

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.169

## АСТАТ

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

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. История открытия . . . . .	193
2. Изотопы астата . . . . .	194
3. Астат в природе . . . . .	197
4. Методы получения и выделения астата . . . . .	197
5. Физические свойства астата . . . . .	200
6. Химические свойства астата . . . . .	201
7. Астат в органических соединениях . . . . .	209
8. Биологическое поведение астата . . . . .	211

Астат — наименее распространенный элемент на нашей планете. В земной коре в качестве короткоживущих членов естественных радиоактивных семейств его содержится  $\sim 70 \text{ мкг}^1$ . Для исследователей астат стал доступен только после получения его в результате ядерного синтеза, поэтому его с полным правом можно отнести к синтетическим элементам.

Несмотря на то что химические свойства астата начали изучать четверть века тому назад, многое в поведении этого элемента вызывает сомнения, и в настоящее время мы знаем о нем относительно мало. Это связано прежде всего с отсутствием стабильных и долгоживущих изотопов астата, что делает неизбежным проведение всех исследований на уровне ультрамикроколичеств со всеми вытекающими отсюда трудностями. Кроме того, следует иметь в виду, что астат способен образовывать большое число валентных состояний, некоторые из которых обладают высокой реакционной способностью.

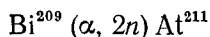
Проявляя в одних случаях неметаллические, а в других металлические свойства, астат представляет собой один из наиболее интересных элементов периодической системы.

### 1. История открытия

Существование 85-го элемента периодической системы впервые предсказал Менделеев. В начале 20-х годов Вагнер<sup>2</sup>, исходя из физической основы периодического закона, вновь высказал предположение о существовании пятого члена подгруппы галогенов. С этого времени начались интенсивные поиски его в природных объектах. Одно за другим ста-

ли появляться сообщения об обнаружении 85-го элемента<sup>3-7</sup>. Вновь открытому элементу приписывали определенные химические свойства и присваивали звучные названия — алабамий<sup>6</sup>, гельвеций<sup>7</sup>, англөгельвеций<sup>8</sup>, лептин<sup>9</sup>, дакин<sup>10</sup>. Более тщательная проверка выделения и методов идентификации 85-го элемента, которые использовались в ранее отмеченных работах, привела к выводу, что существование его нельзя считать доказанным<sup>11-14</sup>. Масс-энергетическая зависимость для тяжелых ядер<sup>15</sup> показывает, что в элементе 85 число протонов и нейтронов находится в таком соотношении, из которого нельзя ожидать значительной устойчивости ядер этого элемента, а следовательно, и его изотопов с большим периодом полураспада. В природных объектах элемент 85 встречается только в следовых количествах как короткоживущий дочерний продукт в естественных радиоактивных рядах. Поиски данного элемента в природных образцах с использованием химических методов выделения, разработанных для его ближайшего аналога — иода, не могли привести к успешным результатам. Это прежде всего было связано с длительностью методов выделения из природных объектов и отсутствием достаточно долгоживущих изотопов 85-го элемента. Карлик<sup>16</sup> и Холубей<sup>17</sup> дали подробный критический обзор безуспешных поисков недостающего галогена и ошибочных сообщений об его открытии.

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



Впоследствии ученые, открывшие этот элемент, дали ему название *astatin*<sup>19</sup>, от греческого *αστατος* (неустойчивый). Это название удачно отражает природу элемента. До 1962 г. в русской химической литературе было распространено название астатин. В настоящее время за этим элементом закреплено название астат.

## 2. Изотопы астата

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

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

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

ТАБЛИЦА 1<sup>20</sup>

## Изотопы астата

Изотоп	Период полураспада	Тип распада	Энергия $\alpha$ -частиц, (MeV)	Метод получения
At <sup>200</sup>	0,8 мин.	$\alpha$	6,42 (~60%) 6,47 (~40%)	Au+C <sup>12</sup>
At <sup>201</sup>	1,5 мин.	$\alpha$	6,348	Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup>
At <sup>202</sup>	3 мин.	$\gamma$ (12%) $\alpha$ з. (88%)	6,133 (64%) 6,231 (36%)	Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup>
At <sup>203</sup>	7,1—7,4 мин.	$\alpha$ (14%) $\alpha$ з. (86%)	6,09	Bi ( $\alpha$ , 10 n) Pt+N <sup>14</sup> Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup>
At <sup>204</sup>	9—9,3 мин.	$\alpha$ (4,5%) $\alpha$ з. (95,5%)	5,95	Bi ( $\alpha$ , 9 n) Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup>
At <sup>205</sup>	22,7—26,2 мин.	$\alpha$ (18%) $\alpha$ з. (82%)	5,90	Bi ( $\alpha$ , 8 n) Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup> Pt+N <sup>14</sup>
At <sup>206</sup>	22—29,5 мин.	$\alpha$ (0,9%) $\alpha$ з. (>99%)	5,7—5,9	Bi ( $\alpha$ , 7 n) Au+C <sup>12</sup> , N <sup>14</sup> , O <sup>16</sup>
At <sup>207</sup>	1,8—2 час.	$\alpha$ (~10%) $\alpha$ з. (~90%)	5,75	Bi ( $\alpha$ , 6 n) Au+N <sup>14</sup> дочерн. Rn <sup>207</sup>
At <sup>208</sup>	1,7 час.	$\alpha$ (0,5%) $\alpha$ з. (99,5%)	5,65	Bi ( $\alpha$ , 5 n) дочерн. Fr <sup>212</sup>
At <sup>209</sup>	5,5 час.	$\alpha$ (~5%) $\alpha$ з. (~95%)	5,642	Bi ( $\alpha$ , 4 n) дочерн. Rn <sup>209</sup>
At <sup>210</sup>	8,3 час.	$\alpha$ (0,17) $\alpha$ з. (>99%)	5,519 (32%) 5,437 (31%) 5,355 (37%)	Bi ( $\alpha$ , 3 n) дочерн. Rn <sup>210</sup>
At <sup>211</sup>	7,2—7,5 час.	$\alpha$ (40,9%) $\alpha$ з. (59,1%)	5,862	Bi ( $\alpha$ , 2 n) дочерн. Rn <sup>211</sup>
At <sup>212</sup>	0,22—0,305 сек.	$\alpha$	7,60 (20%) 7,66 (80%)	Bi ( $\alpha$ , n)
At <sup>212m</sup>	0,120 сек.	$\alpha$	7,82 (80%) 7,88 (20%)	Bi ( $\alpha$ , n)
At <sup>213</sup>	$\ll 1$ сек.	$\alpha$	9,2	Продукт распада Ra <sup>225</sup>
At <sup>214</sup>	$2 \times 10^{-6}$ сек.	$\alpha$	8,78	Дочерн. Fr <sup>218</sup> в ряду Ra <sup>226</sup>
At <sup>215</sup>	короткий	$\alpha$	8,04	Природный—дочерн. AcA
At <sup>215</sup>	$10^{-4}$ сек.	[ $\alpha$	8,00	Дочерн. Fr <sup>219</sup> в ряду Ra <sup>227</sup>
At <sup>216</sup>	$3 \times 10^{-6}$ сек.	$\alpha$	7,79	Дочерн. Fr <sup>220</sup> в ряду Ra <sup>228</sup>
At <sup>217</sup>	0,018 сек.	$\alpha$	7,05	Дочерн. Fr <sup>221</sup> в ряду U <sup>233</sup>
At <sup>218</sup>	1,5—2,0 сек.	$\alpha$	6,6976 (94%) 6,653 (6%)	Природный—дочерний RaA
At <sup>219</sup>	0,9 мин.	$\alpha$ (97%) $\beta$ (3%)	6,27	Природный—дочерний AcK

Ряд авторов высказывает предположение, что астат, подобно элементам 43 и 61, вообще не имеет  $\beta$ -стабильных ядер<sup>29</sup>.

Изложенные закономерности показывают, что наиболее долгоживущим изотопом астата является At<sup>210</sup> с периодом полураспада 8,3 часа. Сравнимые периоды полураспада имеют At<sup>209</sup> (5,5 часа) и At<sup>211</sup> (7,3 часа).

В некоторых работах, посвященных изучению изотопов астата, отмечалось, что  $\text{At}^{208}$  имеет изомер с периодом полураспада 6,3 часа<sup>30</sup>. Были обнаружены также изомеры  $\text{At}^{204m}$  (25 мин.) и  $\text{At}^{206m}$  (2,9 часа)<sup>30</sup>. Более тщательная проверка периодов полураспада  $\text{At}^{208}$ ,  $\text{At}^{206}$  и  $\text{At}^{204}$  по периодически выделяемому дочернему полонию не показала присутствия отмеченных выше долгоживущих изомеров<sup>31</sup>. Вероятно, сведения о существовании изомеров обусловлены ошибками методического характера.

Для изучения химических свойств астата наиболее удобны его относительно долгоживущие изотопы с массовыми числами 209, 210 и 211. Эти изотопы обычно получают при облучении висмута  $\alpha$ -частицами.

Функция возбуждения  $\text{Bi}^{209}(\alpha, 2n)\text{At}^{211}$  изучена достаточно подробно<sup>32, 33</sup>. Ее порог соответствует 21 MeV, а выход  $\text{At}^{211}$  достигает максимума при энергии  $\alpha$ -частиц, равной 26 MeV. Важно отметить, что для получения чистого  $\text{At}^{211}$  без примеси других изотопов энергия ионов гелия не должна превышать 29 MeV — порога реакции  $(\alpha, 3n)$ . Эти условия необходимо соблюдать, когда измерение активности астата проводят путем регистрации  $\alpha$ -частиц, так как  $\text{At}^{210}$  распадается на 99% в 138-дневный  $\text{Po}^{210}$ , также испускающий  $\alpha$ -частицы. Правда, распад  $\text{At}^{211}$  на 59,1% осуществляется путем захвата орбитального электрона с образованием  $\text{Po}^{211}$ , но последний имеет период полураспада всего 0,52 сек., и практически любой акт распада  $\text{At}^{211}$  приводит к выбросу  $\alpha$ -частицы. Спектр  $\alpha$ -частиц  $\text{At}^{211}$  имеет очень характерный вид: линия 5,862 MeV —  $\alpha$ -частицы самого  $\text{At}^{211}$  и линия 7,43 MeV —  $\alpha$ -частицы  $\text{Po}^{211}$ . Гарантеей чистоты образца  $\text{At}^{211}$  служит отношение интенсивностей энергий 5,862 и 7,430, которые должны быть равны 40/60.

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

Для получения больших количеств изотопа  $\text{At}^{209}$  наиболее часто используют реакцию  $\text{Bi}^{209}(\alpha, 4n)\text{At}^{209}$ . Правда, образцы, полученные по такому методу, обязательно загрязнены другими изотопами астата. Малое количество совершенно чистого  $\text{At}^{209}$  можно выделить как дочерний продукт из  $\text{Ra}^{213}$ , получаемого при облучении тория протонами с энергией 350 MeV<sup>21, 30</sup>.

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

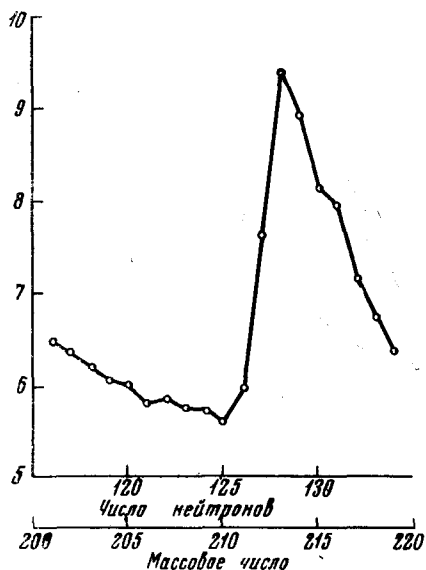
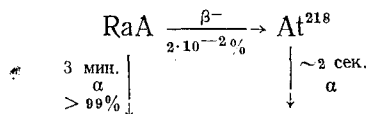


Рис. 1. Энергия  $\alpha$ -частиц изотопов астата в зависимости от массового числа (и числа нейтронов)

Основные ядерные свойства и схемы  $\gamma$ -переходов для некоторых изотопов астата подробно излагаются в обзоре Хайда<sup>20</sup>.

### 3. Астат в природе

Исходя из процессов радиоактивного распада в урановом ряду Хан высказал предположение о возможности образования изотопов астата при  $\beta$ -распаде полония<sup>35</sup>. Карлик и Бернерт<sup>36</sup>, а затем Вален<sup>37</sup>, изучая радиоактивность дочерних продуктов радона, обнаружили, что незначительная часть RaA ( $\text{Po}^{218}$ ) распадается по схеме:



Наличие в свежевыделенном образце RaA наряду с  $\alpha$ -частицами с энергией 5.99 MeV, обусловленных распадом этого изотопа полония  $\alpha$ -частиц с энергией 6.63 MeV, служило доказательством образования  $\text{At}^{218}$  при  $\beta$ -распаде RaA.

Открытие  $\beta$ -разветвления при распаде RaA послужило толчком для изучения полониевых фракций других естественных радиоактивных рядов с целью обнаружения новых природных изотопов астата. Карлик и Бернерт<sup>38</sup> сообщили о  $\beta$ -распаде AsA ( $\text{Po}^{215}$ ). Они установили, что AsA на  $5 \cdot 10^{-4}\%$  претерпевает  $\beta$ -распад, образуя  $\text{At}^{215}$ , который распадается с периодом  $10^{-4}$  сек., испуская  $\alpha$ -частицы с энергией 8.4 MeV. Авиньон<sup>39</sup> провел более тщательные исследования и уточнил энергию  $\alpha$ -частиц  $\text{At}^{215}$  (8.00 MeV) и отношение  $\beta/\alpha$  ( $0.9 \cdot 10^{-7}$ ). Данный изотоп был обнаружен<sup>40</sup> так же как продукт последовательных  $\alpha$ -распадов Ra<sup>227</sup>.

На основании закономерности  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов в естественных радиоактивных рядах было сделано предположение, что As<sup>227</sup> в результате редких случаев  $\alpha$ -распада образует цепочку, параллельную основному ряду<sup>9</sup>. Хайд и Гиорсо<sup>41</sup> выделили из источника As<sup>227</sup> в 20 мкюри фракцию франция, в которой, в свою очередь, химическим путем был идентифицирован  $\text{At}^{219}$ . Было показано, что  $\text{At}^{219}$  имеет период полураспада 0.9 мин., на 97% распадается с испусканием  $\alpha$ -частиц с энергией 6.27 MeV и на 3% претерпевает  $\beta$ -распад. Работа<sup>41</sup> представляет единственный случай химической идентификации изотопа астата из природного объекта. Достоверно установлено, что в природных радиоактивных образцах могут быть обнаружены только три коротко живущих изотопа астата  $\text{At}^{215}$ ,  $\text{At}^{218}$  и  $\text{At}^{219}$ , являющихся членами радиоактивных семейств. Этим объясняется тот факт, что в последнее время интерес к поискам и исследованию природного астата несколько понизился.

### 4. Методы получения и выделения астата

При получении астата на циклотронах по реакции ( $\alpha$ ,  $xn$ ) металлический висмут наплавляют или напыляют слоем толщиной 50—100 мг/см<sup>2</sup> на алюминиевую подложку. В случае облучения окиси висмута в качестве подложки используется медная пластинка, в отверстия которой впрессовывается  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Во избежание потерь астата во время облучения в результате сублимации, подложки с обратной стороны охлаждаются водой\*.

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

Астат, образующийся в результате облучения висмута  $\alpha$ -частицами, является основным продуктом реакции ( $\sigma \approx 10^{-24} \text{ см}^2$ ), и вклад радиоактивных изотопов других элементов незначителен ( $\sigma \approx 10^{-26} \text{ см}^2$ )<sup>42, 43</sup>. Для отделения образующегося астата от основной массы металлического висмута и от полония часто используют высокую летучесть астата. Дистилляцию проводят в токе азота (при давлении в несколько миллиметров рт. ст.) или в вакууме при нагревании мишени до 300—600°. Пары астата конденсируются на охлаждаемой жидким воздухом или сухим льдом поверхности стеклянной ловушки. Для получения радиохимически чистого астата производится его повторная возгонка<sup>18, 44</sup>. Выход  $\text{At}^{210}$  составляет 5—15%. Это связано с неполнотой выделения астата из висмута в газовую фазу при 600°; при более высокой температуре начинается возгоняться висмут.

Высказано предположение<sup>30</sup>, что удерживание астата в висмутовой мишени связано с образованием нелетучих соединений его с висмутом внутри облучаемой  $\alpha$ -частицами мишени. Это подтверждается тем, что дистилляция при 700—800° на воздухе приводит к удалению из висмутовой мишени до 80% астата<sup>30</sup>. По-видимому, при нагревании на воздухе соединение висмута с астатом разлагается с образованием окиси висмута и свободного астата. Основываясь на этих данных, Аппельман<sup>45</sup> разработал следующую схему выделения астата из висмутовой мишени.

Облученную висмутовую мишень помещают в стакан из нержавеющей стали и нагревают до 270° для удаления летучих примесей. Последующую дистилляцию астата производят при 800°. Дистиллят собирают на охлаждаемой водой платиновой пластинке, подвешенной над расплавленной мишенью. Для окончательной очистки астата платину помещают в кварцевую трубку и при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. и 130° отгоняют примеси, после чего производят повторную дистилляцию астата при 500°. Чистый астат конденсируется в U-образной трубке, охлаждаемой сухим льдом. Со стенок трубки астат смывают 0,5 мл разбавленной азотной кислоты. Выход в этом случае достигает 30%, и концентрация астата в растворе составляет  $\sim 10^{-8} \text{ М}$ .

Метод дистилляции используется также для выделения астата из других мишеней, например золота<sup>46</sup>. При этом облученную мишень растворяют в расплавленном свинце или висмуте, после чего производят отгонку астата.

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

В работе<sup>48</sup> для отделения астата от висмута использована экстрагируемость его изопропиловым эфиром. Висмутовую мишень растворяют в азотной кислоте, раствор упаривают, но не досуха, так как небольшие количества азотной кислоты не мешают дальнейшим операциям, и прибавлением концентрированной соляной кислоты раствор доводят до 8 М по  $\text{HCl}$ . Далее раствор охлаждают, и астат экстрагируют изопропиловым эфиром, предварительно насыщенным 8 М соляной кислотой. Органическую фазу промывают 8 М  $\text{HCl}$ , а затем астат реэкстрагируют раствором  $\text{NaOH}$ , содержащим небольшое количество трехвалентного железа. Гидроокись железа захватывает полностью оставшиеся примеси, а потери астата при этом не превышают 5%. Выход  $\sim 90\%$ .

Интересный метод экстракционного отделения астата от полония и висмута приведен в работе<sup>30</sup>. Для выделения астата из концентрированных солянокислых растворов в качестве экстрагента в этом случае используется диизопропиловый эфир, содержащий небольшое количество 20%-ного раствора трибутилфосфата в изобутиловом эфире, и экстракцию осуществляли в присутствии двухвалентного железа в качестве восстановителя. Следы полония, висмута и свинца вымывают из органической фазы смесью 2 М азотной и 4 М соляной кислот. Реэкстракцию производят щелочью.

При получении астата по реакциям глубокого расщепления тория, сечение образования изотопов астата на два-три порядка меньше суммарного сечения образования продуктов деления и глубокого расщепления<sup>49, 50</sup>. В данном случае для получения радиохимически чистого астата необходима эффективная очистка от большинства элементов периодической системы.

В работе<sup>23</sup> приведена методика выделения астата из свинца, висмута и тория, облученных протонами высокой энергии. Согласно этой методике, 1 г металлического тория, облученного протонами с энергией 660 MeV, растворяют в 5 мл концентрированной азотной кислоты при нагревании в колбе с обратным холодильником. К азотнокислomu раствору добавляют 40 мл 8 М соляной кислоты, насыщенной хлором. Экстракцию проводят 60 мл диизопропилового эфира в экстракте с механической мешалкой. Органический слой дважды промывают 15 мл 8 М соляной кислоты. Астат из эфира реэкстрагируют 40 мл 0,1 М раствора станнита натрия в 2 М NaOH. К щелочному раствору добавляются 10—15 мг теллуриата натрия, 4—5 мг хлорида лантана и 1—2 мг хлороаурата натрия. Раствор от осадка отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр. Осаждение теллура станнитом натрия повторяется еще раз. При этом из раствора удаляются полоний, золото, ртуть и ряд других металлов, соосаждающихся с металлическим теллуром из щелочного раствора в присутствии восстановителя, или образующих труднорастворимые гидроокиси. Щелочной фильтрат подкисляют 20 мл концентрированной соляной кислоты, содержащей ~4 мг теллура. Осаждение теллура, а вместе с ним и астата из кислого раствора проводят при энергичном перемешивании. После коагуляции осадка, для полноты осаждения астата, еще дважды добавляют по 5 мг теллура. Осадок теллура, содержащий астат, отделяют от раствора центрифугированием, промывают 6 М соляной кислотой и растворяют в нескольких каплях концентрированной азотной кислоты. К полученному раствору добавляют 20 мл 6 М соляной кислоты, и теллур осаждают дихлоридом олова. После коагуляции осадка еще раз повторяют осаждение теллура (5 мг). Выпавший осадок центрифугируют, промывают концентрированной кислотой и растворяют в 5 мл 8 М HCl при пропускании газообразного хлора. От теллура астат отделяют экстракцией его в диизопропиловый эфир. Эфирный слой (6 мл) дважды промывают 1,5—2 мл 8 М соляной кислоты, и астат реэкстрагируют водой (два раза по 5 мл). После экстракции получается раствор радиохимически чистого астата ~0,01 М по HCl, содержащий следы растворителя.

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

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

В работе Лефора<sup>22, 52</sup> приведена следующая схема выделения астата, образующегося в результате реакции расщепления  $\text{Th}^{232}$  под действием протонов с энергией 160 MeV. Ториевую мишень растворяют в концентрированной соляной кислоте с добавлением небольших количеств плавиковой кислоты. Раствор разбавляют до 3 М HCl, и астат соосаждают дихлоридом олова с элементарным теллуром. Для удаления соосаждающегося при этом полония теллур растворяют при нагревании в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты и вновь осаждают более мягким восстановителем — сернистым газом из разбавленного солянокислого раствора. Осадок, содержащий астат, растворяют в небольшом объеме концентрированной азотной кислоты, подщелачивают до 2 М по NaOH; астат отделяют от теллура и следов полония и других радиоактивных загрязнений при соосаждении их с элементарным теллуром после добавления станиита натрия. Фильтрат подкисляют азотной кислотой до 0,3—0,5 М. Для предотвращения захвата астата коллоидным оловом в момент изменения кислотной среды добавляют небольшие количества плавиковой кислоты. Из кислого раствора астат выделяют путем самопроизвольного осаждения на серебряной фольге. При этом получается  $\alpha$ -радиоактивно чистый препарат астата. Для перевода астата в раствор серебряную фольгу растворяют в концентрированной азотной кислоте, и серебро осаждают в виде хлорида. Во избежание захвата астата осадком хлорида серебра последнюю операцию проводят в затемненном месте.

### 5. Физические свойства астата

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

Предсказанные значения температуры плавления и кипения равны соответственно  $411^\circ$  и  $299^\circ$ <sup>53</sup>. Вычисленный на основе теоретических данных радиус иона  $\text{At}^{7+}$  равен 0,62 Å<sup>54</sup>, кристаллический ионный радиус  $\text{At}^-$ , оцененный рядом исследователей<sup>55–57</sup>, имеет величину, близкую к 2,3 Å. Радиус  $\text{At}^-$  в газообразных молекулах по расчетам<sup>57</sup> равен 1,97 Å. Расчеты ионизационных потенциалов дают следующие значения: первый 9,6<sup>58–60</sup>, второй 18,2<sup>58, 59</sup>, третий 30<sup>59</sup>, четвертый 41<sup>59</sup>, пятый 51<sup>59</sup>, шестой 78<sup>59</sup>, седьмой 91 eV<sup>59</sup>.

Относительная электроотрицательность атома астата по оценке<sup>61</sup> равна 2,2, а атомная рефракция, вычисленная на основе этой величины, 19,3 см<sup>3</sup><sup>62</sup>.

Исходя из известных данных по частотам колебаний двухатомных молекул  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ , эта величина путем экстраполяции была определена и для  $\text{At}_2$  ( $\omega_e \approx 160 \text{ см}^{-1}$ )<sup>60</sup>. Графическая зависимость  $\omega_e$  галогенов в координатах  $\log \omega_e$  от  $\log n^2 I$  (где  $n$  — главное квантовое число,  $I$  — потенциал ионизации молекулы типа XX) дает для  $\text{At}_2$  величину  $I(\text{At}_2) = 8,3 \text{ eV}$ . Аналогичным методом была определена величина энергии диссоциации молекулы астата  $D(\text{At}_2)$ , равная 1,2 eV. В этой же работе<sup>60</sup> с использованием термодинамического цикла была определена величина энергии диссоциации ионизованной молекулы астата  $D(\text{At}_2^+) = 2,4 \text{ eV}$ . Расчетным путем были получены некоторые термодинамические характеристики для атомарного астата<sup>57, 63</sup>, молекулы  $\text{At}_2$ <sup>64</sup> и для ряда

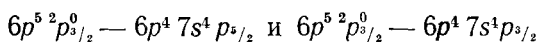


соединений астата со щелочными и щелочно-земельными элементами<sup>57-63</sup>.

Следует отметить, что хотя для двухатомной молекулы астата рассчитаны многие химико-термодинамические параметры, молекула  $At_2$  не была обнаружена при весьма тщательных опытах, проведенных методом масс-спектрометрии<sup>65</sup>.

Наиболее совершенные приборы позволяют в настоящее время определить некоторые физические константы астата экспериментальным путем, используя индикаторные количества элемента. Так например, спектр поглощения астата исследован с помощью высокочувствительного спектрографа с капиллярно-абсорбционной ячейкой с использованием газообразных образцов астата в количестве 0,2 нонаграмма<sup>66</sup>.

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

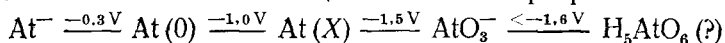


## 6. Химические свойства астата

Как отмечалось выше, астат не имеет долгоживущих изотопов, в связи с чем для изучения его свойств доступны лишь ультрамалые количества элемента. В основном исследования проводятся с концентрациями  $10^{-11}$ — $10^{-15}$  М. Наиболее концентрированный раствор астата ( $10^{-8}$  М) был получен в работе<sup>45</sup>. Известно, что 650 атомов астата приводят к одному  $\alpha$ -распаду в минуту. По этой причине 1 М раствор обладал бы активностью  $1,54 \cdot 10^{16}$   $\alpha$ -частиц/мин·см<sup>3</sup>. При такой высокой удельной активности неизбежно происходило бы вскипание исследуемых растворов и интенсивный радиоллиз воды с образованием значительных количеств перекиси водорода. В этих условиях было бы невозможно стабилизировать астат в желаемом окислительном состоянии. Астат, как и все элементы, находясь в ультрамалых концентрациях, неизбежно будет взаимодействовать в растворах со следами загрязнений, сорбироваться на пылевидных частицах, образуя радиоколлоиды и т. д.

Обычно, изучая поведение элемента, находящегося в индикаторных количествах, используют метод носителей. Но астат не имеет ни стабильных изотопных носителей, ни достаточно удовлетворительного неизотопного носителя. Являясь наиболее тяжелым элементом подгруппы галогенов, он должен обладать свойствами последних. Однако электроположительные свойства у астата проявляются более резко, чем у йода, и в некоторых случаях он напоминает металлы. Положение сильно осложняется тем, что химия следовых количеств йода сильно отличается от химии его макроколичеств<sup>67-69</sup>. При малых концентрациях йода не только образуются новые формы (например, при окислении шестивалентным хромом или четырехвалентным церием йодида при концентрациях порядка  $10^{-7}$  М в 1 М серной кислоте были найдены три неидентифицированные и неизвестные в макрохимии йода формы), но и отмечается взаимодействие его со следами пыли и микропримесями<sup>70</sup>.

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



1. Астат в нулевом состоянии —  $At(0)$ . Подобно элементарному йоду астат в нулевом окислительном состоянии обладает очень большой ле-

тучестью. На этом свойстве, в частности, основан метод выделения аста-та из расплавленной висмутовой мишени.

Астат, находясь в газообразном состоянии, легко сорбируется по-верхностями различных материалов. В табл. 2 приведены результаты по одновременной адсорбции аста-та на поверхностях различных металлов в высоком вакууме<sup>44</sup>. Поверхность металлов в каждом случае предвари-тельно очищали нагреванием до  $\sim 400^\circ$  в атмосфере водорода.

ТАБЛИЦА 2

Металл	Количество адсорбирован-ного аста-та в относи-тельных процентах		
	20°	325°	
		1 опыт	2 опыт
Алюминий	0,3	0,2	0,3
Никель	0,2	0,6	0,7
Медь	0,5	0,6	4,3
Платина	36,3	33,5	6,5
Золото	38,4	0,1	0,7
Серебро	24,3	65,0	87,5

100,0% 100,0% 100,0%

Испарение и адсорбция аста-та зависят от природы подложки. Ма-лая летучесть с поверхности золота и платины, по-видимому, объясня-ется образованием новой валентной формы аста-та или его взаимодейст-вием с материалом подложки<sup>44</sup>.

Астат в нулевом состоянии в рас-творах нельзя отождествлять с ка-кой-либо определенной химической формой. Это могут быть продукты реакций аста-та со следами органи-ческих загрязнений, межгалогенные соединения аста-та и элементарный астат<sup>45</sup>. Последний безусловно при-сутствует в разбавленных азотно-

кислых растворах. Это следует хотя бы из того, что при испарении рас-твора наблюдаются большие потери аста-та. При высушивании азотно-кислого раствора на платиновых подложках улетучивается примерно 26% аста-та<sup>44</sup>. Однако потери аста-та вследствие его летучести не так велики, как потери иода при выпаривании растворов, содержащих мик-роколичества элементарного иода. Удерживание аста-та на различных поверхностях при выпаривании водных растворов изменяется в зависи-мости от природы поверхности, состава раствора и условий выпарива-ния<sup>15</sup>.

Астату в нулевом состоянии присуща сорбция на стекле из разбав-ленных азотнокислых растворов<sup>45</sup>. Увеличение концентрации азотной кислоты приводит к уменьшению сорбции, вероятно, в результате изме-нения валентного состояния аста-та<sup>45</sup>.

At(0), как и иод в элементарном состоянии, очень хорошо экстраги-руется из азотнокислых растворов почти всеми органическими раство-рителями. Это свойство аста-та широко используется при изучении его химии. Наблюдение за изменением коэффициентов экстракции аста-та из растворов  $\text{HNO}_3$  при изменении концентрации последней при добав-лении других кислот, комплексообразователей или различных окисляю-щих и восстанавливающих агентов дает возможность установить форму экстрагируемого соединения, степень комплексообразования и потенци-ал окисления.

Из органической фазы At(0) полностью выделяется при встряхива-нии с 0,1 М NaOH. Вероятно, в данном случае происходит диспропорци-онирование At(0) до аста-тида и более высокого окисленного состояния<sup>44</sup>. Подкисление раствора переводит астат в прежнюю форму, и он вновь экстрагируется органическими растворителями с прежним коэффициен-том распределения.

Из водных растворов At(0) частично соосаждается с некоторыми гидроокисями, а также с AgI и TlI, вероятно, в результате сорбции его развитой поверхностью этих осадков; увеличение кислотности раствора совершенно подавляет адсорбцию. Промывание осадков AgI и TlI аце-тоном полностью удаляет астат с их поверхности.

Астат в нулевом состоянии можно выделить из раствора при осаждении на элементарном теллуре, металлическом серебре и на сульфидах различных тяжелых металлов<sup>18,72</sup>. Он также соосаждается с  $\text{PdI}_2$ <sup>47</sup>.

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

Природа соединений астата, выделяющихся при электролизе, неизвестна.

Экстракция астата полярными растворителями из растворов минеральных кислот в присутствии окислителей или восстановителей широко используется при изучении химии астата<sup>44,45,48,73</sup>. Правда, следует отметить, что коэффициенты распределения  $\text{At}(0)$  между водной и органической фазами весьма сильно зависят от чистоты применяемых реагентов. Примеси, находясь даже в микроконцентрациях, могут перевести значительную часть астата в форму с другим коэффициентом распределения. Так, многократная экстракция астата из одного и того же раствора органическим растворителем приводит к падению коэффициента распределения с каждой экстракцией, и наконец астат совсем перестает экстрагироваться. Точно так же и в случае многократной рекстракции из органической фазы водным раствором количество рекстрагируемого астата падает<sup>44,45</sup>. В связи с этим при использовании экстракции как метода изучения химии астата можно делать выводы об изменении состояния последнего только в случае очень больших различий в коэффициентах распределения исследуемых форм астата<sup>15</sup>.

Существенный вклад в изучение химии астата экстракционным методом внесли Джонсон, Ленингер и Сегре<sup>44</sup>, Нейман<sup>48</sup> и Аппельман<sup>45, 73</sup>. Так, при действии восстановителей типа  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  или металлического цинка на кислые растворы, содержащие  $\text{At}(0)$ , наблюдалось резкое уменьшение коэффициентов распределения. При этом, очевидно, астат в нулевом состоянии восстанавливается до  $\text{At}^-$ , что подтверждается соосаждением его с иодидами серебра или таллия.

При действии  $\text{Br}_2$ , по-видимому, происходит окисление астата до неидентифицированного валентного состояния<sup>45</sup>.

Добавление сильных окислителей типа  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  переводит астат в состояние  $(\text{AtO}_3^-)$ , соосаждающееся с иодатом серебра<sup>44</sup>.

2. *Астатид-ион* представляет собой наиболее изученное состояние астата вследствие того, что эта форма проявляет наибольшее подобие со свойствами иодид-иона.  $\text{At}^-$  образуется в растворах, содержащих астат в нулевом состоянии, в присутствии сильных восстановителей, таких как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , водород в момент выделения в кислом растворе или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в щелочном. На это указывают результаты опытов по электромиграции и по соосаждению с иодидами при любых значениях кислотности и в присутствии различных анионов<sup>18,44</sup>.  $\text{At}^-$  не удаляется из осадков нерастворимых иодидов при промывании их ацетоном (как это имело место в случае соосаждения  $\text{At}(0)$ ). Эти данные свидетельствуют об изоморфном соосаждении  $\text{At}^-$  с иодидами.

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

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

Работу с  $\text{At}^-$  в кислом растворе следует проводить с большой предосторожностью, так как есть указания на образование летучих астатидов<sup>18,44</sup>.

3. *Неидентифицированное валентное состояние* — At (X). Такие окислители как ванадат-ион, бром, хлор, бихромат, концентрированная азотная кислота и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  окисляют At(0) до некоторой валентной формы, степень окисления которой лежит между At(0) и  $\text{AtO}_3^-$ <sup>15,44,45</sup>. Эта форма не экстрагируется четыреххлористым углеродом и не осаждается с иодидами.

Некоторые исследователи приписывают данному состоянию астата заряд  $3+$ <sup>76</sup>, другие — форму  $\text{AtO}^-$ <sup>77,78</sup> (по аналогии с иодом) или  $\text{AtO}_2^-$ <sup>78</sup>. Хотя существование последней для иода и не установлено, но как считает автор<sup>76</sup>, эта форма может оказаться более стабильной для астата.

Основные закономерности изменения свойств элементов в периодической системе указывают на то, что астат должен быть более «металлическим», чем другие галогены. Это, в частности, означает, что астат должен легче, чем иод, приобретать положительный заряд. В ряде работ указывается, что по своим свойствам астат более похож на полоний и висмут — своих ближайших соседей в таблице, чем на иод<sup>18,79</sup>.

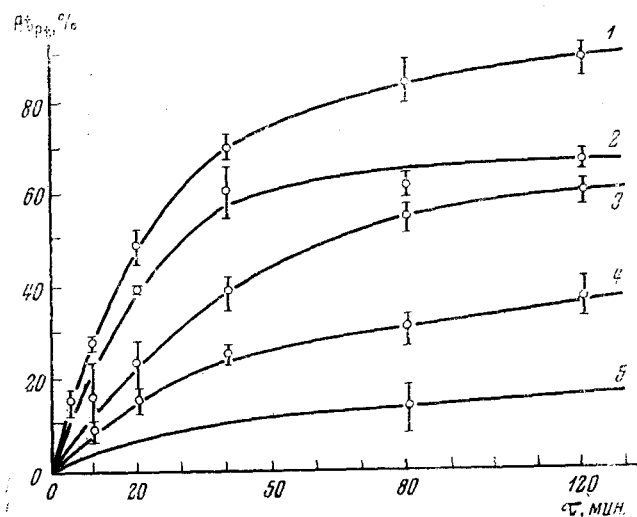


Рис. 2. Выделение астата на платине из азотнокислых растворов в зависимости от времени. Температура  $23^\circ$ ;  $[\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $S_{\text{Pt}} = 4 \text{ см}^2$ ;  $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$ , 1—1 М  $\text{HNO}_3$ , 2—3 М  $\text{HNO}_3$ , 3—5 М  $\text{HNO}_3$ , 4—7 М  $\text{HNO}_3$ , 5—10 М  $\text{HNO}_3$ .

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

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

ТАБЛИЦА 3

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

Осадок и его вес	Процесс захвата астата	Состав раствора над осадком (кроме бихромат-иона)	% астата в осадке
$\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20 мг	Захват в момент образования осадка	2М $\text{HNO}_3$	$94 \pm 5$
То же	То же	2М $\text{HNO}_3 + 10 \text{ мг/мл } \text{La}^{3+}$	94
» »	Сорбция на готовом осадке	2М $\text{HNO}_3$	$84 \pm 1$
» »	То же	2М $\text{HNO}_3 + 10 \text{ мг/мл } \text{La}^{3+}$	$80 \pm 5$
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 40 мг	Захват в момент образования осадка	2М $\text{HNO}_3$	$74 \pm 6$
То же	Сорбция на готовом осадке	То же	$4,5 \pm 1,5$
$\text{AgIO}_3$ 15 мг	Захват в момент образования осадка	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,01\text{М } \text{KIO}_3$	$96 \pm 1$
То же	То же	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,01\text{М } \text{AgNO}_3$	$91 \pm 2$
$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 40 мг	» »	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,02\text{М } \text{KIO}_3$	95
То же	» »	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,02\text{М } \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$59 \pm 4$
$\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ 40 мг	» »	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,01\text{М } \text{KIO}_3$	$47 \pm 5$
То же	» »	0,5М $\text{HNO}_3 + 0,01\text{М } \text{Th}(\text{NO}_3)_4$	$9,5 \pm 1,5$
$\text{Cs}_2\text{HPW}^*$ 100 мг	Сорбция на готовом осадке	3М $\text{HNO}_3$	$6 \pm 0,5$
$\text{Cs}_3\text{PW}^*$ 100 мг	То же	3М $\text{HNO}_3$	$78 \pm 4$
То же	» »	3М $\text{HNO}_3 + 0,3\text{М } \text{CsNO}_3$	$87 \pm 0,2$
$\text{Rb}_3\text{PW}^*$ 100 мг	» »	3М $\text{HNO}_3 + 0,3\text{М } \text{RbNO}_3$	$74 \pm 1$
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}^*$ 100 мг	» »	3М $\text{HNO}_3 + 0,3\text{М } \text{NH}_4\text{NO}_3$	$24 \pm 4$

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

По ряду химических свойств катион астата подобен тяжелым однозарядным катионам, например, таллию и цезию, и хорошо увлекается осадками фосфорновольфрамата цезия, бихромата таллия и иодата серебра (табл. 3) <sup>81, 82</sup>.

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

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x) \frac{S}{V}$$

где  $a$  — начальное количество элемента в растворе;  $S$  — поверхность платины;  $V$  — объем раствора;  $K$  — постоянная.

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

Самопроизвольное выделение астата на платине, покрытой окисной пленкой, с последующим анодным растворением позволяет получать растворы астата практически во всех сильных кислотах и, кроме того, открывает возможность использования этого явления при получении радиохимически чистого астата <sup>83</sup>.

4. *Состояния 5+ и 7+.* Заключение о существовании астатат-иона ( $\text{AtO}_3^-$ ) было сделано на основании результатов опытов по соосаждению астата с иодатами серебра, свинца и бария из азотнокислых и хлорнокислых растворов, содержащих сильные окислители:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{NaBiO}_3$ <sup>44, 73</sup>. Астатат-ион не экстрагируется четыреххлористым углеродом и бензолом. Отрицательный заряд этой формы астата, образующейся при окислении  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в азотной кислоте, доказан опытами по электромиграции<sup>44</sup>. Было обнаружено<sup>44</sup>, что астат, окисленный горячим раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , очень хорошо соосаждается с гидроокисью лантана. Предполагается, что в этом случае образуется соединение типа  $\text{La}(\text{AtO}_3)_3$ , нерастворимое в щелочной среде.

Однако Аппельман<sup>72</sup> не наблюдал соосаждения астата, окисленного  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  в 6 М  $\text{HClO}_4$  с гидроокисью четырехвалентного церия. В работе<sup>84</sup> сообщается, что астат, окисленный  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , хорошо экстрагируется диизопропиловым эфиром из 4—5 М растворов азотной, серной и хлорной кислот. Микроколичества иода в этих условиях не экстрагируются. Известно, что  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  в растворах сильных минеральных кислот окисляет иод в индикаторных количествах до  $\text{IO}_3^-$ <sup>87</sup>.

В настоящее время нет экспериментальных данных, доказывающих существование  $\text{At}^{+7}$  в форме перастата.

Так, Аппельман<sup>71</sup>, используя такие энергичные окислители, как  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  в 6 М  $\text{HClO}_4$  не получил астата в форме, соосаждаемой с периодатом калия. И при этих условиях астат захватывается только иодатами. Однако, принимая во внимание разнообразие форм периодатионов<sup>85</sup>, нельзя сделать окончательное заключение об отсутствии состояния 7+ без дальнейшей проверки.

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

5. *Межгалогенные соединения астата.* При изучении химии астата в растворах, не содержащих стабилизирующих агентов, в большинстве случаев получаются невоспроизводимые результаты. Если стабилизирующим буфером является галогенная пара  $\text{I}^-/\text{I}_2$ , то преобладающими состояниями будут межгалогенные соединения типов  $\text{AtI}$  и  $\text{AtI}_2^-$ . В присутствии элементарного иода нулевая валентность элемента представлена исключительно молекулами  $\text{AtI}$ . Для последнего случая Аппельман<sup>73</sup> определил с большой точностью значения коэффициента распределения между четыреххлористым углеродом и водой, оказавшееся равным 5,5 (табл. 5).

В работах<sup>23, 48</sup> подробно изучена экстракция астата диизопропиловым эфиром из обработанных хлором растворов соляной кислоты различной концентрации (рис. 3). Нейман<sup>48</sup> на основании данных опытов по экстракции делает заключение о существовании астатохлорида состава  $\text{AtCl}_2^-$  или  $\text{AtCl}_4^-$ . Бэгнал в своем обзоре<sup>77</sup> указывает, что состав комплекса отвечает, вероятно, формуле  $\text{AtCl}_2^-$ , т. е. астат имеет степень окисления 1+.

Это предположение нашло подтверждение в работе по изучению адсорбции катиона астата на платине, покрытой окисной пленкой<sup>83</sup>, из азотнокислых растворов в зависимости от концентрации хлорид-иона.

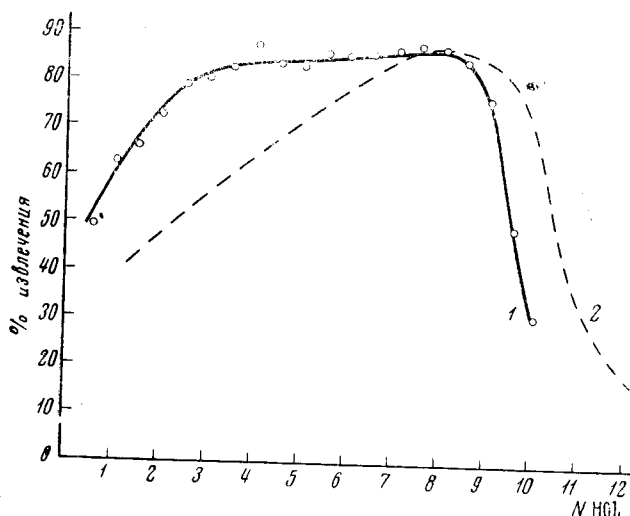


Рис. 3. Экстракция астата из солянокислых растворов ди-изопропиловым эфиром. 1 — по данным работы<sup>23</sup>; 2 — по данным работы<sup>48</sup>

Было установлено, что на процесс адсорбции астата на платине отрицательно влияет хлорид-ион (табл. 4).

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

$$(K_d D - 1) = \frac{1}{K_n} [\text{Cl}^-]^n$$

где  $K_d = \text{At}_{\text{Pt}} / \text{At}_{\text{p-p}}$  — отношение количества астата на платине ( $\text{At}_{\text{Pt}}$ ) к количеству его в растворе ( $\text{At}_{\text{p-p}}$ ) в растворах, не содержащих хлорид-иона;  $D = \text{At}_{\text{p-p}} / \text{At}_{\text{Pt}}$  — отношение количества астата в растворе к количеству его на платине в присутствии хлорид-иона;  $K_n$  — константа нестойкости наиболее устойчивого хлорокомплекса астата с числом лигандов  $n$ .

В координатах  $\log(K_d D - 1) - \log[\text{Cl}^-]$  точки, рассчитанные по данным табл. 4, располагаются вдоль прямой

с тангенсом угла наклона к' оси абсцисс, равным двум. Данные же по электромиграции на бумаге свидетельствуют о том, что в этих условиях астат находится в анионной форме<sup>81, 83</sup>.

Таким образом, приведенные выше результаты позволили сделать вывод, что однозарядный катион астата присоединяет два иона  $\text{Cl}^-$ ,

ТАБЛИЦА 4

Выделение астата на платине в присутствии соляной кислоты из 1 М  $\text{HNO}_3 - 5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
 $S_{\text{Pt}} = 4 \text{ см}^2$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\tau = 40 \text{ мин}$ .

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

образуя комплексный анион типа  $[(AtX)Cl_2]^-$ . Константа устойчивости этого комплекса равна  $(7,4 \pm 0,8) \cdot 10^5 M^{-2}$ .

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

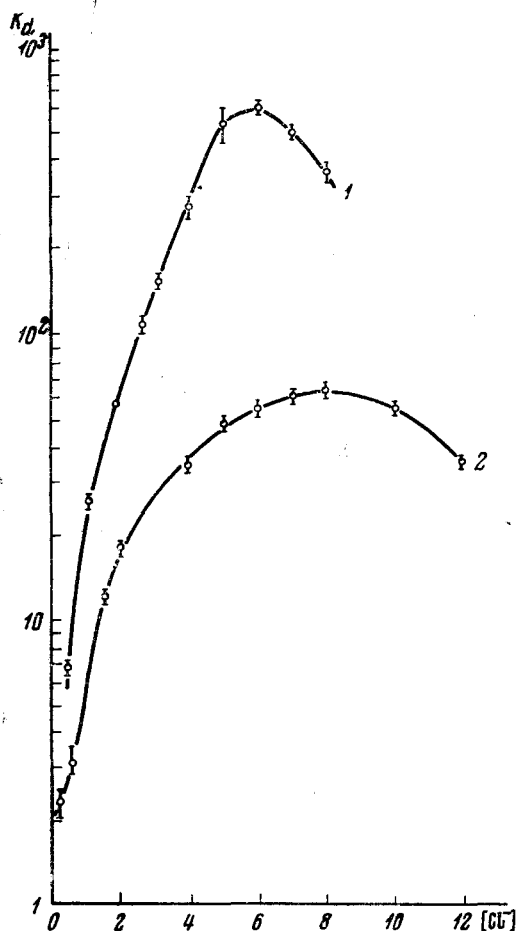


Рис. 4. Распределение астата, окисленного хлором, между сульфокатионитом Дауэкс 50×8 и раствором в зависимости от концентрации. 1 — LiCl; 2 — HCl

Межгалогенные соединения астата в различных системах в присутствии иода с использованием жидкостной экстракции четыреххлористым углеродом подробно были изучены Аппельманом<sup>45, 73</sup>. В табл. 5 приводятся коэффициенты распределения галогенов и межгалогенов между четыреххлористым углеродом и водной фазой.

На основании данных по распределению Аппельман<sup>45</sup> рассчитал константы образования различных комплексов астата (табл. 6).

Интересно отметить, что астат всегда образует более прочный комплекс, чем иод в аналогичных условиях. Константы образования идентичных межгалогенных комплексов астата и иода различаются в 5—8 раз<sup>45</sup>.

Известно, что молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов галогенов, экстрагируются четыреххлористым углеродом значительно лучше ( $D_{I_2} = 86$ ), чем молекулы, содержащие 2 различных атома ( $D_{AtI} = 5,5$ ;  $D_{IBr} = 4,3$ ;  $D_{ICl} = 0,34$ ). Это обусловлено

тем фактом, что молекулы первого типа совершенно неполярны, в то время как межгалогенные соединения представляют собой диполи.

В работе<sup>86</sup> изучено соосаждение AtI с элементарным иодом в хлорформных растворах. Показано, что вхождение AtI в кристаллы иода подчиняется логарифмическому закону распределения Дорнера и Хос-

\* Во время подготовки статьи к печати величина константы устойчивости этого комплекса была проверена и уточнена методом катионного обмена и оказалась равной  $\beta_2 = 2,5 \cdot 10^5 M^{-2}$ ; кроме того, этим же методом была определена и величина константы устойчивости хлоридного комплекса с одним лигандом —  $\beta_1 = 7 \cdot 10^2 M^{-1}$ <sup>83a</sup>.



кинса. Коэффициент распределения

$$\lambda = \frac{\log \{(At I_{p-p}) / (At I_{p-p} + At I_{тв})\}}{\log \{(I_{2p-p}) / (I_{2p-p} + I_{2тв})\}} = 4$$

Межгалогенные соединения образуются и в твердом состоянии<sup>87</sup>. Так  $CsI_3$ , содержащий  $CsAtI_2$ , легко получается при добавлении к водному раствору  $CsI(At)$  избыточного количества твердого иода. Нагреванием и последующим охлаждением системы получается  $CsI_3$ , содержащий астат.

Термическое разложение  $CsAtI_2$  подчиняется общему правилу разрушения полигалогенных соединений (в таких случаях происходит образование нелетучего моногалогенида — более легкого галогена с металлом), т. е. образуется нелетучий  $CsI$ , а астат возгоняется в форме  $AtI$ <sup>88</sup>.

ТАБЛИЦА 5<sup>73</sup>

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

XY	D	XY	D
AtBr	0,040	AtI	5,5
ICl	0,34 (25°)	Br <sub>2</sub>	27
IBr	4,3	I <sub>2</sub>	86

ТАБЛИЦА 6<sup>45</sup>

Константы образования различных межгалогенных комплексов астата

Реакция	$K_{обр.} \pm \pm 10\% (21^\circ)$
$AtI_{водн.} + I^- = AtI_2^-$	2000
$AtI_{водн.} + Br^- = AtIBr^-$	120
$AtI_{водн.} + Cl^- = AtICl^-$	9
$AtBr_{водн.} + Br^- = AtBr_2^-$	320
$AtI_{водн.} + IBr_{CCl_4} = AtBr_{водн.} + I_2CCl_4$	3800
$AtI_{водн.} + \frac{1}{2}Br_{2водн.} = AtBr_{водн.} + \frac{1}{2}I_{2водн.}$	$4,2 \cdot 10^4$
$AtIBr^- + Br^- = AtBr_2^- + I^-$	0,0011
$AtICl^- + Cl^- = AtCl_2^- + I^-$	$2 \cdot 10^{-4}$

## 7. Астат в органических соединениях

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

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

Одной из особенностей синтеза элементоорганических соединений радиоактивных элементов является то, что они могут производиться лишь с ничтожно малыми количествами вещества. Это объясняется, с одной стороны, невозможностью даже с помощью современных установок получить весомые количества отдельных радиоактивных элементов (франций, астат, радон) и необходимостью применения специальной, весьма сложной техники исследований. С другой стороны, и это главное, проведению исследований со значительными количествами некоторых радиоактивных веществ сопутствуют такие радиационно-химические изменения (как самих изучаемых веществ, так и окружающей среды), которые

исключают возможность получения правильной информации о свойствах и состоянии изучаемых веществ.

Одним из важных следствий того, что при синтезе элементоорганических соединений радиоактивных элементов приходится иметь дело с субмикроколичествами веществ является невозможность установления качественного и количественного состава изучаемых соединений с помощью прямых методов анализа. По этой причине определяющая роль в таких исследованиях принадлежит косвенным методам, основанным на сравнении поведения изучаемых веществ с поведением известных соединений элементов-аналогов. При этом наиболее удобным является наблюдение за поведением элементов и их соединений при хроматографических процессах.

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

До последних лет по получению астаторганических соединений в литературе было опубликовано лишь несколько работ<sup>48, 78, 89-91</sup>.

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

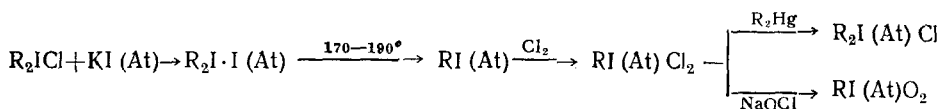
Противоречивые результаты были получены при попытке синтезировать иод(астат)форм и *p*-иод(астат)анилин<sup>78</sup>.

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

Помимо указанных выше, было получено большое количество органических соединений астата, представляющих интерес для биологических исследований<sup>89-91</sup>. Через диазосоединения были получены астат-бензол, астатированный сывороточный альбумин, *p*-астатбензойная кислота. Последняя открывает возможность вводить астат в различные протеины. Прямая астатированием в присутствии  $KI_3$  были получены астатированный яичный альбумин и  $\gamma$ -глобулин, а реакцией астата с *N*-иодсукцинимидом — астатированный тирозин.

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

Как фенил, так и *p*-толилпроизводные астата были получены по одной и той же схеме.



Для синтеза  $RAtCl_2$  к водному раствору  $R_2ICl$  добавляли раствор  $KI(At)$ , выпавший кристаллический осадок подвергали термическому разложению при  $170-190^\circ$ :  $R_2I \cdot I(At) \rightarrow 2RI(At)$ . К продукту реакции добавляли небольшое количество хлороформа и после охлаждения до  $0^\circ$   $RI(At)$  хлорировали до прекращения выделения желтого кристаллического осадка  $RI(At)Cl_2$ .

Для синтеза  $R_2AtCl$  использовали  $RI(At)Cl_2$ . Кристаллы растворяли в хлороформе, раствор нагревали до кипения и к нему медленно добавляли горячий хлороформный раствор  $R_2Hg$ . Смесь нагревали несколько минут на водяной бане, а затем охлаждали. Выпавший осадок центрифугировали. Из остающихся в растворе смеси продуктов  $R_2AtCl$  экстрагировали водой.

Для получения  $RAtO_2$  кристаллы  $RI(At)Cl_2$  помещали в центрифужную пробирку, в которую добавляли 2 мл 50%-ного раствора  $NaOH$  и 0,5 мл уксусной кислоты. Смесь нагревали до  $70^\circ$  и хлорировали до полного перехода желтого кристаллического осадка  $RI(At)Cl_2$  в белый аморфный осадок  $RI(At)O_2$ . Затем температуру повышали до  $100^\circ$ , осадок быстро центрифугировали и из раствора, при охлаждении его до  $0^\circ$ , выкристаллизовывался  $RI(At)O_2$ .

Идентификация полученных соединений осуществлялась методами тонкослойной и бумажной хроматографии.

Результаты анализов астаторганических соединений в пределах ошибки опыта хорошо согласуются с данными, полученными при анализе аналогичных соединений иода (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Значение  $R_f$  для толилпроизводных астата и иода при хроматографировании различными растворителями на смеси силикагель КСМ № 5—гипс. Закрепленный слой

Вещество	$R_f$				
	метанол	метанол (25%)—вода	этанол (25%)—вода	бутанол	ацетон
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ICl}_2$	$0,33 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,02$	0
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtCl}_2$	$0,32 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,03$	0
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{ICl}$	$0,1 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,03$	$0,67 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AtCl}$	$0,1 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,03$
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{IO}_2$	$0,65 \pm 0,05$	0	$0,75 \pm 0,04$	0	0
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{AtO}_2$	$0,65 \pm 0,05$	0	$0,72 \pm 0,05$	0	0

В изучение индивидуальных свойств астаторганических производных несомненно внесет большой вклад синтез их с помощью метода, основанного на изменении химического состояния атомов при ядерных превращениях. В этом случае представляется возможным получение органических соединений астата без носителя. Этот метод, сыгравший большую роль в изучении химии полонийорганических соединений<sup>94, 95</sup>, до сих пор не получил широкого распространения для астата. По-видимому, это связано с трудностями получения соответствующей органической среды, содержащей радон — исходный продукт, из которого в результате  $K$ -захвата образуются «горячие» атомы астата.

## 8. Биологическое поведение астата

Установлено, что астат, подобно иоду, селективно концентрируется в щитовидной железе<sup>96</sup>. В связи с этим изучение биологических свойств астата началось сразу после его открытия<sup>96</sup>. Обычно для этих целей используют  $At^{211}$ , для которого, как отмечалось выше, любой акт распада приводит к испусканию  $\alpha$ -частицы, а дочерний  $Pb^{207}$  обладает столь большим периодом полураспада, что не искажает результаты исследо-

ваний. Препараты астата для биологических целей получают по стандартной методике: отгонка в вакууме из висмутовой мишени и конденсирование в ловушке на тонкой поверхности льда. После оттаивания льда получается водный раствор астата в минимальном объеме. Физиологический раствор, используемый при инъекциях, готовят добавлением к водному раствору астата соответствующего количества хлорида натрия.

При изучении биологических свойств астата обычно используют очень небольшие его количества (меньше 10 мккюри). Для получения достаточно точных данных по распределению астата в организме необходим очень тонкий аналитический метод выделения его из биологических объектов. Этому требованию удовлетворяет методика радиохимического определения астата в биологических материалах, разработанная Гамильтоном с сотрудниками<sup>72</sup>. Органическую субстанцию по этому методу разрушают мокрым сжиганием смесью хлорной и азотной кислот (9 М хлорная, содержащая 30% по объему 16 М азотной кислоты). Далее раствор упаривают до появления паров хлорной кислоты (при этом азотная кислота отгоняется полностью), разбавляется дистиллированной водой до 3 М по хлорной кислоте, и астат из этого раствора выделяют для регистрации соосаждением с металлическим теллуром или сорбцией на серебряном диске. Выделение на серебре требует меньше времени (за первые 10 мин. сорбируется 73,5%, а за последующие 20 мин. — полностью), и этот метод более пригоден при серийных анализах биологических материалов.

Исследования радиобиологических свойств  $\text{At}^{211}$  показали, что  $\alpha$ -частицы, испускаемые при распаде этого изотопа, производят некоторые разрушения в тканях щитовидной железы и, в противоположность иоду, не затрагивают соседнюю паращитовидную железу<sup>97</sup>. Это указывает на то, что астат является, пожалуй, единственным в своем роде средством терапевтического лечения при увеличении щитовидной железы.

Радиобиологическое воздействие  $\alpha$ -частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза больше<sup>98</sup>, чем глубоко проникающих  $\beta$ -частиц  $\text{I}^{131}$ .

Установлено, что пропил-тиоурацил подавляет концентрирование иода в щитовидной железе, в случае астата эффект обратный — наблюдается его концентрирование при введении крысам этого препарата<sup>99</sup>.

Интересно отметить, что если астат вводится в виде радиоколлоида, то он оседает в основном в печени<sup>100</sup>. Это отражает общую тенденцию для большинства элементов, способных образовывать коллоидные растворы.

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

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

При введении очень больших доз астата крысам через 26 месяцев наблюдались почти полное разрушение щитовидной железы и высоко развитые опухоли слизистых тканей и грудной железы<sup>105</sup>.

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

\* \* \*

В заключение следует отметить, что экспериментальные трудности, связанные с изучением химии элемента, не имеющего долгоживущих изотопов и, следовательно, находящегося в количествах, соизмеримых со случайными загрязнениями, обусловили, очевидно, положение, сложившееся в настоящее время: значительно чаще появляются обзоры по химии астата<sup>15, 76-79, 107-113</sup>, нежели оригинальные работы. В недавно опубликованной работе<sup>114</sup> приведены сведения о периодах и энергиях  $\alpha$ -частиц наиболее легких изотопов астата.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бэгнал, Химия редких радиоактивных элементов. Полоний — актиний, ИЛ, М., 1960, стр. 158.
2. E. Wagner, *Ztschr. Electrochem.*, **26**, 260 (1920).
3. F. Loring, J. Druce, *Chem. News*, **131**, 305 (1925).
4. G. Toshniwal, *Bull. Acad. Sci. U. P. Agra*, **2**, 107 (1933).
5. E. Anderson, K. Dansk, *Vidends. Selsk*, **16**, 1 (1938).
6. F. Allison, E. Bishop, A. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 616 (1932).
7. W. Minder, *Helv. Phys. Acta*, **13**, 144 (1940).
8. A. Leigh-Smith, W. Minder, *Nature*, **150**, 767 (1942).
9. C. Martin, Там же, **151**, 309 (1943).
10. R. De Separate, Bani Press Dacca, **18**, 1937.
11. F. Loring, *Chem. News*, **132**, 407 (1926).
12. H. Herzfinkiel, *C. r.*, **184**, 968 (1927).
13. B. Karlik, T. Bernert, *Naturwiss.*, **30**, 685 (1942).
14. B. Karlik, T. Bernert, *Sitzb. Acad. Wiss. Wien. abt.*, **11a**, 151, 255 (1942).
15. E. K. Hyde, *J. Chem. Educ.*, **36**, 15 (1959).
16. B. Karlik, *Monatsh.*, **77**, 348 (1947).
17. H. Hulubie, *J. Chem. Phys.*, **44**, 225 (1947).
18. D. R. Corson, K. R. MacKenzie, E. Segre, *Phys. Rev.*, **57**, 458, 672, 1087 (1940).
19. D. R. Corson, K. R. MacKenzie, E. Segre, *Nature*, **159**, 24 (1947).
20. E. K. Hyde, J. Perlman, G. T. Seaborg, *The nuclear properties of the heavy elements*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs., New Jersey, 1964, v. 2, стр. 1081.
21. F. F. Момьер, мл., E. K. Hyde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 274 (1955).
22. M. Lefort, G. Simonoff, X. Torrago, *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1726.
23. Б. Н. Беляев, Ван Юн-юй, Е. Н. Синотова, Л. Нэмет, В. А. Халкин, *Радиохимия*, **2**, 603 (1960).
24. E. K. Hyde, J. Perlman, G. T. Seaborg, см. <sup>20</sup>, стр. 1080.
25. A. Berthelot, *C. r.*, **227**, 829 (1948).
26. B. Karlik, *Acta Phys. Austria*, **2**, 182 (1948).
27. L. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **74**, 1730 (1948).
28. I. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, Там же, **75**, 1096 (1949).
29. B. M. Foreman, мл., G. T. Seaborg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 305 (1958).
30. G. Barton, мл., A. Ghiorso, I. Perlman, *Phys. Rev.*, **82**, 13 (1951).
31. P. E. Thoseren, F. Asaro, I. Perlman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1341 (1964).
32. E. L. Kelly, E. Segre, *Phys. Rev.*, **75**, 999 (1949).
33. W. J. Ramler, J. Wing, B. J. Henderson, J. K. Huitzenga, Там же, **114**, 154 (1959).
34. R. W. Hoff, J. M. Hollander, Там же, **109**, 447 (1958).

35. O. Hahn, *Naturwiss.*, **14**, 758 (1926).
36. B. Karlik, T. Bernert, Там же, **32**, 44 (1943).
37. R. J. Walen, *J. Phys. Radium*, **10**, 95 (1949).
38. B. Karlik, T. Bernert, *Ztschr. Physik*, **123**, 51 (1944).
39. P. Avignon, *J. Phys. Rad.*, **11**, 521 (1950).
40. W. Meinke, A. Ghiorso, G. Seaborg, *Phys. Rev.*, **75**, 314 (1949).
41. E. K. Hyde, A. Giorso, Там же, **90**, 267 (1953).
42. Б. В. Курчатова, В. Н. Мехедов, Л. Б. Чистякова, М. Я. Кузнецова, Н. И. Борисова, В. Г. Соловьев, *ЖЭТФ*, **35**, 56 (1958).
43. M. Linder, R. N. Osborne, *Phys. Rev.*, **103**, 378 (1956).
44. G. L. Jonson, R. F. Leininger, E. Segre, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1 (1949).
45. E. H. Appelman, UCRL — 9025, January, 1960.
46. W. E. Burcham, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **67A**, 555 (1954).
47. A. H. W. Aten, T. Doorgust, V. Hollstein, H. P. Moeken, *Analyst*, **77**, 777 (1952).
48. H. M. Neuman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 349 (1957).
49. А. П. Виноградов, И. П. Алимарин, В. И. Баранов, А. К. Лаврухина, Т. В. Баранова, Ф. И. Павлоцкая, А. А. Брагина, Ю. В. Яковлев, Сессия АН СССР, по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Засед. отд. хим. наук, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 97.
50. R. Wolfgang, E. W. Baker, A. A. Caretto, T. B. Cumming, G. Frielander, T. Hudis, *Phys. Rev.*, **103**, 394 (1956).
51. Ван Фу-цзюнь, Ган Мэн-хуа, В. А. Халкин, *Радиохимия*, **4**, 94 (1962).
52. M. Lefort, G. Simonoff, X. Torrago, *C. r.*, **248**, 216 (1959).
53. J. E. Durand, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 1382 (1936).
54. L. H. Ahrens, *Geochim. cosmochim.*, **2**, 155 (1952).
55. В. Захариазен, в кн. *Актиниды*, под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца, ИЛ, М., 1955, стр. 627.
56. Л. Генов, *ЖОХ*, **29**, 689 (1959).
57. Г. А. Кристов, *Радиохимия*, **4**, 690 (1962).
58. W. Finkelberg, F. Stern, *Phys. Rev.*, **77**, 303 (1950).
59. R. Parsons, *Handbook of electrochemical constants*, Butterworths Scientific Pul. London, 1959.
60. R. W. Kiser, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1265 (1960).
61. W. Gordy, W. Thomas, Там же, **24**, 439 (1956).
62. И. Л. Агафонов, *Ж. неорг. химии*, **4**, 1270 (1959).
63. M. F. C. Ladd, W. H. Lee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 163 (1961).
64. D. R. Sull, G. C. Sinke, *Thermodynamic properties of the elements*, *Advances in Chemistry*, Ser. N. 18, Wash., 1956.
65. E. H. Appelman, E. N. Sloth, M. H. Studier, *Inorg. Chem.*, **5**, 766 (1966).
66. R. McLaughlin, *J. Opt. Soc. Am.*, **54**, 965 (1964).
67. M. Kahn, A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1185 (1953).
68. M. L. Good, R. R. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 196 (1956).
69. H. M. Eiland, M. Kahn, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1317 (1961).
70. J. H. Wolfenden, *Anal. Chem.*, **29**, 1098 (1957).
71. E. H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 805 (1961).
72. W. M. Garrison, J. D. Gile, R. D. Maxwell, J. G. Hamilton, *Anal. Chem.*, **23**, 204 (1951).
73. E. H. Appelman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 325 (1961).
74. M. Johnston, C. W. Asling, P. W. Durbon, G. G. Hamilton, UCRL-3013, стр. 35, 36 (1955).
75. R. L. Platzman, J. Franck, Research Council Israel, Spec. Publ., N. 1. 21 (1952).
76. E. Anders, *Annual Rev. Nucl. Sci.*, **9**, 203 (1959).
77. К. Бэгнал, см.<sup>1</sup>, стр. 164.
78. A. H. W. Aten, *Adv. inorg. chem. and radiochem.*, **6**, 207 (1964).
79. J. Klivenyi, B. Lakotos, *Magyar Kem. Folyoirat.*, **60**, 136 (1954).
80. Ван Фу-цзюнь, Ю. В. Норсеев, В. А. Халкин, Чао Тао-нань, *Радио-химия*, **5**, 351 (1963).
81. Ван Фу-цзюнь, Н. Г. Крылов, Ю. В. Норсеев, Чао Тао-нань, В. А. Халкин, Сб. Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов, «Наука», М., 1965, стр. 80.
82. Ю. В. Норсеев, В. А. Халкин, Чао Тао-нань, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, **1965**, № 11, вып. 3, 21.
83. Ю. В. Норсеев, Чао Тао-нань, В. А. Халкин, препринт ОИЯИ, P-2159, Дубна, 1965.
- 83а. Ю. В. Норсеев, В. А. Халкин, препринт ОИЯИ P12-3529, Дубна, 1967.
84. Ван Юн-юй, В. А. Халкин, *Радиохимия*, **3**, 662 (1961).
85. N. V. Sidgwick, *The chemical Elements and their Compounds*, Oxford University Press, Oxford, 1950, 2, стр. 1237.

86. A. H. W. Aten, Jr., J. G. van Raaphorst, G. Nooterboom, G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 198 (1960).
87. G. A. Brinkman, J. T. Vunboer, A. H. W. Aten, мл., Radiochim. Acta, **2**, 48 (1963).
88. N. V. Sidgwick, см. <sup>85</sup>, т. II, стр. 1195.
89. W. L. Hughes, D. Gitlin, U. S. Atomic Energy Comission Document, BNL 314 (1954).
90. W. L. Hughes, J. Klinenberg, U. S. Atomic Energy Comission Document BNL 367 (1955).
91. W. L. Hughes, E. Smith, J. Klinenberg, U. S. Atomic Energy Comission Document, BNL 406 (1956).
92. В. Д. Нефедов, Ю. В. Норсеев, Х. Савлевиц, Е. Н. Синотова, М. А. Торопова, В. А. Халкин, ДАН, **144**, 806 (1962).
93. Ю. В. Норсеев, Кандид. диссерт., ОИЯИ — ЛГУ, 1965.
94. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев, С. А. Грачев, ДАН, **133**, 123 (1960).
95. В. Д. Нефедов, В. М. Зайцев, М. А. Торопова, Усп. химии, **32**, 1367 (1963).
96. J. G. Hamilton, M. H. Soley, Proc. Natl. Acad. Sci., **26**, 483 (1940).
97. J. G. Hamilton, C. W. Asling, W. M. Garrison, K. G. Scott, D. Axelrod-Heller, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **73**, 51 (1950).
98. J. K. Basson, C. J. Shellabarger, Radiation Res., **5**, 502 (1956).
99. P. W. Durbin, J. G. Hamilton, M. W. Parrot, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **86**, 369 (1954).
100. M. W. Parrot, W. M. Garrison, P. W. Durbin, M. E. Johnston, H. Powell, J. G. Hamilton, UCRL 3065 (1955).
101. J. G. Hamilton, C. W. Asling, W. M. Garrison, K. Scott, Pharmacol., **2**, 283 (1953).
102. J. G. Hamilton, P. W. Durbin, M. W. Parrot, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **86**, 366 (1954).
103. J. G. Hamilton, P. W. Durbin, M. W. Parrot, J. Clin. Endocrin. and Metabolism, **14**, 1161 (1954).
104. C. W. Asling, P. W. Durbin, M. E. Johnston, M. W. Parrot, Endocrinology, **64**, 579 (1959).
105. K. Yokaro, A. Kunit, J. Furth, P. W. Durbin, Cancer. Res., **24**, 683 (1964).
106. C. J. Shellabarger, P. W. Durbin, M. W. Parrot, J. J. Hamilton, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., **87**, 626 (1954).
107. M. Haissinsky, Bull. Soc. Chim. France, **16**, 668 (1949).
108. H. J. Emeleus, Science Progress, **38**, 609 (1950).
109. Ю. Б. Герлит, Ф. И. Павлоцкая, С. С. Родин, Хим. наука и промышл., **4**, 465 (1959).
110. А. Д. Мэддок, Усп. химии, **29**, 1388 (1960).
111. C. Duval, Chim. Anal. (Paris), **45**, 557 (1963).
112. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, в кн. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Щедова, Гос. научн.-техн. изд. хим. литерат., Ленинград, 1960, стр. 470.
113. J. Sedlet, в кн. Treatise on Analytical Chemistry, под ред. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Interscience Publishers, N. Y., London, Sydney, 1964, part II, vol. 6, p. 487.
114. W. Treytl, K. Valli, Nucl. Phys., **A97**, 405 (1967).

Объединенный институт  
ядерных исследований,  
Дубна