

10725

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



24138
X-175
3902/2-77

P6 - 10725

В.А.Халкин, Э.Херрманн, Ю.В.Норсеев, И.Драйер

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ АСТАТА

(Обзор)

1977

P6 - 10725

В.А.Халкин, Э.Херрманн, Ю.В.Норсеев, И.Драйер

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ АСТАТА

(Обзор)

Направлено в журнал "Chemiker Zeitung" /ФРГ/ и на конференцию по аналитической химии радиоактивных элементов, Москва, 1977.

Современное состояние химии астага (обзор)

Рассматриваются работы, относящиеся к изучению химических и физических свойств астага. Основное внимание уделено методам приготовления, описанию физических и химических свойств, различным валентным состояниям астага: астагиду, нейтральной форме, катионной форме (1+ или 3+), астагату, перастагату и интергалогенным соединениям астага, а также синтезу и свойствам некоторых астагорганических соединений.

В обзор включены работы, опубликованные до марта 1977 года.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

The Present State of Astatine Chemistry
(Review)

A review of works concerning the study of chemical and physical properties of astatine is presented. Methods of preparation, physical and chemical properties and different valence state of astatine: astatide ion, "zero state", cationic forms (1+ or 3+), astatate, perastate and interhalogen compounds of astatine as well as synthesis and properties of some organic compounds of astatine are reviewed. The review is completed by 1977.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

1. ВВЕДЕНИЕ

В учебной и справочной литературе сведения о химии астата занимают сравнительно небольшой объем, поскольку до сих пор пятый галоген остается трудным объектом для экспериментальных исследований. Именно поэтому редко появляются оригинальные работы по химии данного элемента. В определенной мере ограниченность информации об астате связана с необходимостью использования в этих исследованиях ускорителей заряженных частиц. Но об интересе к свойствам самого тяжелого члена группы галогенов свидетельствует регулярное /каждые два-три года/ появление работ обзорного характера /1-4/.

В течение многих лет проводится систематическое изучение свойств астата интернациональной группой радиохимиков в Объединенном институте ядерных исследований. Поэтому в нашем обзоре определенный акцент сделан на результаты, полученные за эти годы в Дубне. В обзор включены все материалы, опубликованные до марта 1977 года.

2. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ. ИЗОТОПЫ

Возможность существования тяжелого гомолога в группе галогенов предвидел еще Д.И.Менделеев /5/. Позже, в начале двадцатых годов, Вагнер /6/, основываясь на положении в периодической системе неоткрытого элемента, попытался предсказать его свойства. Это

предсказание в известной мере стимулировало весьма интенсивные, но безуспешные поиски экайода, история которых хорошо изложена в статьях Карлика^{/7/} и Холубея^{/8/}. Элемент №85 был открыт только в 1940 году Корсоном, Мак-Кензи и Сегре при облучении висмута α -частицами с энергией 20 МэВ: $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$ ^{/9/} и назван авторами аstatine от греческого *αστατος* - неустойчивый. Несколько позже было показано, что исчезающе малые количества астата - изотопы с массовыми числами 215, 218, 219 и 217 присутствуют в урановых и ториевых рудах^{/10-12/} рис. 1/. Согласно оценке, в поверхностном слое земной коры толщиной в одну милю содержится не более 70 мг астата^{/13/}. Самый долгоживущий из природных изотопов ^{219}At имеет период полураспада всего 54 с. Поэтому природные изотопы

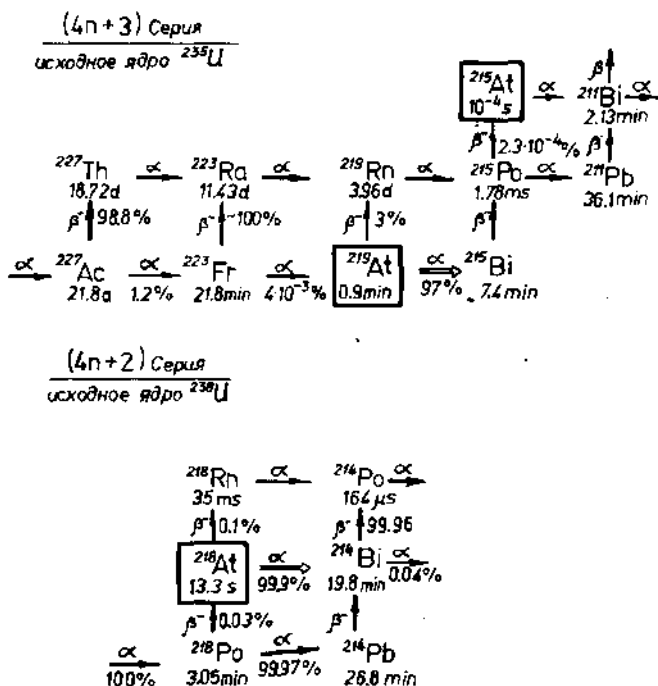


Рис. 1. Образование изотопов астата в радиоактивных рядах распада ^{235}U и ^{238}U .

астата практически невозможно использовать для химических исследований. Изучение элемента началось только после получения в ядерных реакциях достаточных количеств наиболее долгоживущих изотопов астата с массовыми числами 209, 210 и 211.

В настоящее время известны 24 изотопа астата с периодами полураспада от 0,1 мкс (^{213}At) до 8,1 ч (^{210}At) /табл. 1/.

Нейтрондефицитные изотопы астата, у которых нейтронов меньше "магического числа" 126, стабильнее по отношению к альфа-распаду, чем нейтроноизбыточные. Их преобладающий тип распада - электронный /К/захват, который и определяет относительно короткие времена жизни изотопов астата. К-захват сопровождается эмиссией жесткого рентгеновского излучения: K_{α_1} 76,86 кэВ, K_{α_2} 79,29 кэВ, K_{β_1} 89,6 кэВ, K_{β_2} 92,4 кэВ /14/. Долгоживущие изотопы астата имеют следующие доли и энергии α -распадов: ^{209}At - 4,1%, 5,65 МэВ /15/; ^{210}At - 0,17%, 5,524, 5,442 и 5,361 МэВ /16/; ^{211}At - 41,9%, 5,866 МэВ /17/. Наиболее интенсивные гамма-линии ^{209}At и ^{210}At /свыше 1% на распад/ приведены в табл. 2. Суммарная интенсивность γ -излучения ^{211}At и дочерних изотопов полония составляет менее 1% /17/. У ^{209}At и ^{210}At дочерние изотопы имеют относительно длинные периоды полураспада: от 6 дней до 102 лет, и их излучение практически не влияет на результаты радиометрических измерений свежеприготовленных препаратов астата.

Анализ спектров рентгеновского, гамма- и альфа-излучений препаратов астата - надежный способ оценки их радиохимической чистоты. Для радиометрических определений относительных количеств элемента в различных средах используются, как правило, сцинтилляционные счетчики с кристаллами подистого натрия, которые эффективно регистрируют не только гамма-, но и жесткое рентгеновское излучение изотопов астата.

Таблица I. Изотопы астата.

Массовое число	$T_{1/2}$	Тип распада	Способ получения
1	2	3	4
196	0,3 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 9n)$
197	0,4 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 8n)$
198	4,9 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 7n)$
198^{II}	1,5 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 7n)$
199	7,2 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 6n)$
200	42 с	α	SP; $^{185}\text{Re} (^{20}\text{Ne}, 5n)$
200^{II}	4,3 с	α	$^{209}\text{Bi} (350\text{MэВ} \alpha, 13 n)$
201	1,5 МИН	EC, α	SP; $^{197}\text{Au} (^{12}\text{C}, 5n)$ $^{209}\text{Bi} (\alpha, 12n)$
202	3,0 МИН	EC (92,4%) α (7,6%)	SP; $^{185}\text{Re} (^{22}\text{Ne}, 5n)$
202^{II}	2,6 МИН		SP; $^{197}\text{Au} (^{12}\text{C}, 7n)$
203	7,4 МИН	EC (86%) α (14%)	SP;
204	9,1 МИН	EC (95,4%) α (4,6%)	SP; $^{197}\text{Au} (^{12}\text{C}, 5n)$ $^{209}\text{Bi} (\alpha, 9n)$
205	26,2 МИН	EC, β^+ (с 1,6%) α (18,4%)	SP; $^{197}\text{Au} (^{12}\text{C}, 4n)$
206	31,4 МИН	EC (99,02%) α (0,98%)	SP; $^{209}\text{Bi} (\alpha, 7n)$
207	1,8 ч	EC (90%) α (10%)	SP; $^{209}\text{Bi} (\alpha, 6n)$

Таблица I. Продолжение.

1	2	3	4
208	1,63 ч	EC (99,45%) α (0,55%)	SP; ^{209}Bi (α , 5n)
209	5,5 ч	EC (95,9%) α (4,1%)	SP; ^{209}Bi (α , 4n)
210	8,1 ч	EC (99,83%) α (0,17%)	SP; ^{209}Bi (α , 3n)
211	7,214 ч	EC (98,06%) α (1,94%)	SP; ^{209}Bi (α , 2n)
212	315 мс	α	SP; ^{209}Bi (α , n)
212 ^m	122 мс	α	SP; ^{209}Bi (α , n)
213	0,11 мкс	α	SP; распад ^{225}Ra
214	~2 мкс	α	SP; распад ^{226}Ra
215	0,10 мс	α	распад ^{235}U
216	0,3 мс	α	SP; распад ^{224}Ac
217	32,3 мс	α (>99,9%) β^- (<0,1%)	SP; распад ^{233}U
218	1,3 с	α (99,9%) β^- (0,1%)	распад ^{235}U
219	0,9 мин	α (97%) β^- (3%)	распад ^{235}U

SP - спалогенные нуклиды, образующиеся при облучении U и Th протонами с энергией больше 100 МэВ.

Таблица 2. Интенсивность гамма-лучей при распаде ^{209}At и ^{210}At .

^{209}At	/18/	^{210}At	/19/
E_γ (кэВ)	Абсолютная интен- сивность в процен- тах на распад	E_γ (кэВ)	Абсолютная интен- сивность в процен- тах на распад
90,7	1,86		
103,9	2,66	245,3	80,0
195,0	24,4	527,6	1,15
239,1	12,8	817,2	1,72
545,0	92,7	852,7	1,39
551,1	4,87	955,8	1,81
552,6	1,62	1181,4	100,0
665,9	1,93	1436,7	29,2
781,6	85,0	1483,3	46,8
790,0	63,8	1599,5	13,5
863,8	2,16	1154,0	1,53
902,8	3,75		
1103,3	5,49		
1147,7	2,25		
1170,5	3,31		
1175,2	2,12		
1217,1	1,16		
1262,4	1,96		
1575,4	1,02		
1581,4	1,95		

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ АСТАТА

Для химических задач астат получают либо при облучении висмута альфа-частицами, либо в реакциях глубокого расщепления тория /урана/ протонами с энергией несколько сотен мегаэлектронвольт.

3.1. Астат из висмута

Пороговые энергии α -частиц для реакций образования ^{211}At , ^{210}At и ^{209}At равны 20, 28 и 34 МэВ соответственно /20,21/. Функции возбуждения имеют максимумы при следующих энергиях: $E_{\alpha} = 30,6 \text{ МэВ}$, ^{211}At , $\sigma = 0,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$; $E_{\alpha} = 38,5 \text{ МэВ}$, ^{210}At , $\sigma = 1,18 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$; $E_{\alpha} = 50 \text{ МэВ}$, ^{209}At , $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. В реакциях / α ,хп/ на висмуте моноизотопные препараты можно получить только для ^{211}At . При бомбардировке толстой висмутовой мишени α -частицами с энергией 43 МэВ образуется 4,0 мКи ^{210}At и 3,1 мКи ^{211}At на 1 мкА·ч /22/ или 2 нг элемента.

Летучесть астата и низкая температура плавления висмута /27°С/ требуют относительно сложных конструкций мишеней, обеспечивающих интенсивный теплоотвод от облучаемого металла /22,23/. Максимальное количество астата, которое удалось получить при бомбардировке металлического висмута сильно дефокусированным пучком α -частиц интенсивностью 30-40 мкА составляло 50 нг /24/. При использовании в качестве материала мишени окиси висмута, требования к теплоотводу снижаются, и, следовательно, проще становится конструкция устройства для облучения. Однако в этом случае не эффективно используется ионный пучок /25/.

Кроме астата в висмутовой мишени не содержатся в заметных количествах другие радиоэлементы. Поэтому основная задача последующей обработки - "сброс" макроколичеств висмута, что относительно просто сделать путем высокотемпературной дистилляции из расплавленного металла при атмосферном давлении и в вакууме /24,26-28,35/ или "мокрыми" методами, основанными на экстракции и соосаждении /22,25,26,29,34/. Примерами "сухого" /а/ и "мокрого" /б/ способов выделения астата

могут служить методики, приведенные в работе^{/26/}.

/а/. Облученный висмут дистиллировался в кварцевой пробирке при 600°C и 10^{-3} Тор. Металл конденсировался на холодных стенках пробирки. Этот конденсат захватывал от 15 до 35% астата, 60-80% конденсировалось в стеклянной капиллярной ловушке, охлажденной жидким азотом. Из ловушки астат можно было вымыть водными растворами различного состава.

/б/. Облученный висмут растворялся в 1 мл концентрированной H_2SO_4 . К раствору, нагретому до 150°C , добавляли по 5 мл CHCl_3 , который при дистилляции уносил 70-75% астата. Процедуру повторяли десять раз. Содержащий астат растворитель при 80°C отгоняли осторожно под слоем воды, 0,2 М Na_2SO_3 или 1 М HNO_3 10^{-3} М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_7$ объемом 2 мл. В водных растворах оставалось 80-90% астата.

3.2. Спалогенный астат

Приготовление астата в реакциях глубокого расщепления в Дубне обычно осуществляется путем облучения металлического тория протонами с энергией 660 МэВ на внутреннем пучке синхроциклотрона Лаборатории ядерных проблем. При облучении в мишени накапливается большое количество продуктов деления и расщепления, содержащих все изотопы астата. Сечение образования наиболее долгоживущего изотопа ^{210}At равно $18,2 \pm 2,2$ мб, с близкими сечениями образуются ^{211}At и ^{209}At . Скорость накопления долгоживущих изотопов астата примерно $0,5$ мКи/мкА·ч. г Th.

Аналогичный по изотопному составу астат можно получить в ядерных реакциях расщепления урана, но выход его будет при прочих равных условиях существенно ниже: $\sigma^{210}\text{At} = 5,2 \pm 0,14$ мб. При энергии протонов 150 МэВ сечение образования изотопов астата, преимущественно ^{211}At , в реакциях расщепления тория составляет 2-3 мб^{/30/}.

Выделение, очистка и концентрирование спалогенного астата - задача более трудная, чем в случае синтеза элемента при облучении альфа-частицами висмута. Однако благодаря ряду селективных свойств пятого галогена

было разработано несколько удачных "мокрых" методов^{/31-33/}, в которых наряду с другими методами очистки обязательно в большей или меньшей степени использовалась адсорбция астатид-иона на металлическом теллуре из солянокислых растворов.

Благодаря простоте выполнения очень перспективны для выделения радиохимически чистых препаратов астата из тория и урана быстрые газотермохроматографические методы^{/36-38/}. Астат испарялся из мишеней во время сгорания металлов в кислороде и адсорбировался из газового потока на серебре, золоте или платине при температуре 100:50°. Исследования, проведенные А.Ф.Новгородовым и др.^{/37/}, показали, что в кислородсодержащей атмосфере при температурах 250-540°С соединения, образующиеся в реакциях паров астата с металлическим серебром, существенно менее термодинамически устойчивы, чем соединения йода и брома. Это позволило проводить эффективную очистку астата от легких галогенов и некоторых других элементов /табл. 3/, фильтруя газовый поток через пакет из серебряной фольги или проволоки - "Ag-фильтр".

Схема установки для газотермохроматографического выделения астата показана на рис. 2^{/37/}. Адсорбированный, например, на платиновом коллекторе астат можно смыть азотной кислотой или отогнать при температуре выше 300°С^{/36,37/}. Источником моноизотопного ^{211}At может быть радон - ^{211}Rn / $T_{1/2} = 15$ ч, К-захват 75%/, радиохимически чистые препараты которого получали при газохроматографическом разделении смеси радиоактивных благородных газов, выделенных из ториевой мишени^{/39/}.

4. СВОЙСТВА АСТАТА

Изучение свойств астата, безусловно, затрудняется малыми периодами полураспадов его изотопов. Можно приготовить одновременно несколько десятков нанограммов элемента, но нельзя "рассмотреть" их методами микрохимии, так как очень велика удельная активность астата: около 2 МКи/г^{/40/}.

Таблица 3. Распределение элементов вдоль кварцевой термохроматографической колонки (в %).
(Длина зоны 3 см). Урановая мишень 5 г, активность ~5 г-экв Ra. Расход газовой смеси ($O_2 + He$) 100 мл/мин, время выделения 10 мин.

№ зоны	1	2	3	4	5 ^{ж)}	6	7	8 ^{жж)}	9	10 А ^{жж)}
	Элемент									
Температура зоны °C										
	870-810	810-735	735-650	650-530	530-320	320-215	215-100	100-45	45-20	20
At			0,01	0,2	3		I	68(Pt)+ 10(SiO ₂)	9,6	0,2 8
J				2	98					
Bг			0,3		100					
Tс/Мо	0,05	0,1	0,2	0,7	99			0,02		
Ru	0,03	0,2	0,09	0,5	32	65	2			
Po		8	11	42	38					
В1	0,7	0,7	2	96						
T1				5		91	4			
Te	0,2	0,6	3	44	53					

ж) Ag -фильтр $l = 1$ см, $S \approx 20$ см² помещен в центре зоны (425-475 °C).

жж) В центре зоны помещен платиновый коллектор $l \approx 1,5$ см, $S \approx 2$ см².

жжж) Активированный уголь КАД - водный $l = 5$ см.

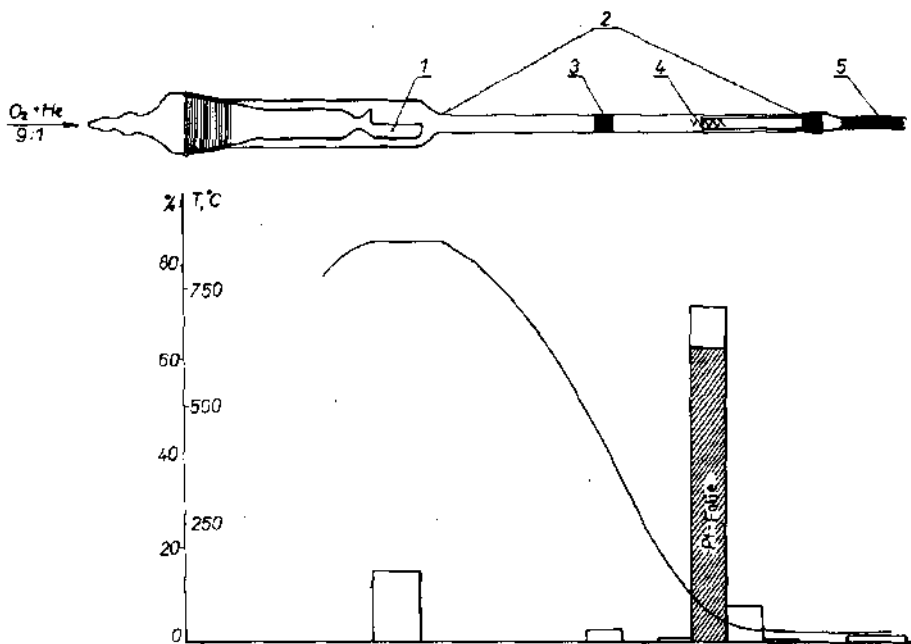


Рис. 2. Схема установки для газотермохроматографического выделения и очистки аста из урановой мишени. 1 - кварцевая лодочка для урановой мишени; 2 - кварцевая газотермохроматографическая колонка; 3 - серебряный фильтр, $l = 1-1,5$ см, $S = 20-30$ см²; 4 - отожженная в кислороде платиновая фольга; 5 - поглотитель с активированным углем. На нижней части рисунка кривая показывает распределение температуры вдоль ТХК, гистограмма - распределение At по ТХК. Заштрихованная часть гистограммы соответствует активности аста, осажденного на платиновой фольге, незаштрихованная - на кварце.

Поэтому выбор методов исследования ограничен такими, которые позволяют получать сведения о свойствах вещества на основе его поведения по радиоактивности, например методами хроматографии, экстракции, электромиграция и некоторыми другими. Очевидно, что результаты таких экспериментов в большинстве случаев не позволяют делать однозначные выводы о составе и структуре соединений аста. Положение осложняется также более электроположительным характером аста,

из-за чего йод, как его неизотопный носитель, применяется только в ограниченных случаях. Незащищенные носителем ультрамикроколичества элемента могут реагировать со случайными веществами - загрязнениями, наличие которых в растворах трудно проконтролировать. Поэтому приходится очень осторожно интерпретировать экспериментальные результаты в тех случаях, когда астат в заданной системе ведет себя иначе, чем другие галогены.

Физико-химические характеристики астата до настоящего времени непосредственно измерены не были. Единственным исключением является спектрографическое наблюдение двух линий 2244,01 А и 2162,25 А^{/41/}. Линии были отнесены к электронным переходам в атомах астата: $6p^5 2p^0_{3/2} \rightarrow 6p^4 7s^4 P_{5/2}$ и $6p^5 2p^0_{3/2} \rightarrow 6p^4 7s^4 P_{3/2}$. Спектр был снят с препаратом, содержащим около 2 нг астата. Ориентировочные представления о физико-химических свойствах астата можно получить из экстраполяционных данных ^{/25,42-45/}, некоторые из которых приведены в табл. 4. Несмотря на очевидную малую достоверность этих величин, они, несомненно, могут быть полезными и при подготовке экспериментов, и при рассмотрении результатов.

В последние годы для прогнозирования свойств гипотетических элементов используются методы математического моделирования. Возможно, разработанные программы будут применяться и для расчета свойств астата, но пока таким методом рассчитаны свойства его гипотетического тяжелого аналога - элемента № 117^{/46/}. Конфигурация внешних электронных орбит атома этого элемента в основном состоянии $7p^2 7p^3 7s^2$. Атомный вес - 313. Наиболее вероятные валентные состояния 1+ и 3+. Благодаря малому сродству к электрону состояние 1- может не проявляться. Следовательно, элемент 117 - не металлоид, а типичный металл. На основе прогноза свойств экаастата и известных свойств йода естественно предположить, что астат должен обладать амфотерными свойствами.

Основной задачей первых работ по неорганической химии астата было экспериментальное доказательство аналогии между свойствами элемента № 85 и более

Таблица 4. Физико-химические свойства галогенов и экстраполированные свойства астата.

Галогены	At	I	Br	Cl	F
1. Ковалентные радиусы, Å	1,44	1,33	1,14	0,99	0,64
2. Электроотрицательность по Паулингу	2,3	2,5	2,8	3,0	4,0
3. Первый ионизационный потенциал, эВ	9,5	10,45	11,84	13,1	17,42
4. Второй ионизационный потенциал, эВ	17,0	19,4	19,1	23,7	34,8
5. Радиусы ионов X^+ , Å	1,22	1,13	0,96	0,84	-
6. Электронное сродство, эВ	2,7	3,12	3,34	3,68	4,0
7. Радиусы ионов X^- , Å	2,3	2,16	1,96	1,81	1,33
8. Температура кипения HX , $^{\circ}C$	-20	-35	-67	-84	+20
9. Температура кипения элементов	309	184	59	-34	-189
10. Температура плавления элементов	244	133	-6	-101	-218
11. Энергия диссоциации X_2 , ккал/моль	28	36	46	58	72

легких галогенов. Эта задача была решена успешно^{/9,28,47/}. В настоящее время изучены свойства астата в состояниях окисления 1-, 0, 1+ или 3+, 5+ и 7+. Оценка электродных окислительно-восстановительных потенциалов астата была сделана Аппелманом^{/48/} /табл. 5/.

4.1. Астатид-ион, At^-

Доказано, что астатид-ион существует в растворах кислот и щелочей, содержащих сильные восстановители, например Sn^{2+} ^{/33,49/}. В кислых растворах ($pH < 1$), без восстановителей, астат быстро окисляется до элементарного состояния, очевидно, кислородом воздуха. Металлический цинк^{/50/}, SO_2 ^{/25,47/}, ферроцианид при $pH \geq 2$ и арсенит при $pH \geq 5$ ^{/28/} восстанавливают астат до формы, количественно соосаждающейся с трудно-растворимыми иодидами AgI , TlI , PbI_2 и PdI_2 . Эта форма идентифицирована как астатид-ион^{/28,47,48/}. Экспериментально доказано эманирование астатистого водорода из стеарата урана^{/51/}.

В отличие от иодида астатид количественно сорбируется из растворов кислот на поверхности серебра и теллура^{/49,50/}. По-видимому, выделение на теллуре происходит благодаря легкой поляризации электронных оболочек астатид-ионов, которые выступают в качестве оснований Льюиса - образуют прочную координационную связь с конечными атомами кристаллических цепочек теллура^{/33/}. В щелочных растворах астатид не сорбируется на теллуре из-за конкурентной адсорбции ионов гидроксила. Благодаря отрицательному заряду и трем парам свободных электронов, гидроксил-ионы имеют сильную тенденцию к образованию координационных связей. Поляризуемостью At^- объясняются также значения коэффициентов распределения астатида на анионообменных смолах, более высокие, чем это ожидалось на основе данных об элюировании хлорида, бромиды и иодида^{/52/}.

4.2. Нейтральная форма астата, At^0

Нейтральное состояние астата характеризуется хорошей растворимостью в органических жидкостях и сравни-

Таблица 5. Окислительно-восстановительные потенциалы галогенов в 0,1 М Н⁺, 25°C (вольты)

	At	I	Br	Cl
X ⁻ - X ₂ (aq)	0,3	0,62	1,09	1,40
X ₂ (aq) - HOX	1,0	1,31	1,51	1,53
HOX - HXO ₃	1,5	1,07	1,43	1,35
HXO ₃ - HXO ₄	1,6	1,58	1,68	1,17

Данные для At - результаты экспериментальных оценок /48/.

тельно большой летучестью. Очевидно, именно в этой форме астат отгоняется при высокой температуре из окислов металлов и из расплава висмута. До сих пор At° не был однозначно идентифицирован ни как At_2 , ни как свободный радикал At . При масс-спектрометрическом анализе паров астата в глубоком вакууме^{/24/} в присутствии микроколичеств йода наблюдались ионы At^+ , AtJ^+ и J_2^+ . Ион At_2^+ обнаружен не был. В растворах At° , по крайней мере часть его, реагирует с органическими микропримесями, которые нельзя устранить и трудно обнаружить^{/2,48/}. Поэтому наиболее четко выраженная особенность At° - плохая воспроизводимость результатов экспериментов по экстракции, адсорбции и дистилляции из растворов. Например, из опытов по экстракции астата бензолом или четыреххлористым углеродом следует, что препараты At° представляют собой смесь минимум трех типов соединений: очень хорошо, умеренно и плохо экстрагирующихся этими растворителями^{/28,47/}. Нельзя также исключить интергалогенные соединения^{/2/}, как фактор, влияющий на поведение нейтральных форм астата. Элементарный астат, в отличие от йода, не дистиллируется из растворов сильных кислот. Дистилляция начинается только после добавления восстановителей^{/47/}.

Из газовой фазы At° сорбируется на поверхности различных металлов^{/28,47/}. Степень адсорбции зависит от природы металла. Наиболее полно идет извлечение астата из потока газа платиной и серебром^{/36/}. Адсорбированный элемент не смывается водой, спиртом и органическими растворителями. Десорбция не только с платины, но и с серебра легко происходит при нагревании препаратов до $500^{\circ}C$ на воздухе или в вакууме. Это еще одно свойство, отличающее астат от йода, который частично испаряется из серебра только при плавлении металла^{/53/}.

4.3. Положительный ион астата, At^+ или At^{3+}

Астат в этом окисленном состоянии имеет свойства, которые невозможно было предвидеть, исходя из аналогий с другими галогенами.

Уже в первых экспериментах с астатом появились указания на существование его положительных ионов в водных растворах: астат, окисленный $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выделялся при электролизе на катоде из золотой фольги^{/47/}. Астат не экстрагировался CCl_4 из перхлоратных растворов, содержащих бихромат, и лишь частично, с очень плохой воспроизводимостью результатов, соосаждался с $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$.

Эти результаты послужили отправной точкой для проведенных в Дубне исследований свойств катиона пятого галогена в растворах сильных кислот /1-6 М/ в присутствии $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /1-5 мМ/^{/32,54-56/}. Существование положительного иона астата доказано результатами экспериментов по электромиграции. Астат двигался к катоду только в присутствии окислителя. Эффект всегда был очень четкий: даже в опытах с высокими активностями астата - до 50 мкКи - миграция к аноду не наблюдалась^{/55/}.

Величина заряда катиона была определена из зависимостей коэффициентов распределения от концентраций кислот при адсорбции астата в динамических условиях сульфакатионитом Дауекс 50x8. Из наклона прямых /рис. 3/ следует, что заряд катиона астата $1+$ ^{/56,57/}. Очень близкие значения коэффициентов распределения Tl^+ , Cs^+ и астата получены при адсорбции элементов на катионите Аминек А7 из 0,1 М HNO_3 . По мнению авторов, такое совпадение - убедительное подтверждение существования At^+ ^{/52/}. Однако даже если допустить, что валентность астата в катионе $1+$, то это, скорее всего, аквакомплекс, а не свободный ион, подобный цезию. Поэтому для обозначения катиона астата предложено использовать символ $(\text{At}\theta)^+$ - "астат тета плюс"^{/4/}. Подобно одновалентным катионам металлов $(\text{At}\theta)^+$ элюируется растворами кислот из катионитных колонок хорошо сформированным пиком. Однако адсорбция $(\text{At}\theta)^+$ имеет ряд особенностей. Например, в растворах $\text{HClO}_4 - \text{NaClO}_4$ постоянной ионной силой коэффициенты распределения катиона астата обратно пропорциональны концентрации кислоты, тогда как для Tl^+ они остаются постоянными /рис. 4/^{/56/}.

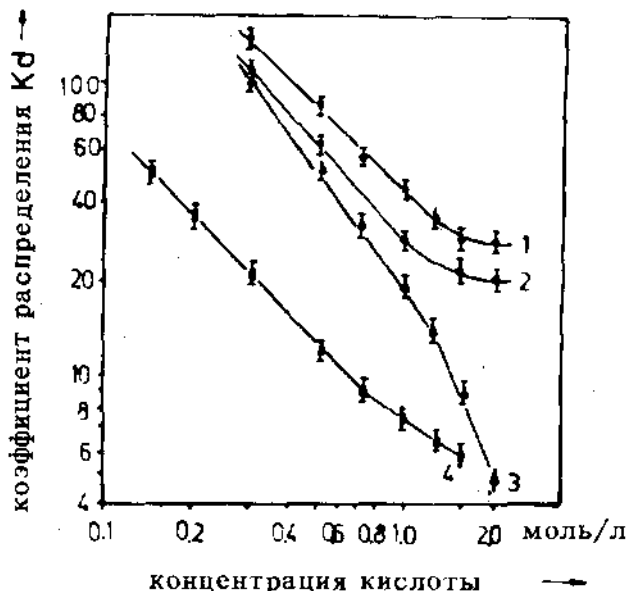


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения астага от концентрации при адсорбции на смоле Дауекс 50x8 из растворов $5 \cdot 10^{-3} M$ $H_2Cr_2O_7 - HClO_4$ /1 - $20^\circ C$, 2 - $35^\circ C$ /, HNO_3 /3 - $20^\circ C$ / и H_2SO_4 /4 - $20^\circ C$ /.

Энтальпия сорбции $(At\theta)^+$ на Дауекс - 50x8 из $1 M$ $HClO_4$ равна $-3,3$ ккал/моль, что существенно выше, чем для других одновалентных катионов, в частности для Tl^+ $\Delta H = -1,5$ ккал/моль ^{/56/}.

$(At\theta)^+$ извлекается из азотнокислых растворов труднорастворимыми солями одновалентных металлов: фосфорновольфрамом цезия, бихроматом таллия и иодатом серебра ^{/73,74/}.

При адсорбции $(At\theta)^+$ на фосфорновольфрамите цезия из растворов $3 M$ HNO_3 , $2 \cdot 10^{-2} M$ $CsNO_3$ при $15^\circ C$ коэффициент распределения $D = 400$. Повышение концентраций $CsNO_3$ и $Sc(NO_3)_3$ до $0,1 M$ и HNO_3 до $5 M$ на величину D не влияет. Но повышение температуры резко снижает ее: $lgD = 14,15 - 0,04 T$. В системе $Tl_2Cr_2O_7$ /20 мг/ - $2 M$ HNO_3 - $0,01 M$ $H_2Cr_2O_7$ /5 мг/ осадком сорбируется $90 \pm 5\%$ $(At\theta)^+$. Равновесие достигается через 20-30 мин.

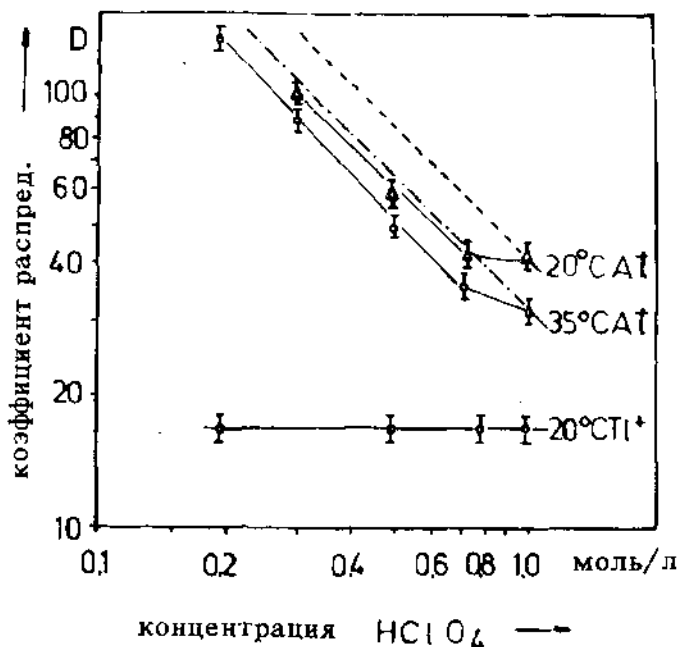


Рис. 4. Коэффициенты распределения $(At^{III})^+$ и Tl^+ при их адсорбции на Дауекс 50x8 из растворов $HClO_4 - NaClO_4$ с постоянной ионной силой.

Около 90% астата адсорбируется на 15 мг Ag_2O из 5 мл 0,5 М HNO_3 .

Гидроокись титана /0,12 мг/мл/ адсорбирует 80-90% $(At^{III})^+$ из нитратных растворов при pH от 1,5 до 3. С уменьшением кислотности сорбция падает. В этих же условиях адсорбция Tl^+ имеет типично ионообменный характер^{/59/} /рис. 5/. Положительный ион астата проявляет четкую тенденцию к комплексообразованию с бихромат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами^{/56/} /табл. 6/.

Одно из селективных свойств $(At^{III})^+$, не наблюдаемое для ультрамикрочастиц других элементов, - самопроизвольное его выделение на платине, покрытой окисной пленкой из растворов $HNO_3 - H_2Cr_2O_7$ ^{/54/} /рис. 6/. Окисный слой играет активную роль в процессе ад-

Таблица 6. Константы устойчивости комплексов ацата.

Лиганд	Среда	Интервал концент- рации лигандов	β_1 МОЛЬ ⁻¹ Л	β_2 МОЛЬ ⁻² Л ²
Cl ⁻	0,3 М HClO ₄ -сМ HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^5$
Cl ⁻	0,5 М HClO ₄ -сМ HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
Cl ⁻	0,5 М HNO ₃ -сМ HCl	$2 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 6 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^5$
NO ₃ ⁻	(1-с) М HClO ₄ - сМ HNO ₃	$0,1 \leq c \leq 1$	1,35	-
SO ₄ ²⁻	(1-с) М HClO ₄ - сМ H ₂ SO ₄	$0,1 \leq c \leq 1$	1,75	3,1
Cr ₂ O ₇ ²⁻	1 М HClO ₄ -сМ H ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-3} \leq c \leq 5 \cdot 10^{-2}$	22	-

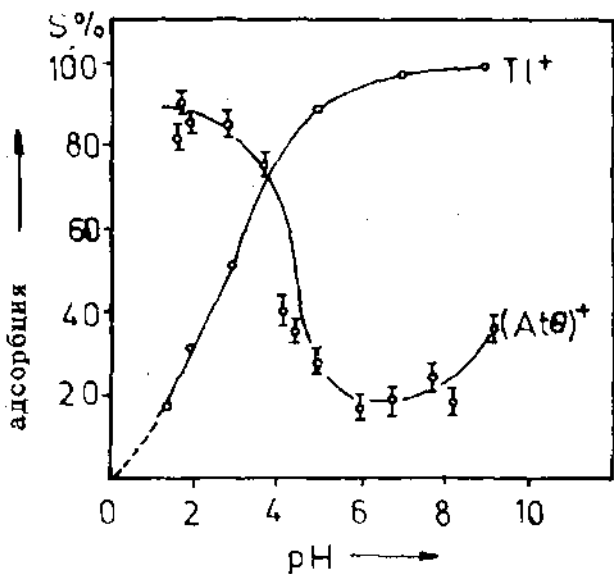


Рис. 5. Адсорбция $(At\theta)^+$ и Tl^+ на суспензии гидрооксида титана /0,12 мг/мл/ в 0,1 М $NaNO_3$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М $Cr_2O_7^{2-}$.

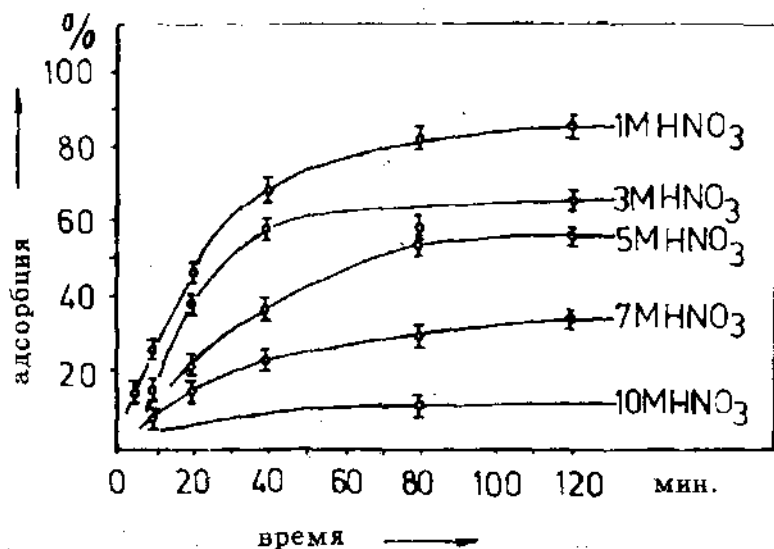


Рис. 6. Временная зависимость адсорбции $(At\theta)^+$ на платине /4 см²/ из растворов азотной кислоты /10 мл/ при 23°C.

сорбции $(At^{II})^+$, и в присутствии даже малых количеств /меньше $10^{-3} M$ / разрушающих его ионов Cl^- , Tl^+ и Hg^{+} /^{58,60/} наблюдается резкое уменьшение выделения ас-тата на платине. Показано /4/, что отрицательное влияние хлорид-иона на процесс адсорбции значительно выше, чем можно было ожидать, исходя только из представлений о комплексообразовании /рис. 7/.

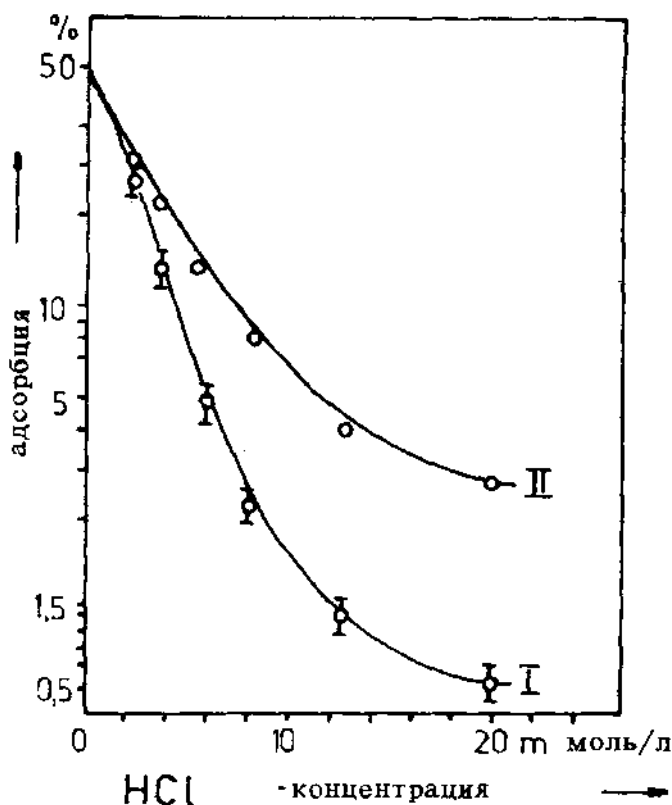
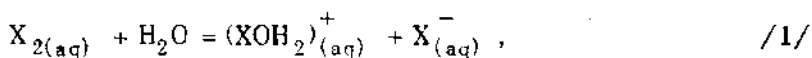


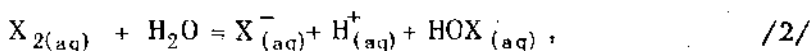
Рис. 7. Влияние концентрации хлорионов на адсорбцию $(At^{II})^+$ платиной /4 см²/ из 10 мл 1 M HNO₃ - 5·10⁻³ M H₂Cr₂O₇ - nM HCl. 1 - экспериментальные данные. 2 - расчетные данные, учитывающие только комплексообразование $(At^{II})^+$ с хлорид- и нитратионами.

Если просуммировать имеющиеся сведения о свойствах положительного однозарядного иона астата в водных растворах, то можно прийти к заключению, что $(At\theta)^+$ мало похож на ионы одновалентных металлов.

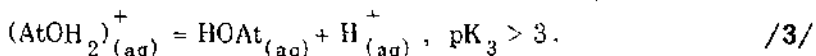
Высказано предположение, что это сравнительно странное поведение $(At\theta)^+$ обусловлено тем, что одновалентный аstat образует устойчивый аквакомплекс $[AtOH_2]^+$ /42/. Вероятность существования в водных растворах аналогичного по строению катиона йода $[IOH_2]^+$ была показана Беллом и Желсом /61/. Ими приводятся следующие данные о реакциях гидролитического диспропорционирования молекулярных галогенов:



$pK_1 = 31, 22$ и $10,4$ для Cl_2, Br_2 и I_2 соответственно;



$pK_2 = 3,3, 8,3$ и $12,6$ для Cl_2, Br_2 и I_2 соответственно. Из приведенных значений pK видно, что при любом методе экстраполяции в случае астата pK_1 будет существенно меньше 10 и $pK_2 > 13$. Следовательно, аквакомплекс одновалентного астата должен быть очень слабой кислотой:



Высказывается предположение, что благодаря образованию сольватокompлекса и отсутствию в системе гипoaстатовой кислоты одновалентный аstat практически не астатирует урацил /62/.

Таким образом, даже весьма приближенные оценки показывают, что ион $(AtOH_2)^+$ должен быть стабильным, и его образование в водных растворах более вероятно, чем образование аквакомплекса йода.

Не исключено, что $(At\theta)^-$ является в действительности не моно- а диаквакомплексом с центросимметричной структурой $(H_2O \cdot At \cdot OH_2)^+$, подобной той, которая реализуется в диаквакомплексе серебра /63/ и иногда приписывается иону гидроксония /64/. Возможно, что необыч-

ное поведение $(AtO)^+$ обусловлено прочной связью между At^+ и кислородом воды. Благодаря этому катион астата участвует, подобно протону, во многих реакциях без отщепления воды. Поляризирующее влияние At^+ должно повышать нуклеодонорные свойства гидроксильных групп и прочность образованных с их участием водородных связей, вклад которых в образование соединений, содержащих $(AtO)^+$, в ряде случаев может превалировать над связями электростатического характера.

Исходя из таких представлений, можно объяснить ряд наблюдавшихся свойств $(AtO)^+$, например сорбцию этого катиона сульфакатионитами. В данном случае катион должен фиксироваться ионитом благодаря не только электростатическим силам, но и водородным связям с кислородами функциональных групп смолы. Такая модель помогает понять причину сильной температурной зависимости адсорбционного процесса, эффективность гидроксония, как конкурирующего иона, и относительно высокие, по сравнению с другими одновалентными катионами, коэффициенты распределения $(AtO)^+$ между водными растворами и катионитом. Все вышесказанное в пользу предположения об одновалентном состоянии астата в катионе $(AtO)^+$, конечно не доказывает правильности гипотезы и не исключает возможности приписания $(AtO)^+$ других формул, например $AtO^{+ / 2 /}$.

4.4. Интергалогенные соединения астата

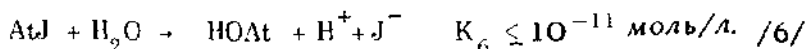
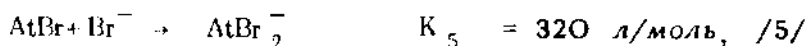
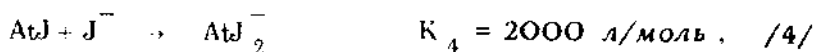
Прямые экспериментальные подтверждения существования интергалогенных соединений астата в газовой фазе получены при изучении продуктов реакций макроколичеств Cl_2 , Br_2 и J_2 с 0,05 мкг At^0 . Образовавшиеся $AtCl$, $AtBr$ и AtJ идентифицировались масс-спектрометрически^{/24/}. Совершенно аналогичным способом были получены эти же моногалогениды астата в работе^{/26/}. Макроколичества галогенов /10 мкл/ отгонялись после синтеза в вакууме: Cl_2 и Br_2 при $-78^\circ C$, J_2 при комнатной температуре. Ультрамикроколичества аstatгалогенов оставались на стенках капилляров-ловушек, в которых проводился синтез.

На основании результатов газотермохроматографических экспериментов^{/65/} было сделано заключение об образовании интергалогенных соединений при реакциях элементарного астата с галогенами в газовых фазах-носителях: Cl_2 , He-Br_2 и He-J_2 при атмосферном давлении. Из газовых потоков AtCl , AtBr и AtJ конденсировались на стенках кварцевой трубки-колонки в зонах со средними температурами 100, 70 и 35° С соответственно.

Астатгалогены обладают повышенной, по сравнению с At^0 , реакционной способностью относительно органических соединений. Например, при замещении водорода астатом в молекуле бензола выход астатбензола в реакциях с At^0 был меньше 1%, тогда как с AtCl -10-15% и с AtBr -около 8%^{/26/}.

Первые исследования интергалогенных соединений астата в водных растворах выполнены Аппелманом^{/2,28,66/}. Им было доказано существование моно- и дигалогенных соединений астата на основании результатов экстракции элемента неполярными растворителями из растворов галогенидов. Рассчитанный коэффициент распределения AtJ при экстракции CCl_4 составлял 5,5. Для более полярных молекул AtBr он равен 0,04.

Равновесные константы реакций при 25° С



Из растворов J_3^- астат частично соосаждался с $\text{PbJ}_2 \times \text{J}_2$ и $\text{TlJ} \times \text{J}_2$, вероятно, в форме иона AtJ_2^- , поскольку он подобно йоду вымывался из осадков ацетоном. Соосажденный с CsJ_3 астат полностью отгоняется вместе с йодом при нагревании соединения до 250° С^{/67/}. Из хлороформенных растворов AtJ изоморфно сокристаллизовался с J_2 . Наблюдался логарифмический закон распределения микрокомпонента с коэффициентом $D \sim 4$ ^{/68/}.

При окислении астата в солянокислых растворах хлором образуются соединения, которые хорошо экстрагируются полярными растворителями из 6-8 М HCl ^{/22/}.

В аналогичных условиях экстрагировался йод, который в водной фазе находился в форме $JCl_2 \cdot Cl_2$ /69/. Из этих же растворов астат обратимо сорбировался монофункциональными сильнокислотными сульфактронитами /70/. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации хлорионов была примерно такой же, как и при адсорбции комплексных анионов $JCl_2 \cdot Cl_2$ /71/. Как видно из рис. 8, извлечение астага катионитом происходит

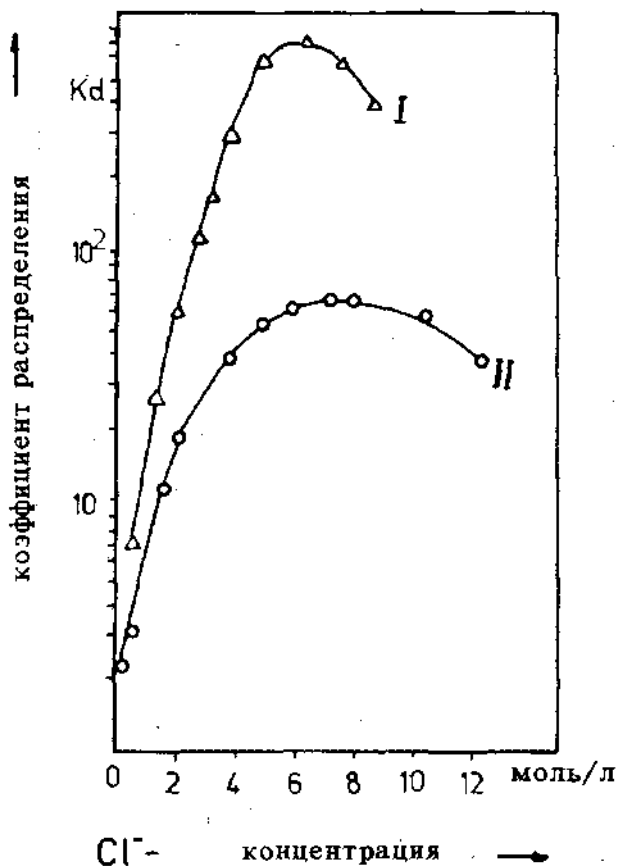


Рис. 8. Зависимость от концентрации хлориона коэффициентов распределения астага, окисленного Cl_2 , между катионитом Дауекс 50x8 и растворами $LiCl$ /I/ и HCl /II/.

лучше из растворов LiCl , чем из HCl . Возможное объяснение этого эффекта - конкурирующая адсорбция HCl_2^- /72/.

Аналогия в экстракционном и адсорбционном поведении астата и йода в растворах $\text{HCl}-\text{Cl}_2$ позволяет сделать заключение о существовании подобного йодному, комплексного хлорсодержащего аниона астата $\text{AtCl}_2^- \cdot \text{Cl}_2$.

4.5. Астатат-ион, At^{5+}

При окислении низших валентных состояний астата $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{JO}_3^-/\text{JO}_4^-$ в горячих слабокислых растворах и HOCl на холоде наблюдалось хорошее /90±10%/ соосаждение элемента с труднорастворимыми йодатами AgJO_3 , $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ /47,48/. На основании этих результатов было сделано предположение, что при окислении образуется и соосаждается с йодатами астатат, поскольку ультрамикрочколичества периодата с этими солями не соосаждаются. Однако такое заключение нуждалось в проверке, так как промежуточное окисленное состояние $(\text{AtO})^+$ тоже соосаждается с йодатами серебра и ряда других металлов /74/. Были предприняты попытки исследовать в динамических условиях распределение астата /предположительно AtO_3^- /, окисленного 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 0,1 М HCl между раствором NaNO_3 и анионитом Аминекс А27 /52/. В этой системе JO_3^- вымывался полностью, тогда как AtO_3^- - лишь на 1-10%, как считают авторы, из-за восстановления астатата и прочной адсорбции образовавшихся форм. Окисленный Ce^{4+} в растворах HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 астат экстрагируется диизопропиловым эфиром из растворов этих кислот /рис. 9/ /75/. Объяснить причину экстрагируемости астата не удалось. В аналогичных условиях ультрамикрочколичества йодата не экстрагируются. Поэтому возникает сомнение в справедливости предположения о получении AtO_3^- при окислении элемента четырехвалентным церием. Более достоверные результаты, подтверждающие существование AtO_3^- , получены методами электрофореза и бумажной хроматографии. В работе /76/ астат окислялся $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при длительном нагревании до 100°С разбавленного солянокислого раствора: $\text{pH} \sim 1,5$. При электрофорезе на бумаге

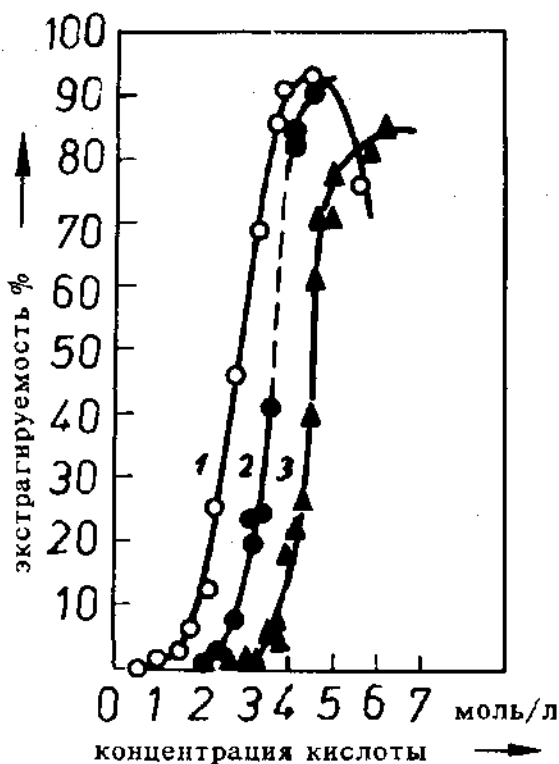


Рис. 9. Экстракция астага диизопропиловым эфиром из растворов 0,01 M Se^{4+} - H_2SO_4 /1/, HClO_4 /2/ и HNO_3 /3/.

в растворе 0,1 M NaCl наблюдалась только одна форма астага, вероятно AtO_3^- , которая мигрировала примерно вдвое медленнее, чем At^- , и в $1,6 \pm 0,4$ раза медленнее, чем JO_3^- . В экспериментах, выполненных за последнее время в Дубне /Р.Драйер и др./, окисление At^0 проводили 0,25 M KCl в 0,125 M KOH, 4% раствором натриевой соли н-хлорфенолсульфонамида /хлорамин В/, XeF_2 5-10 мг/мл и раствором 10^{-4} M JO_4^- . Нагревание препаратов осуществляли в течение 10-20 мин до 90°C . Во всех случаях при электрофоретическом анализе на бумаге, пропитанной смесью диметилформамида с 3 M NH_4OH /1:2/, была найдена в основном одна форма

астата, которая мигрировала в $1,9 \pm 0,1$ раза медленнее, чем At^- , и в $1,3 \pm 0,1$ раза медленнее, чем JO_3^- . Эта форма была идентифицирована как AtO_3^- .

При анализе препаратов астата методом восходящей бумажной хроматографии в растворе н-бутанол - 3 М NH_4OH /5:1/ определено $R_f = 0,9 \pm 0,02$ для AtO_3^- . Для At^- в этих условиях $R_f \approx 0,3$.

4.6. Перастатат-ион, At^{7+}

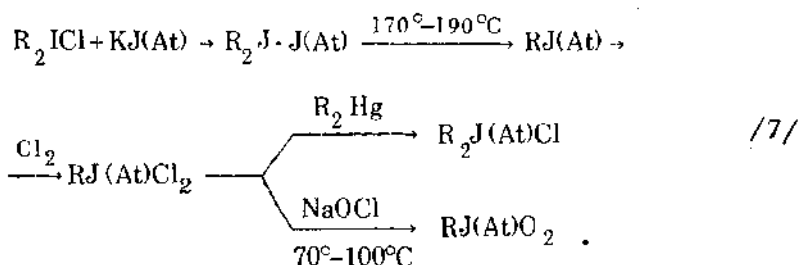
Высшее окисленное состояние астата было получено при реакции At^- с XeF_2 в горячих щелочных растворах^{/77/}. Подобно периодату, образованное при электрофорезе на бумаге соединение астата оставалось четким пятном на месте нанесения. Опыты по сокристаллизации указывали на изоморфное включение этой формы в кристаллы NaJO_4 и CsJO_4 с коэффициентами, равными $0,068 \pm 0,021$ и $0,31 \pm 0,08$ соответственно. Эти данные позволили по аналогии со свойствами периодата идентифицировать продукт окисления как перастатат^{/77/}.

В тезисах Самсона^{/25, с.10/} предельно коротко сообщалось о возможности окисления астата до перастатат-иона парой $\text{JO}_3^- / \text{JO}_4^-$. Это сообщение недавно проверено в Дубне /Р.Драйер и др./ . Окисление проводили при 90°C в нейтральных растворах 10^{-4} М и выше по периодату. В растворах 10^{-2} М KJO_4 уже через 20 мин аstat переходил в соединение, аналогичное по свойствам полученному при окислении астата XeF_2 /5-10 мг/мл/ в 1 М NaOH : остающееся на месте нанесения / $R_f = 0$ / при восходящей хроматографии на бумаге раствором н-бутанол-3 М NH_4OH /5:1/ и не мигрирующее в растворах 0,1 М Na_2SO_4 или диметилформамид-3 М NH_4OH /1:2/ при электрофорезе на бумаге. Наиболее вероятное состояние астата в этом соединении - семивалентное. Перастатат неустойчив в кислых растворах: при $\text{pH} < 1$ он переходит в астатат. Это превращение - еще одно экспериментальное подтверждение существования в водных растворах соединений семи- и пентавалентного астата.

5. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АСТАТА

Способность образовывать органические соединения является одной из важнейших характеристик элемента. Получение и изучение астаторганики особенно интересно, так как у астата должны проявляться металлические свойства.

На основе того факта, что устойчивость органических производных галогенов, отвечающих валентности +3 и выше, увеличивается от хлора к йоду, в первую очередь было обращено внимание на получение органических соединений многовалентного астата. Фенил- и *p*-толилпроизводные астата типа: RAt, RAtCl₂, R₂AtCl и RAtO₂ /где R - фенильный или *p*-толильный радикал/ были получены по следующей схеме /1,78/:



Идентификация полученных соединений осуществлялась методами тонкослойной и бумажной хроматографии. При этом качественный состав соединений устанавливался косвенными методами, основанными на сравнении поведения изучаемых веществ с поведением известных соединений аналогов. Доказательством того, что полученное элементоорганическое соединение астата аналогично соединению йода, служило совпадение их скоростей движения при хроматографировании в тонком слое сорбента или на бумаге.

Большой вклад в синтез астаторганических соединений внес метод, основанный на способности "горячих" атомов, образующихся при ядерных процессах, вступать в реакции с окружающей средой. Так, при распаде ²¹¹Rn в жидких предельных углеводородах были получены алкил-

астатиды нормального и разветвленного строения $C_nH_{2n+1}At$ /где $n = 1-6$ / ^{/79/}, а при изучении форм стабилизации астата после распада радона-211 в циклических углеводородах - циклопентане, циклогексане и бензоле, были идентифицированы астатциклопентан, астатциклогексан и астатбензол ^{/79,80/}. Газохроматографический анализ с непрерывным радиометрическим контролем активности выходящих из колонки газов позволил идентифицировать эти соединения и в ряде случаев определить их температуры кипения ^{/81-84/ табл. 7/}. В качестве стационарной фазы использовались динонилфталат и трикрезилфосфат ^{/85/}.

Газохроматографическим методом были идентифицированы некоторые продукты, образующиеся при распаде радона-211 в различных ароматических средах ^{/86/}. Однако метод "горячего" синтеза из-за многообразия получаемых продуктов неудобен при изучении свойств астаторганических соединений газовой хроматографией. Для этих целей предпочтительней синтез астаторганических соединений через неизотопный /межгалогенный/ обмен, в гомогенной и гетерогенной средах, как это делается для других галогенов ^{/87,88/}.

Алкиластатиды и астатбензол были получены по следующей методике. Раствор астатида наносили на инертную стационарную твердую фазу в реакционной колонке, соединенной с газохроматографической. Обе колонки имели одинаковую температуру. Гетерогенный обмен между астатом в твердой и соответствующими бром- или йод-органическими производными в газовой фазе происходил в реакционной колонке. При движении через газохроматографическую колонку соединения астата отделялись от исходных веществ. На выходе из колонки они регистрировались по активности астата или собирались для последующих измерений в нескольких, периодически заменяемых, ловушках с активированным углем.

Ряд фармацевтических препаратов, меченных изотопами астата: яичный альбумин, гамма-глобулин, астированный тирозин - был получен через неизотопный обмен /см. ^{/1/}, стр. 210/.

Таблица 7. Температуры кипения некоторых астаторганических соединений.

Соединение	Температура кипения (°C)	Литература	Соединение	Температура кипения (°C)	Литература
AtC_2H_5	98 ± 2	/83/	$1\text{AtC}_5\text{H}_{11}$	176 ± 3	/83/
$1\text{AtC}_3\text{H}_7$	123 ± 2	/83/	$2\text{AtC}_5\text{H}_{11}$	163 ± 3	/84/
$2\text{AtC}_3\text{H}_7$	112 ± 2	/84/	$1\text{AtC}_6\text{H}_{12}$	201 ± 2	/83/
$1\text{AtC}_4\text{H}_9$	152 ± 3	/83/		212 ± 2	/81/
$2\text{AtC}_4\text{H}_9$	142 ± 3	/84/	AtC_6H_5	222 ± 3	/82/

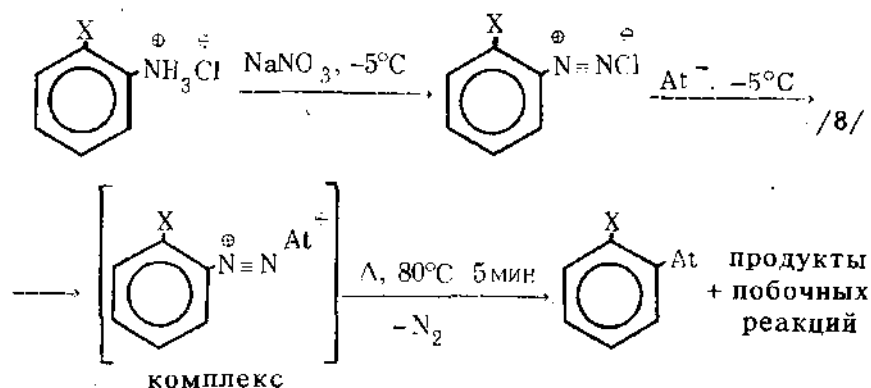
Астатуксусная кислота (AtCH_2COOH) получена обменом в гомогенной среде при температуре 40°C астатида с йодом^{/89/}. Было изучено распределение астатуксусной кислоты между диизопропиловым эфиром и водной фазой в зависимости от кислотности среды, и из этих данных определена константа диссоциации AtCH_2COOH в воде: при 0°C $pK = 3,78$, при 22°C $pK = 3,70$ и при 27°C $pK = 3,73$.

Успешное использование метода неизотопного обмена для синтеза астаторганических соединений показывает, что астат, несмотря на ослабление связи с углеродом^{/90/}, сохраняет свойства галогена. До получения первых положительных результатов^{/78/} не было полной уверенности в возможности астатирования бензольного кольца^{/25/} стр. 52. Поэтому синтезу астатбензола уделено большое внимание^{/81,84,91-93/}. Применялись, например, следующие методы^{/84/}: 1/ гомогенный обмен при комнатной температуре; 2/ гомогенный обмен в поле ионизирующего излучения ($\text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{AtJ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{At} + \text{J}_2$); ; 3/ синтез через фенилгидразин: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 + \text{AtJ} + \text{J}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{At} + \text{N}_2 + 3\text{H}$; 4/ синтез через фенилдиазонийхлорид: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + \text{At}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{At} + \text{N}_2 + \text{Cl}^-$; 5/ термическое разложение йодистого дифенилиодония, содержащего астатистый дифенилиодоний; 6/ гетерогенный обмен при повышенной температуре: $\text{C}_6\text{H}_5\text{J} + \text{At}^-$ /в твердом KJ / $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{At} + \text{J}^-$; 7/ облучением трифенилвисмута α -частицами: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ (α , $2n$) $\text{C}_6\text{H}_5\text{At}$ - фрагменты.

С хорошим выходом был получен астатбензол через неизотопный обмен между твердым NaJ(At) в NaOH и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ при температура кипения бромбензола в пробирке с обратным холодильником^{/92/}. Однако обмен лучше проводить в запаянных ампулах, что позволяет значительно повысить температуру реакции и дает возможность получать кроме астатбензола ряд других, в том числе и термически неустойчивых на воздухе, ароматических соединений астата^{/91,93/}. Для нахождения оптимальных условий обмена были сняты зависимости выходов астатбензола от температуры, времени контакта, количества твердой фазы и содержания в ней воды^{/93/}. Астаторганические соединения получали следующим образом.

Раствор аstatид-иона /5-10 мкл/ выпаривался досуха в стеклянной ампуле. Вводилось ~100 мкл бром- или йодорганических производных, а в случае твердых соединений - их растворы в бензоле. Ампула запаивалась, опускалась в масляную баню и выдерживалась 60-90 мин при температуре 150-250°C /в зависимости от термической стойкости и температуры кипения галогенорганического соединения/. Так были получены орто-, мета- и пара-астат, фтор- и хлор-бензолы с выходом 50-70% /93/. Изучено газохроматографическое поведение этих соединений и найдены их индексы удерживания на Ализоне L и Игепале Со 880.

Синтез астаторганических производных через диазосоединения использовался для получения биологических препаратов, содержащих астат. Этим методом были получены астатированный сывороточный альбумин и пара-астатбензойная кислота /94-96/. Разложением диазониевых солей были получены орто-, мета- и пара- C_6H_4AtX /где X=Cl, Br, J / /97/ и 5-астатурацил /98,99/ по следующей схеме:



Дигалогенпроизводные бензола разделялись газохроматографически при использовании в качестве жидкой фазы 6% Бентона 34 + 20% силиконового масла SF 96. Была сделана оценка температур кипения астатхлор-, астатбром- и астатйодбензолов /97/. Для выделения и очистки высококипящего 5-астатурацила применялась

жидкостная хроматография под давлением ^{/100/} на колонках, заполненных катионитом Аминекс А7 - элюент 0,05 М КНSO₄ и анионитами - Аминекс А25 - элюент 2 М НСООН и Аминекс А27 - элюент 10⁻² М NaNO₃.

При получении меченных астатом-211 лимфоцитов^{/101/} был применен оригинальный способ электролитического введения элемента в органическую молекулу. Синтез основан на образовании в прианодном слое иона At⁺, который взаимодействует с находящимися в электролитической ячейке органическими веществами. Предварительно было установлено, что таким образом проходит эффективное астатирование протеинов. Для введения астата в лимфоциты ²¹¹At в количестве 1 мКи добавлялся к суспензии лимфоцитов ^{/3·10⁷/} в 30 мл физиологического раствора, после чего в течение 5 мин подавалось напряжение 2,5 В.

Подобный метод интересен с точки зрения введения астата в биомолекулы, но для синтеза обычных астат-органических соединений малопригоден из-за невозможности контроля процесса.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на известный прогресс в исследованиях химии астата, знаем мы о его свойствах относительно мало. Не всем экспериментальным фактам удастся дать достоверное объяснение, и не всегда оправдываются прогнозы, сделанные на основании накопленного опыта. Но поиски, порой трудные и длительные, точных ответов на вопросы, возникающие при исследовании астата, безусловно имеют смысл. Они расширяют наши теоретические представления о систематическом изменении свойств в одной из групп элементов, являются основанием для предсказаний свойств сверхтяжелого элемента №117, который находится в области гипотетического "острова стабильности"^{/102/}, и, вероятно, позволит найти полезное применение астату не только в ядерной физике и радиохимии, но и в других областях науки и практики. Прежде всего, кажется возможным использование

астата-211, как радиофармацевтического средства. Работы в этом направлении ведутся в нескольких ядерных центрах /26,35,52,100,103-106/. Астат, введенный в физиологическом растворе в организм, концентрируется подобно йоду в щитовидной железе /107,108/. Ткани щитовидной железы эффективно разрушаются α -частицами, но расположенная рядом паращитовидная железа практически не страдает от излучения, как это обычно бывает при радиотерапии с использованием ^{131}J /109/. Имеются сообщения, что астат может частично концентрироваться в грудной железе /110/ и опухолях /111/. Если астат введен в организм в коллоидной форме, то, как и большинство других элементов, он задерживается печенью /23/. Перспективная возможность применения элемента - астатирование органических соединений, являющихся собственными для живого организма /101,105-106/. Например, при операциях по трансплантации органов с помощью астатированных лимфоцитов удалось ослабить иммунологический механизм /101/. Конечно, в настоящее время медико-биологические работы с астатом имеют только научную ценность, но они позволяют надеяться, что в недалеком будущем элемент № 85 из интересного объекта исследований превратится в необходимый предмет практической деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.Д. и др. Успехи химии, 1968, 37, с.183.
2. Appelman E.H. In.: MTP Int. Review of Science. Inorg.Chem.Ser., 1, v. 3, Edit. V.Gutmann. Butterworth Co.Ltd.London, 1972.
3. Downs A.J., Adams C.J. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2, p. 1573. Pergamon Press, Oxford, 1973.
4. Chalkin W.A., Herrmann E. Isotopenpraxis, 1975, 11, p. 333.
5. Менделеев Д.И. Основы химии, изд. 8-е, Спб, 1906.
6. Wagner E. Z.Elektrochem., 1920, 26, p. 260.
7. Karlik B. Monatsh.Chem., 1947, 77, p. 348.
8. Hulubie H. J.Chem.Phys., 1947, 44, p. 225.
9. Corson D.R., MacKenzie K.R., Segre E. Phys.Rev., 1940, 57, p. 457; 1940, 58, p. 672.
10. Karlik B., Bernet T. Naturwiss, 1943, 32, p. 44.

11. Karlik B., Bernet T. *Z.Phys.*, 1944, 123, p. 51.
12. Walen R.J. *J.Phys.Radium*, 1949, 10, p. 95.
13. Asimov I. *J.Chem.Educ.*, 1953, 30, p. 616.
14. Erdtmann G., Soyka W. *Die γ -Linien der Radionuklide*. Jul-1003-AG, september 1973.
15. Jardine L.J., Prussin S.G., Hollander J.M. *Nucl. Phys.*, 1974, A233, p. 25.
16. Головкин Н.А. и др. *Изв. АН СССР, сер.физ.*, 1969, 33, с. 1622.
17. Jardine L.J. *Phys.Rev.*, 1975, C11, p. 1385.
18. Афанасьев В.П. и др. *Изв. АН СССР, сер.физ.*, 1973, 37, с. 25.
19. Jardine L.J., Prussin G.G., Hollander J.M. *Nucl. Phys.*, 1972, A190, p. 261.
20. Kelly E.L., Segre E. *Phys.Rev.*, 1949, 74, p. 999.
21. John W. *Phys.Rev.*, 1956, 103, p. 704.
22. Neumann H.M. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1957, 4, p. 349.
23. Parrot W. e.a. *The Production and Isolation of Astatine-211 for Biological Studies*, UCRL-3065, 1965.
24. Appelman E.H., Sloth E.N., Studier M.H. *Inorg. Chem.*, 1966, 5, p. 766.
25. Samson G. *Organic Compounds of Astatine*. Inst. for Nucl.Phys.Res. (IKO), Amsterdam, 1971.
26. Meyer G.J., Rossler K. *Radiochem.Radioanal.Letters* 1976, 25, p. 377.
27. Barton G.W., Ghiorso A., Perlman J. *Phys.Rev.*, 1951, 82, p. 13.
28. Appelman E.H. *Chemical Properties of Astatine*, Thesis January 1960, UCRL-9025.
29. Aten A.H.W. (Jr.). *Adv.Inorg.Chem and Radiochem.*, 1964, 6, p. 207.
30. Lefort M., Simonoff G., Tarrago H. *Compt.Rend.*, 1959, 248, p. 261; 1960, 250, p. 106.
31. Беляев Б.Н. и др. *Радиохимия*, 1960, 2, с. 608.
32. Norseyev Yu.V., Khalikin V.A. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1968, 30, p. 3239.
33. Бочварова М. и др. *Радиохимия*, 1972, 14, с.858.
34. Neirinkx R.D., Smit J.A. *Anal.Chim.Acta*, 1973, 63, p. 201.
35. Linder L. e.a. *New Developments in Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*, IAEA and WHO Copenhagen. Proc.Symp. IAEA, vol. 1. IAEA, Vienna, 1973, p. 303.
36. Merinis J., Bouissieres. *G Radiochim Acta*, 1969, 12, p. 140.
37. Вахтель В.М. и др. *Радиохимия*, 1976, 18, с.886.

38. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-6661, Дубна, 1972.
39. Колачковски А., Норсеев Ю.В. ОИЯИ, P6-6923, Дубна, 1973.
40. Dunning H.J. UKAEA AHSB Report 44, Risley, 1960.
41. McLaughlin R. J. Opt. Soc. Am., 1964, 54, p. 965.
42. Халкин В.А. Автореферат докт. диссертации, ОИЯИ, Дубна, 1973.
43. Zollweg R.J. J. Chem Phys., 1969, 50, p. 4251.
44. Ожигов Е.П. ЖОХ, 1964, 34, с. 3519.
45. Крестов Г.А. Радиохимия, 1962, 4, с. 691.
46. Fricke B., Waber J.T. Actinides Rev., 1971, 1, p. 433.
47. Johnson G., Leininger R., Segre E. J. Chem. Phys., 1949, 17, p. 1.
48. Appelman E.H. J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, p. 805.
49. Курчатов Б.В. и др. ЖЭТФ, 1956, 35, с. 56.
50. Lefort M., Simonoff G., Tarrago N. Bull. Soc. Chim. France 1726 (1960).
51. Baker E., Grover I.R., Lebowitz E. J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, p. 3705.
52. Rossler K., Ternau S., Stocklin G. J. Radioanal. Chem., 1974, 21, p. 199.
53. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7928, Дубна, 1974.
54. Норсеев Ю.В., Чао Тао-Нань, Халкин В.А. Радиохимия, 1966, 8, с. 497.
55. До Ким Тюнз, Дудова И.В., Халкин В.А. Радиохимия, 1972, 14, с. 766.
56. До Ким Тюнз, Дудова И.В., Халкин В.А. Радиохимия, 1973, 15, с. 548.
57. Ван Фу-Цзун и др. Радиохимия, 1963, 5, с. 351.
58. Бочварова М., До Ким Тюнз, Халкин В.А. ЖАХ, 1970, 24, с. 890.
59. Пирхилава Д.Ж., Васильев Ю.Б., Богодский В.С. Электрохимия, 1970, 6, с. 110.
60. Bruckenstein S., Hassah M.Z, Anal. Chem., 1971, 43, p. 298.
61. Bell R.P., Gelles E. J. Chem. Soc., 1951, 2737.
62. Meyer G.J. Mitteilungen des Kernforschungsanlage Julich jul-1076-NC, Julich 1974.
63. Jedinakova V., Celeda J. Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, 36, p. 3071.
64. De Paz M. J. Chem. Phys., 1970, 52, p. 3362.
65. Merinis J.M Legoux Y., Bouissieres G. Radiochem. Radioanal. Letters, 1972, 11, p. 52.
66. Appelman E.H. J. Phys. Chem., 1961, 65, p. 325.
67. Brinkman G.A., Veenboer J. Th., Aten A.H.W. J. Radiochim. Acta, 1963, 2, p. 48.
68. Aten A.H.W. e.a. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 15, p. 198.

69. Person V.A. e.a. *J.Chem.Phys.*, 1961, 35, p. 908.
70. Ван Фу-Цзюн, Ган Мен-Хуа, Халкин В.А. *Радио-химия*, 1962, 4, с. 94.
71. Зайцева Н.Г., Ким Хён Сил, Халкин В.А. *Радио-химия*, 1966, 8, с. 576.
72. Schroeder L.R.W. *Inorg.Chem.*, 1968, 7, p. 694.
73. Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Тан-Нань. *Изв. Сиб.отдел. АН СССР, сер.хим.наук*, 1965, 11, с.21.
74. Ван Фу-Цзюн и др. В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов, "Наука", Ленинград, 1965, с. 80.
75. Ван Юн-Юй, Халкин В.А. *Радиохимия*, 1961, 3, с. 664.
76. Nagy G.A., Halkin V.A., Norszejev. *Magy.Kem. Folyoirat*, 1967, 73, p. 191.
77. Халкин В.А. и др. *ДАН СССР*, 1970, 195, с.623.
78. Нефедов В.Д. и др. *ДАН СССР*, 1962, 144, с.806.
79. Кузин В.И. и др. *Химия высоких энергий*, 1972, 6, с. 181.
80. Нефедов В.Д. и др. *Радиохимия*, 1970, 12, с.194.
81. Кузин В.И. и др. *Радиохимия*, 1970, 12, с. 414.
82. Samson G., Aten A.H.W. *Radiochim.Acta*, 1969, 12, p. 55.
83. Gehseva M., Kolachkowsky A., Norsejev Yu. *J.Chromatogr.*, 1971, 60, p. 414.
84. Samson G., Aten A.H.W. *Radiochim.Acta*, 1970, 13, p. 220.
85. Руководство по газовой хроматографии /под ред. Е.Лейбница и Х.Г.Струнне/. "Мир", М., 1969.
86. Berei K. e.a. *Radiochim.Radioanal.Letters*, 1976, 26, p. 177.
87. Hughes E.D., Ingold C.K., Wackie J.D.H. *J.Chem. Soc.*, 1955, p. 3173.
88. Schmidt-Bleek F., Stocklin G., Heer W. *Angew.Chem.*, 1960, 72, p. 778.
89. Samson G., Aten A.H.W. *Radiochim.Acta*, 1968, 9, p. 53.
90. Веденеев В.И. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд. АН СССР, Москва, 1962.
91. Vasaros L. e.a. *Magy.Kem.Foly.*, 1974, 80, p. 487.
92. Колачковски А., Халкин В.А. ОИЯИ, 12-9473, Дубна, 1976.
93. Vasaros L. e.a. *Radiochim.Radioanal.Letters*, 1976, 27, p. 329.
94. Hughes W.L., Gitlin D. U.S.Atomic Energy Comission Doc. SNL-314 (1954).
95. Hughes W.L., Klinenberg J. U.S.Atomic Energy Comission Doc. BNL-367 (1955).

96. Hughes W.L., Smith E., Klinenberg J. U.S. Atomic Energy Commission Doc. BNL-406 (1956).
97. Meyer G.J., Rossler K., Stocklin G. *Radiochim. Radioanal. Letters*, 1975, 21, p. 247.
98. Meyer G.J., Rossler K., Stocklin G. *J. Lab. Comp. Radiopharm.* 1976, 12, p. 449.
99. Meyer G.J., Rossler K., Stocklin G. AED-CONF-75-404-029 (1975).
100. Rossler K., Tornau W., Stocklin G. *J. Radioanal. Chem.*, 1974, 21, p. 199.
101. Neirinckx R.D., Myburgh J.A., Smit J.A. *New Developments in Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds, IAEA and WHO Copenhagen IAEA Vienna 1973. Proc. Symp. IAEA Vol. II*, p. 171.
102. Флеров Г.Н., Друин В.А. *УФН*, 1970, 100, с.45.
103. Lambrecht R.M., Wolf A.P. *New Developments in Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds, IAEA and WHO Copenhagen. Proc. Symp. IAEA Vol. 1*, p. 275, IAEA Vienna 1973,
104. Smit J.A., Myburgh J.A., Neirinckx R.D. *Clin. exp. Immunol.*, 1973, 14, p. 107.
105. Asij C. e.a. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 1975, 26, p. 25.
106. Samson G. In: "Nuklearmedizin" ed. H.W. Papst, Stuttgart, 1974, p. 506.
107. Hamilton J.G. e.a. *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 10*, 175 (1956).
108. Basson J.K., Shellabarger C.J. *Rad. Res.*, 1956, 5, p. 502.
109. Hamilton J.G. e.a. *Proc. Soc. Expr. Biol. Med.*, 1950, 73, p. 51.
110. Asling C.W. e.a. *Endocrinology*, 1959, 64, p. 579.
111. Ueds G., Mori T. *Amer. J. Path.*, 1967, 51, p. 601.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 июня 1977 года.