

АСТАТИН *

А. Д. Мэддок

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| Введение | 1388 |
| История открытия | 1388 |
| Ранние исследования с применением рентгеновской спектроскопии | 1389 |
| Безуспешные радиохимические поиски | 1390 |
| Другие попытки открытия элемента 85 физическими методами | 1391 |
| Элемент 85 как продукт разветвления в природных радиоактивных семействах | 1392 |
| Открытие астатина | 1393 |
| Астатин в природе | 1394 |
| Нуклеогенезис изотопов астатина | 1396 |
| Химические свойства астатина | 1397 |
| Выделение астатина | 1397 |
| Измерение радиоактивности астатина | 1397 |
| Свойства астатина | 1398 |
| Летучесть | 1398 |
| Адсорбция на металлах | 1399 |
| Валентное состояние в водных растворах | 1399 |
| Соосаждение и реакции окисления-восстановления | 1399 |
| Экстракция астатина | 1401 |
| Физические свойства астатина | 1402 |
| Изотопы астатина | 1402 |
| Биологические свойства астатина | 1403 |
| Обзоры | 1404 |

ВВЕДЕНИЕ

Последний галлоид, элемент с порядковым номером 85, в прошлом часто называемый эка-йодом, Корзон, Мак Кензи и Сегрэ называли астатином. Они синтезировали и идентифицировали первый изотоп этого элемента и изучили некоторые его химические свойства. Название, производное от греческого слова *αστατος*, означающее «неустойчивый», отражает нестабильность всех изотопов этого элемента по отношению к радиоактивному распаду¹.

Рекомендованное произношение названия этого элемента *astaten*, а символ *At*². На заседании Комиссии по атомным весам Международного Союза химиков в сентябре 1949 г. в Амстердаме³ было решено, что до выделения макроскопических количеств этого элемента в таблице должно быть указано в квадратных скобках массовое число наиболее устойчивого известного изотопа, а именно 210. Известны более ранние названия, связанные с необоснованными утверждениями об открытии элемента 85 — алабамий⁴ и англгольцевий⁵. Ввиду явного неблагозвучия последнего названия, было предложено заменить его на лептин⁶ (от греческого слова *λεπτος*).

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

История открытия этого элемента несколько схожа с историей элемента 87 — франция. Открытие и объяснение атомных номеров Менделеева, установление физической основы классификации элементов периодической системы Бором еще в начале 20-х годов дало возможность вы-

* Глава XLIV из J. M. Mellor, A comprehensive treatise inorganic and theoretical chemistry, 1958, Suppl 2, part 1. Перевод С. С. Родина под ред. Э. Е. Раковского.

сказать предположение о существовании пятого галоида⁷. Рассмотрение свойств соседних элементов давало основание предположить, что элемент 85, вероятно, окажется радиоактивным, хотя в то время не имелось основы для оценки радиоактивных свойств ядер. Последующие поиски этого элемента проходили по двум принципиальным направлениям: одно состояло из исследований химическими методами и было обычно связано с чувствительным физико-химическим способом открытия, особенно рентгено-спектральным, тогда как другое основывалось на изучении радиоактивных свойств. Было ясно, что если элемент не имеет стабильных или очень долгоживущих изотопов, то он должен находиться в одном из трех естественных радиоактивных рядов, поэтому основное внимание было привлечено к минералам урана и тория. Однако некоторые исследователи не приняли в расчет радиоактивный характер элемента и изучали возможность существования астатина в природе в макроскопических количествах. Специфический характер рентгеновских спектров, высокая чувствительность и простота приготовления образцов способствовали применению рентгено-спектрального метода для целей обнаружения и определения астатина.

РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В течение 1925 и 1926 гг. Лоринг и Дрюс опубликовали результаты исследования очень малых количеств примесей в образце пиролюзита и двух образцах чистого сульфата марганца. Тождественность исходных веществ и разнообразных изучаемых фракций, полученных в ходе различных химических операций, была описана недостаточно. Основной целью исследования было открытие неизвестных в то время элементов с порядковыми номерами 75 и 93^{8,9}. Во всех опытах марганец удалялся в виде сульфида пропусканием сероводорода в раствор исходного вещества, доведенного до достаточно высокой величины pH, чтобы обеспечить полное осаждение марганца. Осадок сульфида отделялся, и раствор упаривался досуха. Остаток прокаливался, растворялся в азотной кислоте, кальций удалялся в виде оксалата. Фильтрат после удаления кальция упаривался и остаток вновь прокаливался.

Рентгеновские спектры различных образцов, которые были получены в ходе этих разделений, изучались Твименом, использовавшим рентгеновский спектрограф, принадлежавший Messrs. Adam. Hilger Ltd. При помощи такого прибора нельзя было ни разрешить La_1 , и La_2 линии элементов, ни, по-видимому, регистрировать K -излучение.

Были изучены различные снимки. Полученные линии приписаны L -излучению неизвестных в то время элементов с порядковыми номерами 75, 85, 87 и 93¹⁰. На двух или трех снимках имелись линии 1,086 и 0,895 Å¹¹, которые соответствовали длинам волн, вычисленным авторами¹² и другими исследователями¹³ для $L\beta$ и среднего значения La излучений элемента 85. Отмечалось, что последняя линия будет соответствовать также $L\beta$ излучению элемента 93¹¹. Идентификация образцов, дающих такое излучение, судя по этим статьям, не была четкой. Ничего не было сделано, чтобы проследить передвижение вещества, дающего предполагаемое излучение, во время химических разделений.

Сейчас ясно, что эти результаты объясняются иными причинами. Действительно, на недостаточность проделанной идентификации указали вскоре другие исследователи¹⁴, которые отметили, что в пределах разрешения используемого прибора наблюдаемые линии могли быть линиями Zn, Ca, Hg, La_1 , $L\beta_1$, L_{γ_1} . Эти линии часто появляются вместе с линиями серебра и других элементов при использовании обычного метода антикатада. Другим распространенным источником посторонних линий являются дефекты кристалла спектрографа. Отмечалось¹⁵, что только около семи линий из числа неидентифицированных

на снимках, можно, вероятно, объяснить присутствием четырех еще не открытых элементов в исходном веществе.

В последнем обзоре¹⁶, где линия 1,086 Å охарактеризована как неясная, Лоринг опроверг все утверждения об открытии элемента 85.

Почти в то же время нерастворимые соли Мертвого моря были обследованы на содержание элементов 85 и 87¹⁷. Проба воды из северной части моря была взята во время периода максимальной плотности (равной 1,2089). Были удалены все металлы, кроме щелочных, и затем проводилось дробное осаждение хлорида серебра из оставшегося раствора. Первые фракции анализировались рентгеноспектральным методом, но никаких следов линий элемента 85 не было найдено.

В 1927 г. Херцфинкль дал обзор существующих данных и пришел к выводу, что существование элемента 85 не было доказано. Совместно с Лобановым он провел безуспешное исследование нескольких минералов железа и платины. Рентгеновские спектры изучались также Довийе¹⁸.

БЕЗУСПЕШНЫЕ РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ

Изучая возможное радиохимическое происхождение астатина, Хан¹⁹ заметил, что из числа известных процессов радиоактивного распада образование изотопов элемента 85 может осуществляться либо при α -распаде отсутствующего элемента 87, либо при β -распаде полония. Умозрительное рассмотрение происхождения азота, обычно связанного с минералами урана, ведет к предположению, что процесс распада включает в себя эмиссию ядер азота²⁰. Если бы такой процесс имел место для UJ, то образовывался бы изотоп элемента 85. Однако не было получено никаких доказательств, поддерживающих такую гипотезу. Существование стабильного или очень долгоживущего изотопа полония могло быть и не исключено. Хевеши рассмотрел устойчивость изотопов к α - и β -распаду²¹ в рассматриваемом интервале порядковых номеров и отметил, что нельзя принять определенного решения относительно существования стабильных изотопов как полония, так и элемента 85. Возможное происхождение элемента 85 путем α -распада элемента 87 составляло звено одной цепи поисков обоих этих элементов. Никаких доказательств наличия долгоживущего изотопа элемента 85 ни в одном из урановых рядов не было получено²². В этих исследованиях йод использовался в качестве носителя; он вводился в образец урановой смоляной руды из Катанги путем испарения из раствора йодида калия, причем 2 мг носителя приходилось на 10 г руды. Йод отгонялся в токе хлора, после чего проводилось осаждение йодида серебра. Выход составлял примерно 80%. Рентгено-спектральный анализ продукта показал отсутствие линий элемента 85, хотя La линия должна была быть заметной, если бы на 10^9 частей руды приходилась 1 часть элемента 85.

Посмертное сообщение Андерсона²³, подготовленное к печати его сотрудником Килом, посвящено подобным исследованиям ряда минералов. Следует отметить, что, изучаемые образцы анализировались по радиоактивности, а не рентгено-спектральным методом. Среди исследуемых веществ были урановая смоляная руда, торит, источник Ra-D, приготовленный из старых радоновых трубок, и разные сульфидные руды, в том числе стибнит и антимонит. Образцы смолки и торита сплавлялись с щелочами и плав выщелачивался очень разбавленным раствором йодата калия с целью введения носителя йода. Затем проводилось восстановление и йод отделялся осаждением в виде йодида серебра, либо после окисления до элементарного состояния экстракцией или сублимацией. Сульфидные руды растворялись в азотной кислоте и носитель вновь добавлялся в виде йодата. После восстановления гидразинсульфатом йод отделялся как указано выше. Подобная мето-

дика была применена при исследовании Ra-D. Выход носителя был хорошим. Все выделенные образцы измерялись на открытом счетчике Гейгера, так что даже самое слабое излучение регистрировалось. В этой работе не было обнаружено активности, которая могла бы быть приписана элементу 85. Выделения из Ra-D завершались через 1,5 часа, время, требуемое для выполнения разделения в остальных случаях, не приводилось.

Было высказано утверждение о том, что макроскопические количества элемента 85 выделены из траванкорского монацита²⁴. Искомое вещество выделялось таким же способом, что и Ra-F из продуктов распада ториевого семейства. Авторы предложили для нового элемента название дакин. По описанию свойств²⁵ невозможно установить природу полученного вещества.

ДРУГИЕ ПОПЫТКИ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 85 ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Как и в случае всех остальных недостающих в то время элементов, открытие элемента 85 провозглашалось исследователями, использовавшими опровергнутый впоследствии магнетооптический метод анализа²⁶. Были перечислены предполагаемые изотопы данного элемента и сделана попытка разместить их в радиоактивных семействах²⁷.

Тошниваль²⁸ высказал предположение, что две необъясненные линии с длинами волн 2012 и 1969 Å, наблюдаемые при фотодиссоциации паров йода, следует приписать элементу 85. Появление этих линий, вероятно, можно объяснить примесями.

В 1934 г. Хулубей и Кошуа²⁹ изучили рентгеновское излучение радона и продуктов его распада в районе длин волн 1500—1300 X, используя фокусирующий спектрограф с изогнутым кристаллом. Применяемый этими исследователями спектрограф имел автоматическую фоторегистрацию. Если пластинки были в достаточной степени экранированы от прямого воздействия излучения источника, то на таком спектрографе возможно обнаружить даже очень трудно возбудимые излучения. Контрольные опыты с рентгеновской трубкой с молибденовым антикатодом показали, что все запрещенные $K\beta$ линии, включая $K_{\beta\beta}$ и K_{β_2} , можно обнаружить при экспозиции в несколько часов (дисперсия прибора была 1 X/мм в третьем порядке); дублет молибдена $K\gamma$ разрешался в первом порядке. В результате двухчасовой экспозиции с 250 мк продуктов распада радона было обнаружено несколько линий в пределах выше названного района длин волн. Пять лет спустя, после экспонирования значительно большего числа пластинок как на выше описанном, так и на других спектрографах, было идентифицировано несколько линий наряду с теми, которые должны находиться в рентгеновских спектрах Pb, Bi и Po (все эти элементы являются продуктами распада радона)³⁰. Однако три линии 1082,6; 892 и 151 X нельзя было приписать ни одному из известных элементов. Было высказано предположение, что эти линии были L_{α_1} , L_{β_1} и K_{α_1} линиями элемента 85. Наблюдаемые длины волн находились в хорошем согласии с данными для элемента 85, вычисленными путем экстраполяции значений, полученных в тех же экспериментах для излучений элементов 82, 83 и 84 или путем интерполяции существующих данных для висмута и радия. Предполагали, что элемент 85 должен находиться в продуктах распада радона; в следующем году те же авторы³¹ заявили о приоритете своего открытия в связи с наблюдениями Миндера по β -распаду Ra-A (см. ниже). Валадарес³² подтвердил эти наблюдения и сообщил о дополнительных линиях 875, 880 и 917 X, которые он приписал L_{β} , L_{β_2} и L_{β_3} линиям элемента 85.

Линия L_{γ_1} ненадежна, так как она совпадает с L_{γ_1} линией висмута. Весьма детальный отчет о более ранних экспериментах был опубликован Хулубеем^{33, 34}. Он обнаружил, что 10^{-10} г полония можно

открыть возбуждением на антикатоде и что ядерное возбуждение рентгеновского излучения элемента 85 очень эффективно и, следовательно, его можно обнаружить в очень малых количествах. Наилучшие результаты были получены на спектрографе радиусом 75 и 150 см с тяжелой защитой, используемой для того, чтобы избежать вуалирования пластинок. Были проведены 24-часовые экспозиции с 200 мк радона. Предложенное название элемента — дор. Так как сейчас известно, что изотоп элемента 85 обнаружен при редко происходящем разветвлении в продуктах распада радона, вполне вероятно, что некоторые линии его рентгеновского спектра могут быть найдены в излучениях этих продуктов. Несмотря на то, что коэффициент разветвления при образовании элемента 85 очень мал, вполне возможно (если, например, β -распад Ra-A связан с сильной внутренней конверсией γ -излучения), что каждый атом получающегося элемента испустит квант рентгеновского излучения. Тем не менее, весьма сомнительно, чтобы такое слабое излучение можно было открыть, даже на описанном выше фокусирующем спектрографе. Особую осторожность нужно соблюдать при интерпретации рентгеновских спектров. Например, несколько необъяснимых побочных линий было обнаружено при рентгеноспектральном анализе висмута. Эти линии приписываются эффекту орбитальных перегруппировок возникающих атомов. Вполне вероятно, что некоторые из отмеченных излучений имели внутриядерное происхождение. Эти и другие случаи были проанализированы Хулубеем³⁵.

ЭЛЕМЕНТ 85 КАК ПРОДУКТ РАЗВЕТВЛЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ СЕМЕЙСТВАХ

Открытие искусственной радиоактивности и нейтрона в значительной степени способствовало развитию радиохимических исследований, в том числе изучению естественных радиоактивных элементов. Хотя теория не развилась настолько, чтобы предсказывать радиоактивные характеристики изотопов тяжелых элементов, эмпирическое изучение систематики α - и β -распада вскрыло достаточно определенные закономерности, позволяющие проделать уверенную интерполяцию радиоактивных констант изотопов как известных, так и неизвестных элементов. Отсюда появилось представление о том, что все изотопы элемента 85 должны быть радиоактивными*. Было обнаружено, что условия, необходимые для β -распада, в основном одинаковы для всех ядер. Были открыты закономерности распределения стабильных ядер, особенно с нечетными порядковыми номерами. Применительно к элементу 85 это дало возможность высказать предположение, что изотопы с массовыми числами 213, 215 и 217 будут устойчивы по отношению к любому виду β -распада. Два из них могут находиться в виде продуктов распада в недостающем радиоактивном ряду $4n+1$, один член которого Ra²³³ к этому времени был уже открыт³⁶.

На основании другой эмпирической закономерности, развитой Тернером⁴⁰, можно утверждать, что β -стабильные изотопы нечетных элементов имеют одно или два из трех массовых чисел $A+1$, $A-1$, $A-3$, где A — масса самого тяжелого устойчивого к β -распаду изотопа предшествующего элемента. Из этого правила следует, что более легкие изотопы элемента 85 с массовыми числами 211, 213, 215 должны быть устойчивы к β -распаду. Шинтльмейстер изучал отношения между энергией β -распада и изотопическим числом ($J=A-2Z$) и пришел к ошибочному выводу, что Ra-A и Th-A должны быть устойчивы к β -распаду³⁷. С другой стороны, Миндер показал, что изотопы с отно-

* Сейчас известно, что все идентифицированные изотопы с массами, большими 209 (далее Bi²⁰⁹) радиоактивны. *Прим. ред.*

шением $A - Z/Z > 1,56$ β^- -радиоактивны и сделал заключение, что Ra-A и Th-A должны быть β^- -активны³⁹.

Из-за сложности связи между энергией β^- -распада и периодом нельзя было сделать надежного предсказания величин периодов полураспада двух вышеназванных β^- -радиоактивных изотопов. Тем не менее Тернер оценил их периоды и β^-/α -коэффициенты разветвления. Для первого изотопа он предсказал период полураспада $\sim 0,1$ сек, так что β^-/α -коэффициент разветвления должен был быть примерно равным $5 \cdot 10^{-3}$. Для Th-A и, вероятно, Ac-A должны наблюдаться предельно малые значения коэффициента β^-/α . Рассматривалось также образование изотопа элемента 85 при распаде продукта, полученного путем захвата ядром радия теплового нейтрона³⁸.

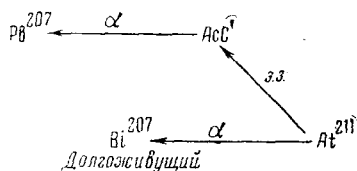
Когда энергия α -распада изображается в системе трех координат в зависимости от порядкового номера и массового числа, то точки ложатся на плавную вогнутую поверхность. Таким образом можно определить энергию α -распада неизвестных изотопов. Сравнительно простой характер отношения между энергией α -распада и периодом полураспада позволяет более точно предсказывать радиоактивные характеристики ядер. Таким способом было найдено, что 30-годовой природный Ac²²⁷ должен показывать заметную α -активность и что его дочернее вещество, изотоп неизвестного в то время элемента 87, в свою очередь, должен обладать определенной α -активностью (также как и β^- -активностью), переходя в результате α -распада в изотоп элемента 85^{37, 39, 40}.

В 1940 г. Миндер сообщил, что он обнаружил увеличение β^- -активности продуктов распада радона в течение первых тринадцати минут после его очистки на большую величину, чем это можно объяснить нарастанием активности Ra-B и Ra-C. Оказалось, что эта дополнительная активность обязана излучению, которое адсорбируется поглотителем с толщиной эквивалентной лишь на 1 мм воздуха. Миндер предположил, что эта активность принадлежит Ra-A. Однако убедительных химических доказательств образований элемента 85 он найти не смог. Тем не менее, Миндер предложил для нового элемента название гельвеций⁴¹. Тернер выразил сомнение в обоснованности этих утверждений, так как для небольшой части излучения наблюдалось несоответствие с той энергией β^- -распада, которую следовало ожидать. Карлик и Бернетт, повторяя опыты Миндера, не смогли подтвердить его результатов^{42, 43}.

ОТКРЫТИЕ АСТАТИНА

До пуска большого циклотрона в Калифорнийском университете в Беркли не имелось ускорителя, способного разогнать ионы гелия до такой энергии, при которой можно было бы преодолеть кулоновский барьер тяжелых элементов и, таким образом, достичь области энергий, где поперечные сечения реакций, вызванных α -частицами, становятся заметными. После пуска 60-дюймового циклотрона одной из первых исследованных реакций с тяжелыми ядрами явилась бомбардировка висмутовой мишени α -частицами. В результате облучения образуются два новых α -радиоактивных излучателя с пробегами 6,5 и 4,5 см в воздухе при нормальных условиях, причем 60% α -активности принадлежит длиннопробежной группе, а 40% короткопробежной. Оба излучателя имеют период полураспада 7,5 час.⁴⁴ Источник этой активности можно отделить дистилляцией от вещества мишени, а также от Hg, Pb, Tl, Bi и Po. Возможность образования исследуемого вещества в результате деления висмута исключается соображениями как физического, так и химического характера. Впоследствии оказалось, что химические свойства, описанные в первом сообщении⁴⁵, несколько не-

точно определены, но α -активность правильно приписывалась 7,5-часовому изотопу 85^{211} элемента, позже названного астатином. α -Распад этого изотопа дает частицу с пробегом 4,5 см. В результате другого типа распада, путем захвата орбитального электрона, образуется изотоп полония — $Ac-C'$, который имеет очень короткий период полураспада и испускает длиннопробежные (6,5 см) α -частицы. Радиоактивный распад At^{211} показан на приведенной ниже схеме



АСТАТИН В ПРИРОДЕ

Данных о β -активности A -продуктов в природных радиоактивных рядах сейчас достаточно много, но только для одного из трех случаев они, по-видимому, достаточно надежно установлены. Миндер и Тэрнер отметили, что отношение p/n для $Ra-A$, $Th-A$ и $Ac-A$ настолько велико, что их β -распад мало вероятен (см. стр. 1393). Самые ранние утверждения об открытии β -активности $Ra-A$ не подтвердились⁴¹⁻⁴³. Впоследствии Лей-Смит и Миндер⁵ привели доказательства β -распада $Th-A$. Торон из источника радиотория активностью в 40 мк пропускался между противоположно заряженными медными пластинами в течение 20 минут, предполагаемый продукт распада — астатин возгонялся с отрицательного электрода при 180° и конденсировался на охлаждаемой серебряной проволоке. Проволока затем помещалась в камеру Вильсона. По прошествии 10—20 минут изучались треки α - и β -частиц, источники которых находились в газе или на стенках камеры. α -треки появлялись парами, иногда с ними был связан трек β -частицы. Карлик и Бернерт не были в состоянии повторить этот эксперимент, хотя Лей-Смит и Д'Агостино подтвердили результаты своих наблюдений пять лет спустя⁴⁶. Сейчас известно, что период полураспада изотопа At^{216} слишком мал для того, чтобы открыть его в такого рода эксперименте.

В следующем году изучение энергии α -частиц, испускаемых $Ra-A$ дало доказательство существования очень короткоживущего дочернего вещества, испускающего α -частицы большой энергии⁴⁷. Источники $Ra-A$ готовились путем 10—15 сек экспозиций заряженных фольг 100 мк радона. α -Частицы регистрировались ионизационной камерой, снабженной 4-каскадным усилителем; импульсы просматривались на катодном осциллографе. В результате была открыта новая группа α -частиц с энергией 6,63 MeV, легко отличимая от частиц испускаемых $Ra-C'$. При изучении распада $Ra-A$ наблюдается рост активности, связанной продукту его β -распада, период которого не может превышать несколько секунд. Анализ характеристик α -частиц, испускаемых $Ra-A$ и его дочерним веществом⁴⁸, позволил определить β/α отношение для $Ra-A$; оно оказалось равным $3,3 \cdot 10^{-4}$, что находится в разумном согласии с оценкой Тернера⁴⁰ — $5 \cdot 10^{-3}$.

Попытки непосредственного обнаружения β -излучения были безуспешными^{49, 50}. Возможны два альтернативных объяснения вышеуказанных наблюдений. Радон сам по себе мог бы быть β -активен и α -частицы большой энергии испускались бы либо францием, дочерним веществом радона, либо изотопом астатиона, образованным при α -распаде франция. С другой стороны, разумно допустить, что быстрые частицы испускаются ядерным изомером $Ra-A$. Первая из этих альтернатив опровергается во всяком случае до тех пор, пока не будет

открыт изотоп франция с периодом полураспада большим, чем несколько минут (попытка выделения из продуктов распада радона новых радиоактивных излучателей из фракции щелочных металлов оказалась неудачной)⁵¹.

Вскоре после открытия β^- -разветвления при распаде Ra-A Карлик и Бернерт сообщили о β^- -распаде Th-A, а позже Ac-A. Сообщалось, что β^-/α отношение для Th-A равно $1,35 \cdot 10^{-4}$ и было найдено, что короткоживущий дочерний At²¹⁶ испускает α -частицы энергии 7,63 MeV⁵². Те же авторы установили, что отношение β^-/α для Ac-A равняется $5 \cdot 10^{-6}$, α -частицы, испускаемые короткоживущим At²¹⁵, имеют энергию 8,4 MeV^{53, 54}. На несостоятельность такого объяснения первых данных указали Флюгг и Кребс⁵⁵. Каждое β^- -ответвление отвечает главной цепи распада для C-продукта, так что, если каждое разветвление ведет к основному состоянию C-продукта, то освобождаемая энергия должна быть одинаковой для любого направления, так как каждый распад включает в себя эмиссию одной α - и одной β -частицы. В случае Ra-A полная энергия распада (сумма кинетических энергий α -частицы и ядра отдачи) равняется 6,09 MeV, а полная энергия распада Ra-B=0,96 MeV. Полная энергия α -распада At²¹⁸ составляет 6,75 MeV. Таким образом, энергия β^- -распада Ra-A должна быть 0,3 MeV. Эта величина совместима со значением коэффициента разветвления для простого разрешенного β^- -распада. Аналогичный расчет, проделанный для Th-A, показывает, что наблюдаемая энергия α -распада At²¹⁶ превышает сумму энергий распада A- и B-продуктов. В случае Ac-A ~0,75 MeV энергии доступно для β -распада.

Карлик и Бернерт подтвердили эти аномалии, но предположили, что их причиной может быть ядерная изомерия Th-C и, возможно, Ac-C⁵⁶. Однако если привлечь для объяснения этого явления ядерную изомерию, гипотеза β^- -распада A-продуктов становится излишней. Можно высказать в форме постулата, что распад торона и актинона частично приводит к образованию ядерных изомеров A-продуктов. При распаде этих изомеров вылетают α -частицы большой энергии^{57, 58}. Последняя гипотеза кажется сейчас наиболее правдоподобным объяснением результатов Карлик и Бернерта. Короткоживущие изотопы At²¹⁶ и At²¹⁵ обнаружены в параллельных цепочках распада, соответственно Ra²²⁶ и Ra²²⁷. Величины энергий α -частиц испускаемых At²¹⁶ и At²¹⁵ равны 7,79⁵⁹ и 8,00 MeV⁶⁰. Приведенные значения отличаются на большую в несколько раз величину, чем ошибка опыта, от данных Карлик и Бернерта. Карлик вновь вернулась к этому вопросу в обзоре об астатине⁶¹. Авиньон подтвердил наличие разветвления Ac-A (отношение $\beta^-/\alpha=0,9 \cdot 10^{-7}$) и отметил, что характеристики образующегося при таком распаде At²¹⁵ находятся в согласии с данными об изотопе, образующемся в результате распада Ra²²⁷⁶². Физер, согласно теоретическим расчетам, нашел рассматриваемое β^-/α отношение равным $6 \cdot 10^{-7}$ ⁵⁸. Такой коэффициент разветвления согласовывался бы с разрешенным β^- -распадом энергии 0,75 MeV⁵⁸.

Возможно, что β -распад Ra-A более сложен, чем описанный выше. Исследователи обращали внимание на возможную сложность спектра α -частиц при распаде At²¹⁸. Вален вернулся к изучению α -спектра активного осадка радона, используя пропорциональный счетчик и осциллограф⁶³. Он пришел к заключению, что отношение β^-/α для Ra-A составляет $2 \cdot 10^{-4}$ и что At²¹⁸, в свою очередь, претерпевает β^- -распад с коэффициентом $\beta^-/\alpha \lesssim 10^{-3}$. Описан продукт этого распада — Rn²¹⁸, α -излучатель с периодом полураспада 1,3 сек⁶⁴. С другой стороны, имеются данные, что Rn²¹⁸, обнаруженный как промежуточный дочерний продукт в цепочке распада U²³⁰, имеет период 0,02 сек⁶⁵.

Подведем итог положения вещей в настоящее время: Ra-A β -радиоактивный излучатель с отношением β^-/α , равным $3,3 \cdot 10^{-4}$; продук-

том его β^- -разветвления является At^{218} , изотоп с периодом полураспада 0,02 сек, испускающий α -частицы энергии 6,63 MeV. Возможно, что этот изотоп, в свою очередь, показывает β^-/α разветвление. Маловероятно, чтобы аналогичным образом распадался Th-A. Для установления достоверной схемы распада Ac-A нужны дальнейшие экспериментальные данные.

Изучение систематики α - и β -распада приводит к заключению, что природный изотоп франция Fr^{223} или Ac-K, образующийся при α -распаде актиния, также должен быть радиоактивным^{3, 57, 65}. Недавно Хайд и Гиорсо обнаружили эту активность⁶⁶. Они нашли, что β^-/α -отношение для Fr^{223} равно $4 \cdot 10^{-5}$. Значение периода полураспада дочернего At^{219} равняется 0,9 мин. Это достаточно большая величина для того, чтобы провести химические выделения и идентификацию активности. Эксперименты проводились также с источником актиния в 20 мк. At^{219} , распадаясь путем эмиссии α -частиц энергии 6,27 MeV, дает Bi^{215} , β^- -активный изотоп с периодом 8 минут. At^{219} претерпевает также β^- -распад, давая Rn^{219} с коэффициентом разветвления $\beta^-/\alpha = 0,03$. Спектроскопических доказательств наличия астатина в звездах не имеется.

НУКЛЕОГЕНЕЗИС ИЗОТОПОВ АСТАТИНА

Несмотря на то, что At^{211} имеет довольно малый период полураспада, он, с точки зрения химика, все же является наиболее важным изотопом астатина. Он получается при облучении висмута ионами гелия $\text{Bi}^{209}(\alpha, 2n)\text{At}^{211}$. Порог этой реакции ~ 21 MeV⁶⁷ и поперечное сечение увеличивается примерно до 0,9 барна при энергии α -частиц в 26 MeV. Если энергия α -частиц превышает 28 MeV, то достигается порог реакции $(\alpha, 3n)$ и образуется At^{210} . Этот изотоп распадается путем электронного захвата, образуя полоний, и излучает γ -кванты с энергией 1 MeV. Его период полураспада 8,3 час. Следовательно, продукт рассматриваемой ядерной реакции радиохимически значительно чище, если энергия бомбардирующих ионов гелия не превышает 28 MeV. Продукт (α, n) реакции At^{212} имеет слишком короткий период полураспада, чтобы внести свой вклад в активность астатина после выделения его из мишени. Поток ионов гелия в ускорителе как правило загрязнен дейтронами, так что в мишени обычно обнаруживается полоний, образующийся по реакции $\text{Bi}^{209}(d, n)\text{Po}^{210}$. Некоторое количество полония может также образовываться по реакции $\text{Bi}^{209}(\alpha, p2n)\text{Po}^{210}$. Изотоп астатина At^{211} распадается, с одной стороны, путем K-захвата, образуя Ac-C', а с другой — путем α -распада, давая долгоживущий изотоп висмута Bi^{207} , который затем претерпевает захват орбитального электрона⁶⁸.

Образование At^{219} и At^{218} уже обсуждалось в связи с вопросом о нахождении астатина в природе (см. стр. 1394 и выше). Изотопы с массовыми числами 214, 215 и 216 были идентифицированы как короткоживущие α -радиоактивные излучатели, получающиеся в параллельных цепочках распада Ra^{226} , Ra^{227} и Ra^{228} соответственно^{59, 69}. Изотоп At^{217} также короткоживущий α -радиоактивный излучатель, но следует отметить, что он является единственным изотопом астатина, находящимся в основной ветви главной цепи распада радиоактивного семейства. Он найден в $4n+1$ ряду, и, следовательно, образуется при распаде U^{237} или U^{233} ⁶⁹⁻⁷¹. At^{217} имеет короткий период полураспада — 0,018 сек и излучает α -частицы с энергией 7,023 MeV.

Изотоп с массовым числом 213 еще не описан. Все остальные известные изотопы с массовыми числами 200—212 получены при бомбардировке висмута ионами гелия соответствующей энергии⁷³.

Так как почти все эти изотопы весьма короткоживущие, то они представляют небольшой интерес для химика. At^{209} имеет период

5, 7 час; его продукты распада Bi^{205} и Pb^{205} — изучены⁷⁴. At^{208} существует в виде двух ядерных изомеров с периодами 1,7 и 7 час и является дочерним веществом относительно устойчивого легкого изотопа франция Fr^{212} с периодом полураспада 19,2 мин, который образуется при облучении тория протонами энергии 250 MeV⁷⁵.

Два более легких изотопа астатина At^{203} и At^{205} получают при облучении золота ускоренными ионами углерода^{76, 77}: $\text{Au}^{197}(\text{C}^{6+}, 4n)\text{At}^{205}$ и $\text{Au}^{197}(\text{C}^{6+}, 6n)\text{At}^{203}$. Радиоактивные свойства астатина обсуждались Мэддоком⁷⁸.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСТАТИНА

ВЫДЕЛЕНИЕ АСТАТИНА

Висмутовую мишень нужно эффективно охлаждать, так как в результате ее разогревания при бомбардировке астатин улетучивается. Применялось два типа мишеней: одни представляли алюминиевые диски, покрытые тонким слоем висмута, нанесенного путем испарения, другие приготавливались путем впрессовывания окиси висмута в отверстие в медной пластинке. Астатин отделялся от висмута дистилляцией в вакууме при температуре плавления висмута и конденсировался в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Вторая перегонка проводилась при комнатной температуре. Двукратная перегонка понижает содержание полония до 10^{-6} от его первоначальной концентрации. Выход из толстой мишени ($40 \text{ мг/см}^2 \text{ Bi}$) при энергии бомбардирующих частиц 28 MeV равен $1,2 \cdot 10^9$ распадов/мин/мА час^{79 *}.

В других опытах окись висмута растворялась в хлорной кислоте, висмут и некоторая часть полония осаждались фосфорной кислотой. Этот метод не эффективен в отношении отделения от полония⁸⁰.

ИЗМЕРЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ АСТАТИНА

Астатин наиболее удобно идентифицировать путем измерения его α -радиоактивности. Образец с высокой удельной активностью лучше всего измерять в виде тонких мишеней с толщиной не более 1 мг/см^2 , нанесенных на металлические диски. При приготовлении мишеней нужно обратить особое внимание на необходимость избежать потерь астатина за счет испарения⁷⁹. Образцы с низкой удельной активностью лучше готовить так, чтобы их толщина была больше длины свободного пробега α -частиц⁸⁰. Метод фотопластинок также пригоден для идентификации астатина⁸¹.

* Изотопы астатина могут быть получены также в результате реакций расщепления тяжелых ядер (см. например $^{138, 139}$) с сечениями образования порядка 10^{-26} см^2 , а также во вторичных реакциях $^{82}\text{Pb}(\text{Li}, xn)_{85}\text{At}$ и $^{83}\text{Bi}(\alpha, xn)_{85}\text{At}$ с сечениями 10^{-31} и 10^{-29} см^2 ¹⁴². Опишем кратко схему выделения астатина в радиохимически чистом виде из сложных смесей продуктов ядерных превращений, составленную Халкиным и др.¹⁴⁰, при разработке которой произведено уточнение некоторых свойств астатина, что будет отмечено ниже.

Облученная быстрыми протонами мишень растворялась при нагревании в азотной кислоте в колбе с обратным холодильником (потери астатина при этом не превышали 2—3%). Затем из 8 M солянокислого раствора, насыщенного хлором, производилась экстракция диизопропиловым эфиром. Астатин, в виде ионов AtCl_2^- или AtCl_4^- , перешедший в органическую фазу, рекстрагировался затем щелочным раствором станнита натрия. В щелочном растворе делался сброс металлических теллура и золота, а также гидроокиси лантана. Потери астатина в ходе этой операции были незначительными (см. примечание к стр. 1401). Щелочной раствор подкислялся соляной кислотой, вводилось 4 мг Те и астатин соосаждался с осадком металлического теллура. Затем проводилось пересаживание теллура, осадок растворялся в 8 M HCl при пропускании тока хлора и производилась указанная выше экстракция астатина диизопропиловым эфиром. Водная фаза после рекстракции содержала астатин в радиохимически чистом виде. В качестве дополнительной очистки можно использовать дистилляцию молекулярного астатина из 2 M H_2SO_4 в присутствии восстановителя — сульфата Fe^{2+} . Химический выход астатина при работе по данной схеме составлял 60+5%. Прим. ред.

Если доступны большие количества вещества, то можно измерять очень низкие удельные активности по рентгеновскому излучению $\text{As-A}'$ при помощи ионизационной камеры или сцинтилляционного счетчика⁷⁹.

Содержание астатина в биологических образцах можно оценить следующим образом: проба разлагается хлорной кислотой, астатин осаждается на осадке металлического теллура или выделяется на серебряной фольге. Потери астатина при разложении пробы не наблюдались (выход 98%)⁸².

СВОЙСТВА АСТАТИНА

Так как период полураспада At^{211} очень короткий, то макроколичества астатина не были выделены и сведения о его свойствах получены лишь из экспериментов с индикаторными количествами. По этой причине имеющиеся данные могли быть интерпретированы неверно, и основное внимание будет уделено описанию эксперимента*. Так как 650 атомов астатина дают 1 α -распад в минуту, то потребовались бы очень большие активности для того, чтобы приготовить растворы нормальной концентрации. Так, например, 1 М раствор астатина давал бы $1,54 \cdot 10^{16}$ α -частиц/мин/см³. Такая высокая активность приводила бы к значительным радиационным эффектам, в том числе к постоянному образованию перекиси водорода. Фактически самым концентрированным раствором был 10^{-8} М, а большинство исследований было проведено с растворами с концентрациями в интервале между 10^{-11} и 10^{-15} М. При таких разбавлениях влияние концентрации на термодинамические свойства очень велико и экстраполирование полученных результатов до макроскопических концентраций элемента неопределенно. Эти неопределенности будут возрастать, если имеет место диссоциация или ионизация, или если в результате реакции изменяется число молекул астатина. Несомненно, что некоторые выводы, полученные на основании экспериментальных данных, в дальнейшем будут признаны ошибочными^{79, 80, 88, 84}.

ЛЕТУЧЕСТЬ

Летучесть астатина с сухих твердых поверхностей зависит от их природы и проявляется лучше всего на чистом стекле и других подобных поверхностях. Грубо говоря, испарение с таких поверхностей приблизительно может быть описано экспоненциальной кривой с периодом полужизни (half-life) около одного часа при комнатной температуре. С поверхности золота или платины период полужизни равен примерно 16 часам. После растворения в азотной кислоте все еще имеются большие потери при испарении, так как значительная часть астатина остается в элементарном состоянии. Период полужизни астатина со стеклянной поверхности при 80° уменьшается до 4 часов. Как показал опыт, потери ~26% имеют место при сушке азотнокислых растворов на платиновых дисках⁷⁹. Различие в поведении астатина и йода очень хорошо проявляется при дистилляции вод-

* Интерпретация полученных данных затруднительна не только в связи со специфическим характером поведения ультрамалых количеств веществ в растворе (адсорбционные явления, в том числе сорбция на стекле, образование радиоколлоидов и т. д.), но и из-за наличия примесей в используемых исследователями реагентах. Роль этих примесей, пренебрежимо малая в «обычных» условиях работы с макроколичествами веществ, в условиях крайнего разбавления может весьма существенно повлиять на результаты эксперимента. Отметим, что картина химических свойств астатина в значительной степени прояснилась бы, если бы имелась соответствующая информация о поведении его ближайшего гомолога — йода в подобном интервале концентраций (10^{-10} — 10^{-15} М). *Прим. ред.*

ных растворов этих элементов. Когда улетучивается 90% водной фазы, то испаряются следующие количества астатина:

14% из 16 М азотнокислого раствора,
2% из 5 М азотнокислого раствора, содержащего 3 мг йода,
30% из 12 М солянокислого раствора,
9% из 13 М сернокислого раствора,
0% из 60% хлорнокислого раствора,
93% из 0,5 М сернокислого раствора + 0,05 М Fe^{2+}

Весь йод улетучивается из 5 М азотнокислого раствора, когда объем последнего уменьшается меньше, чем на 10%.

Из растворов четыреххлористого углерода и бензола соответственно 36 и 38% астатина содержатся в первых 90% дистиллята^{79, 80, 83}.

АДСОРБЦИЯ НА МЕТАЛЛАХ

При комнатной температуре пары астатина сильно сорбируются на поверхностях серебра, золота и платины; возможно это связано с химическим взаимодействием. При 325° адсорбция на серебре значительно сильнее, а на золоте соответственно слабее. По-видимому, астатин реагирует с чистой поверхностью серебра⁷⁹⁻⁸³.

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кроме элементарного астатина, очевидно, имеется три валентных состояния: астатид-ион At^- и еще два аниона, в которых астатин проявляет положительные состояния окисления, вероятно AtO^- и AtO_3^- . Показано, что анионы астатина должны образовываться в следующих растворах: 1 М и 0,1 М азотной кислоте; фосфатных буферных растворах при pH 3,5, 7,9, 11 и 13; 0,1 М азотной кислоте, насыщенном сернистым газом; 0,1 М растворе едкого натра, обработанного сульфитом натрия; 0,1 М азотной кислоте после окисления персульфатом калия при нагревании; в 0,1 М растворе едкого натра, окисленного гипохлоритом натрия и 0,5 М азотной кислоте при окислении бромом. В каждом случае знак иона определялся при помощи трехсекционной миграционной ячейки, представляющей собой U-образную трубку с платиновыми электродами⁷⁹.

Растворы астатина имеют критические потенциалы выделения — 1,22 В на катоде и — 1,45 В на аноде⁷⁹. Эти потенциалы измерялись по методу Жюлио⁸⁵. Природа электродных процессов неизвестна. Выделение на катоде обратимо и наблюдается только в растворах астатина, окисленного бихроматом. Когда астатин находится в растворе в элементарном состоянии, или после окисления персульфатом, то он не проявляет тенденции к выделению на катоде. Выделение астатина на аноде возможно из всех его растворов. Электроды, применявшиеся в этих экспериментах, были изготовлены из тонкой золотой фольги⁷⁹.

СОСОЖДЕНИЕ И РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Астатин хорошо адсорбируется на пылках, находящихся в растворе, а также на многих видах осадков. Сорбция уменьшается в присутствии йода, взятого в качестве носителя. Однако, если эксперименты проводились в чистых сосудах, содержащих растворы астатина в 10 М азотной кислоте, 0,5 М азотной кислоте и 0,1 М едком натре, то не наблюдалось потерь при центрифугировании с ускорением 2000 g. Элементарный астатин можно выделить из раствора при осаждении на элементарном, теллуре, металлическом серебре и на сульфидах различных тяжелых металлов, однако эффективность выделения сильно понижается в присутствии носителя — йода. Этот факт показывает, что указанное выше соосаждение можно объяснить адсорбцией^{80, 82-84}.

Валентное состояние At^- (астатид-ион) получается при восстановлении сернистой кислотой, водородом *in statu nascendi* и, с меньшей эффективностью, мышьяковистой кислотой. Раствор 0,25 М сульфата двухвалентного железа не восстанавливает астатин до астатид-иона*. Астатид-ион полностью удаляется из раствора при осаждении йодида серебра при всех значениях pH. Астатин соосаждается также с одинаковой эффективностью с йодидами таллия (I) и палладия (II). Если, однако, условия опыта таковы, что после восстановления осаждается металлическое серебро, то весь астатин будет обнаружен в этом осадке^{79, 80}. При осаждении йодида серебра элементарный астатин не удаляется из раствора. Окисление астатид-иона до элементарного состояния осуществляется ионами трехвалентного железа.

Положительное валентное состояние астатина — окси-анион, получается при окислении бромом, бихроматом или намного медленнее холодной азотной кислотой (а также ионами трехвалентного железа). При pH 13 в растворах астатина происходит диспропорционирование, которое приводит к образованию астатид-ионов и вышеуказанного положительного валентного состояния. Характерные реакции соосаждения не были описаны. Укажем, однако, что окси-анион соосаждается с осадком йодида серебра.

По аналогии с другими галоидами это валентное состояние может быть приписано иону AtO^- . Используя более сильные окислители, такие как персульфат или хлорноватистая кислота, можно получить еще одно состояние окисления, в котором астатин эффективно соосаждается на осадке йодата серебра. Предполагается, что состояние более высокой валентности должно отвечать иону AtO_3^- ** . Описан также ряд других реакций соосаждения^{83, 84}. Свинец и таллий можно выделить из растворов астатина осаждением их в виде хлоридов; при этом не наблюдается заметных потерь астатина. Теллур, осажденный сернистым газом из 3 N солянокислого раствора, захватывает астатин; таким образом осуществляется отделение последнего от полония. От теллура астатин можно затем отделить осаждением теллура станнитом натрия, астатин при этом остается в растворе. Астатин соосаждается с сульфидами висмута, ртути, серебра и сурьмы из 6 N солянокислых растворов, в щелочном растворе осаждение неполное. Астатин также захватывается рядом гидроокисей из растворов, содержащих его как в элементарном, так и в окисленном состояниях. Гидроокись лантана захватывает очень небольшое количество элементарного астатина, но когда астатин находится в окисленном состоянии, то его боль-

* Однако астатин в состоянии более высокой валентности восстанавливается до элементарного под действием солей Fe^{2+} . Это, в частности, показали опыты по летучести, в ходе которых выяснилось, что астатин в более высоком валентном состоянии в присутствии азотной, соляной, хлорной или серной кислот восстанавливается солями двухвалентного железа и может быть отогнан из раствора⁷⁹. *Прим. ред.*

** Подведем итог сказанному о состояниях положительной валентности астатина. При действии более мягких окислителей — брома, а также солей V^{5+} и Fe^{3+} получается состояние астатина, в котором он, с одной стороны, не экстрагируется органическими растворителями, а с другой, — не проявляет склонности к соосаждению с нерастворимыми йодатами. Это дает основание полагать, что валентность астатина после такого окисления является промежуточной между 0 и +5 (возможно, +3¹⁴¹). Отметим, что не имеется никаких доказательств того, что при вышеописанных реакциях получается одно и то же валентное состояние астатина.

При окислении хроматом, персульфатом, йодатом, висмутатом натрия, персульфатом калия, хлором, хлорноватистой кислотой, солями Ce^{4+} и т. д. получается состояние более высокой валентности. Аниону астатина в этом состоянии приписывают формулу AtO_3^- , так как он соосаждается с йодатами серебра и ряда других металлов.

Так как соосаждения астатина в окисленном состоянии с периодатами не наблюдалось, вопрос о существовании иона AtO_4^- и валентности +7 остается открытым. *Прим. ред.*

шая часть захватывается осадком. Предполагают, что осадок $\text{La}(\text{AtO}_3)_3$ весьма мало растворим *. При фракционном гидролизе нитрата висмута в растворах элементарного астатина им обогащаются первые фракции. На медной и висмутовой фольгах из 0,25 М азотнокислого раствора происходит выделение некоторого количества астатина. Все эти результаты были получены, когда в растворе не содержалось носителя-йода ^{79, 83}.

ЭКСТРАКЦИЯ АСТАТИНА

Изучение коэффициентов распределения астатина оказалось наиболее мощным и надежным методом изучения его валентных состояний. Коэффициент распределения элементарного астатина между четыреххлористым углеродом и 0,01 М азотной кислотой равен приблизительно 90, а между бензолом и той же водной фазой — 200 **. В этих исследованиях применялся астатин, очищенный возгонкой при комнатной температуре. Он растворялся в органическом растворителе и встряхивался с водной фазой. В первых экстракциях были получены более низкие значения коэффициента распределения, затем он приближался к почти постоянной величине. Воспроизводимость в этих экспериментах была плохой, возможно, из-за влияния чрезвычайно малых количеств окисляющих или восстанавливающих агентов, присутствовавших в системе.

При экстракции из 0,1 М раствора едкого натра происходит уменьшение коэффициента распределения примерно до 1,0 преимущественно за счет диспропорционирования, в результате которого образуются ионы At^- и AtO^- . При подкислении раствора до 0,1 М по азотной кислоте коэффициент распределения увеличивается до 25 в случае четыреххлористого углерода.

Было исследовано влияние различных окисляющих и восстанавливающих агентов на экстракцию астатина. Вначале проводилось изучение коэффициентов распределения астатина, растворенного в органическом растворителе, с 0,01 М раствором азотной кислоты, а затем с водными растворами, состав которых приведен в табл. 1, где представлены значения соответствующих коэффициентов распределения ⁷⁹.

* В упомянутой ранее в примечаниях работе ¹⁴⁰ дается таблица, в которой приведены результаты соосаждения астатина после восстановления его стагнитом натрия или окисления гипохлоритом в щелочном растворе.

Захват астатина осадками, выпадающими из щелочных растворов

| Осадок | Количество осадка, л. | Раствор | % соосажденного астатина |
|--------------------------|-----------------------|---|--------------------------|
| $\text{La}(\text{OH})_3$ | 8 | 0,1 М Na_2SnO_2 в 2 М NaOH | 5 |
| $\text{Th}(\text{OH})_4$ | 6,5 | То же | 9 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 10 | » » | 13 |
| Te | 5 | » » | 5 |
| Bi | 8 | » » | 10 |
| $\text{Th}(\text{OH})_4$ | 6,5 | 0,1 М NaClO в 2 М NaOH | 85 |
| $\text{Bi}(\text{OH})_3$ | 8 | То же | 87 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 10 | » » | 95 |

** Так как значения коэффициентов распределения (K_d) имеют тенденцию увеличиваться от хлора к йоду, представляет интерес сравнить их с соответствующим значением для астатина. Величина K_d для астатина в системе CCl_4 —0,01 М HNO_3 равняется 91 ⁷⁹; те же авторы получили для распределения ультрамалых количеств йода в той же системе — значение 31. Из сказанного выше (см. примечание к стр. 1398) ясно, что эти данные, вероятно, имеют лишь ориентировочный характер. Прим. ред.

ТАБЛИЦА 1

Влияние различных окисляющих и восстанавливающих агентов
на экстракцию астатина

| Органиче- ский раствори- тель | Кэффи- циент рас- пределения с 0,01 М/ /HNO ₃ | Водная фаза | Коэффи- циент рас- преде- ления |
|--|--|---|--|
| C ₆ H ₆ | 91 | 0,25 М сульфат железа (II) в 0,01 М растворе азотной кислоты | 89 |
| C ₆ H ₆ | 200 | 0,01 М азотная кислота, насыщенная сернистым газом | 3 |
| C ₆ H ₆ | 200 | Холодный 0,01 М раствор персуль- фата калия | 5 |
| C ₆ H ₆ | 200 | 0,1 М раствор персульфата калия при 50° | 0,1 |
| C ₆ H ₆ | 50 | 3 М соляная кислота | 0,66 |
| C ₆ H ₆ | 200 | 0,1 М раствор йодата калия в 0,01 М азотной кислоте | 16 |
| CCl ₄ | 90 | Насыщенный водный раствор мышья- ковистой кислоты | 31 |
| CCl ₄ | 50 | 1,1 М раствор йодида калия в 0,01 М азотной кислоте | 0,4 |
| CCl ₄ | 85 | 0,25 М раствор нитрата железа (III) в 0,01 М азотной кислоте | 2 |
| CCl ₄ | 85 | 0,1 М раствор брома в 0,01 М азот- ной кислоте | 0,05 |

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСТАТИНА

Так как доступны лишь ультрамалые количества астатина, то лишь некоторые физические свойства этого элемента и его соединений могут быть установлены. Однако некоторые физические константы могут быть получены интерполяцией и экстраполяцией, а также из теоретических или эмпирических данных о ближайших гомологах. В литературе имеются различные расчеты предполагаемого атомного веса элемента⁸⁶⁻⁸⁸. Рассчитанные значения первого и второго ионизационных потенциа-
лов⁸⁹, соответственно равны 9,5 и 18,2^{90, 91}.

Предсказанные значения температуры плавления и температуры кипения равны: т. пл.=411°, т. кип.=299°⁹². Основная частота двух-
атомной молекулы астатина оценена в 138,4 см⁻¹⁹³.

В работе⁹⁴ рассматривался вопрос о поляризации молекулы гидро-
да астатина.

ИЗОТОПЫ АСТАТИНА

Основные радиоактивные характеристики изотопов астатина пред-
ставлены в табл. 2, где представлено 19 изотопов с массовыми числами
от 202 до 219, полученных при помощи различных ядерных реакций или
обнаруженных в природе.

В этом разделе кратко рассматриваются некоторые радиоактивные
свойства изотопов астатина и проводится их сопоставление с изотопами
других тяжелых элементов. Шукарев провел аналогию между отсут-
ствием стабильных изотопов нечетных элементов Tc, Pm, At и Fr и от-
сутствием стабильных изотопов с нечетными массовыми числами у чет-
ных элементов Ag и Se⁹⁵. Однако эта аналогия, возможно, кажущаяся,
так как кроме неустойчивости к α-распаду, которая является общей для
тяжелых элементов, изотопы At²¹⁵ и Fr²¹⁹ как известно, характеризуются
устойчивостью как к β-распаду, так и к распаду путем электронного

захвата^{59, 96}. Спицын, исходя из отношений числа нейтронов к числу протонов для наиболее стабильных изотопов, пришел к выводу, что наиболее устойчивым изотопом астатина должен быть At^{211} ^{97, 98}.

ТАБЛИЦА 2
Изотопы астатина

| Изотоп | Период полураспада | Тип распада | Энергия излучения частиц MeV | Метод получения (ядерная реакция) |
|-------------------|----------------------------|--|--|---|
| $\text{At} < 202$ | 43 сек | α, β, γ | 6,50 | $\text{Bi} - \alpha, xn$ |
| $\text{At} < 203$ | 1,7 мин | α, β, γ | 6,35 | $\text{Bi} - \alpha, \gamma n$ |
| $\text{At} 203$ | 7 мин | α, β, γ | 6,10 | $\text{Bi} - \alpha, 10 n$; $\text{Au} - 1,6 n$ |
| $\text{At} 204$ | 25 мин | β, γ | | $\text{Bi} - \alpha, 9 n$ |
| $\text{At} 205$ | 25 мин | α, β, γ | 5,90 | $\text{Bi} - \alpha, 8 n$; $\text{Au} - \text{C}, 4 n$ |
| $\text{At} 206$ | 2,6 часа | β, γ | | $\text{Bi} - \alpha, 7 n$ |
| $\text{At} 207$ | 2,0 часа | $\beta, \gamma \sim 90\%$; $\alpha \sim 10\%$ | 5,75 | $\text{Bi} - \alpha, 6 n$ |
| $\text{At} 208$ | 6,3 часа | β, γ | | $\text{Bi} - \alpha, 5 n$ |
| $\text{At} 209$ | 5,5 часа | $\beta, \gamma \sim 95\%$; $\alpha \sim 5\%$ | 5,65 | $\text{Bi} - \alpha, 4 n$ |
| $\text{At} 210$ | 8,3 часа | $\beta, \gamma > 99\%$; $\alpha \sim 0,1\%$ | 5,519 (32%); 5,437 (31%); 5,355 (37%); | $\text{Bi} - \alpha, 3 n$ |
| $\text{At} 211$ | 7,5 часа | $\alpha \sim 40,6\%$; $\beta, \gamma \sim 59,4\%$ | 5,862 | $\text{Bi} - \alpha, 2 n$, расщепле- ние Th, U |
| $\text{At} 212$ | 0,25 сек | α | | $\text{Bi} - \alpha, n$ |
| $\text{At} 213$ | | α | 9,2 | потомок Ra^{223} |
| $\text{At} 214$ | $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ сек | α | 8,78 | дочерний Fr^{218} |
| $\text{At} 215$ | $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ сек | α | 8,00 | дочерний Fr^{218} и Po^{218} |
| $\text{At} 216$ | $3 \cdot 10^{-4}$ сек | α | 7,79 | дочерний Fr^{218} и Po^{216} |
| $\text{At} 217$ | 0,018 сек | α | 7,00 | дочерний Fr^{221} |
| $\text{At} 218$ | 1,5 сек | α | 6,7 | дочерний Po^{218} |
| $\text{At} 219$ | 0,9 мин | $\alpha \sim 97\%$; $\beta \sim 3\%$ | 6,27 | дочерний Fr^{223} |

Однако, в противоположность этому и некоторым другим предсказаниям, наиболее устойчивым изотопом астатина является At^{210} . Уэй составил таблицу данных энергий связи протонов и нейтронов для различных изотопов астатина⁹⁹.

Изменение энергии распада радиоактивных изотопов астатина в зависимости от их массовых чисел находится в очень хорошем согласии с закономерностями, которые известны для других тяжелых элементов. В качестве примера можно указать, что обычно кривая показывает внезапное изменение своего хода, когда число нейтронов ($A - Z$) равняется 126; при этом наблюдается резкое изменение радиуса ядра, что соответствует заполнению ядерной оболочки^{100, 101}.

Энергия распада падает от At^{200} до минимального значения, наблюдаемого для At^{210} . Затем после At^{211} она резко возрастает, достигая максимальной величины для неизвестного, но, вероятно, очень короткоживущего изотопа At^{213} . После этого значение энергии распада вновь постепенно уменьшается до тех пор, пока не начнет преобладать неустойчивость к β -распаду для изотопов, с массами, большими чем 219^{102, 103}.

Зависимость энергии α -распада изотопов астатина от их периода полураспада обычно имеет вид плавной кривой^{96, 104}.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АСТАТИНА

Сразу же вслед за открытием астатина было начато изучение его биологических свойств (Гамильтон). Несмотря на заметное различие в химических свойствах йода и астатина, последний все же концентрируется в щитовидной железе^{44, 105}, хотя и не так эффективно как йод (это показали опыты на крысах и морских свинках)^{105, 106}. Все галоиды,

кроме фтора и псевдо-галогена роданида, проявляют это свойство и каждый может замещаться другим по закону действующих масс¹⁰⁷. Если йод замещается астатином, то возникает гиперплазия. Гамильтон с сотрудниками провел на различных животных обширное исследование влияния инъекции At^{210} . С точки зрения возможного применения астатина в клинической практике, такого рода исследования были проведены на человеке¹⁰⁸⁻¹¹⁶. Крамер описал гематологическое действие астатина (At^{211})^{117, 118}.

ОБЗОРЫ

К настоящему времени появилось большое число обзоров, посвященных различным свойствам астатина¹¹⁹⁻¹³⁷. Многие из них представляли преходящий интерес, но два особенно полезны с точки зрения химика. Это — обзоры Эмелеуса¹³⁷ и Хайссинского¹³⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Corson, K. Mackenzie, E. Segré, *Nature*, **159**, 24 (1947).
2. E. Crane, *Ind. Eng. Chem. News. Edition*, **27**, 1302 (1949).
3. E. Wichers, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1431 (1950).
4. F. Allison, E. Bishop, A. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 616 (1932).
5. A. Leigh-Smith, W. Minder, *Nature*, **150**, 767 (1942).
6. C. Martin, *Nature*, **151**, 309 (1943).
7. E. Wagner, *Ztschr. Electrochem.*, **26**, 260 (1920).
8. I. Druce, *Chem. News*, **131**, 273 (1925).
9. F. Loring, J. Druce, *Chem. News*, **131**, 289 (1925).
10. F. Loring, J. Druce, *Chem. News*, **131**, 205 (1925).
11. F. Loring, J. Druce, *Chem. News*, **131**, 321 (1925).
12. F. Loring, J. Druce, *Chem. News*, **131**, 337 (1925).
13. O. Berg, I. Tacke, *Naturwiss.*, **26**, 571 (1925).
14. *Nature*, **116**, 943 (1925).
15. W. Prandtl, *Angew. Chem.*, **39**, 1049 (1926).
16. F. Loring, *Chem. News*, **132**, 407 (1926).
17. I. Friend, *Nature*, **117**, 789 (1926).
18. H. Herzfinkel, *C. r.*, **184**, 968 (1927).
19. O. Hahn, *Naturwiss.*, **14**, 758 (1926).
20. P. Foote, *Nature*, **114**, 789 (1924).
21. G. Hevesy, *K. Dansk. Videns. Selsk.*, **7**, 1 (1926).
22. G. Hevesy, R. Hobbie, *Ztschr. anorg. Chem.*, **208**, 107 (1932).
23. E. Anderson, *K. Dansk. Videns. Selsk.*, **16**, 1 (1938).
24. R. De. Separate, Bani Press, Dacca, **18**, (1937).
25. R. De. Separate, Bani Press, Dacca, **21** (1947).
26. F. Allison, E. Murphy, E. Bishop, A. Sommer, *Phys. Rev.*, **37**, 1178 (1931).
27. E. Bishop, *Phys. Rev.*, **43**, 38 (1933).
28. G. Toshniwal, *Bull. Acad. Sci. U. P. Agra*, **2**, 107 (1933).
29. H. Hulubei, Y. Cauchois, *C. r.*, **199**, 857 (1934).
30. H. Hulubei, Y. Cauchois, *C. r.*, **209**, 39 (1939).
31. H. Hulubei, Y. Cauchois, *C. r.*, **210**, 696 (1940).
32. M. Valadares, *Atti R. Acad. Lincei*, **2**, 1049 (1941).
33. H. Hulubei, *Bull. Soc. Roum. Phys.*, **45**, 3 (1944).
34. H. Hulubei, *Bull. Acad. Romaine*, **27**, 124 (1945).
35. H. Hulubei, *J. Chim. Phys.*, **44**, 225 (1947).
36. R. Gregoire, *C. r.*, **206**, 1477 (1938).
37. I. Schintlmeister, *Osterr. Chem. Ztg.*, **41**, 315 (1938).
38. H. McKay, *Chem. and Ind.*, **1939**, 762.
39. W. Minder, *Helv. Phys. Acta*, **11**, 497 (1938).
40. L. Turner, *Phys. Rev.*, **57**, 950 (1940).
41. W. Minder, *Helv. Phys. Acta*, **13**, 144 (1940).
42. B. Karlik, T. Bernert, *Naturwiss.*, **30**, 685 (1942).
43. B. Karlik, T. Bernert, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa*, **151**, 255 (1942).
44. D. Corson, K. Mackenzie, *Phys. Rev.*, **57**, 250 (1940).
45. D. Corson, K. Mackenzie, E. Segré, *Phys. Rev.*, **57**, 459 (1940).
46. A. Leigh-Smith, O. D'Agostino, *Rend. Ist. Sanita Pub.*, **10**, 523 (1947).
47. B. Karlik, T. Bernert, *Naturwiss.*, **31**, 298 (1943).
48. B. Karlik, T. Bernert, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa*, **152**, 103 (1943).
49. H. Labhart, H. Medicus, *Helv. Phys. Acta*, **16**, 225 (1944).
50. H. Labhart, H. Medicus, *Helv. Phys. Acta*, **16**, 392 (1944).
51. B. Karlik, T. Bernert, *Naturwiss.*, **33**, 23 (1946).
52. B. Karlik, T. Bernert, там же, **31**, 492 (1943).

53. B. Karlik, T. Bernert, там же, **32**, 44 (1944).
54. B. Karlik, T. Bernert, *Anzeig. Akad. Wiss. Wien*, **81**, 2 (1944).
55. S. Flügge, A. Krebs, *Naturwiss.*, **32**, 71 (1944).
56. B. Karlik, T. Bernert, *Ztschr. Phys.*, **132**, 51 (1944).
57. N. Feather, *B. A. E. R. Br.*, **1945**, 640.
58. N. Feather, *Nuclear Stability Rules*, Cambridge, 1952.
59. A. Ghiorso, W. Meinke, G. Seaborg, *Phys. Rev.*, **74**, 695 (1948).
60. W. Meinke, A. Ghiorso, G. Seaborg, *Phys. Rev.*, **75**, 314 (1949).
61. B. Karlik, *Monatsh.*, **77**, 348 (1947).
62. P. Avignon, *J. Phys. Radium*, **11**, 521 (1950).
63. R. Walen, *C. r.*, **227**, 1090 (1948).
64. R. Walen, *J. Phys. Radium*, **10**, 95 (1949).
65. M. Studier, E. Hyde, *Phys. Rev.*, **74**, 591 (1948).
66. E. Hyde, A. Ghiorso, *NS. At. Energy Comm. Rep. UCRL-2019*, Nov. 1952.
67. E. Kelly, E. Segrè, *Phys. Rev.*, **75**, 999 (1949); UCRL-207, AECU-88.
68. L. Germain, *Phys. Rev.*, **78**, 90 (1950) и UCRL-770.
69. A. C. English, I. E. Cranshaw, P. D. Demers, I. A. Harvey, E. P. Hincus, I. V. Jelley, A. N. May, *Phys. Rev.*, **72**, 253 (1947).
70. F. Hagemann, L. I. Katzin, M. H. Studier, G. T. Seaborg, A. Ghiorso, *Phys. Rev.*, **72**, 252 (1947).
71. Те же, *Phys. Rev.*, **79**, 435 (1950).
72. T. E. Cranshaw, I. A. Harvey, *Canad. J. Res.*, **26A**, 243 (1948).
73. G. W. Barton, *Phys. Rev.*, **82**, 13 (1951).
74. K. L. Hall, *U. S. AEC, Rept.*, UCRL-1460 (1951).
75. E. K. Hyde, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **77**, 765 (1950).
76. J. F. Miller, I. G. Hamilton, T. M. Putman, H. R. Haymond, G. B. Rossi, *U. S. A.E.C. Rept.*, UCRL-881 (1950).
77. I. M. Hollander, *U. S. A.E.C. Rept.*, UCRL-1936 (1951).
78. A. G. Maddock, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **5**, 270 (1951).
79. G. L. Johnson, R. F. Leininger, E. Segrè, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1 (1949).
80. A. H. Aten, T. Doorgeest, U. Hollstein, H. P. Moeken, **77**, 174 (1952).
81. E. Broda, *Monatsh.*, **80**, 765 (1949).
82. W. M. Garrison, J. D. Gile, R. D. Maxwell, I. G. Hamilton, *Anal. Chem.*, **23**, 204 (1951).
83. D. R. Corson, K. R. McKenzie, E. Segrè, *Phys. Rev.*, **58**, 672 (1940).
84. E. Segrè, K. P. McKenzie, D. R. Corson, *Phys. Rev.*, **57**, 1087 (1940).
85. F. Joliot, *J. Chim. Phys.*, **27**, 119 (1930).
86. E. W. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2351 (1926).
87. F. H. Loring, *Chem. Prod.*, **2**, 24 (1939).
88. F. H. Loring, *Chem. News*, **125**, 309 (1922).
89. G. Piccardi, *Atti. R. Accad. Lincei*, **6**, 428 (1927).
90. W. Finkelburg, *Ztschr. Naturforsch* **2a**, 16 (1947).
91. W. Finkelburg, *F. Stern, Phys. Rev.*, **77**, 303 (1950).
92. J. E. Durand, *Bull. Soc. Chim.*, **3**, 1382 (1936).
93. C. H. Clark, C. W. Scaife, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1394 (1937).
94. C. H. Clark, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, **3**, 208 (1936).
95. С. А. Щукарев, *ЖОХ*, **19**, 391 (1949).
96. L. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
97. В. И. Спичин, *ДАН*, **72**, 41 (1950).
98. В. И. Спичин, *ДАН*, **71**, 1053 (1950).
99. K. Way, *U. S. A.E.C. Rept.*, AECD-2484 (1949).
100. A. Berthelot, *C. r.*, **227**, 829 (1948).
101. B. Karlik, *Acta Phys. Austria* **2**, 182 (1918).
102. L. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **74**, 1730 (1948).
103. L. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, **75**, 1096 (1949).
104. W. Jentschke, *Phys. Rev.*, **77**, 98 (1950).
105. J. G. Hamilton, M. H. Soley, *Proc. Nat. Acad.*, **26**, 483 (1940).
106. J. G. Hamilton, M. H. Soley, *J. Appl. Phys.*, **12**, 314 (1941).
107. F. J. Baumann, N. Metzger, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 536 (1949).
108. J. G. Hamilton, C. W. Asling, W. M. Garrison, K. G. Scott, D. Axelrod-Heller, *U. S. A.E.C. Rept.*, UCRL-477 (1949).
109. Те же, UCRL-1694 (1952).
110. Те же, UCRL-2001 (1952).
111. Те же, AECD-2901 (1950).
112. Те же, AECD-2928 (1950).
113. Те же, AECD-3141 (1951).
114. Те же, AECD-3200 (1951).
115. Те же, AECD-3219 (1951).
116. Те же, AECD-3282 (1951).
117. H. P. Kramer, *U. S. AFC Rept.*, UCRL-559 (1949).
118. H. P. Kramer, *U. S. AEC Rept.*, UCRL-647 (1950).
119. J. M. Bligh, *Sci. Prog.*, **21**, 109 (1926).

120. F. Allison, *J. Chem. Educ.*, **10**, 71 (1933).
 121. I. Noddack, *Усп. химии*, **4**, 11 (1935).
 122. P. M. Tyler, *U. S. Dep. Int. Bur. Mines, Min. Yearbk.*, **1937**, 759.
 123. J. G. Hamilton, *J. Appl. Phys.*, **12**, 440 (1941).
 124. E. Segrè, *J. Appl. Phys.*, **12**, 309 (1941).
 125. S. Kilpi, *Suomen. Kemist.*, **17A**, 66 (1944).
 126. В. А. Яковлев, *Усп. химии*, **15**, 125 (1946).
 127. F. A. Paneth, *Nature*, **157**, 8 (1947).
 128. R. E. Dodd, P. L. Robinson, *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **44**, 50 (1947).
 129. K. Kuroda, *Kagaku no Ryōiki*, **1**, 44 (1947).
 130. L. H. Cragg, *Canad. Chem.*, **31**, 455, 458, 472 (1947).
 131. J. W. Irvine, *U. S. Naval Med. Bull.* (1948).
 132. L. Martin, *Ann. Soc. Roy. Sci. Med., Nat., Bruxelles*, **1**, 137 (1948).
 133. K. E. Zimens, *Festschr. J. Arvid, Hedvall*, **1948**, 43.
 134. G. T. Seaborg, *Naturwiss.*, **2**, 93 (1949).
 135. M. Haissinsky, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 668 (1949).
 136. G. T. Seaborg, *Nat. Nuclear Energy Series, U. S.*, **14 B**, 1572 (1949).
 137. H. J. Emeleus, *Sci. Prog.*, **38**, 609 (1950).
 138. Б. В. Курчатов, В. Н. Мехедов, Л. В. Чистяков, М. Я. Кузнецова, Н. И. Борисова, В. Г. Соловьев, *ЖЭТФ*, **35**, 56 (1958).
 139. А. К. Лаврухина, С. С. Родин, *Радиохимия*, **2**, 83 (1960).
 140. Б. Н. Беляев, Ван Юн-юй, Е. Н. Синотова, Л. Нэмет, В. А. Халкин, Выделение астатина из Rb, Bi и Th, облученных протонами с се энергией 660 MeV, ОИЯИ, Дубна, 1959 г.
 141. E. Anders, *Ann. Rev. Nucl. Science*, **9**, 203 (1959).
-