

С 341.2

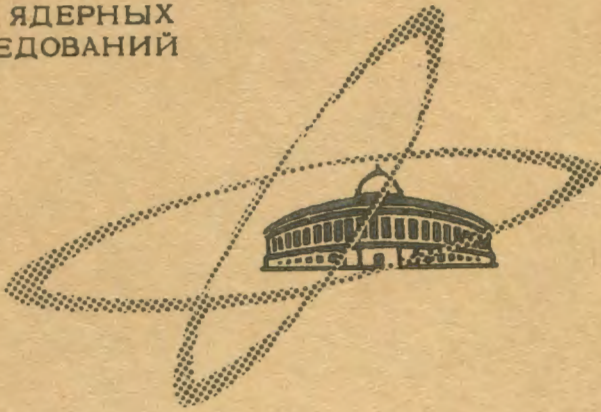
19

H-58

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P - 2895



ЛИБРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, М.А. Торопова,
В.А. Халкин

А С Т А Т
(О б з о р)

1966

P - 2895

4448/1 нр.

В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, М.А. Торопова,
В.А. Халкин

А С Т А Т
(О б з о р)

Направлено в журнал "Успехи химии"

УДК 544.01:62
Авторы: Нефедов В.Д., Норсеев Ю.В., Торопова М.А., Халкин В.А.
Рецензент: [неясно]

Астат - наименее распространенный элемент на нашей планете: в земной коре его содержится около 70 мг^{/1/}. Для исследователей астат стал доступен только после получения его в результате ядерного синтеза, поэтому с полным правом его можно отнести к синтетическим элементам.

Несмотря на то, что химические свойства астата начали изучать четверть века тому назад, 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 ультрамикрочастиц со всеми вытекающими отсюда трудностями. Кроме того, следует иметь в виду, что астат способен образовывать большое число валентных состояний, некоторые из которых обладают высокой реакционной способностью.

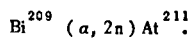
Проявляя в одних случаях металлоидные свойства, а в других металлические, астат представляет из себя один из наиболее интересных элементов периодической системы.

§ 1. История открытия

Существование 85-го элемента периодической системы было впервые предсказано Менделеевым. В начале 20-х годов Вагнер^{/2/}, исходя из физической основы периодического закона, вновь высказал предположение о существовании пятого члена подгруппы галогенов. С этого времени начались интенсивные поиски его в природных объектах. Одно за другим стали появляться сообщения об обнаружении 85-го элемента^{/3,4,5,6,7/}. Вновь открытому элементу приписывались определенные химические свойства и присваивались звучные названия: алабамий^{/6/}, гельвеций^{/7/}, англоргельвеций^{/8/}, лептин^{/9/}, дакин^{/10/}. Более тщательная проверка выделения и методов идентификации 85-го элемента, которые использовались в ранее отмеченных работах,

привела к выводу, что существование его нельзя было считать доказанным /11,12,13,14/. Масс-энергетическая зависимость для тяжелых ядер ^{15/} показывает, что в элементе 85 число протонов и нейтронов находится в таком соотношении, из которого нельзя ожидать значительной устойчивости ядер этого элемента, а следовательно, и его изотопов с большим периодом полураспада. В природных объектах элемент 85 встречается только в следовых количествах как короткоживущий дочерний продукт в естественных радиоактивных рядах. Поиски данного элемента в природных образцах с использованием химических методов выделения, разработанных для его ближайшего аналога - йода, не могли привести к успешным результатам. Это прежде всего было связано с длительностью методов выделения из природных объектов и отсутствием достаточно долгоживущих изотопов 85-го элемента. Карляк ^{16/} и Хулубей ^{17/} дали подробный критический обзор о безуспешных поисках недостающего галлоида и ошибочных сообщениях об его открытии.

Первое достоверное сообщение об открытии и идентификации элемента 85 появилось в 1940 г. в работе Корсона, Мак-Кензи и Серге ^{18/}, которые получили его при бомбардировке висмутовой мишени ионами гелия на 60-дюймовом циклотроне Калифорнийского университета по реакции



Впоследствии ученые, открывшие этот элемент, дали ему название *astatin* ^{19/}, от греческого *αστατος* - "неустойчивый". Это название удачно отражает природу элемента. До 1962 года в русской химической литературе было распространено название "астатин". В настоящее время за этим элементом закреплено название "астат".

§ 2. Изотопы астата

В настоящее время известно 20 изотопов астата. Основные радиоактивные характеристики их и ядерные реакции, по которым они были получены и идентифицированы, приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 ^{20/}

Изотопы астата

Изотоп	Период полураспада	Тип распада	Энергия α -частиц (в Мэв)	Метод получения
At^{200}	0,8 мин	α	6,42(60%) 6,47(40%)	$\text{Au} + \text{C}^{12}$

1	2	3	4	5
At ²⁰¹	1,5 мин	α	6,348	Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
At ²⁰²	3 мин	α (12%) э.э. (88%)	6,133 (64%) 6,231 (36%)	Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
At ²⁰³	7,1-7,4 мин	α (14%) э.э. (86%)	6,09	Bi (α , 10п) Pt + N ¹⁴ Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
At ²⁰⁴	9-9,3 мин	α (4,5%) э.э. (95,5%)	5,95	Bi (α , 9п) Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
At ²⁰⁵	22,7-26,2 мин	α (18%) э.э. (82%)	5,90	Bi (α , 8п) Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶ Pt + N ¹⁴
At ²⁰⁶	22-29,5 мин	α (0,9%) э.э. (>99%)	5,7-5,9	Bi (α , 7п) Au + C ¹² , N ¹⁴ , O ¹⁶
At ²⁰⁷	1,8-2 часа	α (\approx 10%) э.э. (\approx 90%)	5,75	Bi (α , 6п) Au + N ¹⁴ дочерн. Rn ²⁰⁷
At ²⁰⁸	1,7 часа	α (0,5%) э.э. (99,5%)	5,65	Bi (α , 5п) дочерн. Fr ²¹²
At ²⁰⁹	5,5 часа	α (\approx 5%) э.э. (\approx 95%)	5,642	Bi (α , 4п) дочерн. Rn ²⁰⁹
At ²¹⁰	8,3 часа	α (0,17%) э.э. (>99%)	5,519 (32%) 5,437 (31%) 5,355 (37%)	Bi (α , 3п) дочерн. Rn ²¹⁰
At ²¹¹	7,2-7,5 час	α (40,5%) э.э. (59,1%)	5,862	Bi (α , 2п) дочерн. Rn ²¹¹
At ²¹²	0,22-0,305 сек	α	7,60 (20%) 7,66 (80%)	Bi (α , п)
At ^{212m}	0,120 сек	α	7,82 (80%) 7,88 (20%)	Bi (α , п)

1	1	2	3	4	5
	At ²¹³	<<1 сек	α	8,2	Продукт распада Ra ²²⁵
	At ²¹⁴	2 x 10 ⁻⁶ сек	α	8,78	Дочери. Fr ²¹⁸ в ряду Ra ²²⁶
	At ²¹⁵	короткий	α	8,04	Природный - дочери. AcA
	At ²¹⁵	10 ⁻⁴ сек	α	8,00	Дочери. Fr ²¹⁹ в ряду Ra ²²⁷
	At ²¹⁶	3 x 10 ⁻⁴ сек	α	7,79	Дочери. Fr ²²⁰ в ряду Ra ²²⁶
	At ²¹⁷	0,018 сек	α	7,05	Дочери. Fr ²²¹ в ряду U ²³³
	At ²¹⁸	1,5-2,0 сек	α	6,8978 (94%) 6,853 (6%)	Природный - дочерний RaA
	At ²¹⁹	0,9 мин	α (97%) β (3%)	6,27	Природный - дочерний AcK

Здесь стоит отметить, что практически все известные изотопы астата образуются также и по реакциям глубокого расщепления тория и урана протонами высоких энергий /21-23/.

На рис. 1 изображена графическая зависимость энергии α -частиц от массовых чисел (и числа нейтронов) изотопов астата /24/. Как видно из табл. 1 и рис. 1, наиболее долгоживущие изотопы астата имеют число нейтронов, близкое к 126, соответствующее образованию законченной ядерной оболочки /25,26/. Ход кривой (рис. 1) показывает, что легкие изотопы должны иметь очень малые периоды полураспада и распадаться с испусканием высокоэнергетичных α -частиц. Кроме того, обладая значительной нейтронодефицитностью, они непременно будут неустойчивы к захвату орбитального электрона. При переходе в нейтроноизбыточную область ($A > 212$) кривая претерпевает излом, что указывает на резкое уменьшение прочности связи нуклонов в ядре: все изотопы астата с $A > 211$ имеют очень короткие периоды полураспада. Наиболее тяжелые изотопы астата ($A \geq 219$) проявляют некоторую устойчивость к α -распаду. Однако в этой области возможны переходы путем β -распада /27,28/. Ряд авторов высказывает пред-

положение, что астат подобно 43-му и 81-му элементам вообще не имеет β -стабильных ядер /28/.

Вышеизложенные закономерности показывают, что наиболее долгоживущим изотопом астата является At^{210} с периодом полураспада 8,3 часа. Сравнимые периоды полураспада имеют At^{209} (5,5 часа) и At^{211} (7,3 часа).

В некоторых работах, посвященных изучению изотопов астата, отмечалось, что At^{208} имеет изомер с периодом полураспада 8,3 часа /30/. Были обнаружены также изомеры At^{204m} (25 мин) и At^{206m} (2,9 часа) /30/. Более тщательная проверка периодов полураспада At^{208} , At^{208} и At^{204} по периодически выделяемому дочернему полонию не показала присутствия отмеченных выше долгоживущих изомеров /31/. Вероятно, данные сведения о существовании изомеров обусловлены ошибками методического характера.

Для изучения химических свойств астата наиболее удобны его относительно долгоживущие изотопы с массовыми числами 208, 210 и 211. Эти изотопы обычно получают при облучении висмута α -частицами.

Функция возбуждения $Bi^{209}(\alpha, 2n)At^{211}$ изучена достаточно подробно /32,33/. Ее порог соответствует 21 Мэв, а выход At^{211} достигает максимума при энергии α -частиц, равной 26 Мэв. Важно отметить, что для получения чистого At^{211} без примеси других изотопов энергия ионов гелия не должна превышать 29 Мэв - порога реакции $(\alpha, 3n)$. Эти условия необходимо соблюдать, когда измерение активности астата проводится путем регистрации α -частиц, так как At^{210} распадается на 99% в 138 - дневный Po^{210} , также испускающий α -частицы. Правда, распад At^{211} на 59,1% осуществляется путем захвата орбитального электрона с образованием полония - 211, но последний имеет период полураспада всего 0,52 сек, и практически любой акт распада At^{211} приводит к выбросу α -частицы. Спектр α -частиц At^{211} имеет очень характерный вид: две линии - 5,865 Мэв - α -частицы самого At^{211} и 7,43 Мэв - α -частицы Po^{211} . Гарантией чистоты образца At^{211} служит отношение интенсивностей энергий 5,865 и 7,430, которое должно быть 40/60.

Изотоп At^{210} был впервые получен /32/ по реакции $Bi^{209}(\alpha, 3n)At^{210}$. Как уже отмечалось выше, порог этой реакции - 29 Мэв, а максимум выхода приходится на 40 Мэв. Астат - 210 только на 0,17% распадается с выбросом α -частиц с энергиями 5,519 (32%), 5,437 Мэв (31%) и 5,355 Мэв (37%). В основном же распад его идет через захват орбитального электрона, и схема переходов представляет довольно сложную картину /34/.

Для получения больших количеств изотопа At^{209} наиболее часто используется реакция $Bi^{209}(\alpha, 4n)At^{209}$. Правда, образцы, полученные по такому методу, обязательно загрязнены другими изотопами астата. Малое количество совершенно чистого

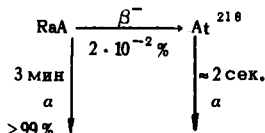
астата - 209 можно выделить как дочерний продукт из Ra^{213} , получаемого при облучении тория протонами с энергией 350 Мэв ^{/21,30/}.

Астат - 209 распадается путем захвата орбитального электрона и испускания α -частиц с энергией $5,642 \pm 0,005$ Мэв. Ветвь α -распада составляет всего 5% ^{/30/}. Гамма-излучение At^{209} , сопровождающее электронный захват, состоит из четырех линий.

Основные ядерные свойства и схемы γ -переходов для некоторых изотопов аста-та подробно излагаются в обзоре Хайда ^{/20/}.

§ 3. Астат в природе

Исходя из процессов радиоактивного распада в урановом ряду, Хан высказал предположение о возможности образования изотопов аста-та при β -распаде полония ^{/35/}. Карлик и Бернет ^{/36/}, а затем и Вален ^{/37/}, изучая радиоактивность дочерних продук-тов радона, обнаружили, что незначительная часть $RaA (Po^{218})$ распадается по схеме:



Наличие в свежевыделенном образце RaA наряду с α -частицами с энергией 5,99 Мэв, обусловленных распадом этого изотопа полония, α -частиц с энергией 6,63 Мэв служило доказательством образования At^{218} при β -распаде RaA .

Открытие β -разветвления при распаде RaA послужило толчком для изучения полониевых фракций других естественных радиоактивных рядов с целью обнаружения новых природных изотопов аста-та. Карлик и Бернет ^{/38/} сообщили о β -распаде $AsA (Po^{215})$. Они установили, что AsA на $5 \times 10^{-4}\%$ претерпевает β -распад, образуя At^{215} , который распадается с периодом 10^{-4} сек, испуская α -частицы с энергией 8,4 Мэв. Авиньон ^{/39/} провел более тщательные исследования и уточнил энергию α -частиц At^{215} (8,00 Мэв) и отношение β^-/α ($0,9 \times 10^{-7}$). Данный изотоп был обнаружен также как продукт последовательных α -распадов протактиния - 227 ^{/40/}.

На основании закономерности α - и β -распадов в естественных радиоактивных рядах было сделано предположение, что As^{227} в результате редких случаев α -распада образует цепочку, параллельную основному ряду ^{/8/}. Хайд и Гирсо ^{/41/} выделили из источника актиния - 227 в 20 милликюри фракцию франция, в которой, в свою очередь, химическим путем был идентифицирован At^{219} . Было показано, что At^{219}

имеет период полураспада 0,9 мин, на 97% распадается с испусканием α -частиц с энергией 8,27 Мэв и на 3% претерпевает β -распад. Данная работа^{/41/} представляет единственный случай химической идентификации изотопа астата из природного объекта. Достоверно установлено, что в природных радиоактивных образцах могут быть обнаружены только три короткоживущих изотопа астата (At^{215} , At^{218} и At^{219}), являющиеся членами радиоактивных семейств. Этим объясняется тот факт, что в последнее время интерес к поискам и исследованию природного астата несколько похвлялся.

§ 4. Методы получения и выделения астата

При получении астата на циклотронах по реакции (α, xn) металлический висмут наплавляется или напыляется слоем толщиной 50-100 мг/см² на алюминиевую подложку. В случае облучения окиси висмута в качестве подложки используется медная пластинка, в отверстия которой впрессовывается Bi_2O_3 . Во избежание потерь астата во время облучения в результате сублимации подложки с обратной стороны охлаждаются водой^{x)}.

Астат, образующийся в результате облучения висмута α -частицами, является основным продуктом реакции ($\sigma = 10^{-24}$ см²), и вклад радиоактивных изотопов других элементов незначителен ($\sigma = 10^{-28}$ см²)^{/42,43/}. Для отделения образующегося астата от основной массы металлического висмута и от полония часто используется высокая летучесть астата. Дистилляция проводится в токе азота (при давлении в несколько мм рт. ст.) или в вакууме при нагревании мишени до температуры 300-600°C. Пары астата конденсируются на охлаждаемой жидким воздухом или сухим льдом поверхности стеклянной ловушки. Для получения радиохимически чистого астата производится его повторная возгонка^{/18,44/}. Выход At^{210} составляет 5-15%. Это связано с неполнотой выделения астата из висмута в газовую фазу при температуре 600°C; при более высокой температуре начинает возгоняться висмут.

Высказывается предположение^{/30/}, что удерживание астата в висмутовой мишени связано с образованием нелетучих соединений его с висмутом внутри облучаемой альфа-частицами мишени. Этот факт подтверждается тем, что дистилляция при 700-800°C на воздухе приводит к удалению из висмутовой мишени до 80% астата^{/30/}. По-видимому, при нагревании на воздухе соединение висмута с астатом разлагается с образованием окиси висмута и свободного астата. Основываясь на этих данных, Анпельман^{/45/} разработал следующую схему выделения астата из висмутовой мишени.

Облученная висмутовая мишень помещается в стакан из нержавеющей стали и

x) В случае получения астата по реакциям глубокого расщепления при облучении тория протонами высоких энергий такие предосторожности не требуются, так как обычно интенсивность пучка протонов не настолько велика, чтобы вызвать сильный разогрев мишени.

нагревается до 270°C для удаления летучих примесей. Последующая дистилляция астата производится при 800°C . Дистиллят собирается на охлаждаемой водой пластинке из платины, подвешенной над расплавленной мишенью. Для окончательной очистки астата платина помещается в кварцевую трубку и при давлении 10^{-4} мм рт. ст. и 130° отгоняются примеси, после чего производится повторная дистилляция астата при 500°C . Чистый астат конденсируется в U-образной трубке, охлаждаемой сухим льдом. Со стенок трубки астат смывается 0,5 мл разбавленной азотной кислоты. Выход в этом случае достигает 30% и концентрация астата в растворе составляет $\sim 10^{-8}\text{M}$.

Метод дистилляции также используется для выделения астата из других мишеней, например, золота^{/48/}. При этом облученная мишень растворяется в расплавленном свинце или висмуте, после чего производится отгонка астата.

Кроме дистилляции астат выделяют из мишеней и так называемым "мокрым методом". При этом облученный висмут или окись висмута могут быть растворены в хлорной кислоте, содержащей в качестве носителя для астата небольшое количество йода, масса мишеней сбрасывается из раствора осаждением фосфата висмута. Астат в форме AtI переходит в фильтрат^{/47/}. Однако препарат содержит некоторое количество полония.

В работе^{/48/} для отделения астата от висмута используется экстрагируемость его изопропиловым эфиром. Висмутовая мишень растворяется в азотной кислоте, раствор упаривается, но не досуха, так как небольшие количества азотной кислоты не мешают дальнейшим операциям, и прибавлением концентрированной соляной кислоты раствор доводится до 8M по HCl . Далее раствор охлаждается, и астат экстрагируется изопропиловым эфиром, предварительно насыщенным 8M соляной кислотой. Органическая фаза промывается 8M HCl , а затем астат реэкстрагируется раствором NaOH , содержащим небольшое количество Fe(III) . Гидроокисью железа захватываются полностью оставшиеся примеси, а потери астата при этом не превышают 5%. Выход - около 90%.

Интересный метод экстракционного отделения астата от полония и висмута приведен в работе^{/30/}. Для выделения астата из концентрированных солянокислых растворов в качестве экстрагента в этом случае используется диизопропиловый эфир, содержащий небольшое количество 20%-ного раствора трибутилфосфата в изобутиловом эфире, и экстракция осуществляется в присутствии в качестве восстановителя двухвалентного железа. Следы полония, висмута и свинца вымываются из органической фазы смесью 2M азотной и 4M соляной кислот. Реэкстракция производится щелочью.

При получении астата по реакциям глубокого расщепления тория сечение образования изотопов астата на два-три порядка меньше суммарного сечения образования продуктов деления и глубокого расщепления^{/49,50/}. В данном случае для получения

радиохимически чистого астата необходима очистка от большинства элементов периодической системы.

В работе /23/ приводится методика выделения астата из свинца, висмута и тория, облученных протонами высокой энергии. Согласно этой методике один грамм металлического тория, облученного протонами с энергией 660 Мэв, растворяется в 5 мл концентрированной азотной кислоты при нагревании в колбе с обратным холодильником. К азотнокислому раствору добавляется 40 мл 8М соляной кислоты, насыщенной хлором. Экстракция проводится 60 мл диизопропилового эфира в экстракторе с механической мешалкой. Органический слой дважды промывается 15 мл 8М соляной кислоты. Астат из эфира рекстрагируется 40 мл 0,1М раствора станнита натрия в 2М NaOH. К щелочному раствору добавляется 10-15 мг теллуриата натрия, 4-5 мг хлористого лантана и 1-2 мг хлороурата натрия. Раствор от осадка отделяется фильтрованием через стеклянный фильтр № 4. Осаждение теллура станитом натрия повторяется еще раз. При этом из раствора удаляются полоний, золото, ртуть и ряд других металлов, соосаждающихся с металлическим теллуром из щелочного раствора в присутствии восстановителя или образующих труднорастворимые гидроксиды. Щелочной фильтрат подкисляется 20 мл концентрированной соляной кислоты, содержащей ~ 4 мг теллура. Осаждение теллура, а вместе с ним и астата из кислого раствора проводится при энергичном перемешивании. После коагуляции осадка для полноты осаждения астата еще дважды добавляется по 5 мг теллура. Осадок теллура, содержащий астат, отделяется от раствора центрифугированием, промывается 6М соляной кислотой и растворяется в нескольких каплях концентрированной азотной кислоты. К полученному раствору добавляется 20 мл 8М соляной кислоты, и теллур осаждается двуххлористым оловом. После коагуляции осадка еще раз повторяется осаждение теллура (5 мг). Выпавший осадок центрифугируется, промывается концентрированной кислотой и растворяется в 5 мл 8М HCl при пропускании газообразного хлора. От теллура астат отделяется экстракцией его в диизопропиловый эфир. Эфирный слой (6 мл) дважды промывается 1,5-2 мл 8М соляной кислоты, и астат рекстрагируется водой (два раза по 5 мл). После экстракции получается раствор радиохимически чистого астата = 0,01М по HCl, содержащий следы растворителя.

Для отделения астата от теллура и для получения концентрированного препарата можно использовать хроматографический метод /51/. Раствор 8М соляной кислоты, насыщенный хлором, содержащий теллур и астат, пропускается через слой катионита Дауэкс 50x8. Теллур на смоле не задерживается, астат адсорбируется и далее смывается хлорной водой.

Выход астата по вышеописанной методике составляет $60 \pm 10\%$, степень очистки - 10^7 .

В работе Лефора /22,52/ приводится следующая схема выделения астата, образующегося в результате реакции расщепления тория-232 под действием протонов с энергией 180 Мэв. Ториевая мишень растворяется в концентрированной соляной кислоте с добавлением небольших количеств плавиковой кислоты. Раствор разбавляется до 3М HCl, и астат соосаждается с элементарным теллуром двуххлористым оловом. Для удаления соосаждающегося при этом полония теллур растворяется при нагревании в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты и вновь осаждается более мягким восстановителем - сернистым газом из разбавленного солянокислого раствора. Осадок, содержащий астат, растворяется в небольшом объеме концентрированной азотной кислоты, подщелачивается до 2М по NaOH, и астат отделяется от теллура и следов полония и других радиоактивных загрязнений при соосаждении их с элементарным теллуром после добавления станинта натрия. Фильтрат подкисляется азотной кислотой до 0,3-0,5 М. Для предотвращения захвата астата коллоидным оловом в момент изменения кислотной среды добавляются небольшие количества плавиковой кислоты. Из кислого раствора астат выделяется путем самопроизвольного осаждения на серебряной фольге. При этом получается α -радиоактивно чистый препарат астата. Для перевода астата в раствор серебряная фольга растворяется в концентрированной азотной кислоте, и серебро осаждается в виде хлорида. Во избежание захвата астата осадком хлорида серебра последняя операция проводится в затемненном месте.

§ 5. Физические свойства астата

Из-за малого периода полураспада астат не может быть получен в весомых количествах; в связи с этим физические свойства этого элемента и его соединений изучены весьма неполно. В основном эти сведения были получены путем интерполяции и экстраполяции данных, полученных для его ближайших аналогов, или на основе теоретических расчетов.

Предсказанные значения температуры плавления и кипения равны соответственно: $t_{пл} = 411^{\circ}\text{C}$; $t_{кип} = 299^{\circ}\text{C}$ /53/. Вычисленный на основе теоретических данных радиус At^{+7} оказался равным $0,82 \text{ \AA}$ /54/. Кристаллический ионный радиус At^{-} , оцененный рядом исследователей /55-57/, имеет величину, близкую к $2,3 \text{ \AA}$. Радиус At^{-} в газообразных молекулах по расчетам /57/ равен $1,87 \text{ \AA}$. Расчеты ионизационных потенциалов дают следующие значения: первый - 8,6 эв /58-60/, второй - 18,2 эв /58-59/; третий - 30 эв /59/; четвертый - 41 эв /59/; пятый - 51 эв /59/; шестой - 78 эв /59/; седьмой - 81 эв. /59/.

Относительная электроотрицательность атома астата по оценке ^{/61/} равна 2,2, а атомная рефракция, вычисленная на основе этой величины, - 19,3 см^{3/62/}.

На основании известных данных по частотам колебаний двухатомных молекул F₂, Cl₂, Br₂ и J₂ эта величина путем экстраполяции была определена и для At₂ - ω = 160 см^{-1/60/}. Графическая зависимость ω_e галогенов в координатах log ω_e от log n²J (где n - основное квантовое число, J - потенциал ионизации молекулы типа XX) дает для At₂ величину J (At₂) = 8,3 эв. Аналогичным методом была определена величина энергии диссоциации молекулы астата (D(At₂)), которая оказалась равной 1,2 эв. В этой же работе ^{/60/}, при использовании термодинамического цикла, была определена величина диссоциации ионизованной молекулы астата D(At₂⁺) = 2,4 эв. Расчетным путем были получены некоторые термодинамические характеристики для атомарного астата ^{/57,63/}; молекулы - At₂ ^{/64/} и для ряда соединений астата со щелочными и щелочноземельными элементами ^{/57,63/}.

Следует отметить, что хотя для двухатомной молекулы астата рассчитаны многие химико-термодинамические параметры, молекула At₂ не была обнаружена при весьма тщательных опытах, проведенных методом масс-спектрального анализа ^{/65/}.

Наиболее совершенные приборы позволяют в настоящее время определять некоторые физические константы астата экспериментальным путем, используя индикаторные количества элемента. Так, например, спектр поглощения астата исследовался с помощью высокочувствительного спектрографа с капиллярно-абсорбционной ячейкой с использованием газообразных образцов астата в количества 0,2 микронаграмм ^{/66/}.

Были обнаружены две линии с длинами волн = 2244,01 и 2162,25 Å, которые отнесены соответственно к переходам



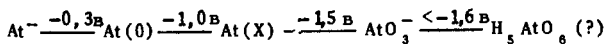
§ 6. Химические свойства астата

Как отмечалось выше, астат не имеет долгоживущих изотопов, в связи с чем для изучения его свойств доступны лишь ультрамалые количества элемента. В основном исследования проводятся с концентрациями 10⁻¹¹ - 10⁻¹⁵ М. Наиболее концентрированный раствор астата (10⁻⁸ М) был получен в работе ^{/45/}. Известно, что 650 атомов астата приводят к 1 α-распаду в минуту. По этой причине 1М раствор обладал бы активностью 1,54 × 10¹⁶ α-частиц/мин см³. При такой высокой удельной активности неизбежно происходило бы вскипание исследуемых растворов и интенсивный радиолиз воды с образованием значительных количеств перекиси водорода.

В этих условиях было бы невозможно стабилизировать астат в желаемом окислительном состоянии. Астат, как и все элементы, находясь в ультрамалых концентрациях, неизбежно будет взаимодействовать в растворах со следами загрязнений, сорбироваться на пылевидных частицах, образует радиокolloиды, и т.д.

Обычно, изучая поведение элемента, находящегося в индикаторных количествах, используют метод носителей. Но астат не имеет ни стабильных изотопных носителей, ни достаточно удовлетворительного неизотопного носителя. Являясь наиболее тяжелым элементом подгруппы галогенов, он должен обладать свойствами последних. Однако электроположительные свойства у астата проявляются более резко, чем у йода, и в некоторых случаях он напоминает металлы. Положение сильно осложняется тем, что химия следовых количеств йода сильно отличается от химии его макроколичеств /87-89/. При малых концентрациях йода имеет место не только образование новых форм (например, при окислении хромом-VI или перцем - IV йодида при концентрациях порядка 10^{-7} M в 1M серной кислоте были найдены три неидентифицированные и неизвестные в макрохимии йода формы), но и взаимодействие его со следами пыли и микропримесей /70/.

В настоящее время известны четыре окислительных состояния астата: At^- - аста-тид; $At(0)$ - нулевое состояние; $At(X)$ - некоторое неидентифицированное валентное состояние и At^{+5} - в форме астата (AtO_3^-). В работе Апфельмана /71/ приводится следующая схема окислительно-восстановительных потенциалов астата при $pH = 1$:



1) Астат в нулевом состоянии - $At(0)$. Подобно элементарному йоду, астат в нулевом относительном состоянии обладает очень большой летучестью. На этом свойстве, в частности, основан метод выделения астата из расплавленной висмутовой мишени.

Астат, находясь в газообразном состоянии, легко сорбируется поверхностями различных материалов. В таблице 2 приведены результаты по одновременной адсорбции астата на поверхностях различных металлов в высоком вакууме /44/. Поверхность металлов в каждом случае предварительно очищалась нагреванием до 400°C в атмосфере водорода.

Испарение и адсорбция астата зависят от природы подложки. Малая летучесть с поверхности золота и платины, по-видимому, объясняется образованием новой валентной формы астата или его взаимодействием с материалом подложки /44/.

Т а б л и ц а 2

Металлы	Количество адсорбированного астата в относительных		
	процентах		
	20°C	325°C	
		1 опыт	2 опыт
Алюминий	0,3	0,2	0,3
Никель	0,2	0,6	0,7
Медь	0,5	0,6	4,3
Платина	36,3	33,5	6,5
Золото	38,4	0,1	0,7
Серебро	24,3	65,0	87,5
	100,0%	100,0%	100,0%

Астат в нулевом состоянии в растворах нельзя отождествлять с какой-либо определенной химической формой. Это могут быть продукты реакции астата со следами органических загрязнений, межгалогенные соединения астата и элементарный астат^{/45/}. Последний, безусловно, присутствует в разбавленных азотнокислых растворах. Это следует хотя бы из того, что при испарении раствора наблюдаются большие потери астата. При высушивании азотнокислого раствора на платиновых подложках улетучивается примерно 26% астата^{/44/}. Однако потери астата вследствие его летучести не так велики, как потери йода при выпаривании растворов, содержащих микроколичества элементарного йода. Удерживание астата на различных поверхностях при выпаривании водных растворов меняется в зависимости от природы поверхности, состава раствора и условий выпаривания^{/15/}.

Астату в нулевом состоянии присуща сорбция на стекле из разбавленных азотнокислых растворов^{/45/}. Увеличение концентрации азотной кислоты приводит к уменьшению сорбции, вероятно, в результате изменения валентного состояния астата^{/45/}.

$At(0)$, как и йод, в элементарном состоянии очень хорошо экстрагируется из азотнокислых растворов почти всеми органическими растворителями. Это свойство астата широко используется при изучении его химии. Наблюдение за изменением коэффициентов экстракции астата из растворов HNO_3 при изменении концентрации последней при добавлении других кислот, комплексобразователей или различных окисляющих

и восстанавливающих агентов дает возможность установить форму экстрагируемого соединения, степень комплексобразования и потенциал окисления.

Из органической фазы $At(0)$ полностью выделяется при встряхивании $0,1MNaOH$. Вероятно, в данном случае происходит диспропорционирование $At(0)$ до астата и более высокого окисленного состояния^{/44/}. Подкисление раствора переводит астат в прежнюю форму, и он вновь экстрагируется органическими растворителями с прежним коэффициентом распределения.

Из водных растворов $At(0)$ частично соосаждается с некоторыми гидроксидами, а также с AgJ и TlJ , вероятно, в результате сорбции его развитой поверхностью этих осадков; увеличение кислотности раствора совершенно подавляет адсорбцию. Промывание осадков AgJ и TlJ ацетоном полностью удаляет астат с их поверхности.

Астат в нулевом состоянии можно выделить из раствора при осаждении на элементарном теллуре, металлическом серебре и на сульфидах различных тяжелых металлов^{/18,72/}. Он также соосаждается с PdJ_2 ^{/47/}.

Изучение электрохимического поведения астата показало, что критический потенциал выделения $At(0)$ из азотнокислых растворов на катоде равен - 1,22 вольта, а на аноде - 1,45 вольта^{/44/}. В качестве электродов в этих опытах использовались тонкие золотые фольги.

Природа соединений астата, выделяющихся при электролизе, неизвестна.

Экстракция астата полярными растворителями из растворов минеральных кислот в присутствии окислителей или восстановителей широко используется при изучении химии астата^{/44,45,48,73/}. Правда, следует отметить, что коэффициенты распределения

$At(0)$ между водной и органической фазой весьма сильно зависят от чистоты применяемых реагентов. Примеси, находясь даже в микроконцентрациях, могут перевести значительную часть астата в форму с другим коэффициентом распределения. Так, многократная экстракция астата из одного и того же раствора органическим растворителем приводит к падению коэффициента распределения с каждой экстракцией и, наконец, астат совсем перестает экстрагироваться. Точно так же и в случае многократной реэкстракции из органической фазы водным раствором количество реэкстрагируемого астата падает^{/44,45/}. В связи с этим при привлечении экстракции как метода изучения химии астата можно делать выводы об изменении состояния последнего только в случае очень больших различий в коэффициентах распределения исследуемых форм астата^{/15/}.

Существенный вклад в изучение химии астата экстракционным методом внесли Джонсон, Ленингер и Сегре^{/44/}, Нейман^{/48/} и Аппельман^{/45,73/}. Так, при действии

восстановителей типа SO_2 , H_3AsO_3 или металлического цинка на кислые растворы, содержащие $\text{At}(0)$, наблюдалось резкое уменьшение коэффициентов распределения. При этом, очевидно, астат в нулевом состоянии восстанавливается до At^- , что подтверждается соосаждением его с йодидами серебра или таллия.

При действии Br_2 , по-видимому, происходит окисление астата до неидентифицированного валентного состояния /45/.

Добавление сильных окислителей типа $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ переводит астат в состояние (AtO_3^-) , соосаждающееся с йодатом серебра /44/.

2) Астатид-ион представляет наиболее изученное состояние астата вследствие того, что эта форма проявляет наибольшее подобие со свойствами йодид-иона. At^- образуется в растворах, содержащих астат в нулевом состоянии, в присутствии сильных восстановителей, таких, как SO_2 , H_3AsO_3 , водород в момент выделения в кислом растворе или Na_2SO_3 в щелочном. На это указывают результаты опытов по электромиграции и по соосаждению с йодидами при любых значениях кислотности и в присутствии различных анионов /18,44/. At^- не удаляется из осадков нерастворимых йодидов при промывании их ацетоном (как это имело место в случае соосаждения $\text{At}(0)$). Эти данные свидетельствуют об изоморфном соосаждении At^- с йодидами.

Отношение коэффициентов диффузии I^- и At^- в 1% растворе NaCl , содержащем $1,2 \times 10^{-3} \text{ M KJ}$ и $4 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_3$, равно: $D_{\text{I}^-}/D_{\text{At}^-} = 1,41 \pm 0,02$ /74/.

Предполагается, что астатид-ион поглощает ультрафиолетовые лучи с длиной волны $\approx 3000 \text{ \AA}$ /75/.

Работу с At^- в кислом растворе следует проводить с большой предосторожностью, так как есть указания на образование летучих астатидов /18,44/.

3) Не идентифицированное валентное состояние - $\text{At}(X)$. Такие окислители, как ванадат-ион, бром, хлор, бихромат, концентрированная азотная кислота и ионы трехвалентного железа окисляют $\text{At}(0)$ до некоторой валентной формы, степень окисления которой лежит между $\text{At}(0)$ и AtO_3^- /15,44,45/. Эта форма не экстрагируется четыреххлористым углеродом и не соосаждается с йодидами.

Некоторые исследователи приписывают данному состоянию астата заряд $+3$ /76/; другие - форму AtO^- /77,78/ (по аналогии с йодом) или AtO_2^- /78/. Хотя существование последней для йода не установлено, но, как считает автор, эта форма может оказаться более стабильной для астата.

Основные закономерности изменения свойств элементов в периодической системе указывают на то, что астат должен быть более "металлическим", чем другие галогены. Это, в частности, означает, что астат должен легче, чем йод, приобретать положительный

заряд. В ряде работ указывается, что по своим свойствам астат более похож на полоний и висмут - своих ближайших соседей в таблице, чем на йод /18,78/.

В работе /44/ были получены экспериментальные данные, свидетельствующие об обратимости электрохимического выделения астата на золотом катоде из сернических растворов, окисленных бихроматом, что можно истолковать как доказательство существования астата в форме катиона.

Исследование поведения астата, окисленного бихроматом, в растворах азотной кислоты показало, что он находится в форме однозарядного катиона /80/. Это было доказано опытами по миграции, из результатов которых видно, что ион астата в данной среде преимущественно движется к катоду /80/. Оказалось, что астат в этой форме сорбируется на монофункциональных сульфокатионитах. Это позволило определить величину заряда иона астата, окисленного бихроматом, в растворах азотной кислоты: эта величина оказалась равной единице /80/.

По ряду химических свойств катион астата подобен тяжелым одновалентным катионам, например таллию и цезию, и хорошо увлекается осадками фосфорновольфрамата цезия, бихромата таллия и йодата серебра (таблица 3) /81,82/.

Катион астата самопроизвольно выделяется на металлической платине, покрытой окисной пленкой (рис. 2) /83/. Скорость выделения (при времени выделения $t \leq 40$ мин) удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \frac{S}{V} \quad (1)$$

a - начальное количество элемента в растворе, S - видимая поверхность платины, V - объем раствора, K - постоянная.

На величину адсорбции положительно влияет повышение температуры и отрицательно - увеличение кислотности. Выделившийся на платине астат прочно удерживается на поверхности металла. Однако его можно легко десорбировать анодной поляризацией платины.

Самопроизвольное выделение астата на платине, покрытой окисной пленкой, с последующим анодным растворением позволяет получать растворы астата практически во всех сильных кислотах и, кроме того, открывает возможность использовать это явление при получении радиохимически чистого астата /83/.

4) Состояния +5 и +7. Заключение о существовании астатат-иона (AtO_3^-) было сделано на основании результатов опытов по соосаждению астата с йодатами серебра, свинца и бария из азотнокислых и хлорнокислых растворов, содержащих сильные окислители: $S_2O_8 = CeIV, JO_4^-, NaBiO_3^-$ /44,73/. Астат-ион не экстрагируется четырех-

Т а б л и ц а 3

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

Осадок и его вес	Процесс захвата астата	Состав раствора над осадком (кроме бихромат-иона)	% астата в осадке
$\text{Ti}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$ 20 мг	Захват в момент образования осадка	2 M HNO_3	84 ± 5
-"-	-"-	$2 \text{ M HNO}_3 + 10 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \text{ La}^{+3}$	84
-"-	Сорбция на готовом осадке	2 M HNO_3	84 ± 1
-"-	-"-	$2 \text{ M HNO}_3 + 10 \frac{\text{мг}}{\text{мл}} \text{ La}^{+3}$	80 ± 5
$\text{Ag}_2 \text{ Cr}_2 \text{ O}_7$ 40 мг	Захват в момент образования осадка	2 M HNO_3	74 ± 6
-"-	Сорбция на готовом осадке	-"-	$4,5 \pm 1,5$
AgJO_3 15 мг	Захват в момент образования осадка	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,01 \text{ M KJO}_3$	86 ± 1
-"-	-"-	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,01 \text{ M AgNO}_3$	81 ± 2
$\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ 40 мг	-"-	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,02 \text{ M KJO}_3$	85
-"-	-"-	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,02 \text{ M Ba}(\text{NO}_3)_2$	58 ± 4
$\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ 40 мг	-"-	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,01 \text{ M KJO}_3$	47 ± 5
-"-	-"-	$0,5 \text{ M HNO}_3 + 0,01 \text{ M Th}(\text{NO}_3)_4$	$8,5 \pm 1,5$
$\text{Cs}_2 \text{ PW}$ 100 мг	Сорбция на готовом осадке	3 M HNO_3	$6 \pm 0,5$
$\text{Cs}_3 \text{ PW}$ 100 мг	-"-	3 M HNO_3	78 ± 4
-"-	-"-	$3 \text{ M HNO}_3 + 0,3 \text{ M CsNO}_3$	$87 \pm 0,2$
$\text{Rb}_3 \text{ PW}$ 100 мг	-"-	$3 \text{ M HNO}_3 + 0,3 \text{ M RbNO}_3$	74 ± 1
$(\text{NH}_4)_3 \text{ PW}$ 100 мг	-"-	$3 \text{ M HNO}_3 + 0,3 \text{ M NH}_4 \text{ NO}_3$	24 ± 4

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

хлористым углеродом и бензолом. Отрицательный заряд этой формы астата, образующийся при окислении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в азотной кислоте, доказан опытами по электромиграции^{/44/}. Было обнаружено^{/44/}, что астат, окисленный горячим раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, очень хорошо соосаждается с гидроокисью лантана. Предполагается, что в этом случае образуется соединение типа $\text{La}(\text{AtO}_3)_3$, которое нерастворимо в щелочной среде.

Однако Апфельман^{/72/} не наблюдал соосаждения астата, окисленного CeIV в 6M HClO_4 , с гидроокисью четырехвалентного церия. В работе^{/84/} сообщается, что астат, окисленный CeIV , хорошо экстрагируется диизопропиловым эфиром из 4–8M растворов азотной, серной и хлорной кислот. Микроколичества йода в этих условиях не экстрагируются. Известно, что CeIV в растворах сильных минеральных кислот окисляет йод в индикаторных количествах до IO_3^- ^{/87/}.

В настоящее время нет экспериментальных данных, доказывающих существование At^{+7} в форме перестатата.

Так, Апфельман^{/71/} используя такие энергичные окислители, как H_5JO_6 , CeIV в 6M HClO_4 , не получил астата в форме, соосаждаемой с периодатом калия. И при этих условиях астат захватывается только йодатами. Однако, принимая во внимание разнообразие форм периодат-ионов^{/85/}, нельзя делать окончательного заключения об отсутствии состояния +7 без дальнейшей проверки.

Все перечисленные валентные состояния астата образует, как уже отмечалось выше, при столь малых концентрациях, что для стабилизации этих форм необходимо поддерживать окислительный потенциал раствора в строго определенных пределах. Поэтому для изучения химических свойств какого-либо состояния астата раствор обязательно должен содержать окислитель (восстановитель в случае астатид-иона) не только для перевода астата в требуемую форму, но и для защиты этой формы во время опыта от микропримесей, неизбежно содержащихся в используемых реактивах.

5) **Межгалогенные соединения астата.** При изучении химии астата в растворах, не содержащих стабилизирующих агентов, в большинстве случаев получаются невоспроизводимые результаты. Если стабилизирующим буфером является галогенная пара J^-/J_2 , то преобладающими состояниями будут межгалогенные соединения типов AtJ и AtJ_2^- . В присутствии элементарного йода нулевая валентность элемента представлена исключительно молекулами AtJ . Для последнего случая Апфельман^{/73/} определил с большой точностью значение коэффициента распределения между четыреххлористым углеродом и водой, оказавшееся равным 5,5 (табл. 5).

В работах^{/23, 48/} подробно изучена экстракция астата диизопропиловым эфиром из обработанных хлором растворов соляной кислоты различной концентрации (рис. 3).

Неймай^{/48/} на основании данных опытов по экстракции делает заключение о существовании астадохлорида состава AtCl_2^- или AtCl_4^- . Бегнал в своем обзоре^{/77/} указывает, что состав комплекса отвечает, вероятно, формуле AtCl_2^- , т.е. астат имеет степень окисления +1.

Это предположение нашло подтверждение в работе по изучению адсорбции катиона астата на платине, покрытой окисной пленкой^{/83/}, из азотнокислых растворов в зависимости от концентрации хлор-иона. Было установлено, что на процесс адсорбции астата на платине отрицательно влияет хлорид-ион (таблица 4).

Т а б л и ц а 4

Выделение астата на платине в присутствии соляной кислоты $1\text{M HNO}_3 - 5 \times 10^{-3}$

$S_{\text{pt}} = 4 \text{ см}; \quad V = 10 \text{ мл}, \quad t = 40 \text{ мин}$

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

Распределение астата между раствором и платиной зависит от концентрации хлор-иона следующим образом:

$$(KdD - 1) = \frac{1}{K_n} [\text{Cl}^-]^n, \quad (\text{II})$$

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

$D = \text{At}_{\text{p-p}} / \text{At}_{\text{pt}}$ - отношение количества астата в растворе к количеству его на платине в присутствии хлор-иона;

K_n - константа нестойкости наиболее устойчивого хлорокомплекса астата с числом аддендов - n.

В координатах $\lg(KdD - 1) - \lg[\text{Cl}^-]$ точки, рассчитанные по данным таблицы 4, располагаются вдоль прямой, с тангенсом угла наклона к оси абсцисс, равным двум. Данные же по электромиграции на бумаге свидетельствуют о том, что в этих условиях астат находится в анионной форме^{/81,83/}.

Таким образом, приведенные выше результаты позволили сделать вывод, что однозарядный катион астата присоединяет два иона хлора, образуя комплексный анион типа $[(\text{At}\ddot{\text{X}})\text{Cl}_2]^-$. Константа нестойкости этого комплекса оказалась равной $(1,36 \pm 0,13) \times 10^{-8} \text{ M}^2$.

Комплексный хлоридный анион обладает одним очень интересным с препаративной точки зрения свойством: он адсорбируется на сульфокатионитах типа КУ-2 и Дауэкс 50 из предварительно насыщенных хлором растворов соляной кислоты и хлоридов щелочных металлов (рис. 4)^{/51/}.

Межгалогенные соединения астата в различных системах в присутствии йода с использованием жидкостной экстракции четыреххлористым углеродом подробно были изучены Аппельманом^{/45,73/}. В таблице 5 приводятся коэффициенты распределения галогенов и межгалогенов между четыреххлористым углеродом и водной фазой.

Т а б л и ц а 5^{/73/}

Коэффициенты распределения галогенов и межгалогенов (21°C), $D = (XY)_{CCl_4} / (XY)_{водн.}$

XY	D_{CCl_4}
AtBr	0,040
JCl	0,34 (25°C)
JBr	4,3
AtJ	5,5
Br ₂	27
J ₂	88

На основании данных по распределению Аппельманом^{/45/} рассчитаны константы образования различных комплексов астата (табл. 6).

Т а б л и ц а 6^{/45/}

Константы образования различных межгалогенных комплексов астата

Р е а к ц и я	$K_{обр.} \pm 10\% (21^\circ C)$
$AtJ(водн) + J^- = AtJ^-$	2000
$AtJ(водн) + Br^- = AtJBr^-$	120
$AtJ(водн) + Cl^- = AtJCl^-$	9
$AtBr(водн) + Br^- = AtBr_2^-$	320
$AtJ(водн) + JBr(CCl_4) = AtBr(водн) + J_2(CCl_4)$	3800
$AtJ(водн) + 1/2 Br_2(водн) = AtBr(водн) + 1/2 J_2(водн)$	$4,2 \times 10^4$
$AtJBr^- + Br^- = AtBr_2^- + J^-$	0,0011
$AtJCl^- + Cl^- = AtCl_2^- + J^-$	2×10^{-4}

Интересно отметить, что астат всегда образует более прочный комплекс, чем йод в соответствующих условиях. Константы равновесия для образования идентичных межгалогенных комплексов астата и йода различаются в 5-8 раз ^{/45/}.

Известно, что молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов галогенов, экстрагируются четыреххлористым углеродом значительно лучше ($D_{J_2} = 86$), чем молекулы, содержащие два различных атома ($D_{AtJ} = 5,8$; $D_{JBr} = 4,3$; $D_{JCl} = 0,34$). Это обусловлено тем фактом, что молекулы первого типа совершенно неполярны, в то время как межгалогенные соединения являются диполями.

В работе ^{/88/} было изучено соосаждение AtJ с элементарным йодом в хлорформеиных растворах. Показано, что вхождение AtJ в кристаллы йода подчиняется логарифмическому закону распределения Дорнера и Хоскина. Коэффициент распределения

$$\lambda = \frac{\log\{(AtJ_{p-p})/(AtJ_{p-p} + AtJ_{TB})\}}{\log\{(J_{2p-p})/(J_{2p-p} + J_{2TB})\}} = 4 \quad (III)$$

Межгалогенные соединения образуются и в твердом состоянии ^{/87/}. Так, CsJ_3 , содержащий $CsAtJ_2$, легко получается при добавлении к водному раствору $CsJ(At)$ избыточного количества твердого J_2 . Нагреванием и последующим охлаждением системы получается CsJ_3 , содержащий астат.

Термическое разложение $CsAtJ_2$ подчиняется общему правилу разрушения полигалогенных соединений (в таких случаях происходит образование нелетучего моногалогенида более легкого галогена с металлом), т.е. образуется нелетучий CsJ , а астат возгоняется в форме AtJ ^{/88/}.

8 7. Астат в органических соединениях

В настоящее время получено достаточно большое число элементоорганических соединений йода с более или менее подробно изученными свойствами. Этого нельзя сказать об астате, хотя существование устойчивых алкильных и арильных производных этого элемента вытекает из его положения в периодической системе (устойчивость органических производных в седьмой группе периодической системы, отвечающих валентности +3 и выше, увеличивается от хлора к йоду).

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

Одной из особенностей синтеза элементоорганических соединений радиоактивных элементов является то, что они могут производиться лишь с ничтожно малыми коли-

чествами вещества. Это объясняется, с одной стороны, невозможностью даже с помощью современных установок получить весомые количества отдельных радиоактивных элементов (франций, астат, радон) и необходимостью применения специальной, весьма сложной техники исследований. С другой стороны, и это главное, проведению исследований со значительными количествами некоторых радиоактивных веществ сопутствуют такие радиационно-химические изменения (как самих изучаемых веществ, так и окружающей среды), которые исключают возможность получения правильной информации о свойствах и состоянии изучаемых веществ.

Одним из важных следствий того, что при синтезе элементоорганических соединений радиоактивных элементов приходится иметь дело с субмикрочемическими количествами веществ, является невозможность установления качественного и количественного состава изучаемых соединений с помощью прямых методов анализа. По этой причине определяющая роль в таких исследованиях принадлежит 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.

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

До последних лет по получению астато-органических соединений в литературе было опубликовано лишь несколько работ /48,78,89-91/.

На основании данных по экстракции астата в промежуточном окисленном валентном состоянии из 0,5 М серной кислоты бензолом и раствором 10^{-3} М фенола в четыреххлористом углероде и реэкстракции астата из этих растворителей 0,5 М NaOH Нейман делает заключение о существовании астатобензола и астатофенола /48/. Однако эти соединения не были выделены и идентифицированы.

Противоречивые результаты были получены при попытке синтезировать йодо(астато)-форм и р-йодо(астато)-анилина /78/.

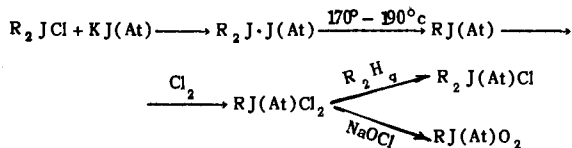
Заслуживает внимания высказывание Атена (базирующееся на знании химических свойств астата) что, вероятно, наиболее легко ввести астат в органическую молекулу в том случае, когда он находится в положительно заряженном состоянии в каком-нибудь промежуточном продукте, получающемся во время реакции /78/.

Помимо указанных выше, было получено большое количество органических соединений астата, представляющих интерес для биологических исследований /89-91/. Через диазо-соединения были получены астатобензол, астатированный сывороточный альбумин,

p-астатобензойная кислота. Последняя открывает возможность вводить астат в различные протеины. Прямым астатированием в присутствии KJ_3 были получены астатированный яичный альбумин и γ -глобулин. Реакция астата с N-йодсукцинимидом - астатированный тирозин.

В работах /92,93/ описаны методы синтеза астатоорганических соединений типов: RAt ; $RAtCl_2$; R_2AtCl и $RAtO_2$ (где R - фенильный или p-толильный радикал).

Как фенил, так и p-толил - производные астата были получены по одной и той же схеме:



Синтез $RAtCl_2$. К водному раствору R_2JCl добавлялся раствор $KJ(At)$, выпавший кристаллический осадок подвергался термическому разложению при $170-190^\circ C$: $R_2J \cdot J(At) \rightarrow 2RJ(At)$. К продукту реакции добавлялось небольшое количество хлороформа и после охлаждения до $0^\circ C$ $RJ(At)$ хлорировался до прекращения выделения желтого кристаллического осадка $RJ(At)Cl_2$.

Синтез R_2AtCl . Для получения $R_2J(At)Cl$ использовался $RJ(At)Cl_2$. Кристаллы растворялись в хлороформе, раствор нагревался до кипения, и к нему медленно добавлялся горячий хлороформенный раствор R_2H_4 . Смесь нагревалась несколько минут на водяной бане, а затем охлаждалась. Выпавший осадок центрифугировался. Из остающихся в растворе смеси продуктов R_2AtCl экстрагировался водой.

Синтез $RAtO_2$. Кристаллы $RJ(At)Cl_2$ помещались в центрифужную пробирку, в которую добавлялось 2 мл 50% раствора $NaOH$ и 0,5 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась до $70^\circ C$ и хлорировалась до полного перехода желтого кристаллического осадка $RJ(At)Cl_2$ в белый аморфный осадок $RJ(At)O_2$. Затем температура повышалась до $100^\circ C$, осадок быстро центрифугировался, и из раствора, при охлаждении его до $0^\circ C$, выкристаллизовывался $RJ(At)O_2$.

Идентификация полученных соединений осуществлялась методами тонкослойной и бумажной хроматографии.

Результаты анализов элементоорганических соединений астата в пределах ошибки опыта хорошо согласуются с данными, полученными при анализе аналогичных соединений йода (таблица 7).

Т а б л и ц а 7

Значение Rf для толилпроизводных астата и йода при хроматографировании различными растворителями на смеси силикагель КСМ № 5 - гипс. Закрепленный слой .

Вещество	Rf				
	Метанол	Метанол (25%) - вода	Этанол (25%) - вода	Бутанол	Ацетон
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{JCl}_2$	0,33±0,02	0,1±0,01	0,68±0,02	0,6±0,02	0
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtCl}_2$	0,32±0,03	0,11±0,02	0,68±0,04	0,61±0,03	0
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	0,1±0,02	0,23±0,02	0,1 ±0,03	0,67±0,02	0,55±0,02
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AtCl}$	0,1±0,05	0,25±0,03	0,1 ±0,04	0,68±0,03	0,54±0,03
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{JO}_2$	0,65±0,05	0	0,75±0,04	0	0
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtO}_2$	0,65±0,05	0	0,72±0,05	0	0

В изучение индивидуальных свойств элементоорганических производных астата, несомненно, внесет большой вклад синтез их с помощью метода, основанного на изменении химического состояния атомов при ядерных превращениях. В этом случае представляется возможным получение органических соединений астата без носителя. Этот метод, сыгравший большую роль в изучении химии полонийорганических соединений^{/84,85/}, до сих пор не получил широкого распространения для астата. По-видимому, это связано с трудностями получения соответствующей органической среды, содержащей радон - исходный продукт, из которого в результате К-захвата образуются "горячие" атомы астата.

§ 8. Биологическое поведение астата

Установлено, что астат, подобно йоду, селективно концентрируется в шитовидной железе^{/96/}. В связи с этим изучение биологических свойств астата началось сразу после его открытия^{/96/}. Обычно для этих целей используют At^{211} , для которого, как отмечалось выше, любой акт распада приводит к испусканию α -частицы, а дочерний висмут-207 обладает столь большим периодом полураспада, что не искажает результатов исследований. Препараты астата для биологических целей получают по стандартной методике: отгонка в вакууме из висмутовой мишени и конденсирование в ловушке на тонкой поверхности льда. После оттаивания льда получается водный раствор астата в минимальном объеме. Физиологический раствор, используемый при инъекциях, пригото-

ляется добавлением к водному раствору астата соответствующего количества хлористого натрия.

При изучении биологических свойств астата обычно используется очень небольшое его количество (меньше 10 микроюри). Для получения достаточно точных данных по распределению астата в организме необходим очень тонкий аналитический метод выделения его из биологических объектов. Этому требованию удовлетворяет методика радиохимического определения астата в биологических материалах, разработанная Гамил-тоном с сотрудниками^{/72/}. Органическая субстанция по этому методу разрушается мокрым сжиганием смесью хлорной и азотной кислот (8М хлорная, содержащая 30% по объему 18М азотной кислоты). Далее раствор упаривается до появления паров хлорной кислоты (при этом азотная кислота отгоняется полностью), разбавляется дистиллированной водой до 3М по хлорной кислоте, и астат из этого раствора выделяется для регистрации или соосаждением с металлическим теллуром или сорбцией на серебряном диске. Выделение на серебре требует меньше времени (за первые 10 мин сорбируется 73,5%, и за последующие 20 мин - полностью), и этот метод более пригоден при серийных анализах биологических материалов.

Исследования радиобиологических свойств астата-211 показали, что α -частицы, испускаемые при распаде этого изотопа, производят некоторые разрушения в тканях щитовидной железы и, в противоположность йоду, не затрагивают соседнюю парашитовидную железу^{/87/}. Это указывает на то, что астат является, пожалуй, единственным в своем роде средством терапевтического лечения при увеличении щитовидной железы.

Радиобиологическое воздействие α -частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза больше, чем глубоко проникающих β -частиц йода - 131^{/88/}.

Установлено, что пропил-тиоурацил подавляет концентрирование йода в щитовидной железе, в случае астата эффект обратный - наблюдается его концентрирование при введении крысам этого препарата^{/89/}.

Интересно отметить, что если астат вводится в виде радиокolloида, то он оседает в основном в печени^{/100/}. Это отражает общую тенденцию для большинства элементов, способных образовывать коллоидные растворы.

При сравнении метаболизма астата и радиойода установлено, что выделение их желудком и почками почти одинаково. В других случаях, за исключением щитовидной железы, метаболизм астата совершенно отличен от йода. Даже при введении смертельных доз астата в виде истинных растворов крысам и обезьянам не наблюдалось морфологических изменений в других органах и тканях, кроме щитовидной железы^{/101/}. Наблюдения по накоплению астата-211 в щитовидной железе человека при нарушении некоторых функций этого органа также показали отсутствие концентрирования астата в других органах^{/102/}.

При многократном введении больших доз астата крысам и обезьянам наблюдалось нарушение их роста, вероятно, в результате изменений функций желез внутренней секреции, обусловленного недостатками гормонов щитовидной железы /103/. Этим же можно объяснить и полное уничтожение опухоли грудной железы у крыс при многократном введении небольших доз астата /103/. Правда, в некоторых работах утверждается, что астат частично концентрируется и в грудной железе /104/.

При введении очень больших доз астата крысам через 28 месяцев наблюдалось почти полное разрушение щитовидной железы и высоко развитые опухоли слизистых тканей и грудной железы /105/.

Накопление астата щитовидной железой находится как бы под контролем гипофиза, так как введение крысам тироксина, стимулирующего работу гипофиза, приводит к подавлению концентрирования астата в щитовидной железе /106/. Было показано также, что роданид-ион блокирует накопление астата в щитовидной железе, образуя, вероятно, достаточно прочный комплекс, и, следовательно, роданид-ион можно использовать для удаления астата из этого органа /106/.

В заключение обзора следует отметить, что трудностями, связанными с изучением химии элемента, не имеющего долгоживущих изотопов и, следовательно, находящегося в количествах, соизмеримых со случайными загрязнениями, можно объяснить положение, сложившееся в настоящее время: значительно реже появляются оригинальные работы по химии астата, чем обзоры /15,78-79,107-113/.

Л и т е р а т у р а

1. К. Бэгнал. Химия редких радиоактивных элементов. Полоний-актиний, стр. 158. ИЛ, Москва, 1960.
2. E. Wagner, Ztschr. Electrochem. 26, 260 (1920).
3. F. Loring, J. Druce, Chem. News, 131, 305 (1925).
4. G. Toshniwal. Bull. Acad. Sci. U.P. Agra, 2, 107 (1933).
5. E. Anderson, K. Dansk, Vidensk. Selsk., 15, 1 (1938).
6. F. Allison, E. Bishop, A. Sommer. J. Am. Chem. Soc., 54, 616 (1932).
7. W. Minder. Helv. Phys. Acta, 13, 144 (1940).
8. A. Leigh-Smith, W. Minder. Nature, 150, 767 (1942).
9. C. Martin. Nature, 151, 309 (1943).
10. R. De Separate. Bani Press Dacca, 18 (1937).
11. F. Loring. Chem. News, 132, 407 (1926).

12. H. Herzfinkiel .Compt .rend , 184, 968 (1927) .
13. B .Karlik , T .Bernert . Naturwiss . , 30, 68 5 (1942) .
14. B .Karlik , T .Bernert , Sitzb . Acad . Wiss . Wen . abt . 11a, 151, 255 (1942) .
15. E .K .Hyde . J .Chem . Educ . , 36, 15 (1959) .
16. B .Karlik , Monatsb . , 77, 348 (1947) .
17. H . Hulubie . J . Chem . Phys . , 44, 225 (1947) .
18. D . R . Corson , K . R . MacKenzie , E . Segre . Phys . Rev . , 57, 458, 672, 1087 (1940) .
19. D . R . Corson , K . R . MacKenzie , E . Segre . Nature , 159, 24 (1947) .
20. E . K . Hyde , I . Perlman , G . T . Seaborg . The nuclear properties of the heavy elements , vol . 2 , p . 1081, Prentice-Hall , Inc . , Englewood Cliffs . , New Jersey , 1964 .
21. F . F . Momyer , Jr . , E . K . Hyde , J . Inorg . Nucl . Chem . , 1, 274 (1965) .
22. M . Lefort , G . Simonoff , X . Torrago , Bull . Soc . chim . France N . Ю , 1726 (1960) .
23. Б . Н . Беляев , Ван Юн-юй , Е . Н . Сянтова , Л . Немет , В . А . Халкин . Радиохимия , 2, 608 (1960) .
24. E . K . Hyde , I . Perlman , G . T . Seaborg . The nuclear properties of the heavy elements , vol . 2 , p . 1080 , Prentice-Hall , Inc . , Englewood Cliffs . , New Jersey , 1964 .
25. A . Berthelot , Compt . Rend . , 227, 829 (1948) .
26. B . Karlik . Acta Phys . Austria , 2, 182 (1948) .
27. I . Perlman , A . Ghiorso , G . T . Seaborg . Phys . Rev . , 74, 1730 (1948) .
28. I . Perlman , A . Ghiorso , G . T . Seaborg . Phys . Rev . , 75, 1096 (1949) .
29. B . M . Foreman , Jr . , G . T . Seaborg . J . Inorg . Nucl . Chem . , 7, 305 (1958) .
30. G . Barton , Jr . , A . Ghiorso , I . Perlman . Phys . Rev . , 82, 13 (1951) .
31. P . E . Thorsen , F . Asaro , I . Perlman . J . Inorg . Nucl . Chem . , 26, 1341 (1964) .
32. E . L . Kelly , E . Segre . Phys . Rev . , 75, 999 (1949) .
33. W . J . Ramler , J . Wing , B . J . Henderson , J . K . Huitzenga . Phys . Rev . , 114, 154 (1959) .
34. R . W . Hoff , J . M . Hollander . Phys . Rev . , 109, 447 (1958) .
35. O . Hahn , Naturwiss . , 14, 758 (1926) .
36. B . Karlik , T . Bernert . Naturwiss . , 32, 44 (1943) .
37. R . I . Walen . J . Phys . Radium , 10, 95 (1949) .
38. B . Karlik , T . Bernert . Z . Physik , 123, 51 (1944) .
39. P . Avignon . J . Phys . Rad . , 11, 521 (1950) .
40. W . Meinke , A . Ghiorso , G . Seaborg . Phys . Rev . , 75, 314 (1949) .
41. E . K . Hyde , A . Ghiorso . Phys . Rev . , 90, 267 (1953) .
42. Б . В . Курчатов , В . Н . Мехедов , Л . Б . Чистякова , М . Я . Кузнецова , Н . И . Борисова , В . Г . Соловьев . ЖЭТФ , 35, 58 (1958) .
43. M . Linder , R . N . Osborne . Phys . Rev . , 103, 378 (1956) .
44. G . L . Jonson , R . F . Leininger , E . Segre . J . Chem . Phys . , 17, 1 (1949) .
45. E . H . Apperlman , UCRL - 9025 , January , 1960 .
46. W . E . Burcham . Proc . Phys . Soc . (London) , 67A, 555 (1954) .

47. А. Н. В. Атен, Т. Doorgust, V. Hollstein, Н. Р. Moeken, *Analyst* 77, 777 (1952).
48. Н. М. Meuman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 349 (1957).
49. А. Л. Виноградов, И. Л. Аджмари, В. И. Баранов, А. К. Лавружина, Т. В. Баранова, Ф. И. Павлоцкая, А. А. Брагина, Ю. В. Яковлев. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1-5 июля 1955 г. Заседание отделения хим. наук, стр. 87, Изд. АН СССР, М-Л, 1955.
50. R. Wolfgang, E. W. Baker, A. A. Caretto, T. V. Cumming, G. Frieland, T. Hufts. *Phys. Rev.*, 103, 394 (1956).
51. Ван Фу-цзюнь, Ган Мен-хуа, В. А. Халкин. *Радиохимия*, 4, 94 (1982).
52. M. Letort, G. Simonoff, X. Torrago. *Compt. rend.*, 248, 216 (1959).
53. J. E. Durand. *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1382 (1936).
54. L. H. Ahrens. *Geochim. cosmochim.*, 2, 155 (1952).
55. В. Захаризаев. В книге "Актиниды", под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца, стр. 827. ИЛ, Москва, 1955.
56. Л. Гюнов. *ЖОХ*, 28, 689 (1959).
57. Г. А. Крестов. *Радиохимия*, 4, 680 (1982).
58. W. Finkelberg, F. Stem. *Phys. Rev.*, 77, 303 (1950).
59. R. Parsons. "Handbook of electrochemical constants", Butterworths Scientific Publication, London, 1959.
60. R. W. Kiser. *J. Chem. Phys.*, 33, 1265 (1960).
61. W. Gordy, W. Thomas. *J. Chem. Phys.*, 24, 439 (1956).
62. И. Л. Агафонов. *Ж.Н.Х.*, 4, 1270 (1959).
63. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 163 (1961).
64. D. R. Sull, G. C. Sinke. *Thermodynamic properties of the elements*, Advances in Chemistry, Ser. N. 18, Wash. 1956.
65. E. H. Appelman, E. N. Sloth, M. H. Studier. *Inorg. Chem.*, 5, 766 (1966).
66. R. McLaughlin. *J. Opt. Soc. Am.*, 54, 965 (1964).
67. M. Kahn, A. C. Wahl. *J. Chem. Phys.*, 21, 1185 (1953).
68. M. L. Good, R. R. Edwards. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 196 (1956).
69. H. M. Eiland, M. Kahn. *J. Phys. Chem.*, 65, 1317 (1961).
70. J. H. Wolfenden. *Anal. Chem.*, 29, 1098 (1957).
71. E. H. Appelman. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 805 (1961).
72. W. M. Garrison, J. D. Gile, R. D. Maxwell, J. G. Hamilton. *Anal. Chem.*, 23, 204 (1951).
73. E. H. Appelman. *J. Phys. Chem.*, 65, 325 (1961).
74. M. Johnston, C. W. Asling, P. W. Durbon, G. G. Hamilton, UCRL-3013, p. 35, 36 (1955).
75. R. L. Platzman, J. Franck. *Research Council Israel, Spec. Publ. N. 1*, 21 (1952).
76. E. Anders. *Annual Rev. Nucl. Sci.*, 9, 203 (1959).
77. К. Бэглада. *Химия редких радиоактивных элементов. Полоний-актиний*, стр. 184. ИЛ, Москва, 1960.
78. A. H. W. Aten. *Advances inorg. chem. and radiochem.*, 6, 207 (1964).

79. J. Klivenyi, B. Lakotos. Magyar Kem. Folyoirat., 60, 136 (1954).
80. Ван Фу-цзюя, Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Радиохимия, 5, 351 (1963).
81. Ван Фу-цзюя, Н.Г. Крылов, Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин. Сб. "Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов", стр. 80, Изд. "Наука", 1965.
82. Ю.В. Норсеев, В.А. Халкин, Чао Тао-нань. Известия СО АН СССР, серия хим. наук, № 11, вып. 3, 21 (1965).
83. Ю.В. Норсеев, Чао Тао-нань, В.А. Халкин. Преприят ОИЯИ, Р-2159, Дубна, 1965.
84. Ван Юн-юя, В.А. Халкин. Радиохимия, 3, 662 (1961).
85. N. V. Sidgwick. The chemical Elements and their Compounds, vol. 2, p. 1237. Oxford University Press, Oxford, 1950.
86. A. H. W. Aten, Jr., J. G. van Raaphorst, G. Nooterboom, G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 198 (1960).
87. G. A. Brinkman, J. T. Vanboer, A. H. W. Aten, Jr., Radiochim. Acta 2, 48 (1963).
88. N. V. Sidgwick. The Chemical Elements and their Compounds, vol. 2, p. 1195, Oxford University Press, Oxford, 1950.
89. W. L. Hughes, D. Gitlin, U. S. Atomic Energy Commission Document, BNL 314 (1954).
90. W. L. Hughes, J. Klivenberg, U. S. Atomic Energy Commission Document BNL 367 (1955).
91. W. L. Hughes, E. Smith, J. Klivenberg, U. S. Atomic Energy Commission Document, BNL 406 (1956).
92. В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, Х. Савлевич, Е.Н. Сянотова, М.А. Торопова, В.А. Халкин. ДАН СССР, 144, 806 (1962).
93. Ю.В. Норсеев. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, ОИЯИ-ЛГУ, 1965.
94. А.Н. Мурян, В.Д. Нефедов, В.М. Зайцев, С.А. Грачев. ДАН СССР, 133, 123 (1960).
95. В.Д. Нефедов, В.М. Зайцев, М.А. Торопова. Успехи химии, 32, 1367 (1963).
96. J. G. Hamilton, M. H. Soley. Proc. Natl. Acad. Sci., 26, 483 (1940).
97. J. G. Hamilton, C. W. Asling, W. M. Garrison, K. G. Scott, D. Axelrod-Heller. Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 73, 51 (1950).
98. J. K. Basson, C. J. Shellabarger. Radiation Research, 5, 502 (1956).
99. P. W. Durbin, J. G. Hamilton, M. W. Parrot. Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 86, 369 (1954).
100. M. W. Parrot, W. M. Garrison, P. W. Durbin, M. E. Johnson, H. Powell, J. G. Hamilton, UCRL 3065 (1955).
101. J. G. Hamilton, C. W. Asling, W. M. Garrison, K. G. Scott, Pharmacol., 2, 283 (1953).
102. J. G. Hamilton, P. W. Durbin, M. W. Parrot. Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 86, 366 (1954).

103. J. G. Hamilton, P. W. Durbin, M. W. Parrot. *J. Clin. Endocrin. and Metabolism*, 14, 1161 (1954).
104. C. W. Aalling, P. W. Durbin, M. E. Johnston, M. W. Parrot. *Endocrinology*, 64, 579 (1959).
105. K. Yokoro, A. Kanit, J. Furth, P. W. Durbin. *Cancer. Res.*, 24, 683 (1964).
106. C. J. Shellabarger, P. W. Durbin, M. W. Parrot, J. G. Hamilton. *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 87, 626 (1954).
107. M. Haissinsky. *Bull. Soc. Chim. France*, 6, 668 (1949).
108. H. J. Emeleus. *Science Progress*, 38, 609 (1950).
109. Ю.Б. Герлит, Ф.И. Павлючая, С.С. Родик. *Хим. наука и промышленность*, 4, 465 (1958).
110. А.Д. Мэддок. *Успехи химии*, 28, 1388 (1960).
111. C. Duval. *Chim. Anal. (Paris)*, 45, 557 (1963).
112. В.Д. Нефедов, М.А. Торопова. В книге "Радиохимия и химия ядерных процессов", под ред. А.Н. Мурына, В.Д. Нефедова, В.П. Шведова, стр. 470, Гос. научн.-техн. изд. хим. литер., Ленинград, 1960.
113. J. Sedlet. В книге *Treatise on Analytical Chemistry*, под редакцией I. M. Kolthoff and P. J. Elving, part II, vol. 6, p. 487, Interscience Publishers N. Y., London, Sydney (1964).

Рукопись поступила в издательский отдел
5 августа 1966 г.

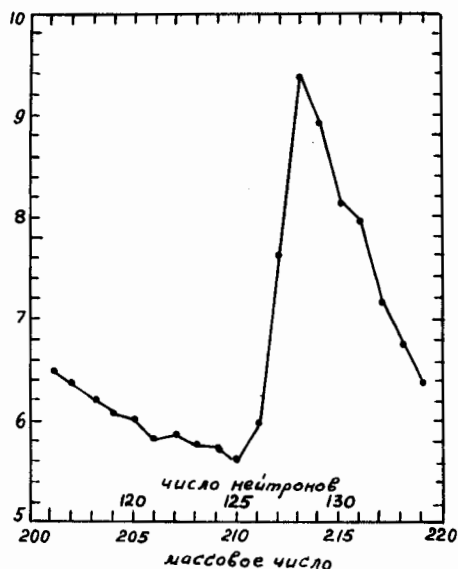


Рис. 1. Энергия альфа-частиц изотопов астаата в зависимости от массового числа (и числа нейтронов).

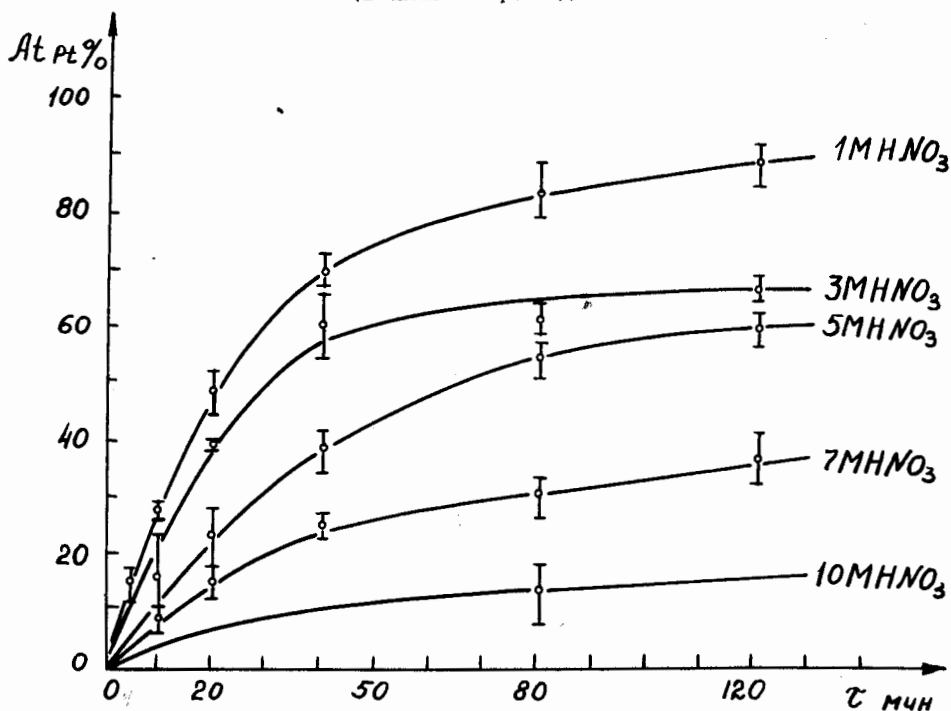


Рис. 2. Выделение астаата на платине из азотнокислых растворов в зависимости от времени. Температура 23°C $[\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $S_{\text{Pt}} = 4 \text{ см}^2$; $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$.

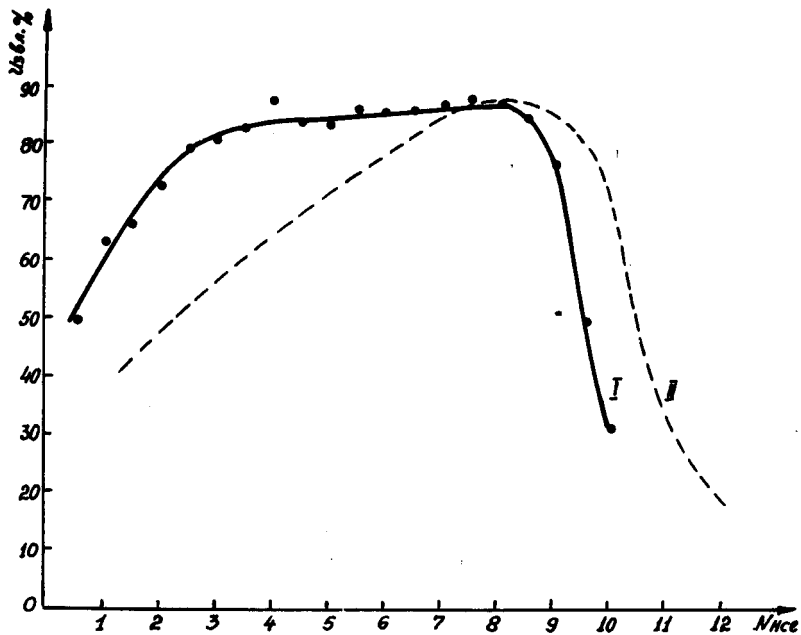


Рис. 3. Экстракция ацата из солянокислых растворов диизопропиловым эфиром.
 I - по данным работы /23/; II - по данным работы /48/.

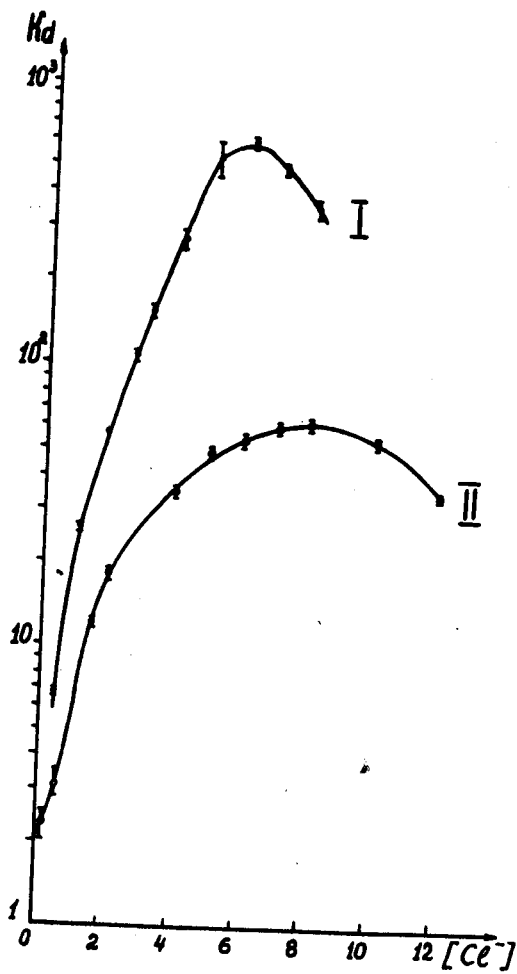


Рис. 4. Распределение астата, окисленного хлором, между сульфаткарбонатом Дауэкс 80 x 8 и раствором в зависимости от концентрации
 I - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - HCl .