

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



8854

6 - 11056

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ПОЛУЧЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ
НА БУМАГЕ И БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

B13

1977

6 - 11056

И.Драйер, Р.Драйер, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ПОЛУЧЕНИЕ

НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ АСТАТА

И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ

НА БУМАГЕ И БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Направлено в "Radiochemical and Radioanalytical Letters"

Драйер И. и др.

6 - 11056

Получение некоторых неорганических форм астата и изучение их свойств электрофорезом на бумаге и бумажной хроматографией

Найдены условия окисления астата до пяти- и семивалентного состояния. Приводится сравнение поведения астата и перастата с иодатом и периодатом при электрофорезе на бумаге и при бумажной хроматографии.

Показано, что перастат стабилен в щелочных и нейтральных средах, но при подкислении растворов перастата последний восстанавливается до астата.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Кислородсодержащие анионы астата были идентифицированы по аналогии их поведения с периодатом и иодатом при электрофорезе на бумаге в нейтральных электролитах /1,2/. Соединение, идентифицированное как перастанат, подобно периодату, оставалось на месте нанесения. Изоморфная сокристаллизация этого аниона с периодатами калия и цезия подтверждала правильность его идентификации. Анион, определенный как астанат, мигрировал вдвое медленнее астатида. Примерно такое же отношение скоростей миграции наблюдалось для пары JO_3^-/J^- . Основной задачей нашей работы был анализ продуктов окисления астата различными реагентами. Очевидно, что электрофорез на бумаге, позволяющий определять известные соединения и, вероятно, наблюдать новые /если бы они образовались в условиях эксперимента/ - наиболее удобный для этой цели метод. Нами также была изучена хроматография валентных форм астата на бумаге в нескольких элюирующих системах, которые ранее использовались для разделения анионов йода /3/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат выделяли газотермохроматографически /6/ из тория, облученного протонами с энергией 680 МэВ. Адсорбированный на платине или серебре астат возгоняли при 500°C и пары элемента поглощали в воде. Нейтральный раствор астата служил исходным при приготовлении препаратов различных валентных форм астата. Для этого к 0,2 мл исходного раствора добавляли указанные ниже количества окислителей и 15-20 мин нагревали до 90°C.

Астат окисляли:

2M KCl - 1M KOH/0,03 мл; 20% раствором хлорамина B- $C_6H_5SO_2NaCl/0,03$ мл; $XeF_2/1-2$ мл в нейтральных и щелочных /0,5M NaOH/ растворах; $3 \cdot 10^{-4}M/0,05$ мл и $3 \cdot 10^{-2}M/0,1$ мл/ KJO_4 ; 0,1M $KMnO_4/0,1$ мл в щелочном растворе /0,2M NaOH/, с последующим восстановлением перманганата до MnO_2 этанолом /0,03 мл/. Астат до At^- восстанавливали N_2H_5OH .

Электрофорез соединений астата проводили при 1000-1200 В в нейтральных или слабощелочных электролитах: 0,1M Na_2SO_4 или диметилформамид /DMF-/3M NH_4OH , при объемном соотношении компонентов смеси 1:2.

Для эффективного теплоотвода полоски бумаги ватман 1 закрывались тефлоновыми пленками и зажимались между металлическими пластинами, охлаждаемыми водой.

Хроматографию соединений астата проводили на бумаге ватман 1 или FNII /ГДР, VEB Niederschlag / со следующими элюентами: DMF - 3M NH_4OH /от 1:2 до 8:1/, ацетон-вода /4:1/, бутанол - 3M $NH_4OH/5:1/$.

Распределение астата на бумаге после электрофореза или хроматографии определялось сцинтилляционными счетчиками.

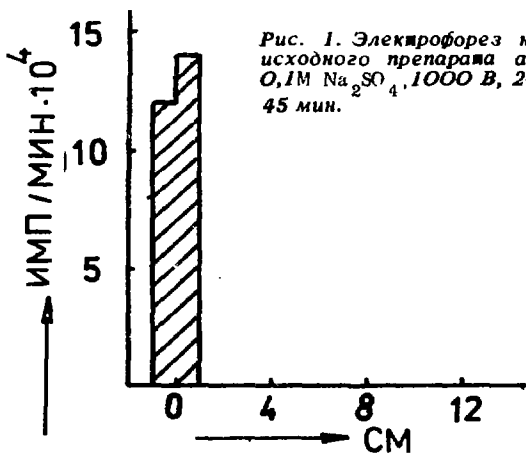


Рис. 1. Электрофорез на бумаге исходного препарата астата; 0,1M Na_2SO_4 , 1000 В, 20 В/см, 45 мин.

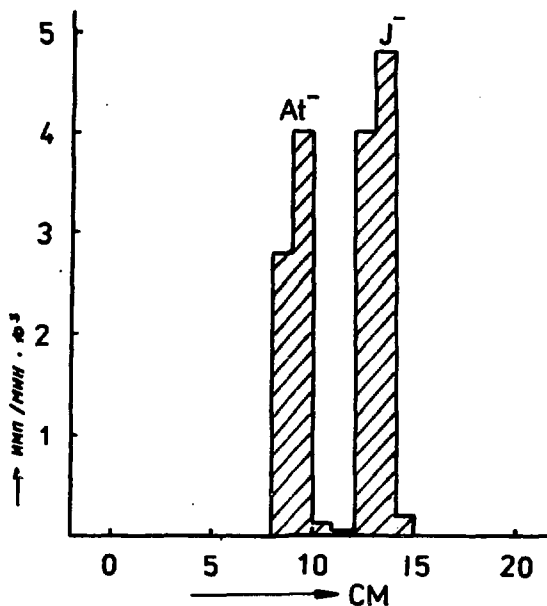


Рис. 2. Электрофорез на бумаге астаида и иодида без носителя. Электролит: ДМФ-3М NH_4OH 1:2; 1000 В; 20 В/см, 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофоретический анализ исходных препаратов астата в нейтральных и слабощелочных электролитах обнаружил только одну, немигрирующую, форму /рис. 1/. Подкисление препаратов до 0,5 М H_2SO_4 свойств астата не меняло. Мы предполагаем, что из-за ультрамалых количеств элемента / $\sim 10^{-9}$ г / и более низкой, чем для других галогенов, энергии диссоциации At_2

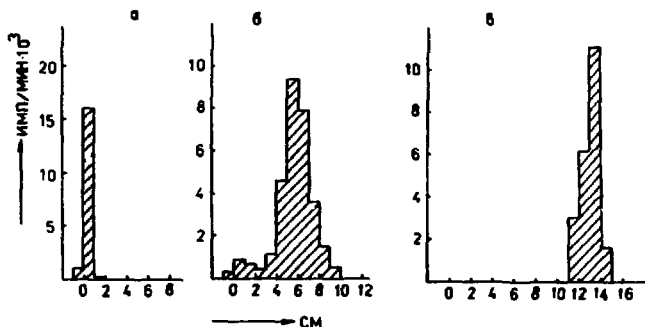


Рис. 3. Электрофорез соединений At в 0,1M Na₂SO₄; 1000 В, 20 В/см, 45 мин.
 а/ At⁰ окислен XeF₂ в щелочном растворе; б/ At⁰ окислен XeF₂ в нейтральном растворе; в/ At⁰ восстановлен гидразингидратом.

/28 ккал/моль - экстраполяционная оценка/, аstat возгонялся с платины или серебра и поглощался в воде в атомарной форме. Следовательно, исходные растворы - это, вероятно, растворы атомарного астата: At⁰. Очевидно, потому, что в растворах не было молекул At₂, в слабощелочных электролитах не наблюдался At⁻, который должен был бы образоваться в результате реакций диспропорционирования At₂ и распада иона гипоастатита. Гидразин-гидрат восстанавливал At⁰ до аниона, скорость миграции которого при электрофорезе составляла 0,72-0,76 от скорости иодида /рис. 2/. Анион идентифицирован нами как астатид.

Окисление астата в нейтральных растворах XeF₂ /рис. 3б/, 3·10⁻⁴М KJO₄ /рис. 4б/, хлораммином б) /рис. 5/ и KOCN в щелочном растворе, приводило к образованию аниона, скорость миграции которого составляла 0,53-0,57 от скорости астатиды. Для иодата и иодида это отношение было 0,54. Такое совпадение отношений скоростей миграции дало нам основание идентифицировать окисленную форму астата как астатат. Из одинаковых отношений скоростей миграции астатата и астатиды, иодата и иодида следует, что отношение скоростей AtO₃⁻ и

JO_3^- такое же, как у пары At^- и J^- : 0,72-0,76. По аналогии с йодом мы пытались окислить At° до AtO_3^- перманганатом в щелочной среде. Однако исследовать полученную форму астата не удалось, так как, в отличие от водата, он полностью сорбировался на MnO_2 , которая выпадала при восстановлении перманганата этанолом.

Окисление астата XeF_2 в 0,5 M NaOH , в соответствии с ранее полученными результатами^[2], приводило к образованию перастатата - неподвижной при электрофорезе форме /рис.3а/. Перастатат, подобно перексоду^[3-5], оказался неустойчивым в кислых растворах: при $\text{pH} < 1$, после непродолжительного нагревания раствора /5-10 мин, 90°С/ он переходил в астатат /рис.6/. Неустойчивостью перастатата в кислых растворах, очевидно, объясняются различия в результатах окисления At° дифторидом ксенона в нейтральных и щелочных средах: в первом случае, из-за подкисления раствора образующейся в процессе разложения дифторида ксенона HF , конечным продуктом окисления оказывался AtO_3^- . Восста-

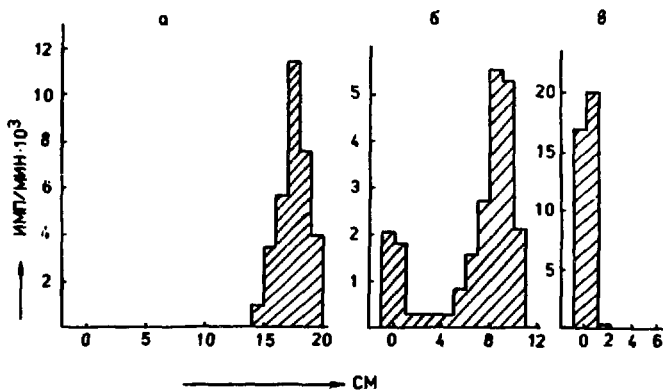


Рис. 4. Электрофорез соединений At в ДМФ-3M NH_4OH 1:2; 1000 В, 33 В/см; 60 мин.
 а/ At^- , б/ $\text{AtO}_3^- / \text{At}^{\circ}$ окислен $1 \cdot 10^{-4}$ M KJO_4 /; в/ $\text{AtO}_3^- / \text{At}^{\circ}$ окислен $1 \cdot 10^{-2}$ M KJO_4 /.

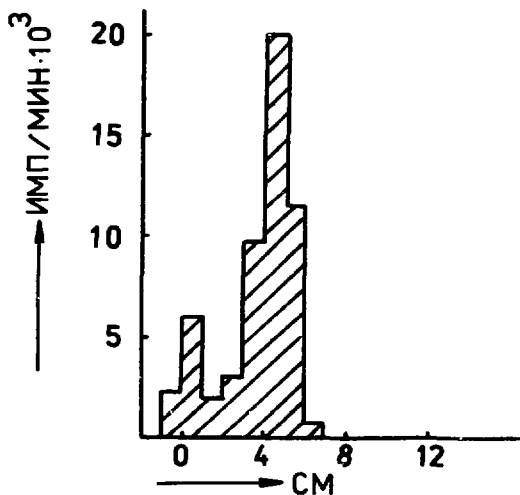


Рис. 5. Электрофорез AtO_3^- в $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$; 1000 В , 20 В/см , 45 мин . AtO_3^- получен окислением At^0 хлормином B или KOCl в щелочном растворе.

новление перастатата в кислых растворах позволяло отличать высшую окисленную форму от нейтрального астата, на электрофоретические свойства которого подкисление не влияло.

В работе [7] очень коротко, в подстрочном примечании, без указания каких-либо условий опыта упоминалось об окислении астата до перастатата парой $\text{JO}_3^-/\text{JO}_4^-$. Эти данные подтвердились в наших экспериментах: при концентрации периодата порядка 10^{-2} М , окисление At^0 быстро проходило до перастатата /рис. 4в и 7в/ в нейтральных и щелочных средах. Подкисление растворов, например, до $0,5\text{ М H}_2\text{SO}_4$, приводило к восстановлению семивалентного астата до пятивалентного, несмотря на относительно высокую концентрацию периодата.

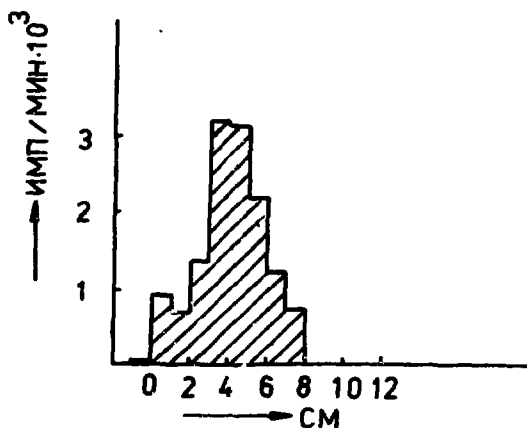


Рис. 6. Электрофорез AtO_3^- в $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$; 1000 В , 20 В/см , 45 мин . AtO_3^- был получен после подкисления AtO_4^- $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Таблица

Значения R_f астата и йода при хроматографии на бумаге ватман I с элюентами: I/ ацетон-вода /4:1/, II/ ДМФ-3М NH_4OH /2:1/, III/ Н-бутанол - 3М NH_4OH /5:1/.

ЭЛЕМЕНТ	At^0	At^-	I^-	AtO_3^-	JO_3^-	AtO_2^-	JO_2^-
I	0	0,9-0,95	0,9 0,95	0,9 0,95	0	0	0
II	0	0,9-0,88	0,9 0,88	0,85	0,42	0	0
III	0	0,3	0,3	0,9 0,95	0	0	0

Окисление At° периодатом, вероятно, наиболее простой и надежный путь получения препаратов астатата и перастатата, удобных для изучения свойств анионов различными методами, в том числе и бумажной хроматографией.

Полученные значения R_f для различных валентных состояний астата и йода в нескольких элюентах приведены в таблице.

Для всех элюентов наблюдалось резкое различие в поведении AtO_3^- и JO_3^- при хроматографии на бумаге: зона астатата всегда находилась вблизи фронта растворителя. Благодаря этому были возможны separations астатиды / $R_f = 0,3$ / и астатата / $R_f = 0,9-0,95$ / с бутанол-аммиачным элюентом / рис. 7 / и не годились для этой цели растворы ДМФ-3М NH_4OH , с которыми очень хорошо разделялись соединения йода ^{131}I . Результаты анализов методом хроматографии на бумаге с бутанол-аммиачным элюентом, при идентификации кислородсодержащих анионов астата, полученных в различных условиях, всегда совпадали с результатами электрофореза. В частности,

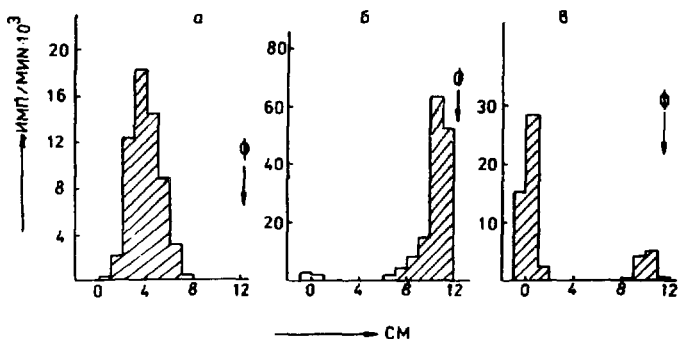


Рис. 7. Хроматография на бумаге в растворе Н-бутанол-3М NH_4OH / 5:1 /. а / At^- , б / AtO_3^- / At° окислен $1 \cdot 10^{-4}$ М KJO_4 ; в / AtO_3^- / At° окислен $1 \cdot 10^{-2}$ М KJO_4 /.

бумажной хроматографией было подтверждено образование астатата при восстановлении перастатата в кислых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nagy G. A., Khalkin V. A., Norseev Yu. V. *Mag. Kemiai Foly*, 1967, 73, p. 191.
2. Халкин В.А. и др. ДАН СССР, 1970, 195, с. 623.
3. Драйер И. и др. ОИЯИ, 12-11055, Дубна, 1977.
4. Das M., Heun A. H. N. Agarwal R. P. *Talanta*, 1970, 17, p. 925.
5. Galliford O. J., Nuttal R. H., Ottaway J. M. *Talanta*, 1972, , p. 871.
6. Вахмель В.М. и др. ОИЯИ, P12-8896, Дубна, 1975.
7. Samson G. *Organic Compounds of Astatine Dissertation*, 1971, Amsterdam.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 ноября 1977 года.

ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния



Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Заказ 24028. Тираж 320. Уч.-изд. листов 0,58.
Редактор Б.Б. Колесова. Подписано к печати 25.11.77 г.
Корректор Р.Д. Фомина.