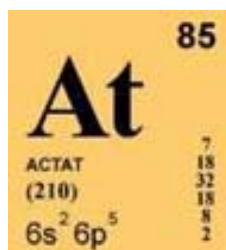


1. АСТАТ



Астат (Astatium), At (От греч. *αστατος* — неустойчивый) – радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы элементов, атомный номер 85, массовое число наиболее долгоживущего изотопа 210. Астат — наиболее тяжелый элемент группы галогенов.

Астат под названием экаиода предсказан Д. И. Менделеевым. Впервые получен Д. Корсоном, К. Мак-Кензи и Э. Сегре в 1940 (по реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$). В природе астат впервые был обнаружен в 1943 австрийскими учеными Карликом и Бернбертом. Он входит в составе природных радиоактивных рядов (самый устойчивый из них ^{219}At).

1.1 Изотопы астата

Наиболее долгоживущие изотопы ^{210}At ($T=8,1$ ч, распадается К-захватом (99%) и испускает α -частицы) и ^{211}At ($T=7,21$ ч, распадается К-захватом (59,1%) и испускает α -частицы). Короткоживущие изотопы астата являются членами радиоактивных семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{237}Np .

Периодическая система элементов																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Отметим, что ^{211}At обладает способностью, известной в радиохимии под названием «разветвленного распада». Сущность явления состоит в том, что некоторые из атомов этого изотопа подвергаются одному типу распада, а другие - другому, причем в конечном результате этих распадов выделяются альфа-частицы.

Известно 24 изотопа астата с массовыми числами от 196 до 219. Наиболее важными из них являются: ^{209}At ($T = 5,5$ ч), ^{210}At ($T = 8,1$ ч) и ^{211}At ($T = 7,2$ ч). Все эти изотопы распадаются путем электронного захвата и альфа-распада и являются самыми долгоживущими изотопами этого элемента. Они получают при облучении висмута альфа-частицами по уравнению реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, xn)\text{At}$, а также при облучении тория и урана протонами высоких энергий. В качестве материала мишени используются металлы или оксиды этих элементов, впрыснутые в медные подложки. Самый короткоживущий изотоп астата — ^{214}At ($2 \cdot 10^{-6}$ с). Массовая активность ^{211}At составляет $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк/мг

Табл.1. Изотопы астата.

Массовое число	Период полураспада	Форма и энергия излучения, МэВ
202	43 с	K—з; α , 6,50
203	102 с	K—з; α , 6,35
203	420 с	K—з; α , 6,10
204	1500 с	K-з
205	1500 с	K—з; α , 5,90
206	0,108 сут	K—з
207	6480 с	K-з (90%); α (10%), 5,75
208	0,262 с	K—з
208	6120 с	K-з (>99 %), α (0,5 %), 5,65
209	0,229 с	K-з(95%), α (5%),5,65; γ
210	0,345 сут	K-з(>99 %), α (0,17 %), 5,519 (32%); 5,437 (31%); 5,355 (37 %); γ , 0,25; 1,15; 1,40
211	0,3 сут	K-з (59 1 %); α (40,9 %); 5,862 γ , 0,671
212	0,25 с	α

213	-	α , 9,2
214	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$ с	α , 8,78
215	10^{-4} с	α , 8,00
216	$3 \cdot 10^{-4}$ с	α , 7,79
217	0,018 с	α , 7,02
218	1,5—2,0 с	α (99%), 6,63; β (0,1 %)
219	5,4 с	α (97%), 6,27; β (3%)

Наиболее редкий элемент среди всех, обнаруженных в природе. ^{115}At , ^{216}At , ^{218}At и ^{219}At образуются в крайне незначительных количествах при радиоактивном распаде урана и тория в природных условиях (0,02 %). В поверхностном слое земной коры толщиной 1,6 км содержится 70 мг астата. Постоянное присутствие астата в природе связано с тем, что его короткоживущие радионуклиды (^{215}At , ^{218}At и ^{219}At) входят в состав радиоактивных рядов ^{235}U и ^{238}U . Скорость их образования постоянна и равна скорости их радиоактивного распада, поэтому в земной коре содержатся неизменные количества этих атомов. Общее содержание астата в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается в 69 мг.

Табл.2. Ядерно-физические характеристики самых распространённых изотопов астата

Радионуклид	$T_{1/2}$	Тип распада	Средняя энергия излучения, МэВ/Бк·с		Дочерний радионуклид (выход)
			характеристическое, γ - и аннигиляционное излучение	β -излучение, конверсионные электроны и электроны Оже	
^{207}At	1,8 ч	3β ; α	1,31	$7,62 \cdot 10^{-2}$	^{203}Bi радиоакт. (0,1)
^{211}At	7,21 ч	3β ; α	$3,91 \cdot 10^{-2}$	$5,89 \cdot 10^{-3}$	^{207}Bi радиоакт. (0,417) ^{210}Po радиоакт. (0,583)
^{215}At	0,1 мс	α	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$	^{211}Bi радиоакт.
^{216}At	0,3 мс	α	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$9,05 \cdot 10^{-4}$	^{212}Bi радиоакт.
^{217}At	0,03 с	α	$3,08 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	^{213}Bi радиоакт.
^{218}At	2 с	α	$6,72 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$	^{214}Bi радиоакт.

1.2 Физические и химические свойства

Нейтральный атом астата в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}] 4f^{14} 5f^{10} 6s^2 6p^5$. Электронная конфигурация внешних оболочек $5f^{10} 6s^2 6p^5$. Первая и вторая энергия ионизации равны соответственно 9,2 эВ и 18,2 эВ. Радиус атома 0,144 нм, ионные радиусы (нм) ионов астата: $\text{At}^{-1}=0,227$, $\text{At}^{5+}=0,057$, $\text{At}^{7+}=0,063$. Электроотрицательность 1,96. Потенциалы ионизации (эВ): 9,2; 20,1. Сродство к электрону $\sim 2,8$ эВ. Связь между атомами ковалентная неполярная. В весовых количествах астат не выделен; опыты с микроколичествами этого элемента показали, что астат проявляет с одной стороны, свойства неметалла и сходен с иодом, с другой – свойства металла и сходен с полонием и висмутом (скорее всего астат – всё же металл). В химических соединениях астата может проявлять степени окисления -1, +1, +3, +5 и +7. Наиболее устойчива из них -1.

Астат (At)	
<u>Атомный номер</u>	85
Внешний вид	Нестабильный, радиоактивный галоген
Свойства атома	
<u>Атомная масса</u> (молярная масса)	209,9871 <u>а.е.м.</u> (<u>г/моль</u>)
<u>Энергия ионизации</u> (первый электрон)	916,3 (9,50) <u>кДж/моль</u> (<u>эВ</u>)
<u>Электронная</u>	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$

конфигурация	
Химические свойства	
Ковалентный радиус	(145) пм
Радиус иона	(+7e) 62 пм
Электроотрицательность (по Полингу)	2,2
Электродный потенциал	$\text{At}_2 \rightarrow 2\text{At}^-$ 0,2 В
Степени окисления	7, 5, 3, 1, -1
Термодинамические свойства	
Температура плавления	575 К
Температура кипения	610 К

Температура плавления астата 300 °С, температура кипения 334 °С. Молярная энтропия S в зависимости от температуры:

T, К	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
S, Дж/(моль.К)	121,42	151,73	321,92	337,61	348,46	357,09	364,21

Удельная теплоемкость астата при температуре 298 К $C_p = 139,55$ Дж/(кг·К). Стандартная энтальпия диссоциации молекул At_2 при 298 К равна 109 кДж/моль. Удельная теплота плавления астата при 298 К равна 113,642 кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К равна 430,62 кДж/кг. Давление пара p астата в зависимости от температуры:

T, К	238	263	296	338	396	479
p, Па	$12,936 \cdot 10^{-8}$	$12,936 \cdot 10^{-6}$	$12,936 \cdot 10^{-4}$	$12,936 \cdot 10^{-2}$	12,936	$2,936 \cdot 10^2$

Давление пара астата при температуре плавления равно $48,118 \cdot 10^3$ Па.

Энергия атомизации астата равна 90,85 кДж/моль. Приведенный термодинамический потенциал Фт в зависимости от температуры:

T, К.	298	500	1000	1500	2000	2500	3000
Фт, Дж/(моль*К)	121,42	128,07	204,98	246,77	270,88	287,25	299,52

Астат не имеет ни изотопных носителей, ни достаточно удовлетворительного специфического носителя. Являясь наиболее тяжелые галогеном, он должен обладать свойствами последних. Однако электроположительные свойства астата проявляются более резко, чем у иода. Положение осложняется тем, что химия следовых количеств иода сильно отличается от химии его макроколичеств.

Подобно йоду, астат возгоняется (сублимируется) при комнатной температуре, растворим в органических растворителях, концентрируется в щитовидной железе. Как чистый металл астат ведет себя удивительно: возгоняется в молекулярной форме из водных растворов. Такой способностью не обладает ни один из известных элементов. Астат легко экстрагируется органическими жидкостями растворителях и легко ими экстрагируется. По летучести немного уступает йоду, но также может легко отгоняться.

Газообразный астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt). Десорбция астата происходит при нагревании металлов до 500 °С на воздухе или в вакууме. Благодаря этому удаётся выделить астат (до 85%) из продуктов облучения висмута путём их вакуумной дистилляции с поглощением Астат серебром или платиной. $\text{At}(0)$ сорбируется на стекле из разбавленных азотнокислых растворов.

Химические свойства астата очень интересны и своеобразны; он близок как к йоду, так и к полонию, т. е. проявляет свойства и неметалла (галогена) и металла. Такое сочетание свойств обусловлено положением астата в периодической системе: он является наиболее тяжёлым (и следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов. Подобно галогенам астат даёт нерастворимую соль AgAt ; подобно йоду окисляется до 5-валентного состояния (соль AgAtO_3 аналогична AgJO_3). Однако, как и типичные металлы, Астат осаждается сероводородом даже из сильно кислых растворов, вытесняется цинком из серноокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде.

Соединения астата со степенью окисления —1 являются сильными восстановителями, со степенью окисления +5 — сильными окислителями. Все соединения астата обладают амфотерными свойствами.

Наиболее изученной степенью окисления астата является —1. Астатид-ион проявляет наибольшее сходство со свойствами иодид-иона. Астат в степени окисления —1 образуется в кислых и щелочных растворах $\text{At}(0)$ в присутствии сильных восстановителей (SO_2 , H_3AsO_3 , Na_2SO_3 в щелочном растворе и др.). В отличие от иодид-иона астатид количественно сорбируется из кислых растворов на поверхности серебра и таллия. В этой степени окисления астат изоморфно соосаждается с иодидами одновалентных серебра и таллия и не экстрагируется органическими растворителями. Работа с At в степени окисления —1 должна проводиться с большой осторожностью из-за возможности образования летучих астатидов.

Астатид-ион получается при восстановлении элементарного астата сернистой кислотой или водородом. Из растворов астат полностью удаляется соосаждением с AgJ, TIJ и PbJ₂. Ион AtO⁻ получается при окислении бромом или бихромат-ионом и менее эффективно – азотной кислотой и 3-валентным железом. Подобно астатид-иону, AtO⁻ соосаждается с AgJ. Персульфат-ион и гипохлориты окисляют астат в AtO₃⁻, который количественно осаждается с AtJO₃. Астат хорошо экстрагируется из 0,01 н. HNO₃ бензолом и четырёххлористым углеродом с коэффициентом распределения, соответственно 200 и 90, а также диизопропиловым эфиром.

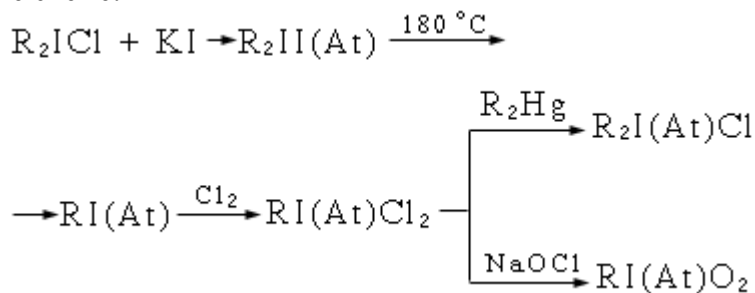
В положительных степенях окисления астат образует кислородсодержащую форму, которую условно обозначают как A⁺⁺ (астат-тау-плюс). При действии на водный раствор аста́та водородом в момент реакции образуется газообразный аста́товодород HAt. Астат в водном растворе восстанавливается SO₂ и окисляется Br₂.

Однозначно установлено существование аста́та в водных растворах в виде однозарядного положительного иона. Астат в этой форме образуется в растворах сильных кислот в присутствии таких окислителей, как K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₈, XeF₄. Существование положительного иона аста́та доказано результатами экспериментов по электромиграции. Величина заряда определена методом ионного обмена. Однако химическая форма этого иона окончательно не установлена. Наиболее вероятно, что однозарядный ион аста́та представляет собой устойчивый аквакомплекс состава [At(H₂O)]⁺, аналогичный по строению катиону [I(H₂O)]⁺. Образование этого комплекса возможно при реакции гидролитического диспропорционирования элементарного аста́та (иода) по схеме: X₂ + H₂O = [X(H₂O)]⁺ + X⁻. Образование иона [At(H₂O)]⁺ более вероятно, чем аналогичного аквакомплекса иода. Астат в степени окисления +1 соосаждается с труднорастворимыми солями цезия (I), таллия (I) и серебра (I), сорбируется сульфокатионитами. Однако такое поведение аста́та в форме одновалентного катиона не исключает возможности существования его и в форме AtO⁺, в которой астат находится в степени окисления +3. Положительный ион аста́та проявляет четкую тенденцию к комплексообразованию с бихромат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами. Важным свойством однозарядных катионов аста́та в растворах галогеноводородных кислот является способность образовывать хорошо экстрагируемые органическими растворителями анионные комплексы состава [AtX₂]⁻ и [AtOX₂]⁻. В процессе гидролиза в слабощелочных средах эти комплексы разлагаются по схемам:



Астат в степени окисления +5 и +7 находится в форме аста́т-ионов AtO₃⁻ и перастатат-ионов AtO₄⁻. Эти формы образуются в горячих щелочных растворах при действии XeF₂ на At (—1) и At(0) соответственно. Кроме того, AtO₃⁻ может быть получен при окислении At(0) в горячих щелочных растворах KClO, а также хлорамином В и периодатом. В кислых растворах (pH < 1) AtO₄⁻ неустойчив и переходит в AtO₃⁻.

Астат в степенях окисления +1, +3 и +5 способен образовывать многочисленные элементоорганические соединения. Элементоорганические производные At (III) и (V) состава RAtCl₂, R₂AtCl, RAtO₂ (где R — фенильный или *n*-толильный радикалы) были получены с использованием иода в качестве специфического носителя по одной и той же схеме:



At⁺ является астатирующим агентом при электрофильном замещении водорода и галогенов в бензоле и его производных. Этим методом были получены *o*-, *m*- и *n*-астатпроизводные бензола, а также ряд фармацевтических препаратов, меченных астатом (гамма-глобулин, тирозин и др.). Большой вклад в химию аста́торганических соединений внес метод, основанный на способности «горячих» атомов аста́та, образующихся при распаде ²¹¹Rn, вступать в реакции с различными органическими соединениями, в среде которых возникают такие атомы аста́та. Так, при распаде ²¹¹Rn в среде жидких предельных углеводородов были получены алкиластатиды нормального и разветвленного строения.

1.3 Получение и определение аста́та

Астат получают облучением металлических висмута или тория α-частицами высокой энергии с последующим отделением аста́та соосаждением, экстракцией, хроматографией или дистилляцией.

В соответствии с методами получения аста́та его приходится отделять от больших количеств облученного висмута, урана или тория, а также продуктов деления и глубокого расщепления. В облученной α-частицами висмутовой мишени практически не содержатся радиоактивные примеси других элементов.

Поэтому основная задача выделения астата сводится к сбросу макроколичеств висмута из расплавленной мишени путем дистилляции. Астат при этом либо адсорбируется из газовой фазы на платине или на серебре, либо конденсируется на стекле или замороженных растворах, либо поглощается растворами сульфита или щелочи. Другие методы выделения астата из висмутовой мишени основаны на экстракции или соосаждении астата после растворения мишени.

Основным методом выделения астата из облученных урана и тория является газотермохроматография. В этом случае астат испаряется из мишени во время сгорания металлов в кислороде и адсорбируется из газового потока на серебре, золоте или платине. Другим методом выделения астата из ториевых и урановых мишеней является сорбция его на металлическом теллуре из солянокислых растворов в присутствии восстановителей с последующей десорбцией слабощелочным роствором. Преимуществом первого метода является его экспрессность (время выделения составляет всего 10 мин). При 310° на серебре концентрируется более 85% астата. Химическое выделение астата можно осуществить путём растворения висмутовой мишени в кислоте с последующим осаждением висмута в виде фосфата, не захватывающего астат. Представляет также интерес экстракция элементарного астата диизопропиловым эфиром из солянокислого раствора.

Единственным методом определения астата является радиометрический. Изотопы ²⁰⁹At, ²¹⁰At, ²¹¹At могут быть определены как по α-активности, так и по γ- или рентгеновскому K, L-излучению. В биологических исследованиях используется также автордиографический метод определения астата по α-излучению ²¹¹At.

1.4 Применение астата

В промышленных масштабах он не выпускается. ²¹¹At применяют в физиологических исследованиях и в качестве радиофармацевтического средства. Это обусловлено тем, что астат, подобно йоду, концентрируется в щитовидной железе. Преимуществом его перед йодом является малый период полураспада и локальное воздействие α-частиц и электронов Оже. Радиобиологическое действие α-частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее β-частиц иода. При этом следует учесть, что с помощью иона роданида можно надежно вывести астат из организма.

1.5 Биологическое действие

Астат — летучее вещество, имеет резкий запах, вдыхание его даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительное количество астата может вызвать сильное отравление.

У морских свинок астат подобно йоду накапливался в щитовидной железе. Через сутки в щитовидной железе содержится 10% введенного количества ²¹¹At. При одновременном введении животным ²¹¹At и ¹³¹I накопление радионуклидов в железе составляет 1:4. В железе астат связан с белками. У крыс ²¹¹At и ¹³¹I примерно в одинаковых количествах секретируется с молоком. У человека резорбцию ²¹¹At принимают равной 100 %. Из этого количества в щитовидной железе депонируется 4 % активности. Т₆ из всего организма равен 10 сут.

Гигиенические нормативы относят ²¹¹At к группе А радиационной опасности, МЗА = 3,7.10³ Бк.

Табл. 3. Предельные концентрации астата для категории А.

Ра- дио- нук- лид	Состояние радионук- лида в соединении	Критический орган	ДСА, Бк	ПДК Бк/год	ДКД, Бк/л
²¹¹ At	Р НР	Щитовидная железа	8,5	3,3·10 ⁵	—
		Гонады	0,6	—	1,3·10 ⁻¹
		Лёгкие	1,9·10 ²	1,6·10 ⁶	—

В организме заражение ²¹¹At диагностируется по α-излучению от биосубстратов (моча, кал, слюна, мокроты, рвотные массы, промывные воды) и γ-излучения от щитовидной железы. При работе с радиоактивными изотопами астат. необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. При поступлении внутрь — рвотные средства (апоморфин 1 % — 0,5 мл подкожно) или промывание желудка. Внутрь иодид натрия 0,2 г, сайодин 0,5 г, тиреостатические препараты (6-метилтиоурацил 0,25, мерказолил 0,01 г, перхлорит калия 0,25 г). Обильное питье. Очистительные клизмы.