

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

12-88-500

Чан Ким Хунг, М.Миланов, Ф.Рёш, В.А.Халкин

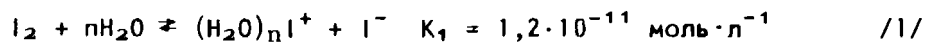
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ  
КАТИОНА АСТАТА**

Направлено в журнал "Radiochimica Acta"

**1988**

## ВВЕДЕНИЕ

Характерным свойством астата, отличающим элемент от других галогенов, является образование однозарядного катиона, устойчивого в кислых растворах в присутствии окислителя - шестивалентного хрома<sup>/1-3/</sup>. Состав катиона астата строго не установлен и поэтому его принято обозначать  $At(O)^+$ . Возможность существования положительных ионов галогенов в водных растворах теоретически и экспериментально наиболее подробно изучалась в работе<sup>/4/</sup>. Было показано, что однозарядные катионы галогенов должны стабилизироваться молекулой воды, участвующей в достройке электронных оболочек ионов. Из проведенного авторами анализа следовало, что только  $(H_2O)_nI^+$  /астат в<sup>/4/</sup> не рассматривался/ достаточно устойчив для того, чтобы в растворе могла быть получена значительная доля галогена в форме гидратированного катиона или протонированной гипоиодной кислоты. На основании результатов потенциметрических измерений был сделан вывод о том, что при исходной концентрации  $I_2$  порядка  $10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup> термодинамическая устойчивость йод-содержащего катиона зависела, по существу, от констант равновесия следующих реакций:



Несмотря на ряд допущений и экстраполяций, правильность которых ставилась под сомнение<sup>/5,6/</sup>, выводы работы<sup>/4/</sup>, по-видимому, достоверны, поскольку они косвенно подтверждаются результатами других авторов<sup>/7-10/</sup>.

В группе галогенов, благодаря нарастанию металлических свойств элементов с ростом атомного номера, астат должен иметь минимальный первый потенциал ионизации атома и, следовательно, можно предполагать, что вероятность образования гидратированного катиона астата будет выше, а константа реакции депротонирования  $(H_2O)_nAt^+$  будет существенно меньше, чем для аналогичного соединения йода.

По нашим представлениям, именно в форме  $(H_2O)_nAt^+$   $At(O)^+$  стабилизируется астат в кислых бихроматсодержащих растворах.

Вероятно, из-за прочно связанной воды, без отщепления которой катион участвует во многих реакциях,  $At(O)^+$  по сумме известных свойств мало похож на катионы одновалентных металлов. Например, в отличие от  $Tl^+$ , адсорбция  $At(O)^+$  фосфорновольфрамом цезия происходит с коэффициентами распределения выше  $10^3$  только из растворов с температурой около  $0^\circ C$ , содержащих избыток  $Cs^+$ . При этом изменение концентрации цезия более чем на два порядка слабо сказывается на процессе адсорбции<sup>/11,12/</sup>. Отличается поведение  $Tl^+$  от  $At(O)^+$  и при сорбции элементов на гидратированной окиси титана: в интервале pH 1,5-3,0 сорбция астата была максимальной и далее падала, тогда как для таллия она имела четко выраженный ионообменный характер - была прямо пропорциональна pH<sup>/3,13/</sup>. Можно привести и другие примеры, в частности, адсорбцию  $At(O)^+$  сульфокатионитами и металлической платиной<sup>/2,14/</sup>, образование  $At(O)^+$  комплексных соединений<sup>/15/</sup>.

Если исходить из представления об  $At(O)^+$  как о протонированной гипоастатной кислоте, то следовало бы ожидать, что скорость миграции этого катиона в водных растворах в электрическом поле, в принципе, должна падать с ростом pH в результате реакции диссоциации, аналогичной реакции /2/. Действительно, предположение подтвердилось при экспериментальной проверке: подвижность астата уменьшилась с  $2,67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  до  $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  при изменении pH от 0,6 до 1,7 в растворах  $H(Na)ClO_4 - K_2Cr_2O_7$  с ионной силой  $\mu = 0,4$ ,  $25^\circ C$ /16/. Рассчитанная константа реакции депротонирования  $(H_2O)_nAt^+$  оказалась практически такой же, как и для  $(H_2O)_nI^+$ <sup>/4/</sup>:  $K_{dp} = 3,2(5) \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Но найденную величину следует рассматривать только как приближенную оценку, потому что в этих опытах не было исключено попадание продуктов электролиза в электромиграционную трубку, что приводило к изменению pH, окислительного потенциала и градиента напряжения. Такие же методические недостатки, осложненные нестабильностью температуры растворов электролитов, были и в экспериментах, в которых обнаружена различная подвижность астата, окисленного  $K_2Cr_2O_7$  и  $Na_2S_2O_8$  в  $HClO_4$   $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ :  $1,9(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  и  $3,3(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  соответственно<sup>/17/</sup>. Чтобы объяснить эти результаты, была высказана гипотеза об окислении астата персульфатом до трехвалентного состояния и о стабилизации  $At^{3+}$  в форме оксикатиона астатозила -  $AtO^+$ . Электрофоретическая подвижность  $AtO^+$ , по-видимому, должна быть выше, чем  $(H_2O)_nAt^+$ , так как движение последнего может тормозить координированная вода, образующая водородные связи с молекулами воды растворителя. Окисление астата до трехвалентного состояния было подтверждено результатами выполненной позднее работы<sup>/18/</sup>, в которой экстрагируемость элемента из водных растворов  $H_2O_2$  или  $Na_2S_2O_8$  ди-

бутиловым эфиром однозначно интерпретировалась как извлечение в органическую фазу эфирата  $\text{At}^{3+}$ .

Настоящее исследование посвящено проверке ранее определенной величины константы депротонирования  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{At}^+$  и гипотезы о существовании в водных растворах кроме  $\text{At}(\text{O})^+$  другого катиона астата, предположительно  $\text{AtO}^+$ . Возможность постановки исследования появилась после разработки и изготовления нами новой конструкции ячейки для горизонтального зонного электрофореза ионов<sup>/19/</sup>. В ней исключается попадание продуктов электролиза в электромиграционную трубку и отсутствуют гидродинамические потоки, размывающие активную зону, что позволяет получать воспроизводимые результаты прямых измерений скоростей миграции ионов<sup>/20-22/</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат, смесь радионуклидов  $^{211}\text{At}$  и  $^{210}\text{At}$  синтезировали в ядерных реакциях висмута с  $\alpha$ -частицами, ускоренными до 36 МэВ на изохронном циклотроне У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Препараты астата готовили по ранее разработанной методике<sup>/23/</sup>, на конечном этапе которой пары элемента поглощались в 30-50 мкл водных растворов, с заданными концентрациями водородных ионов, солей и окислителей. Концентрации  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в препаратах были  $\approx 1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , величины pH изменялись от 0,7 до 4 в зависимости от задачи,  $\mu = 0,25$ . Окисление астата бихроматом проводили около получаса при 100°C, а персульфатом - при 50-60°C в течение 15-20 мин. Было замечено, что препараты астата со временем "стареют" и дальнейшее их использование приводит к невоспроизводимым результатам. Поэтому через каждые 8-10 ч готовились новые препараты.

Для измерения подвижности астата в электромиграционную трубку, заполненную фоновым электролитом, микрошприцем вводили от 1 до 5 мкл препарата, в зависимости от его удельной объемной активности. Фоновыми электролитами служили растворы  $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$  0,25 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , с pH от 0,7 до 10,4. Растворы готовили непосредственно перед экспериментом из реактивов квалификации "Химически чистые" и бидистиллированной воды.

Измерения подвижности астата проводили при 25,0(1)°C и градиенте напряжений  $\Delta U = 10,0(1)$  В  $\cdot$  см $^{-1}$ . Местоположение содержащей астат зоны определили по максимуму ее активности. Активность измерялась сканирующим сцинтилляционным детектором с кристаллом NaI(Tl), присоединенным к многоканальному ампли-

тудному анализатору, работающему в мультисекундном режиме, что позволяло одновременно фиксировать расстояние максимума активной зоны от места ввода и время, прошедшее после начала эксперимента<sup>/24,25/</sup>. В течение одного эксперимента, продолжавшегося 1,5-2 ч, местоположение активной зоны определялось 15-20 раз, и по этим данным рассчитывалась скорость миграции астата  $v = \text{см} \cdot \text{с}^{-1}$  и его средняя подвижность  $\bar{u} = v \cdot \Delta E^{-1}$  см $^2$  В $^{-1}$  с $^{-1}$ .

Систематическая относительная погрешность однократного определения подвижности астата во всех выполненных сериях измерений принята равной 10%. При заданных величинах pH катионная подвижность астата в перхлоратных растворах определялась, как правило, не менее двух раз. На графиках и в таблицах приведены среднеарифметические величины подвижностей, со статистическими погрешностями отдельного измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Средние величины подвижностей астата в растворах фоновых электролитов в зависимости от pH и природы окислителей приведены на рисунке и в таблице. Они показывают, что вплоть до pH = 1,7 скорость миграции астата, окисленного как  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , так и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , изменяется совершенно одинаково. Эти данные не дают никаких оснований для предположений об окислении элемента персульфатом до иного, чем  $\text{At}(\text{O})^+$ , валентного состояния. Следо-

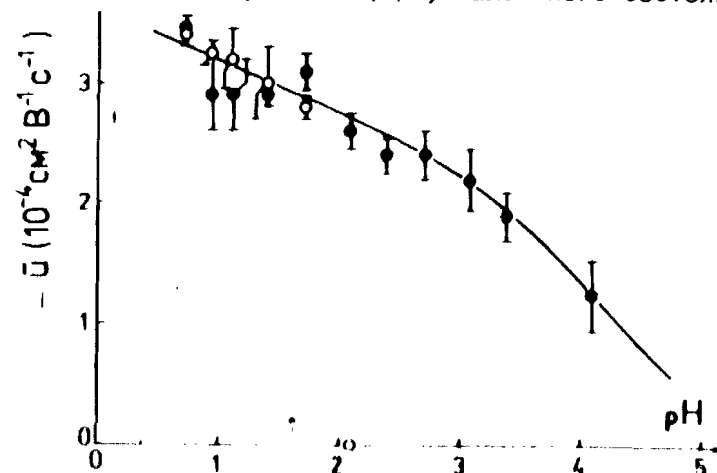


Рис. Подвижность катиона астата в зависимости от pH растворов фоновых электролитов  $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$  0,25 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\circ$ ) или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\bullet$ )  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , 25°C. Кривая рассчитана по уравнению /8/.

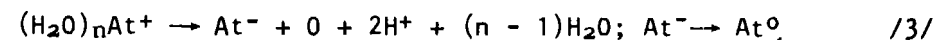
Таблица. Подвижность  $At(O)^+$  в  $H(Na)ClO_4$   $0,25$  моль·л<sup>-1</sup>–  
 $K_2Cr_2O_7$  или  $Na_2S_2O_8$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $25^\circ C$

pH	Окислитель в препарате	Окислитель в электро- лите	$\bar{u}$ ( $10^{-4}$ см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	Число опреде- лен.
0,7	$Na_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_8$	3,46(5)	6
	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	3,42(8)	5
	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_8$	3,45(16)	2
1,7	$Na_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_8$	3,14(10)	2
	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	2,76(14)	2
	$Na_2S_2O_8$	$K_2Cr_2O_7$	2,84(4)	2
	$K_2Cr_2O_7$	$Na_2S_2O_8$	3,10(18)	1
2,1	$Na_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_8$	2,60(15)	5
	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_2O_7$	0	2
	$Na_2S_2O_8$	$K_2Cr_2O_7$	0	2
6,3– 10,4	$Na_2S_2O_8$	$Na_2S_2O_8$	0	5

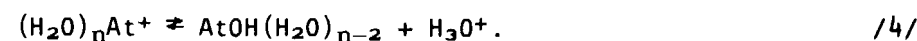
вательно, являются ошибочными выводы о существовании в водных растворах второй устойчивой катионной формы астата<sup>[17,18]</sup>. В относительно узком интервале концентраций водородных ионов  $/1,7 \leq pH \leq 2,1/$  в растворах  $K_2Cr_2O_7$  астат перестает мигрировать, но сохраняется относительно высокая подвижность в растворах  $Na_2S_2O_8$ . Единственным приемлемым объяснением этого эффекта может быть восстановление  $At(O)^+$  до нейтрального соединения. Процесс, очевидно, связан с резким изменением окислительного потенциала в бихроматсодержащих системах, пропорционального, согласно уравнению Нернста,  $[H^+]^{14}$ . Если  $At(O)^+$  – соединение одновалентного астата, то восстановленной формой может быть только нейтральный атом астата. Потенциалы растворов, в которых происходит изменение окислительного состояния  $At(O)^+$ , совпадают с потенциалом  $U_{ox/red} \approx 1,0$  В для пары  $At^+/At^0$ <sup>[26]</sup>.

В связи с изложенным, необходимо отметить, что в растворах фоновых электролитов, не содержащих потенциаладающих окислителей,  $At(O)^+$  превращался в нейтральную, не мигрирующую форму во всем исследованном нами интервале pH от 0,7 до 10,4. Причиной нестабильности катиона пятого галогена в растворах без реагентов-окислителей могут быть как реакции со следами восстановителей неизвестной природы, так и необратимая внутримолекуляр-

ная реакция восстановления  $At^{1+}$  кислородом, с последующим окислением астагида до  $At^0$  по схеме:



В персульфатных растворах фоновых электролитов изменение концентрации водородных ионов не должно, теоретически, влиять на вероятность окисления  $At^0$  до  $At(O)^+$ . Поэтому, основываясь на характере зависимости  $\bar{u} = f(pH)$ , можно предположить, что рост pH приводит не к восстановлению  $At(O)^+$ , а к уменьшению относительных количеств катиона астата в растворах. Это уменьшение, очевидно, нельзя объяснить только реакцией депротонирования  $At(O)^+$ :



Анализ совокупности экспериментальных данных позволяет сделать приблизительную оценку величины термодинамической константы депротонирования:

$$K_{dp} = a_{AtOH} \cdot a_{H^+} \cdot a_{At(O)^+}^{-1} < 10^{-4} \quad /5/$$

Следовательно, при  $pH < 3$ , относительная активность  $At(O)^+$  в растворе будет, в результате депротонирования, измеряться столь незначительно, что это заметно не скажется на величине средней подвижности астата:

$$\bar{u} = \frac{u_{At(O)^+}^0 \cdot a_{At(O)^+}}{a_{At(O)^+} + a_{AtOH}} = \frac{u_{At(O)^+}^0}{1 + K_{dp} \cdot a_{H^+}^{-1}} \quad /6/$$

Мы предполагаем, что кроме реакции /4/, в растворах протекают быстрые равновесные процессы, замедляющие движение астата. Доминируют, вероятно, адсорбционные процессы на стекле электромиграционной трубки и на коллоидных микрозагрязнениях растворов. Так как и поверхность стекла и количественный состав коллоидных микрозагрязнений могут от опыта к опыту меняться, то их влияние на результаты измерений будет различным в различных сериях экспериментов. Этим, по нашему мнению, и объясняется разброс экспериментальных данных при работе с астагом, который существенно больше, чем при работе с другими однозарядными катионами, в частности, с  $NpO_2^+$  и  $Tl^+$ <sup>[21,22]</sup>.

Хорошей иллюстрацией неожиданных влияний микроколичеств элементов или их соединений на подвижность  $At(O)^+$  могут служить результаты наших исследований подвижности астата в рас-

ворах фоновых электролитов, содержащих, кроме персульфата,  $Ag^+ \approx 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>. В этих растворах практически весь астат оставался на месте ввода, причем большая часть адсорбировалась на стекле электромиграционной трубки. Способность сорбировать астат из растворов электролитов, уже не содержащих серебро, стекло сохраняло и после тщательной, многократной промывки растворами реактивов.

Чтобы проконтролировать растворы препаратов астата и фоновых электролитов на возможные микрозагрязнения коллоидами, сорбирующими катион астата, мы определяли подвижность астата, окисленного  $K_2Cr_2O_7$  или  $Na_2S_2O_8$ , в растворах  $HClO_4$  0,25 моль·л<sup>-1</sup>. Эксперименты далее ставили только с теми растворами, в которых получали величину  $\bar{u} = 3,4(1) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Она служила своего рода критерием относительной чистоты растворов и достоверности результатов.

Если принять гипотезу о том, что именно обратимая адсорбция астата стеклом и коллоидными микрозагрязнениями в растворах отрицательно влияет на его катионную подвижность, и допустить, что отношение адсорбированного астата ( $At_{ad}$ ) к астату в растворе линейно растет с увеличением pH:

$$At_{ad} = \delta \cdot pH \cdot (a_{At(O)^+} + a_{AtOH}) = \delta \cdot pH(1 + K_{dp} \cdot a_{H^+}^{-1}) \cdot a_{At(O)^+} / 7/$$

то, с учетом адсорбционного процесса, эмпирическое уравнение средней катионной подвижности астата будет иметь следующий вид:

$$\bar{u} = \frac{u_{At(O)^+}^0 \cdot a_{At(O)^+}}{a_{At(O)^+} + a_{AtOH} + At_{ad}} = \frac{u_{At(O)^+}^0 \cdot a_{At(O)^+}}{a_{At(O)^+} \cdot (1 + K_{dp} \cdot a_{H^+}^{-1}) + a_{At(O)^+} \cdot \delta \cdot pH \cdot (1 + K_{dp} \cdot a_{H^+}^{-1})} = \frac{u_{At(O)^+}^0}{(1 + K_{dp} \cdot a_{H^+}^{-1}) \cdot (1 + \delta pH)} \quad /8/$$

Решение уравнения /8/ методом наименьших квадратов относительно трех содержащихся в нем констант дало следующие их величины:

$$K_{dp} = 7,6(3,0) \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$u_{At(O)^+}^0 = 3,80(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$$

$$\delta = 0,18.$$

Кривая на рисунке рассчитана по уравнению /8/ с использованием приведенных выше величин. Она хорошо совпадает с экспериментальными данными в интервале  $0,7 \leq pH \leq 4,2$ . Вполне вероятно, что мы не смогли учесть все факторы, замедляющие электромиграцию  $At(O)^+$  в водных растворах, и поэтому истинная величина  $K_{dp}$  еще меньше, чем определенная в этой работе. Но, тем не менее, она почти на три порядка ниже ранее рассчитанных для  $(H_2O)_nI^{+}/4/$  и  $(H_2O)_nAt^{+}/16/$ , что согласуется с представлениями о более высокой, чем у других элементов этой группы, устойчивости катиона пятого галогена в водных растворах.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность за большую помощь по синтезу астата на ускорителе У-200 Ю.С.Короткину, Б.А.Гвоздеву и Е.П.Череватенко, а также Ш.Милесу за проведение расчетов констант.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Фуцзюн и др. - Радиохимия, 1963, 5, с.351.
2. До Ким Тюннг, И.В.Дудова, В.А.Халкин - Радиохимия, 1973, 15, с.548.
3. Chalkin W.A., Herrmann E. - Isotopenpraxis, 1975, 11, p.333.
4. Bell R.P., Jells E. - J.Chem.Soc., 1951, p.2737.
5. Arotsky J., Symons M.C.R. - Quart.Rev.Chem.Soc., 1962, 16, p.282.
6. Yuan-tsan Chia. The Chemistry of I<sup>+</sup> Iodine in the Alkaline Solution. Thesis UCRL-831 (1958).
7. Good M.L., Edwards R.R. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1956, 2, p.196.
8. Allen T.L., Heefer R.M. - J.Amer.Chem.Soc., 1955, 77, p.2957.
9. Eigen M., Kustin K. - J.Amer.Chem.Soc., 1962, 84, p.1355.
10. Мищенко К.П., Флис Н.Е. - Журнал прикладной химии, 1957, 30, с.665.
11. Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Гаонань. - Изв. Сиб.отд. АН СССР, сер. хим., 1965, 11, с.25.
12. Ван Фуцзюн, Норсеев Ю.В., Халкин В.А. В сб.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. П., Наука, 1965, с.18.
13. Бочварова М., До Ким Тюннг, Халкин В.А. Журнал аналитич. химии, 1970, 24, с.1890.
14. Норсеев Ю.В., Чао Гаонань, Халкин В.А. Радиохимия, 1966, 8, с.497.
15. Dreyer R. et al. - Isotopenpraxis, 1986, 22, p.81.

16. Milanov M. et al. - J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 1984, 83, p.291.
17. Dreyer I, Dreyer R., Chalkin V.A. - Radiochem. Radioanal. Letters, 1978, 36, p.389.
18. Visser G.W.M., Diemer E.L. - Radiochimica Acta, 1983, 33, p.175.
19. Миланов М. и др. Препринт ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986.
20. Rösch F. et al. - J. Chromatogr., 1987, 396, p.43.
21. Rösch F. et al. - Radiochimica Acta, 1987, 42, p.43.
22. Рёш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-87-190, Дубна, 1987.
23. Doberenz V. et al. - Radiochem. Radioanal. Lett., 1982, 52, p.119.
24. Миланов М. и др. ОИЯИ, Р6-81-410, Дубна, 1981.
25. Milanov M. et al. - J. Radioanal Nucl. Chem. Articles, 1984, 82, p.101.
26. Appelman E.H. in MTP Int. Review of science, Inorg. Chem. Ser., 1.3, Edit V. Gutmann, Butterworth C. Ltd. London, 1972.

Рукопись поступила в издательский отдел  
7 июля 1988 года.

Чан Ким Хунг и др.

12-88-500

Исследование электромиграции катиона астата

Электромиграция астата ( $^{210}, ^{211}\text{At}$ ) исследована в водных растворах  $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $25^\circ\text{C}$ ;  $0,7 \leq \text{pH} \leq 10,4$ . Подобно  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  окисляет аstat только до  $\text{At}(\ominus)^+$  - одновалентного катиона, стабилизирующегося в форме протонированной гипоастатной кислоты  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{At}^+$ . Литературные данные об окислении астата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  до  $\text{At}^{3+}$  ( $\text{AtO}^+$ ) подтверждения не получили. Средняя подвижность катиона  $\text{At}(\ominus)^+$  хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$\bar{u} = \frac{u_{\text{At}(\ominus)^+}^0}{(1 + K_{\text{dp}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-1}) \cdot (1 + \delta \cdot \text{pH})}$$

где  $K_{\text{dp}} = 7,6(3,0) \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  - константа депротонирования  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{At}^+$ ;  $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$ ;  $\delta = 0,18$ ;  $u_{\text{At}(\ominus)^+}^0 = 3,80(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ . В растворах  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с  $\text{pH} > 1,7$  и в растворах без реагентов-окислителей  $\text{At}(\ominus)^+$  неустойчив и восстанавливается до нейтральной формы, по-видимому,  $\text{At}^0$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Tran Kim Hung, Milanov M., Rösch F., Chalkin V.A.

12-88-500

Investigation of Astatine Cation Electromigration

Electromigration of astatine ( $^{210}, ^{211}\text{At}$ ) has been investigated in aqueous solutions of  $0.25 \text{ mole L}^{-1} \text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  or  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  at  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.7 \leq \text{pH} \leq 10.4$ . Like  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oxidizes astatine only to  $\text{At}(\ominus)^+$ , i.e. to an univalent cation, stabilized in the form of protonized hypoastatine acid  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{At}^+$ . The literature data on oxidation of astatine by  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  to  $\text{At}^{3+}$  ( $\text{AtO}^+$ ) were not confirmed. The mean mobility of the  $\text{At}(\ominus)^+$  cation is well described by the empiric equation

$$\bar{u} = \frac{u_{\text{At}(\ominus)^+}^0}{(1 + K_{\text{dp}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-1}) \cdot (1 + \delta \cdot \text{pH})}$$

where  $K_{\text{dp}} = 7.6(3.0) \cdot 10^{-5} \text{ mole L}^{-1}$  is the deprotonation constant of  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{At}^+$ ,  $\delta = 0.18$ ;  $u_{\text{At}(\ominus)^+}^0 = +3.80(5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . In solutions of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  with  $\text{pH} > 1.7$  and in solutions without oxidation agents  $\text{At}(\ominus)^+$  is unstable and reduces to the neutral form, probably,  $\text{At}^0$ .

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988