ до валентного состояния, образующего положительно заряженные ионы. Это состояние, вероятно, тождественно найденному ранее в азотнокислых растворах^{/1/}. На допустимость такого предположения указывает образование анионных форм астата в хлоридо-содержащих растворах $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (см. таблицу), поскольку известно, что в растворах азотной кислоты образуются анионы^{/2/}



Естественно, что для проверки сделанного предположения необходима дополнительная экспериментальная проверка.

Таблица

Результаты опытов по электромиграции астата и Te(I) .

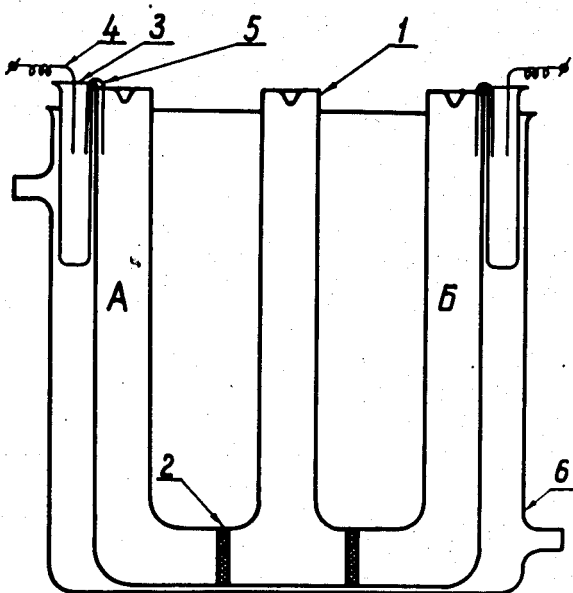
(-) и (+) обозначают катодную и анодную части ячейки соответственно

Исходный препарат	Электролит в ячейке	$t^{\circ}\text{C}$	i (mA)	Промигрировало астата (%)	
				Отделение А	Отделение В
At^- 0,1M NaOH	0,1M NaOH	20	0 20 \pm 5 20 \pm 5	0 (-) 0 (+) 48 \pm 1	< 0,1 (+) 46 \pm 1 (-) 0
$\text{At}(0)$ 2,5 M HClO_4	0,25M HClO_4	20	0 65 \pm 5 65 \pm 5	0,9 \pm 0,1 (-) < 0,1 (+) 0,2 \pm 0,2	0,9 \pm 0,1 (+) 0,3 \pm 0,3 (-) 0
$\text{At}(X)$ 0,4M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,25M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	20	0 65 \pm 5 65 \pm 5	0,2 \pm 0,2 (-) 8,5 \pm 1,5 (+) 0	0,1 \pm 0,1 (+) 0 (-) 7,5 \pm 1,5
$\text{At}(X)$ 0,4M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,25 M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0	0 65 \pm 5 65 \pm 5	0,2 \pm 0,2 (-) 5 \pm 2 (+) 0	0,1 \pm 0,1 (+) 0 (-) 4 \pm 1
$\text{At}(X)$ 0,4M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,25 M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	30	0 65 \pm 5 65 \pm 5	0,5 \pm 0,1 (-) 9,5 \pm 2,5 (+) 0	1,1 \pm 0,2 (+) 0 (-) 6,5
$\text{At}(X)$ 0,4M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-2}$ M HCl 0,25 M HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15	0 65 \pm 5 65 \pm 5	0 (-) 0 (+) 18,5	0 (+) 11,5 \pm 1,5 (-) 0
Te^+ 0,5 M HClO_4	0,25 M HClO_4	20	0 60 \pm 2 60 \pm 2	0,1 \pm 0,1 (-) 23,5 \pm 2 (+) 0	0,2 \pm 0,0 (+) 0 (-) 27

Литература

1. Ван Фу-цзюн, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 3, 351 (1963).
2. Yu.V. Norseyevev, V.A. Khalkin. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 11, 3239 (1968).

Рукопись поступила в издательский отдел
25 февраля 1971 года.



1 - Ш-образная ячейка для изучения миграции ионов астата, 2 - разделяющие перегородки из стеклянных фильтров №1, 3 - электродные ячейки, 4 - электроды, 5 - бумажные электролитические мостики, 6 - термостатирующая рубашка.