

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



11/4A-78

P6 - 11721

Д-722

И.Драйер, Р.Драйер, В.А.Халкин

5422 / 2-78

КАТИОНЫ АСТАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.
ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

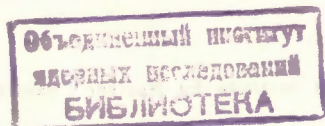
1978

P6 - 11721

И.Драйер, Р.Драйер, В.А.Халкин

**КАТИОНЫ АСТАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.
ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА**

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical Letters"



Драйер И., Драйер Р, Халкин В.А.

P6 - 11721

**Катионы астата в водных растворах. Получение
и некоторые свойства**

Определены скорости миграции двух катионов астата в водных растворах без удерживающих электролит материалов. Оба катиона образуются при окислении астата в кислых средах: первый - бихроматом, второй - персульфатом. Валентность астата в первом катионе 1+. Второй катион может быть соединением трехвалентного астата: астатозилом или протонированной астатитовой кислотой.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Dreyer I., Dreyer R., Khalkin V.A.

P6 - 11721

**The Astatine Cations in Aqueous Solutions.
The Preparation and Some Properties**

The rates of electromigration of two astatine cations in aqueous solutions without electrolyte supporting materials have been studied. These cations prepared in acid solutions at oxidation of astatine by CrVI and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. The oxidation state of one of them was 1+, but the second cation may be a compound of 3+ oxidation state of astatine: AtO^+ or H_2AtO_2^+ .

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

Положение астата в периодической системе элементов Д.И.Менделеева позволяло предполагать существование в водных растворах катионов пятого галогена. Уже в первой работе, посвященной изучению его химических свойств, наблюдалось выделение астата на золотом катоде из сернокислых растворов $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^{/1/}. Позднее было доказано существование однозарядного положительного иона астата в кислых бихроматсодержащих растворах^{/2-4/}. Исследование его свойств^{/3-8/} позволило сделать вывод о том, что это, вероятно, аквакомплекс одновалентного астата, который было предложено обозначать символом $(\text{At}\theta)^+$ ^{/9/}. Современное состояние химии астата и, в частности, $(\text{At}\theta)^+$, рассмотрено в обзоре^{/10/}.

Для идентификации неорганических форм астата в водных растворах очень удобны электрофорез на бумаге^{/11/} и электрофорез в растворах, без удерживающих электролит материалов^{/12/}. Последний метод, позволяющий практически полностью исключить отрицательное влияние адсорбции на подвижность исследуемых ионов, был использован нами в настоящей работе для изучения скорости миграции $(\text{At}\theta)^+$ и для поиска положительных ионов астата, устойчивых в кислых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат получали в реакциях расщепления ядер тория протонами с энергией 660 МэВ. Выделение его из материала мишени происходило во время сгорания тория в токе воздуха при 1200 °С. От сопутствующих элементов (иод, бром и другие) астат очищался в газотермохроматографической колонке ^{13/} и выделялся из газового потока на поверхности серебра, при температуре около 200 °С. С серебра астат испаряли при 500 °С и поглощали в небольшом объеме трижды дистиллированной воды. Полученный препарат, по-видимому, был раствором элементарного астата - At⁰ ^{11/} и служил для приготовления растворов, содержащих положительные ионы астата. В качестве окислителей At⁰ применяли K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₈ и XeF₄. Окисление астата проводили при нагревании до 100 °С (5-10 мин) в кислых растворах: 0,1 М HNO₃ - 5 · 10⁻³ М H₂Cr₂O₇ и 0,5 М HClO₄ - 2 · 10⁻² М Na₂S₂O₈, а также в нейтральном растворе, к которому было добавлено 5-10 мг/мл XeF₄.

Скорости миграции ионов астата определялись при 25 ± 0,1 °С, 30,5 ± 0,5 В/см и силе тока 20-30 мА в следующих растворах: 1) 2 · 10⁻² М HClO₄ - 1 · 10⁻³ М K₂Cr₂O₇, 2) 2 · 10⁻² М HClO₄ - 2 · 10⁻³ М Na₂S₂O₈, 3) 2 · 10⁻² М HClO₄, 4) 2 · 10⁻² М (NH₄)₂CO₃ - 0,015 М NH₄OH (рН ≈ 9), 5) 4 · 10⁻² М KNO₃ и 6) 2 · 10⁻² М HCl.

Схема прибора для проведения электрофореза в растворах, свободных от удерживающих электролит материалов, показана на рис. 1 ^{12/}. В опытах измерялось время прохождения максимумами активных зон расстояния 100 мм между центрами сцинтилляционных счетчиков. Каждое измерение повторялось 7-8 раз. Значение каждой серии определений использовали для расчета скоростей миграции ионов и их стандартных отклонений (табл. 1).

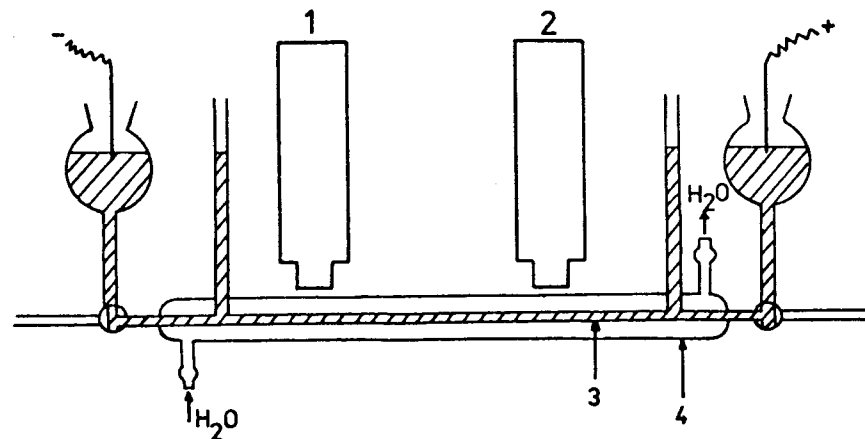


Рис.1. Схема установки для определения скоростей миграции ионов астата. 1 и 2 - сцинтилляционные счетчики, расстояние между центрами которых 100 мм; 3 - стеклянная трубка \varnothing 4 мм, заполненная электролитом. Препарат астата (~ 50 мкл) вносится в нее через одну из вертикальных трубок. 4 - термостатирующий кожух.

Таблица 1

Скорости миграции ионов астата в разбавленных электролитах при 25 ± 0,1 °С и градиенте напряжения 30 ± 0,5 В/см

Ион	$W \cdot 10^2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	$V \cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \text{ В}^{-1}$	Электролит*	
At ⁻	1,85 ± 0,07	6,1 ± 0,02	4	5
At O ₂ ⁻ (?)	1,4 ± 0,07	4,6 ± 0,2	"	"
At O ₃ ⁻	0,7 ± 0,06	2,3 ± 0,2	"	"
At O ₄ ⁻	1,05 ± 0,06	3,4 ± 0,2	"	"
AtCl ₂ ⁻	1,05 ± 0,06	3,4 ± 0,2	6	
Ag ⁺	2,8 ± 0,06	9,2 ± 0,2	3	
(Atθ) ⁺	0,57 ± 0,06	1,9 ± 0,2	1	
At O ⁺ (?)	1,0 ± 0,06	3,3 ± 0,2	2	

*Составы электролитов приведены под соответствующими номерами в экспериментальной части.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Скорость миграции $(At\theta)^+$ в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М $K_2Cr_2O_7$ была невелика: 10 см примерно за полчаса (рис. 2), что почти в пять раз меньше

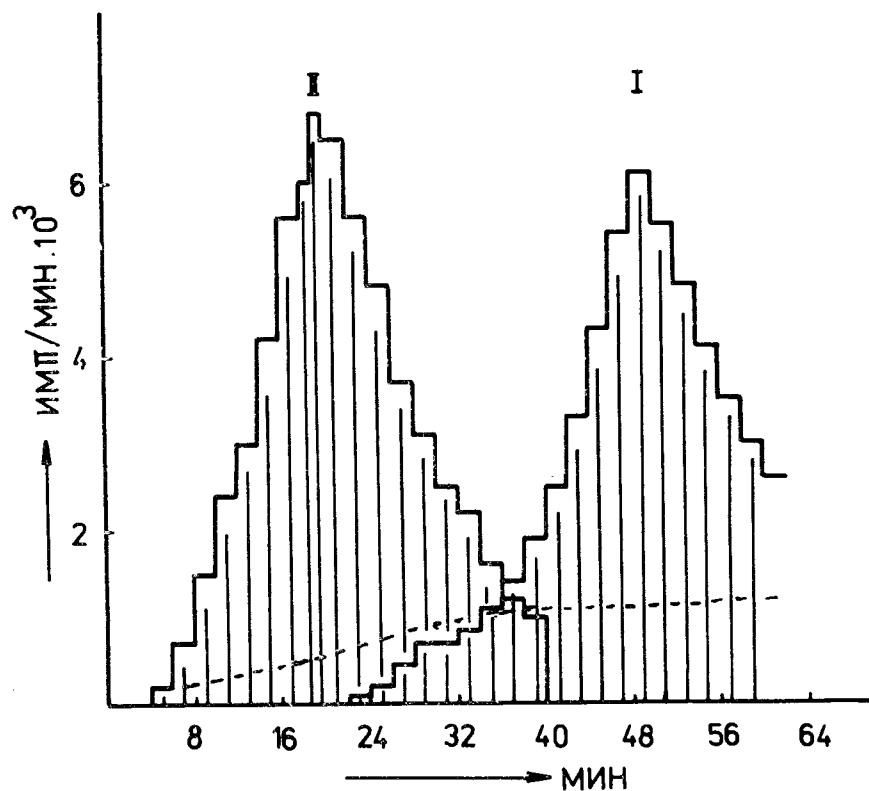


Рис.2. Электрофорез $(At\theta)^+$ в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М $K_2Cr_2O_7$ $30,5 \pm 0,5$ В/см, $25 \pm 0,1^\circ C$. Штриховой линией показано изменение активности в растворе под первым счетчиком, при электрофорезе $(At\theta)^+$ в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$.

скорости Ag^+ в аналогичных условиях (табл. 1). Медленная миграция $(At\theta)^+$ соответствует представле-

ниям об этом катионе как об аквакомплексе одновалентного астата^{9/}, движение которого в воде может замедляться из-за образования водородных связей между молекулами растворителя и воды во внутренней координационной сфере.

В кислых растворах без бихромата $(At\theta)^+$ неустойчив: при электрофорезе в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$ наблюдалось лишь незначительное увеличение активности в растворе под первым счетчиком (штриховая линия на рис. 2).

В нейтральных и щелочных растворах $(At\theta)^+$ тоже превращался в немигрирующую форму, которая при нагревании до $100^\circ C$ около часа в $0,5 - 1$ М $NaOH$ переходила в анион, идентифицированный как астадид, по скорости миграции $V = (6,1 \pm 0,2) 10^{-4}$ см² с⁻¹ В⁻¹ в $4 \cdot 10^{-2}$ М KNO_3 . По-видимому, немигрирующая форма астата - это At° . В горячем щелочном растворе нейтральный астат, очевидно, восстанавливался следами случайных восстановителей, которые могут быть в щелочи. На вероятность такого процесса указывают результаты опытов по восстановлению At° в этих условиях.

В солянокислых растворах $(At\theta)^+$ связывается в прочный комплекс $AtCl_2^{-3,5/}$. Скорость миграции хлоридного анионного комплекса одновалентного астата в $2 \cdot 10^{-2}$ М HCl $V = (3,4 \pm 0,2) 10^{-4}$ см² с⁻¹ В⁻¹.

Окисление астата персульфатом в хлорной кислоте приводило к образованию катиона, скорость миграции которого в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М $Na_2S_2O_8$ была почти вдвое выше, чем у $(At\theta)^+$: 10 см за $16,5 \pm 0,1$ мин (рис. 3). С такой же скоростью мигрировал в этом электролите катион, получавшийся при окислении астата в нейтральных растворах тетрафторидом ксенона.

Катион астата, полученный путем окисления персульфатом и тетрафторидом ксенона, был неустойчив в кислых растворах без окислителей: при электрофорезе в $2 \cdot 10^{-2}$ М $HClO_4$ миграции не наблюдалось, активность раствора повышалась до некоторого постоянного уровня только под первым счетчиком (штриховая линия на рис. 3).

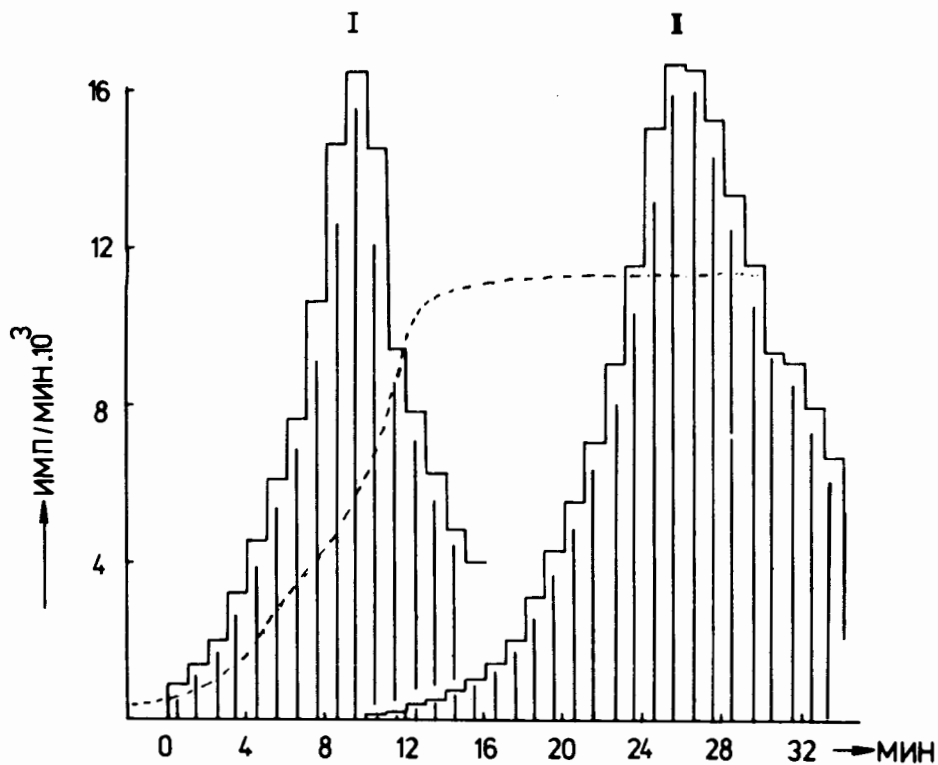


Рис.3. Электрофорез катиона астата в $2 \cdot 10^{-2}$ М HClO_4 - $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $3,05 \pm 0,5$ В/см, $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Штриховой линией показано изменение активности в растворе под первым счетчиком, при электрофорезе катиона астата в $2 \cdot 10^{-2}$ М HClO_4 .

В щелочных и нейтральных растворах катион астата, так же как $(\text{At}\theta)^+$, переходил в немигрирующую форму, которая при нагревании в 0,5 - 1 М NaOH до 100°C около часа трансформировалась в анион, мигрирующий в нейтральных и слабощелочных электролитах со скоростью $(4,6 \pm 0,2) 10^{-4}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$ (рис. 4).

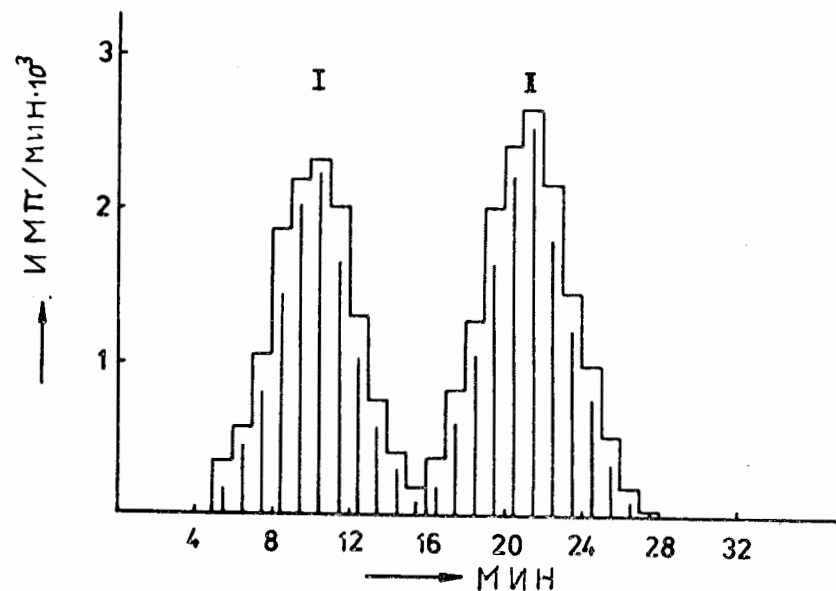


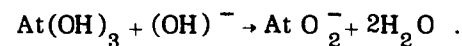
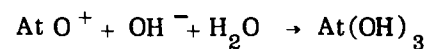
Рис.4. Электрофорез аниона астата, образовавшегося при нагревании катиона астата в 1 М NaOH при 100°C в течение 60 мин. Электролит $4 \cdot 10^{-2}$ М KNO_3 . $30,5 \pm 0,5$ В/см, $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

В солянокислых растворах катион астата связывался в хлоридный комплексный анион: в $1 \cdot 10^{-2}$ М HCl $V = (3,3 \pm 0,2) 10^{-4}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$.

Разные скорости миграции $(\text{At}\theta)^+$ и катиона астата, образующегося при окислении $\text{At}^\circ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и XeF_4 , позволяют сделать вывод, что это различные по составу положительные ионы пятого галогена. Если в $(\text{At}\theta)^+$ астат одновалентен, то в новом катионе валентность его должна быть выше единицы. О свойствах астата, окисленного персульфатом в кислых растворах, есть несколько сообщений. Было показано, что полученное соединение хорошо соосаждалось с труднорастворимыми иодатами^{/14/}, практически необратимо сорбировалось анионитом из 0,1 М HCl ^{/7/}

и при электрофорезе на бумаге в 0,1 М NaCl мигрировало как анион /15/. По аналогии со свойствами иодата, авторы полагали, что приведенные выше экспериментальные данные свидетельствовали об окислении астата персульфатом до пятивалентного состояния. Однако такая интерпретация нам кажется неверной. Известно, что пятивалентный астат, образующийся в растворах кислот в результате разложения перастатата или окисления дифторидом ксенона, мигрирует как анион и при электрофорезе на бумаге /11/ и при электрофорезе в растворах без удерживающих электролит материалов /12/ в нейтральных и слабощелочных средах, тогда как катион астата, полученный окислением персульфатом, в этих средах превращается в немигрирующее соединение. Наблюдавшаяся миграция при электрофорезе на бумаге в 0,1 М NaCl астата, окисленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при длительном нагревании в 0,1 М HCl /15/, очевидно, была обусловлена образованием хлоридного анионного комплекса. На основании различного поведения катиона астата и пятивалентного астата, мы считаем, что последний не образуется при окислении элемента в растворах кислот персульфатом. Наиболее вероятно, что в рассматриваемом положительном ионе астат трехвалентен и входит в состав однозарядного катиона аstatозила - AtO^+ , либо протонированной аstatитовой кислоты H_2AtO_2^+ . Такое предположение позволяет понять, почему при нагревании в щелочных растворах катион астата превращается в анион с $V=(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$. Анион с такой же скоростью миграции мы уже находили в "состарившихся" препаратах At° /12/. Нами было высказано предположение, что этот анион - аstatит - появился в результате окисления At° продуктами радиолиза воды. Если идентификация сделана правильно, то образование аstatита в щелочном растворе можно объяснить только гидролизом соединений трехвалентного астата. Поскольку AtO_2^- появляется не сразу же после добавления избытка щелочи к кислому раствору катиона астата, а лишь при нагревании щелочного раствора, то реакция гидролиза,

вероятно, протекает через относительно устойчивое промежуточное соединение, например:



Совершенно очевидно, что все изложенные выше соображения о природе катиона астата еще не являются достаточным основанием для вывода о том, что мы действительно имеем дело с ионом трехвалентного астата. Их следует рассматривать лишь как гипотезу, для проверки которой необходимы дальнейшие исследования этого состояния пятого галогена.

Авторы благодарят А.Ф.Новгородова за полезное обсуждение и замечания, сделанные при подготовке работы к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson G., Leninger R., Segre E. J. Chem. Phys. 1949, 17, p. 1.
2. До Ким Тюннг, Дудова И.В., Халкин В.А. Радиохимия 1972, 14, стр. 766.
3. До Ким Тюннг, Дудова И.В., Халкин В.А. Радиохимия 1973, 15, стр. 548.
4. Ван Фу-Цзюн и др. Радиохимия 1963, 5, стр. 351.
5. Norsejew Ju.W., Chalkin W.A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, p. 3239.
6. Норсеев Ю.В., Чао Тао Нань, Халкин В.А. Радиохимия 1966, 8, стр. 497.
7. Rössler K., Tornou S., Stöcklin G. J. Radioanal. Chem. 1974, 21, p. 199.
8. Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Тао Нань. Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., наук 1965, 11, стр. 21.

9. Chalkin W.A., Herrmann E. *Isotopenpraxis* 1975, 11, p. 333.
10. Chalkin W.A., et al. *Chemiker-Zeitung*, 1977, 101, p. 470.
11. Драйер И., и др. ОИЯИ, 6-11056, Дубна, 1977.
12. Драйер И., Драйер Р., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-11548, Дубна, 1978.
13. Вахгель В.М. и др. *Радиохимия*, 1976, 18, стр. 886.
14. Appelman E.H. *J.Amer.Chem.Soc.* 1961, 83, p. 805.
15. Nagy G.A., Halkin V.A., Norzejev J.V. *Magy. Ken.Folyoirat*, 1967, 73, p.191.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 июля 1978 года.