

Изучение новых неорганических и элементоорганических форм астата*

Ю. В. НОРСЕЕВ, В. А. ХАЛКИН

*Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна*

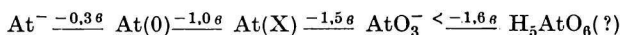
В работе изучено поведение астата в азотнокислых растворах в присутствии бихромата, определен состав и рассчитана величина константы нестойкости хлорокомплексного иона астата а также были получены и идентифицированы элементоорганические производные (фенил и толилпроизводные) многовалентного астата.

Несмотря на то, что химические свойства астата начали изучать четверть века тому назад [1], многое в поведении этого элемента вызывает сомнения, и в настоящее время мы знаем о нем относительно мало. Это связано прежде всего с отсутствием стабильных и долгоживущих изотопов астата, что делает неизбежным проведение всех исследований на уровне ультромикроколичеств со всеми вытекающими отсюда трудностями. Кроме того следует иметь в виду, что аstat способен образовывать ряд валентных состояний, некоторые из которых обладают высокой реакционной способностью.

В настоящее время наиболее надежно установленными валентными состояниями астата в водных растворах являются: At^- , $At(0)$ и At^V (AtO_3^-), аналогичные устойчивым состояниям других галоидов, изучаемых в макроконцентрациях. Однако, первые же работы [1, 2], посвященные изучению свойств астата, показали, что химическая аналогия между йодом и астатом не простирается слишком далеко и во многих случаях аstat более похож на полоний и висмут — своих ближайших соседей в таблице элементов, чем на йод.

Основные закономерности изменения свойств элементов в периодической системе указывают на то, что аstat должен быть более «металлическим», чем другие галоиды. Это, в частности означает, что аstat должен легче, чем йод приобретать положительный заряд. В связи с этим можно было ожидать, что в водных растворах аstat может существовать в форме положительно заряженного иона.

Согласно схеме окислительно-восстановительных потенциалов астата [3] бихромат йон окисляет аstat до некоторого состояния $At(X)$, которое может существовать в растворе в виде положительно заряженных ионов:



* Доклад на Конференции по радиохимии в г. Братислава, ЧССР, 6.—10. сентября 1966 г.

В системе астат—азотная кислота—бихромат последний, кроме функции окислителя астата, будет выполнять еще одну роль: предотвращать изменение состояния астата от действия следов восстановителей, содержащихся в реактивах, и тем самым стабилизировать систему.

Для доказательства существования астата в форме катиона определялся знак и величина заряда иона астата, исследовалось соосаждение астата с солями некоторых катионов.

Знак заряда иона астата в азотнокислом растворе после окисления бихроматом определялся [4] обычным методом электромиграции в *U*-образной ячейке. Большая часть промигрировавших ионов астата обнаруживается в катодной ветви электролизера, что указывает на их положительный заряд.

Величина заряда ионов определялась [4] методом динамической сорбции окисленного бихроматом астата на монофункциональных сульфокатионитах.

Выходные кривые имеют форму, обычную для десорбции с ионообменных смол. По объему элюента, соответствующего максимуму на выходной кривой (V_{\max}), были рассчитаны коэффициенты распределения катиона астата (Kd) между смолой и раствором для различных концентраций азотной кислоты (таб. 1).

Таблица 1

Коэффициенты распределения астата между растворами азотной кислоты $5 \cdot 10^{-3}$ м по $H_2Cr_2O_7$ и катионитом Дауэкс 50X8, 200—400 меш, 50—60 мг. Температура $22 \pm 2^\circ$

[HNO ₃]	1,25	0,9	0,6	0,4
<i>Kd</i>	$11 \pm 0,3$	$17,5 \pm 0,4$	$38,4 \pm 0,5$	$61,4 \pm 1,3$

На основании зависимости Kd от концентрации азотной кислоты, используя соотношение Стрикленда

$$\lg \frac{1}{Kd} = Z \lg [H^+] + K,$$

определялся заряд (Z) катиона астата. Прямая, проведенная через экспериментальные точки в координатах $\lg \left(\frac{1}{Kd} \right) - \lg [HNO_3]$, имеет тангенс угла наклона к оси абсцисс ($\operatorname{tg} \alpha$), равный $1,55 \pm 0,05$ (рис. 1). Для дальнейшей интерпретации полученных результатов в совершенно тождественных условиях определялись заряды ионов микроколичеств таллия ($Z = +1$), цезия ($Z = +1$), стронция ($Z = +2$) и лютеция ($Z = +3$).

Было найдено, что для таллия и цезия $\operatorname{tg} \alpha = 1,4$, стронция $\operatorname{tg} \alpha = 2,2$ и лютеция $\operatorname{tg} \alpha = 3$. Следовательно, рассмотренный метод определения заряда приводит к завышенным результатам для одновалентных и двухвалентных катионов.

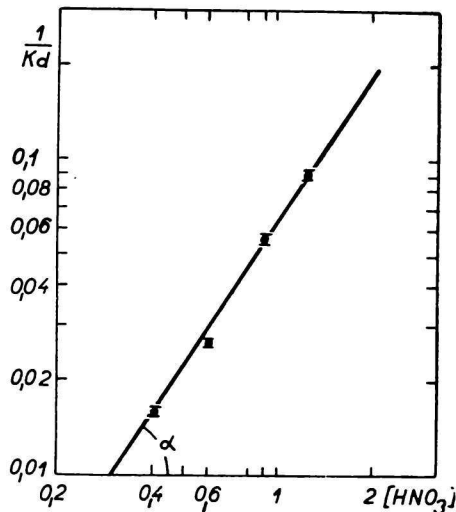


Рис. 1. Изменение коэффициента распределения катиона астата между катионитом и раствором в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Исходя из этих данных, можно предположить, что как и в случае одновалентных и двухвалентных катионов, значение величины заряда 1,55 полученное для астата является завышенным. Отсюда можно сделать вывод, что заряд иона астата, окисленного бихроматом в растворах азотной кислоты, равен единице.

Подтверждением существования астата в форме одновалентного катиона являются также и данные по определению состава его анионного хлор-комплекса [5], который образуется при добавлении к азотнокислomu раствору Cl^- .

Нами было обнаружено [5], что окисленный бихроматом астат, адсорбируется из азотнокислых растворов на металлической платине, покрытой

Таблица 2

Выделение астата на платине в присутствии соляной кислоты 1-м HNO_3 , $5 \cdot 10^{-3}$ м $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Spt} = 4 \text{ см}^2$, $V = 10 \text{ мл}$, $\tau = 40 \text{ мин}$.

[HCl] % At на Pt	0 $53,7 \pm 3,1$	$2 \cdot 10^{-3}$ м $23,5 \pm 2,8$	$3 \cdot 10^{-3}$ м $12,5 \pm 2$	$5 \cdot 10^{-3}$ м $4,9 \pm 0,3$
[HCl] % At на Pt	$8 \cdot 10^{-3}$ м $2,1 \pm 0,12$	$1,3 \cdot 10^{-2}$ м $0,91 \pm 0,13$	$2 \cdot 10^{-2}$ м $0,52 \pm 0,02$	

окисной пленкой. Присутствие хлорид-иона уменьшает количество произвольно выделяющегося астата (таб. 2). Зависимость распределения астата между раствором и платиной определяется уравнением:

$$(Kd \cdot D - 1) = \frac{1}{K_n} \cdot [Cl^-]^n,$$

где $Kd = At_{pt}/At_{p-p}$ — отношение количества астата на платине (At_{pt}) к количеству его в растворе (At_{p-p}) в растворах, не содержащих хлор-иона,

$D = At_{p-p}/At_{pt}$ — отношение количества астата в растворе к количеству его на платине в присутствии хлор-иона,

K_n = константа нестойкости наиболее устойчивого хлоркомплекса астата с числом аддендов n .

Рассчитанные по данным таб. 2 точки в координатах $\lg(Kd \cdot D - 1)$ — $\lg [Cl^-]$ располагаются вдоль прямой с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным двум (рис. 2). Этот результат позволяет сделать вывод, что однозарядный катион астата присоединяет два иона хлора, образуя комплексный анион типа $[(AtX)Cl_2]^-$. Константа нестойкости этого комплекса (K_2), рассчитанная на основании уравнения, оказалась равной $(1,36 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} M^2$.

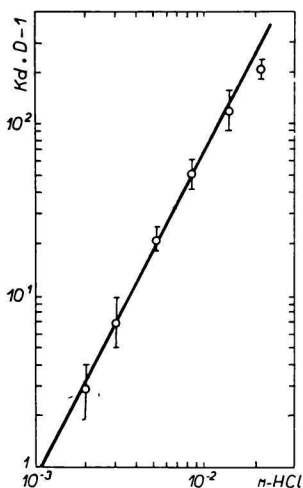


Рис. 2. Изменение распределения астата между раствором 1-м HNO_3 — $5 \cdot 10^{-3}$ м $H_2Cr_2O_7$, и платиной в зависимости от концентрации соляной кислоты.

Одним из методов изучения свойств элементов, не имеющих стабильных изотопов, является изучение соосаждения его с труднорастворимыми соединениями элементов аналогов.

Следовало ожидать, что по своим химическим свойствам катион астата будет подобен тяжелым одновалентным катионам, например, таллию и цезию. В этом случае можно было надеяться на соосаждение астата

с некоторыми труднорастворимыми неорганическими солями одновалентных катионов.

Образование малорастворимых солей гетерополикислот в слабокислых средах — общее селективное свойство тяжелых однозарядных катионов. Эти соли часто используются в радиохимической практике как неорганические ионообменники для выделения и разделения радиоактивных изотопов щелочных элементов.

Результаты опытов по адсорбции катиона астата на готовых осадках фосфорновольфрамата цезия, рубидия и аммония [6] приведены в таб. 3, из которых видно, что наиболее хорошо астат увлекается осадком $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Cs_3PW).

Из этой же таблицы видно, что катион астата более чем на 80 % захватывается бихроматом таллия [7].

Данные по соосаждению с труднорастворимыми иодатами ряда элементов [7], приведенные в таб. 3, также подтверждают существование одновалентного катиона астата.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что в азотнокислых растворах в присутствии бихромат-иона астат находится в форме одновалентного катиона.

Одной из важнейших характеристик элемента является способность образовывать элементоорганические соединения определенного состава и строения. Поэтому изучение элементоорганических производных типично-радиоактивных элементов является весьма существенным.

В частности изучение элементоорганических производных астата является интересным с точки зрения изучения возможности существования астата в валентных состояниях $+3$ и выше.

В настоящее время получено достаточно большое число элементоорганических соединений йода. Этого нельзя сказать об астате, хотя существование устойчивых алкильных и арильных производных этого элемента вытекает из его положения в периодической системе.

Трудности, с которыми приходится сталкиваться при работе с неорганическими формами астата еще больше возрастают при изучении органических производных этого элемента.

Так как астат не имеет долгоживущих изотопов, практически единственным методом синтеза его органических производных является синтез с неизотопным носителем — йодом.

Одним из важных следствий того, что при синтезе приходится иметь дело с субмикрочастицами вещества, является невозможность установления качественного и количественного состава изучаемых соединений с помощью прямых методов анализа.

По этой причине определяющая роль в таких исследованиях принадле-

Таблица 3

Захват однозарядного катиона астата различными осадками из азотнокислых растворов, содержащих бихромат-ион (0,005-м $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (объем раствора 5 мл)

Осадок и его вес	Процесс захвата астата	Состав раствора над осадком (кроме бихромат-иона)	% астата в осадке
$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 мг	захват в момент образования осадка	2-м HNO_3	94 ± 5
$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 мг	захват в момент образования осадка	2-м HNO_3 + $10 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \text{La}^{3+}$	94
$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 мг	сорбция на готовом осадке	2-м HNO_3	84 ± 1
$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 мг	сорбция на готовом осадке	2-м HNO_3 + $10 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \text{La}^{3+}$	80 ± 5
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 мг	захват в момент образования осадка	2-м HNO_3	74 ± 6
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 мг	сорбция на готовом осадке	2-м HNO_3	$4,5 \pm 1,5$
AgIO_3 15 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,01-м KIO_3	96 ± 1
AgIO_3 15 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,01-м AgNO_3	91 ± 2
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 40 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,02-м KIO_3	95
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 40 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,02-м $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	59 ± 4
$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 40 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,01-м KIO_3	47 ± 5
$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 40 мг	захват в момент образования осадка	0,5-м HNO_3 + 0,01-м $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$9,5 \pm 1,5$
Cs_2HPW 100 мг	сорбция на готовом осадке	3-м HNO_3	$6 \pm 0,5$
Cs_3PW 100 мг	сорбция на готовом осадке	3-м HNO_3	78 ± 4
Cs_3PW 100 мг	сорбция на готовом осадке	3-м HNO_3 + 0,3-м CsNO_3	$87 \pm 0,2$
Rb_3PW 100 мг	сорбция на готовом осадке	3-м HNO_3 + 0,3-м RbNO_3	74 ± 1
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}$ 100 мг	сорбция на готовом осадке	3-м HNO_3 + 0,3-м NH_4NO_3	24 ± 4

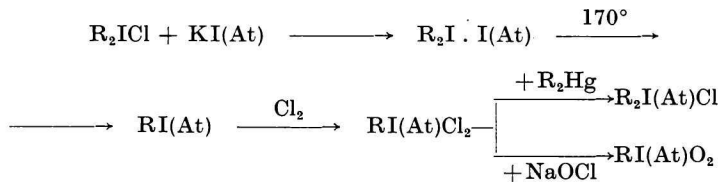
$(\text{PW})^{-3} = [\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]^{3-}$.

жит косвенным методам, основанным на сравнении поведения изучаемых веществ с поведением известных соединений элементов аналогов.

При этом наиболее удобным является наблюдение за поведением элементов и их соединений при хроматографических процессах.

Мы ставили своей целью получение арильных производных астата [8] типов: $RAtX_2$, R_2AtX и $RAtO_2$ (где R = фенильный или толилный радикал, X = галоген).

Общая схема синтеза этих соединений следующая:



Получение и анализ всех представленных в схеме элементоорганических соединений занимает в общей сложности не более 5—6 часов, т. е. меньше периода полураспада используемых препаратов астата.

Для разделения, идентификации и определения выхода различных элементоорганических производных астата необходимо было тщательно изучить поведение аналогичных соединений йода.

Как известно, хроматографическое поведение однотипных соединений элементов — аналогов, содержащих в своем составе одинаковые структурные единицы (радикалы, группы, атомы) оказываются идентичными.

Таким образом сравнивая положение пиков (R_F) на хроматограммах для соединений йода и астата можно установить принадлежность их определенным производным.

Разделение и идентификация элементоорганических соединений астата

Таблица 4

Значения R_F для толилпроизводных астата и йода при хроматографировании различными растворителями на смеси силикагель КСМ № 5 — гипс. Закрепленный слой

Вещество	R_F				
	метанол	метанол (25 %)— —вода	этанол (25 %)— —вода	бутанол	ацетон
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$	$0,33 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,02$	0
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtCl}_2$	$0,32 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,03$	0
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{ICl}$	$0,1 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AtCl}$	$0,1 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,03$
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_2$	$0,65 \pm 0,05$	0	$0,75 \pm 0,04$	0	0
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtO}_2$	$0,65 \pm 0,05$	0	$0,72 \pm 0,05$	0	0

и йода осуществлялись методами тонкослойной и бумажной хроматографии.

Результаты хроматографических анализов органических производных йода и астата представлены в таб. 4.

Таким образом из полученных данных можно сделать вывод, что астат также как и йод образует органические производные $RAtCl_2$, R_2AtCl и $RAtO_2$, в которых он существует в валентных состояниях +3 и +5.

ŠTÚDIUM NOVÝCH ANORGANICKÝCH A METALORGANICKÝCH FORIEM ASTÁTU

J. V. Norsejev, V. A. Chalkin

Spojený ústav jadrových výskumov,
Dubna

V práci sa skúmajú vlastnosti astátu v roztokoch kyseliny dusičnej za prítomnosti dvojchrómanu:

- a) Pri elektromigračných procesoch je astát za skúmaných podmienok kladne nabitý.
- b) Pri procesoch výmeny iónov na katexoch má katión astátu náboj +1.
- c) Pri elektrochemickom vylučovaní na platine sa zistilo samovoľné vylučovanie astátu na záporne nabitom povrchu platiny nasýtenej kyslíkom.
- d) Pri spoluzrážaní s ťažkorozpuštnými soľami jednomocných katiónov (volframát-fosforečnany, dvojchrómany a jodičnany) sa zistila prakticky úplná sorpcia astátu na uvedených zrazeninách, čo je v súhlase s predstavou, že za podmienok pokusu je astát vo forme jednomocného katiónu.

Na základe výsledkov týchto štúdií robí sa záver o existencii jednomocného katiónu astátu v roztokoch kyseliny dusičnej za prítomnosti dvojchrómanu.

Určilo sa zloženie chlorokomplexného iónu astátu a vypočítala sa hodnota konštanty stability tohto komplexu. Ďalej sa pripravili a identifikovali metalorganické deriváty (fenylderivát a tolylderivát) viacmocného astátu.

STUDY OF NEW INORGANIC AND ORGANOMETALLIC FORMS OF ASTATINE

J. V. Norsejev, V. A. Chalkin

United Institute of Nuclear Research,
Dubna

Properties of astatine in the solution of nitric acid and in the presence of dichromate are investigated:

- a) under the conditions of the experiment, in the electromigration processes, astatine is positively charged,
- b) in the ion-exchanging processes on the cation exchangers, the astatine cation has a charge +1,
- c) in the course of electrochemical deposition, spontaneous deposition of astatine on the negatively charged surface of platinum saturated with oxygen occurs,

d) in the course of coprecipitation with sparingly soluble salts of univalent cations (wolframophosphates, dichromates, iodates) practically complete sorption of astatine on the above precipitates takes place; this is in good agreement with the assumption that astatine, under the conditions of the experiment, is present as a univalent cation.

On the basis of these investigations the existence of univalent astatine cation was postulated.

The composition of the chlorocomplex ion of astatine was determined and the stability constant of this complex was calculated. Further some organometallic derivatives (phenyl derivative and tolyl derivative) of multivalent astatine were prepared and identified.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corson D. R., MacKenzie K. K., Segre E., *Phys. Rev.* **57**, 459, 672, 1087 (1940).
2. Johnson G. L., Leininger R. F., Segre E., *J. Chem. Phys.* **17**, 1 (1949).
3. Appelman E. H., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 805 (1961).
4. Ван Фу-цзюн, Норсеев Ю. В., Халкин В. А., Чао Тао-нань, *Радиохимия* **5**, 351 (1963).
5. Норсеев Ю. В., Чао Тао-нань, Халкин В. А., *Препринт ОИЯИ Р-2159*, Дубна 1965.
6. Норсеев Ю. В., Халкин В. А., Чао Тао-нань, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, № 11, вып. 3, 21 (1965).
7. Ван Фу-цзюн, Крылов Н. Г., Норсеев Ю. В., Чао Тао-нань, Халкин В. А., *Сборник Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов*, 80. Издательство Наука, Москва—Ленинград 1965.
8. Нефедов В. Д., Норсеев Ю. В., Савлевич Х., Синотова Е. Н., Торопова М. А., Халкин В. А., *Доклады АН СССР* **144**, 806 (1962).

Адрес авторов:

Ю. В. Норсеев, В. А. Халкин, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна.