

В. А. ХАЛКИН, Ю. В. НОРСЕЕВ, В. Д. НЕФЕДОВ,
М. А. ТОРОПОВА, В. И. КУЗИН

ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНА ПЕРАСТАТАТА — AtO_4^-

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 29 V 1970)

Относительно недавно, путем окисления броматов дифторидом ксенона⁽¹⁾ был синтезирован и стал доступен для изучения ранее неизвестный пербромат-ион. Такой эффективный окислитель как XeF_2 казался очень перспективным и для получения перастатат-иона, поскольку попытка получить кислородное соединение пятого галогена в высшей степени окисления при помощи других реагентов была неудачной⁽²⁾. Настоящая работа посвящена изучению свойств соединения астата, полученного окислением дифторидом ксенона в щелочных растворах. Для идентификации AtO_4^- использовались электрофоретический анализ и сокристаллизация с периодатами, исходя из очевидных соображений, что в первом случае поведение перастатата должно быть подобным периодату, а во втором — должен наблюдаться изоморфизм.

Экспериментальная часть

Астат образовывался в результате ядерных реакций глубокого расщепления тория протонами высоких энергий и выделялся по известной методике⁽³⁾. В результате получался препарат астата в 0,1 M HCl, объемом около 1 мл, в котором астат находился в основном в форме хлорокомплекса $[\text{At}(\text{X})\text{Cl}_2]^-$ ⁽⁴⁾. Этот препарат разбавлялся до 10—20 мл 1 M NaOH и щелочной раствор являлся исходным рабочим раствором при проведении окисления астата дифторидом ксенона. Содержание астата в щелочном растворе было 10^{-1} — 10^{-2} мС/мл (10^{-13} — 10^{-14} мол/мл).

При электрофоретическом анализе рабочего раствора астат мигрирует к аноду со скоростью, близкой к скорости иодида 0,5—0,6 см/мин, на бумаге «Ватман-1», пропитанной 0,1 M Na_2SO_4 , при градиенте потенциала 50 в/см. Аналогичные условия электрофореза использовались при всех последующих анализах химических форм астата и иода. Таким образом, в исходных растворах мы имели At^- , который, по-видимому, получался за счет реакций $\text{At}(\text{X})^+$ со следами восстановителей, обычно содержащихся в сильных щелочах⁽⁵⁾.

Окисление астатида проводили в тefлоновой пробирке на кипящей водяной бане: к 1 мл исходного раствора астата в три приема добавляли 80 ± 5 мг XeF_2 . После такой обработки раствор имел $\text{pH} \approx 10$.

Сокристаллизация окисленной XeF_2 формы астата была изучена с метапериодатами калия и цезия в растворах с $\text{pH} 6 \mp 1$. В выбранном интервале pH метапериодат является единственной формой существования JVII^(6, 7). Периодат калия был квалификации х.ч. и перед работой дополнительно дважды перекристаллизовывался из воды. Периодат цезия получался по известным методикам⁽⁷⁻⁹⁾ и тоже перекристаллизовывался дважды. При определении коэффициента сокристаллизации (D) 2 г того или иного периодата растворяли в 50 мл горячей воды и к раствору добавляли окисленный XeF_2 препарат астата. Раствор охлаждался до 0°, выпавший осадок периодатов, содержавший астат, промывался водой и высушивался при 60°.

Точные навески содержащих астат периодатов растворялись при нагревании в 2 мл воды, и растворы быстро охлаждались при энергичном встряхивании до 0°. Перемешивание при 0° продолжалось после выпадения кристаллов не менее 5 час. Далее осадки отфильтровывались, промывались водой, высушивались при 60° и взвешивались. Для определения удельной радиоактивности кристаллов навески переводились в раствор. Количество астата оценивалось по интенсивности рентгеновского и гамма-излучения, которое регистрировалось сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ(Tl). В тождественных условиях определялась и радиоактивность растворов над осадками. Количество KJO_4 в растворе рассчитывалось по данным о растворимости соли в воде при 0° — 1,7 мг/мл (¹⁰). Растворимость $CsJO_4$ в этих условиях — 7,4 мг/мл — была определена нами.

Результаты и обсуждение

Как уже отмечалось выше, в исходных щелочных растворах мы, очевидно, имели астагид, хорошо мигрировавший при электрофорезе на бумаге. После окисления дифторидом ксенона полученное соединение астата не мигрировало, а оставалось на месте нанесения в форме четкого пятна (рис. 1). Совершенно тождественно ведут себя микроколичества JO_4^- (¹¹). Окисленная форма астата восстанавливается в 0,1 М H_2SO_4 сернистым газом до соединения, скорость миграции которого близка к скорости JO_3^- .

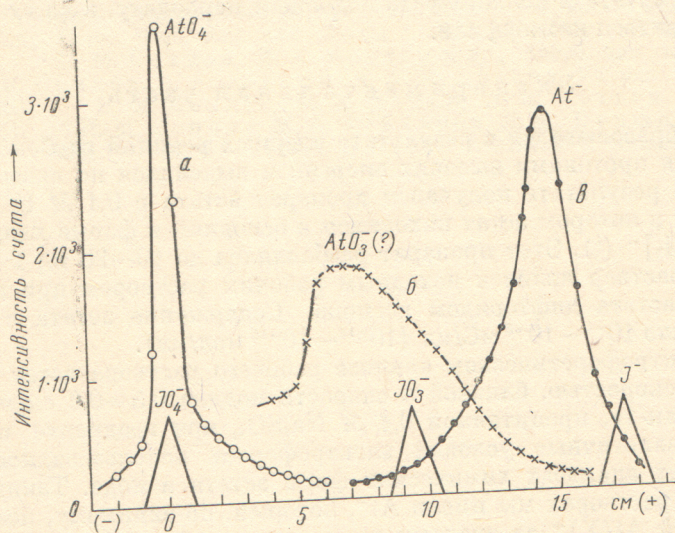


Рис. 1. Электрофорез различных форм астата, полученных при окислении астагида дифторидом ксенона (а), при восстановлении окисленной формы сернистым газом (б), при восстановлении окисленной формы ронгалитом или при подщелачивании до 1 М NaOH препарата $[At(X)Cl_2]^-$ (в). Бумага Ватман-1, 0,1 М Na_2SO_4 , 50 в/см, 30 мин

(рис. 1). Более энергичный, чем SO_2 , восстановитель — ронгалит восстанавливает немигрирующую форму астат до астагида. Полученные результаты, по нашему мнению, позволяют сделать заключение, что немигрирующей формой является перастатат-ион.

Сокристаллизация этой формы с метапериодатами калия и цезия подтверждает сделанное заключение. Для обеих солей величины D не обнаруживают какой-либо систематической зависимости от веса твердой фазы, с учетом случайных экспериментальных ошибок, их можно считать постоянными (табл. 1). Следовательно, опыты по сокристаллизации указы-

вают на изоморфное вхождение изучаемой формы астата в кристаллы перодатов калия и цезия, как это должно быть для иона перастата.

Таблица 1

Коэффициенты сокристаллизации D астата, окисленного XeF_2 с KJO_4 и с CsJO_4 , $V_{\text{р-ра}} = 2$ мл, $t = 0^\circ \text{C}$,
 $P_{\text{KJO}_4} = 1,7$ мг/мл, $P_{\text{CsJO}_4} = 7,4$ мг/мл

KJO_4		CsJO_4	
Вес осадка (мг)	D	Вес осадка (мг)	D
36	0,092	37	0,32
37	0,073	39	0,38
39	0,043	45	0,23
83	0,042	59	0,27
100	0,071	62	0,39
105	0,087	92	0,43
$D_{\text{ср}} = 0,068 \pm 0,021$		95	0,22
		122	0,24
		$D_{\text{ср}} = 0,31 \pm 0,08$	

Таким образом, экспериментальные результаты при исследовании электромиграции и сокристаллизации соединения астата, полученного при окислении астатида дифторидом ксенона в щелочных растворах, позволяют сделать вывод, что в этих условиях образуется ион перастата.

Поступило
11 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Арпельман, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7, 1900 (1968). ² Е. Н. Арпельман, J. Am. Chem. Soc., **83**, № 4, 805 (1961). ³ Ю. В. Норсеев, Изучение новых неорганических и элементоорганических форм астата, Кандидатская диссертация, Дубна—Л., 1965. ⁴ Yu. V. Norseyev, V. A. Khalkin, J. Inorg. and Nucl. Chem., **30**, 3239 (1968). ⁵ Г. И. Розовский, А. К. Мисявичюс, А. Ю. Прокопчик, ЖНХ, **14**, № 9, 2496 (1969). ⁶ В. П. Толстиков, ЖОХ, **39**, 2, 240 (1969). ⁷ К. М. Крен, H. W. Dodgen, C. J. Numan, Inorg. Chem., **7**, 3, 446 (1968). ⁸ Ф. М. Перельман, Рубидий и цезий, Изд. АН СССР, 1960, стр. 45. ⁹ G. A. Dupetit, Radiochim. acta, **7**, 2/3, 167 (1967). ¹⁰ Справочник химика, **2**, М.—Л., 1964, стр. 83. ¹¹ В. И. Кузин, В. Д. Нефедов и др., Радиохимия, **12**, № 1, 137 (1970).