

30/VIII-71

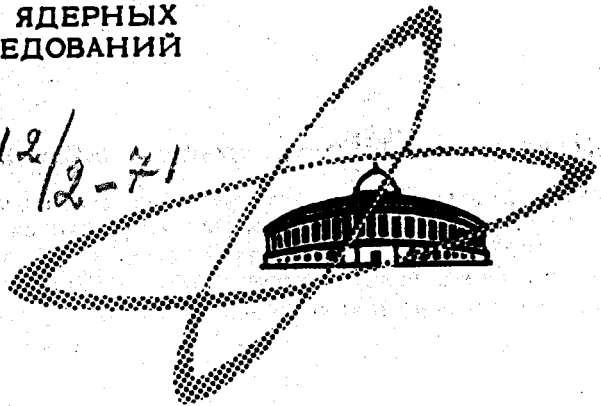
Д-63

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

3042/2-71

P 12-5855



До Ким Тюнг, И.В. Дудова, В.А. Халкин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

СОРБЦИЯ КАТИОННОЙ ФОРМЫ АСТАТА
СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ДАУЭКС 50x8
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

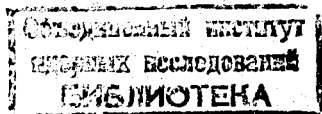
1971

P 12-5855

До Ким Тюнг, И.В. Дудова, В.А. Халкин

СОРБЦИЯ КАТИОННОЙ ФОРМЫ АСТАТА
СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ДАУЭКС 50x8
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Направлено в "Радиохимию"



В водных растворах азотной и хлорной кислот при окислении бихроматом астат проявляет способность образовывать положительные ионы ^{/1,2/} - свойство, которое не удалось экспериментально обнаружить у других галогенов. Катионы астата обратимо сорбируются сульфокатионитами из азотнокислых растворов, содержащих $H_2Cr_2O_7$. На основании зависимости коэффициентов распределения (K_d) от концентрации HNO_3 была определена величина заряда иона астата, оказавшаяся равной $+1$ ^{/1/}. Аналогичных сведений о состоянии катиона астата в растворах хлорной и других сильных кислот нет. Вполне вероятно, что после окисления бихроматом астат находится в растворах азотной и хлорной кислот в одной и той же ионной форме. Но для окончательного заключения, естественно, требуется экспериментальная проверка, позволяющая количественно сравнить свойства астата в обеих кислотах. Ионный обмен казался наиболее удобным методом для проведения такого сравнения, поскольку он позволяет получить сведения о величинах заряда иона, коэффициентов распределения, а также концентрационных констант устойчивости хлоридных комплексов катиона астата, найденных ранее для нитратных растворов ^{/3/}.

В настоящей работе представлены результаты исследований сорбции астата монофункциональным сульфокатионитом из хлорно-, серно- и азотнокислых растворов, содержащих двуххромовую кислоту в качестве окислителя.

Экспериментальная часть

Препарат астата, выделенный из тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв, имел следующие характеристики: суммарная радиоактивность всех изотопов астата в момент выделения от 1 до 5 мкюри, случайные радиоактивные загрязнения $\leq 5 \cdot 10^{-2}\%$, астат в форме астагида в 1М растворе NaOH , объем раствора $0,12 \pm 0,03$ мл, содержание Na_2TeO_4 4 ± 2 мкг.

При подкислении щелочного препарата хлорной кислотой At окислялся (по-видимому, кислородом воздуха) до нейтральной формы $\text{At}(0)$ ^{/2/}. Катионная форма была получена окислением астата $0,01\text{M}$ $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 2М растворах кислот при нагревании до 100°C в течение получаса.

В работе использовались хлорная, азотная и серная кислоты квалификации "х.ч." Двухромовая кислота была получена из химически чистого бихромата калия с помощью ионного обмена. Для приготовления растворов применялся бидистиллят.

Монофункциональный сульфокатионат Дауэкс 50х8 (200-400 меш.) седиментацией отделяли от мелких зерен (< 30 мкм) и в течение 5-6 часов обрабатывали при энергичном перемешивании раствором 3M HCl , через который барботировал хлор. Затем катионит, помещенный в стеклянную колонку, промывали раствором 3M HNO_3 - $1 \cdot 10^{-2}$ М $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со скоростью $0,1$ мл.см⁻² мин.⁻¹ в течение недели. Далее смола была отмыта от азотной кислоты и бихромата 1М раствором HCl и оставлена в этом растворе на хранение. В результате обработки емкость ионита снизилась с 5,3 до 3,7 мг-экв/г. Дальнейшего понижения величины емкости сульфокатионита в течение всей последующей работы не наблюдалось.

Приведенная схема подготовки смолы позволяла при работе с астатом получать хорошо воспроизводимые результаты. Подготовленная к работе с астатом смола загружалась по 100 ± 2 мг в снабженные термостатирующей рубашкой хроматографические колонки диаметром $2 \pm 0,1$ мм

и промывалась до полного удаления хлорид-ионов тем раствором, в котором производилось определение коэффициента распределения.

Астат вводился в колонку в 0,4-молярном растворе соответствующей кислоты объемом 0,05 мл. Скорость элюирования составляла $\approx 0,1$ мл-мин⁻¹ (3-4 капли). Элюенты содержали $5 \cdot 10^{-3}$ М л⁻¹ $H_2Cr_2O_7$ во всех экспериментах, кроме тех, в которых изучалась сорбция $At(0)$. Термостатирование колонок производилось с точностью $\pm 0,1^\circ C$.

Весовые коэффициенты распределения Kd мл г⁻¹ = $(V_{max} - V_0) / g$, где V_0 - объем раствора в колонке между зернами ионита, а g - вес смолы, рассчитывались из объемов эфлюентов, соответствующих максимумам радиоактивности на кривых элюирования (V_{max}). Значение каждого коэффициента распределения, приведенное в работе, является среднеарифметическим трех и более определений и приводится со среднеквадратичной ошибкой.

Радиоактивность эфлюентов, содержащих астат, измерялась по рентгеновскому и гамма-излучению сцинтилляционным счётчиком с кристаллом $NaI(Tl)$.

Объемы эфлюентов определялись по числу капель известных объемов. Счёт капель производился электромеханическими счётчиками с контактными датчиками. После каждого определения коэффициента распределения остающийся в ионите астат вымывался 3 мл раствора $1 M HCl - 1 \cdot 10^{-2} M H_2Cr_2O_7$. В этом же растворе смола хранилась до следующего опыта.

В опытах с одновалентным таллием использовались коммерческие препараты ^{204}Tl . Количество таллия в эфлюентах оценивалось по β -радиоактивности, регистрируемой счётчиками Гейгера-Мюллера после высушивания растворов на подложках из нержавеющей стали.

Результаты и обсуждение

Все экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, приведены в графической форме на рис. 1-7. Наиболее существенными

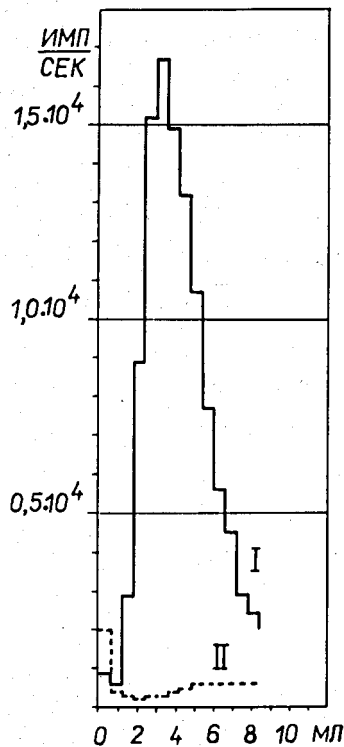


Рис. 1. Кривые элюирования $At(X)^+$ раствором $1,25M HClO_4 - 5 \cdot 10^{-3}M H_2Cr_2O_7$ (I) и $At(0) - 1,25M HClO_4$ (II) из колонки ϕ 2 мм, 100 мг Дауэкс 50x8, 200-400 меш, $3,5 \pm 0,5$ мл.см⁻² мин⁻¹, 20°C.

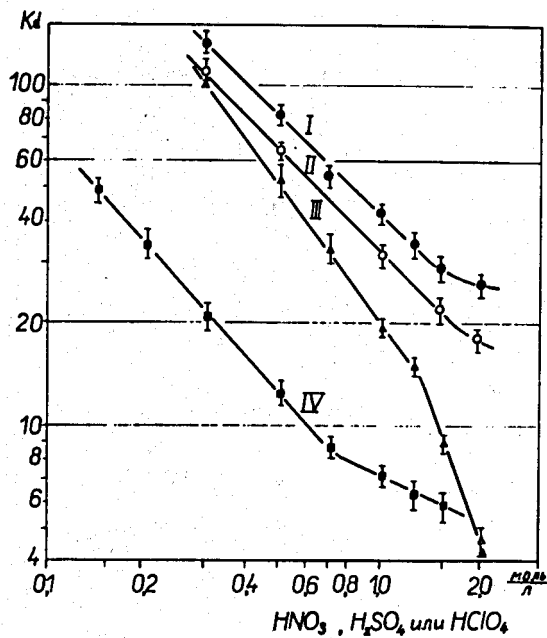


Рис. 2. Распределение $A_1(X)^+$ между Дауэкс 50x8 и растворами $HClO_4$ (I, 20°C и II, 35°C), HNO_3 (III, 20°C) и H_2SO_4 (IV, 20°C); $5 \cdot 10^{-3} M H_2C_{12}O_7$.

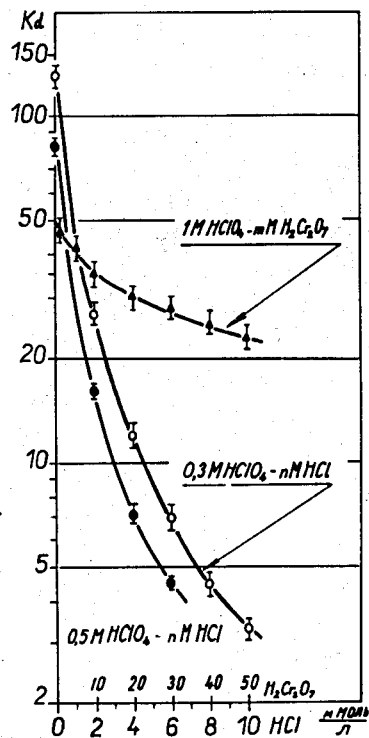


Рис. 3. Сорбция $At(X)^+$ на Дауэкс 50x8 из растворов 0,3 и 0,5M $HClO_4$ - $nM HCl$ и 1M $HClO_4$ - $mM H_2Cr_2O_7$.

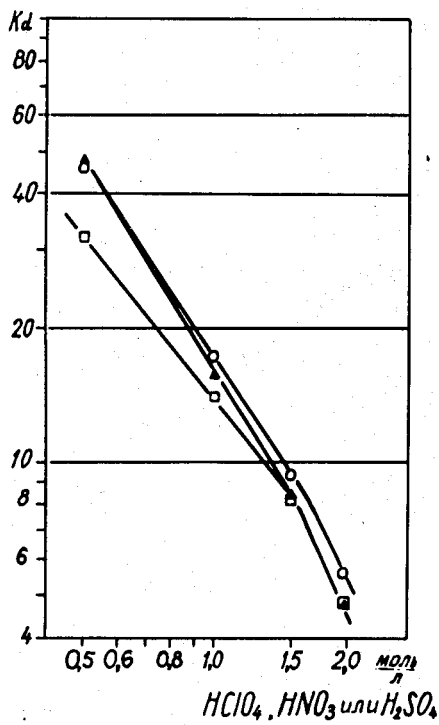


Рис. 4. Распределение Tl^+ между Дауэкс 50x8 и растворами $HClO_4$ (○) HNO_3 (▲) и H_2SO_4 (□) ($20^\circ C$).

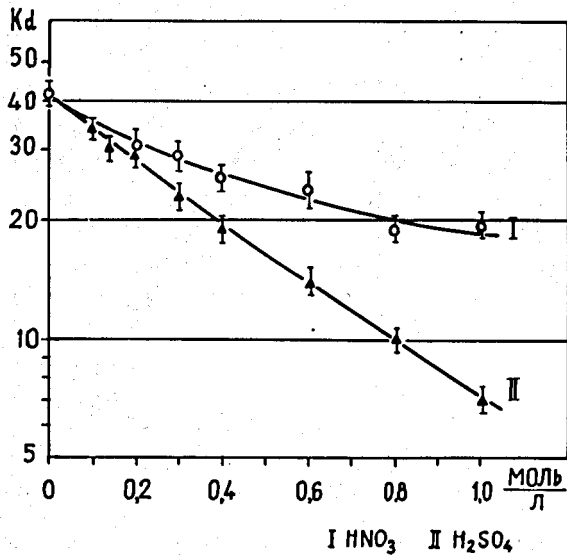


Рис. 5. Сорбция $\text{At}(\text{X})^+$ на Дауэкс 50x8 из смешанных растворов HNO_3 - HClO_4 (I) и H_2SO_4 - HClO_4 (II) при постоянной ионной силе $\mu = 1$ (20°C).

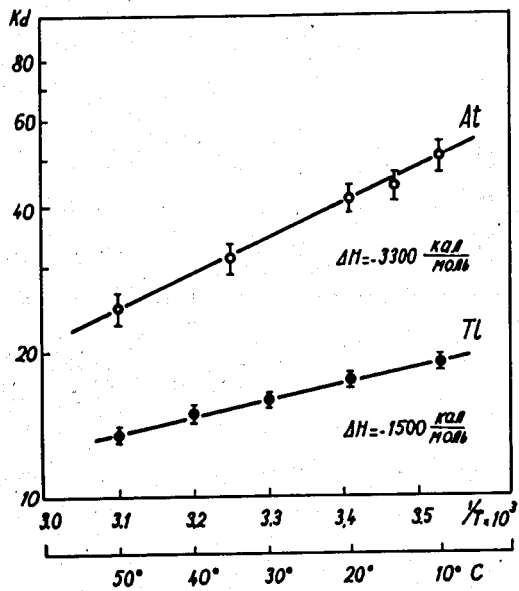


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов распределения $At(X)^+$ и Tl^+ между сульфокатионитом Дауэкс 50x8 и 1M $HClO_4$.

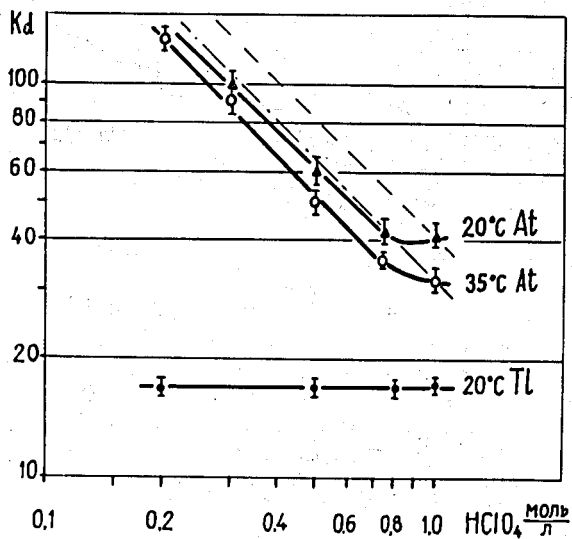


Рис. 7. Сорбция $\text{At}(X)^+$ и Tl^+ на Дауэкс 50x8 из растворов $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$ при постоянной ионной силе $\mu = 1$. Штрихованными линиями показана сорбция $\text{At}(X)^+$ из растворов HClO_4 при соответствующих температурах.

с точки зрения выяснения свойств астата в растворах хлорной кислоты являются следующие факты:

1. Астат после окисления бихроматом практически количественно сорбируется сильноокислотным сульфокатионитом Дауэкс 50x8 из растворов хлорной кислоты. Кривая элюирования астата имеет характер хорошо сформированного пика. Астат в нейтральном зарядовом состоянии тоже сорбируется смолой, но при последующем элюировании хлорной кислотой без окислителя из колонки практически не вымывается (рис. 1).

2. Скорость вымывания астата в катионной форме прямо пропорциональна концентрации хлорной кислоты. В графической интерпретации изменения величин коэффициентов распределения в интервале $0,3M \leq [HClO_4] \leq 1,5M$ в координатах $lg Kd - lg[HClO_4]$ представляют собой прямую с наклоном -1 (рис. 2).

3. В присутствии соляной кислоты (1-10 миллимолей на литр) сорбируемость положительного иона астата сульфокатионитом из разбавленной хлорной кислоты резко падает (рис. 3), что указывает на возникновение хлоридных комплексов. Анализ кривых $^{14}/K_{дHCl} = f([HCl])$, полученных в растворах 0,3 и 0,5M $HClO_4$ при $20^{\circ}C$, позволяет сделать заключение о существовании в этих растворах комплексов астата с одним и двумя хлор-ионами.

Средние значения концентрационных констант устойчивости указанных комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средние значения концентрационных констант устойчивости хлоридных комплексов катионной формы астата в растворах $HClO_4$ и HNO_3 , содержащих $5 \cdot 10^{-3} M H_2Cr_2O_7$ ($20^{\circ}C$)

| Раствор | $\beta_1 \cdot 10^{-3} M$ | $\beta_2 \cdot 10^{-5} M^2$ |
|------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0,3M $HClO_4$ | 1,25 | 2,65 |
| 0,5M $HClO_4$ | 1,6 | 2,5 |
| 0,5M HNO_3 /3/ | 0,7 | 2,5 |

Экспериментальные результаты, изложенные выше, по нашему мнению, приводят к однозначному выводу, что в растворах как азотной, так и хлорной кислот после окисления астата бихроматом образуется один и тот же положительный ион $At(X)^+$ с зарядом +1.

Внешне сорбция $At(X)^+$ из растворов минеральных кислот сульфокатионитом (рис. 2) выглядит как обычный катионный обмен одновалентного иона, например, Tl^+ (рис. 4). В наших опытах Tl^+ играл роль катиона-репера, свойства которого мы постоянно сравнивали в тождественных условиях со свойствами катиона астата для выявления особенностей поведения последнего.

В отличие от Tl^+ коэффициенты распределения $A(X)^+$ в растворах HNO_3 и H_2SO_4 существенно меньше, чем в растворах $HClO_4$. Формально это можно объяснить образованием слабых нитратных и сульфатных комплексов катионной формы астата. Действительно, исходя из данных, представленных на рис. 5, и предполагая, как это обычно делается по отношению к другим катионам, что с $HClO_4$ аstat комплексов не образует, нетрудно показать, что при постоянной ионной силе $\mu = 1$ в растворах $HNO_3 - HClO_4$ и $H_2SO_4 - HClO_4$ могут существовать как нейтральные комплексы $[At(X)NO_3]$, $\beta_1 = 1,35M^{-1}$ и $[At(X)HSO_4]$, $\beta_1 = 1,7M^{-1}$, так и отрицательно заряженный $[At(X)(HSO_4)_2]^-$, $\beta_2 = 3,2M^{-2}$.

Заметную способность к комплексообразованию обнаруживает аstat и по отношению к бихромат-иону: в 1M растворе $HClO_4$ образуется соединение с одним адденом, константа устойчивости которого $\beta_1 = 22M^{-1}$ при 20°C. Это следует из расчёта, произведенного на основании экспериментальных результатов, показанных на рис. 3. В наших опытах рабочие растворы кислот для стабилизации катионной формы астата всегда содержали двухромовую кислоту в концентрации $5 \cdot 10^{-3} M/l$. Из представленных на рис. 3 данных очевидно, что в пределах экспериментальных ошибок бихромат в таких концентрациях не вносит искажений в результаты опытов по сорбции $At(X)^+$ сульфокатионитом.

Сорбция катиона астата ионитом из растворов HClO_4 заметно меняется с изменением температуры (рис. 2 и 6). С увеличением температуры от 10 до 50°C коэффициенты распределения в 1M HClO_4 уменьшаются вдвое. Графическое изображение функции $\lg K_d = f(1/T)$ имеет прямолинейный характер. Энтальпия сорбционного процесса в выбранном температурном интервале, рассчитанная по формуле $\Delta H = -2,3R \frac{d \lg K_d}{d(1/T)}$ /5/, оказалась равной -3300 кал/моль. Эта величина по абсолютному значению существенно превышает величины энтальпии простых процессов катионного обмена /6/. В частности, для сорбции Tl^+ по нашим определениям $\Delta H = -1500$ кал/моль.

Относительно высокое значение энтальпии сорбции астата сульфокатионитом заставляет сделать предположение, что механизм сорбции не является чисто ионообменным, а, вероятно, усложнен комплексобразованием с функциональной группой смолы.

На сложность сорбционного механизма указывают результаты опытов по распределению астата между катионитом и растворами $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$ при постоянной силе раствора $\mu = 1$. Кривые на рис. 7 показывают, что степень сорбции $A_t(X)^+$ не остается постоянной, как это имеет место в случае Tl^+ , а растет с уменьшением кислотности растворов. При концентрации $\text{HClO}_4 \leq 0,7\text{M}$ график зависимости $\lg K_d = f(\lg [\text{HClO}_4])$ имеет линейный характер с наклоном прямой ≈ -1 , то есть такой же, как и в чистых растворах хлорной кислоты. Создается впечатление, что в процессе сорбции астата водородный ион является основным конкурирующим противоионом.

К сказанному выше следует добавить еще один факт качественного характера. Как отмечалось в экспериментальной части настоящей работы, подготовленная к опытам с астатом смола хранилась в растворах соляной кислоты. При несоблюдении этого условия происходили неконтролируемые изменения в свойствах ионита, приводившие к замедлению вымывания и появлению чрезвычайно затянутых "хвостов" на кривых элюирования

$At(X)^+$. Существенно, что при сорбции Tl^+ на этом же сорбенте подобный эффект не обнаруживался. Можно думать, что эффект связан с появлением в смоле новых функциональных групп, селективно и прочно сорбирующих астат. Вероятно при хранении смолы в солянокислых растворах происходит замещение этих групп на хлор-ионы. Такой "хлорированный" ионит имеет постоянные свойства по отношению к астату.

Все наблюдавшиеся особенности процесса сорбции катиона астата сильнокислотным сульфокатионитом, по нашему мнению, указывают на то, что $At(X)^+$ является ионом сложного состава, строение которого во многом определяет его несколько необычное поведение.

Л и т е р а т у р а

1. Ван Фу-цзюн, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 3, 351 (1963).
2. До Ким Тюнп, И. Дудова, В. Халкин. Препринт ОИЯИ Р12-5644, Дубна 1971.
3. Yu.V. Norsejev, V.A. Khalkin. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 11, 3239 (1968).
4. Ф. Россотти, Х. Россотти. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. Изд-во "Мир", М., 1965. стр. 290.
5. O.D. Bonner, R.R. Pruett. J. Phys. Chem., 63, 9, 1417 (1959).
6. Н.М. Моторина, Н.Д. Сафонова, Л.В. Шепетюк, К.В. Чмутов. ЖФХ, 43, 11, 2881 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел

8 июня 1971 года.