

Развитие исследований по радиохимии

Б. П. НИКОЛЬСКИЙ

УДК 541.28

Еще продолжалась гражданская война, голод и разруха несли неисчислимые беды народу, а молодое Советское правительство разрабатывало меры по развитию радиохимической науки и радиевой промышленности, сознавая великое значение этих проблем для будущего нашей страны и всего человечества.

Основатели Радиевого института В. И. Вернадский и В. Г. Хлопин прекрасно понимали, что для успешного развития науки о явлениях радиоактивности и для промышленного получения радия и сопутствующих ему радиоактивных элементов необходимо вести исследования комплексно в трех взаимосвязанных направлениях: химическом, физическом и геохимическом.

Важнейшей проблемой Института в первый период его существования было создание научных основ разделения и выделения естественных радиоактивных элементов. Существенная часть такой проблемы — изучение химии этих элементов, в первую очередь радия. Задача создания радиевой промышленности в нашей стране требовала детального изучения свойств различных соединений радия и разработки методов отделения радия от близких к нему элементов, в особенности от бария. В ходе этих исследований и был установлен закон, получивший название закона Хлопина. В результате изучения сравнительной растворимости хроматов и карбонатов радия и бария Б. А. Никитин нашел оригинальный метод комбинированного осаждения радия и бария смесью соды и хромата калия, а также предложил первую качественную реакцию на радий, основанную на осаждении радия хроматом калия в присутствии трихлоруксусной кислоты.

Хотя в дальнейшем более важными стали другие проблемы, химия радия до сих пор остается одной из успешно решаемых в Институте задач.

Параллельно развивалось изучение других естественных радиоактивных элементов. Исследования в области химии полония, протактиния и некоторых других радиоактивных элементов, проведенные одним из ближайших учеников В. Г. Хлопина И. Е. Стариком с сотрудниками, связаны с большой серией работ по изучению коллоидного состояния этих элементов, находящихся в растворах в микроколичествах. Путем применения различных методов, многие из которых были специально разработа-

ны в Радиевом институте, установили, что такие радиоактивные элементы, как полоний, могут существовать в растворах в микроконцентрациях не только в форме «псевдоколлоидов», т. е. в адсорбированном на частицах золь кремнекислоты (или других коллоидов) состоянии, но и в форме истинных коллоидов. Впоследствии эти исследования были распространены и на многие искусственные радиоактивные элементы.

Работы по изучению химии полония привели к весьма успешному развитию радио-электрохимического направления в Институте. Был разработан и усовершенствован способ определения электродных потенциалов полония и других радиоактивных элементов, основанный на изучении кривой скорости электролитического осаждения и растворении радиоактивного элемента на электроде в зависимости от заданного потенциала. Точка пересечения этой кривой с осью потенциалов дает значение равновесного потенциала, при котором на электроде не происходит ни растворения, ни осаждения радиоактивного элемента. Этот метод был применен для изучения комплексообразования в растворах полония. С помощью этого метода изучены другие свойства полония и окончательно доказана аналогия последнего с теллуrom.

Продолжают успешно разрабатываться электрохимические методы выделения различных радиоактивных элементов для аналитических и препаративных цепей, а также для изготовления источников радиоактивных излучений.

С первых лет существования Института в нем велись исследования радиоактивных эманаций: радона, торона и актинона, а также других благородных газов. Классические работы в этом направлении были выполнены Б. А. Никитиным и его учениками. Особое значение имели результаты исследований соединений благородных газов. В 1936 г. впервые методом изоморфного соосаждения был получен гидрат радона путем соосаждения с гидратом двуокиси серы. Также были получены гидраты других благородных газов. Кроме того, открыты соединения благородных газов с фенолом. Эти работы заложили основы химии благородных газов.

Проведенные исследования доказали, что так называемые «физические силы» (или силы сцепления) в такой же мере могут являться причиной химического взаимодействия и образования

достаточно устойчивых соединений, как и другие силы химического сродства.

В настоящее время в Институте весьма успешно продолжают работы по химии благородных газов в направлении изучения клатратных соединений с производными фенола. Открыты новые клатратные соединения. Установлены некоторые закономерности, определяющие возможность образования этих соединений в зависимости от свойств заместителей в феноле. Изучение диаграмм давление — температура в клатратных системах привело к нахождению такого клатратообразователя (парафторфенола), который как в свободном состоянии, так и в виде клатрата имеет одну и ту же кристаллическую структуру.

Существенным результатом изучения клатратов надо считать то, что показана возможность получения клатратов благородных газов с высоким коэффициентом заполнения при давлениях около 5—10 атм.

С начала своего существования Институт следовал завету Д. И. Менделеева, который горячо рекомендовал химикам заниматься изучением урана. Химия урана была и остается одним из важнейших направлений научных исследований. Химия этого элемента разрабатывалась в различных аспектах: окислительно-восстановительные процессы, свойства соединений урана в четырех- и шестивалентном состоянии, процессы комплексообразования, окислы урана и т. д. Были открыты новые окислы урана, полученные с помощью реакций в твердой фазе.

В области изучения окислительно-восстановительных процессов впервые были измерены окислительные потенциалы пар $U(VI) - U(IV)$ и $U(IV) - U(III)$ в водных растворах (В. Г. Хлопин).

В области химии четырех- и шестивалентного урана наибольшее значение имеют работы по изучению координационных соединений. Еще В. Г. Хлопиным изучены комплексные фториды $U(IV)$. Показано, что осаждение урана в виде аммонийуранилфторида может быть использовано для количественного отделения урана от железа, ванадия и других элементов.

Школой А. А. Гринберга в Институте широко разработана координационная химия преимущественно $U(IV)$. Тщательно изучено комплексообразование урана, тория и некоторых заурановых элементов с рядом лигандов, в особенности с оксалатами, карбонатами, галогенидами, сульфоксидами и др. Было установлено, что $U(IV)$ в оксалатных комплексах имеет

координационное число 8. Этими и многими другими работами внесен большой вклад не только в химию урана, но и вообще в химию координационных соединений.

За последние два десятилетия в Институте была выполнена большая работа по изучению пероксокомплексов урана. Синтезирован ряд пероксокомплексов урана, установлены их состав и строение, изучены многие физико-химические свойства. Наряду с этим интенсивно изучалось комплексообразование урана и трансурановых элементов в органических растворителях. Получено большое число новых комплексных соединений с катионами тетра- и триалкил-аммония, устойчивых в органических растворителях, но нестойких в водных растворах. Изучение новых комплексных соединений урана показало, что роль мостиковых лигандов могут выполнять ионы фтора, хлора, роданида, оксалата и даже перхлората. Эти важные результаты свидетельствуют о том, что соответствующие соединения могут быть отнесены к классу координационных полимеров. Интересно отметить, что комплексообразование обеспечивает перевод в органический раствор, содержащий соли алкиламмониев, даже таких труднорастворимых соединений, как фториды и оксалаты $U(IV)$.

Совокупность работ по химии урана, выполненных в Институте, существенно пополнила наши знания по химии этого элемента, который долгое время оставался одним из слабо изученных элементов периодической системы.

Исследования в области химии заурановых и осколочных элементов развивались в основном в том же направлении, что и в области химии урана. Первые работы по химии плутония и нептуния были начаты еще во время Отечественной войны под руководством В. Г. Хлопина, А. А. Гринберга и Б. А. Никитина. Большое внимание в этих работах с самого начала уделялось окислительно-восстановительным процессам, вопросам растворимости и соосаждения в водных и органических средах, процессам ионного обмена и, конечно, процессам комплексообразования. В ходе этих исследований были синтезированы и изучены десятки новых соединений некоторых заактиниевых и осколочных элементов. Исследование строения и физико-химических свойств соединений этого класса привело к разработке простых и удобных для аналитических целей методов разделения радиоактивных элементов.

Большие исследования предприняты в области химии нептуния. Предложены препаратив-

ные методы получения нептуния в заданном валентном состоянии; впервые показана возможность экстракции нептуния в четырехвалентном состоянии; исследовано комплексообразование $Np(IV)$ с нитрат-ионом и выделены в кристаллическом виде соответствующие комплексные гексанитрокислоты.

Изучено также комплексообразование нептуния и плутония в четырех- и шестивалентном состояниях с ионом фтора. Одним из интересных результатов этих работ является простое уравнение, связывающее устойчивость различных комплексов $U(IV)$ и $Np(VI)$, которое дает возможность по свойствам комплексных соединений одного элемента определить свойства соответствующих соединений другого. Установлено существование в неводных растворах и расплавах анионного комплекса $AmCl_6$ с тройным отрицательным зарядом, имеющего октаэдрическую структуру.

Разработанные в Институте микрометодика и специальная микроаппаратура широко применялись при исследовании радиоактивных элементов, особенно тех, которые характеризуются короткими периодами полураспада. Таким путем была тщательно определена растворимость гидроокиси полония и оксалата и гидроокиси актиния. Несомненным успехом этой серии работ является создание спирто-эфирного метода выделения Ac^{228} из радий-мезоториевых препаратов.

В области реакций окисления — восстановления в первую очередь следует отметить работы А. А. Гринберга, который первый использовал озон в радиохимии в качестве окислителя и ронгалит в качестве восстановителя. Он исследовал кинетику реакций окисления ближних актинидов и некоторых других элементов озоном. В частности, было показано, что скорость окисления иона $Pu(IV)$ определяется скоростью его гидролиза. Была выявлена большая роль промежуточных нестойких соединений, образующихся в процессе окисления озоном. При этом удалось доказать, что некоторые из этих промежуточных соединений являются восстановителями и в определенных условиях их влияние на ход процесса может стать доминирующим. Это было показано на примере растворов церия: в двудецинормальном растворе азотной кислоты $Ce(IV)$ может быть количественно восстановлен путем озонирования раствора.

Было исследовано влияние комплексообразования на процессы окисления и восстановления

плутония. На примере реакции взаимодействия плутония с перекисью водорода показано, что в системе, являющейся в целом неравновесной, могут устанавливаться частичные термодинамические равновесия между различными валентными формами плутония. Выбором лиганда и условий опыта это окислительно-восстановительное равновесие может быть смещено в сторону той или иной валентной формы.

Исследования процессов окисления и восстановления получили дальнейшее оригинальное развитие в работах, посвященных изучению реакций индуцированного окисления и восстановления в радиохимии. Тщательное экспериментальное изучение такого рода процессов на примере плутония привело к разработке теории, позволяющей предсказать выход индуцированных реакций, а в некоторых случаях и влияние катализаторов на ход реакций. В процессе этих исследований удалось, между прочим, установить любопытное явление, названное псевдокатализом, в котором изменяется механизм реакции, но скорость ее не изменяется.

Оригинальное направление сложилось в Институте при изучении реакций восстановления некоторых комплексов уранила в неводных средах. В результате этих работ было показано, что восстановление уранила может протекать в органических растворах как с разрушением, так и с сохранением кислородных связей уранила.

В области окислительно-восстановительных процессов получены результаты, которые представляют большой интерес для химии координационных соединений. Найдены комплексы, в которых окислительно-восстановительный процесс протекает внутри координационной сферы. Лиганд, находящийся во внутренней координационной сфере комплекса, в некоторых случаях может вступать в реакции окисления — восстановления, не характерные для данного лиганда, когда он находится в состоянии, не связанном с центральным ионом.

Характерно, что за последние три-четыре десятилетия постепенно представления о комплексных соединениях все больше и больше проникают в область теоретической радиохимии. В настоящее время трудно сказать, где кончается радиохимия и начинается химия координационных соединений. Равным образом и химия координационных соединений не может обойтись без того, что дает радиохимия в этой области. Особенно существенным является вклад радиохимии в химию координационных

соединений для познания процессов комплексообразования в растворах. Большую роль в этом процессе объединения двух крупных направлений химической науки сыграли работы Радиевого института по изотопному обмену в координационных соединениях, которые в широком масштабе проводились под руководством А. А. Гринберга и А. Е. Полесицкого.

С самого начала работы Радиевого института отличались связью с запросами народного хозяйства страны. С первых шагов своей деятельности Институт поставил задачу промышленного получения радия из отечественного сырья и успешно решил эту задачу как в отношении поисков рудных материалов, так и в отношении создания производства.

Один из ярких примеров использования достижений радиохимии в практике — работы по созданию безопасных в эксплуатации источников радиоактивных излучений различного назначения. В ходе этих исследований разработан метод фиксации радиоактивных элементов с использованием неорганических эмалей в качестве связующего материала. Серьезным успехом явился метод герметизации источников путем нанесения защитных окисных покрытий. Создана промышленная технология изготовления альфа- и бета-источников, предназначенных для электростатических зарядов. Использование таких источников в текстильной и полиграфической отраслях промышленности, в производстве резиново-технических изделий и при переработке пластмасс дало большой экономический эффект, не говоря уже о значительном повышении безопасности работ.

Применение изотопов и изотопных методов исследования в различных отраслях науки, техники и медицины потребовало промышленного выпуска в широком масштабе новых типов источников. В Институте были разработаны технологии изготовления разнообразных альфа-источников, в результате чего обеспечен их промышленный выпуск в стране. В последние годы разработана и внедрена в производство технология изготовления спектрометрических альфа-источников с прочно фиксированным слоем радиоактивного вещества на основе десяти изотопов урана, плутония, америция, кюрия, полония, радия, тория и актиния.

Получение источников без введения в них связующих веществ обеспечило изготовление источников с высокими спектрометрическими характеристиками. Для герметизации источников на основе Ra^{226} и Th^{228} применялись

тонкие (около 0,2 мк) окисные пленки, практически исключаящие выделение эманации из источника и тем самым позволяющие получить полный спектр α -излучения радия и радиоактивного тория в равновесии с их продуктами распада.

Герметичные, безопасные в эксплуатации источники радиоактивного излучения, разработанные в Институте, широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. На них получены патенты в Англии, Франции и Италии.

В настоящем докладе охарактеризованы результаты изучения в Радиевом институте проблем радиохимии только немногих изотопов. В действительности Институт занимался изучением всех естественных и многих искусственных радиоактивных изотопов. Результаты всех этих работ обсудить здесь нет возможности. Однако о некоторых из них следует сказать несколько слов в связи с разработкой методов исследования и анализа. Методические (в том числе и аналитические) работы в исследованиях Института играли и играют значительную роль. Для большинства радиоактивных элементов было разработано по несколько аналитических методов определения их в разных условиях. Успех многих работ был обусловлен тем, что создавалась новая надежная методика исследования. Приведу только немногие примеры.

В Радиевом институте был разработан оригинальный электромиграционный метод исследования равновесий в растворах. Этот метод применен для изучения комплексообразования редкоземельных элементов, а также актинидов в трехвалентном состоянии. В ходе работы были выявлены закономерности изменения устойчивости некоторых комплексов в ряду редкоземельных элементов (в частности, комплексов с оксикислотами).

Для определения состава комплексов в растворах и констант их образования наряду со многими другими методами был разработан метод, основанный на измерении скорости диализа. Этот метод, пригодный для весьма разбавленных растворов радиоактивных элементов и в особенности для исследования гидролизного комплексообразования, применялся при изучении комплексов ряда радиоактивных изотопов. Особенно интересные результаты получились при исследовании состояния рутения в растворах. Установлено, что в азотнокислых растворах нитрозорутения последний существует в двух формах, отличающихся, по-видимому, степенью полимеризации.

Радиоактивный рутений является одним из «трудных» осколочных элементов. Очистка от него сбросных вод радиохимических производств представляет сложную задачу, тем более что химия этого элемента разработана еще далеко не достаточно. Поэтому для изучения химии рутения разрабатываются или усовершенствуются и другие методы, особенно ионообменные.

В последние годы в Институте развивается новое направление в радиохимии — разработка радиоактивных противоопухолевых препаратов на основе биологически активных соединений. Методы лучевой терапии широко известны. В отличие от этих методов В. М. Вдовенко выдвинул идею вводить источник радиоактивного излучения непосредственно в опухоль в форме биологически активного лекарственного препарата, содержащего радиоактивный элемент. Таким образом, лечебное действие лекарственного препарата должно усиливаться действием радиоактивного излучения. В качестве радиоактивного изотопа, вводимого в состав лекарственного препарата, был избран тритий, отличающийся тем, что 90% энергии его излучения реализуется на расстоянии 0,5 мк от местонахождения атома трития в биологической ткани. Таким образом, радиационное действие трития ограничено фактически клеткой, и воздействие радиации на соседние здоровые ткани является минимальным. В настоящее время в Институте синтезированы первые препараты на основе производных аланина и витамина К с высокой удельной активностью и некоторые другие препараты. Синтезированные препараты уже доведены до стадии клинических испытаний. В ходе этих работ усовершенствованы методы введения трития в органические молекулы, а также созданы новые методы определения трития в различных препаратах. Задачи, поставленные в этом направлении, чрезвычайно сложны. Тем ценнее уже достигнутые результаты.

Говоря о развитии радиохимии автор огра-

ничился упоминанием имен только нескольких основных создателей Института и основоположников направлений его научной деятельности. Однако нельзя в заключение не отметить роль В. М. Вдовенко в жизни Института как крупного организатора, ученого-руководителя, автора нескольких книг и монографий по радиохимии и редактора журнала «Радиохимия».

В Радиевом институте работали выдающиеся советские ученые И. В. Курчатова, А. П. Виноградова, внесшие большой вклад в исследования Института.

Подводя общие итоги деятельности Радиевого института в области радиохимии за 50 лет, можно сказать:

1) Институт завоевал высокий международный авторитет;

2) в его стенах были установлены классические законы распределения веществ между жидкими и твердыми растворами (закон Хлопина) и между газом и твердым раствором (закон Никитина);

3) Институтом было организовано и осуществлено производство радия и других естественных радиоактивных изотопов;

4) он обеспечил создание и выпуск источников радиоактивных излучений, безопасных в обращении и широко распространившихся в народном хозяйстве;

5) в Институте были воспитаны кадры высококвалифицированных радиохимиков, которые сумели в кратчайшие сроки обеспечить создание радиохимической промышленности в стране, а также обучение и воспитание в стенах Ленинградского университета научных кадров для радиохимических производств;

6) крупнейшей заслугой Института является создание научных основ современного радиохимического производства, а также разработка методов его контроля;

7) деятельность Института за 50 лет представляет крупный вклад в мировую радиохимическую науку. Она способствовала становлению радиохимии как науки.

Процессы соосаждения в радиохимии

В. И. ГРЕБЕНЩИКОВА

УДК 541.28

Соосаждение микроколичеств веществ с аналогом-носителем — основной метод выделения и идентификации первых естественных и ряда искусственно полученных радиоактивных элементов.

Успешное применение метода соосаждения для изучения свойств и положения радиоактивных элементов в Периодической системе, а также для разработки аналитических и технологических методов их разделения и выделения