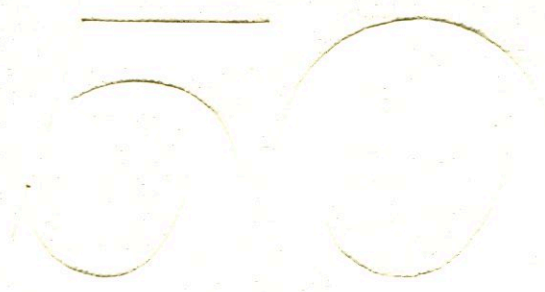


**РАДИЕВЫЙ
ИНСТИТУТ
ИМЕНИ
В.Г. ХЛОПИНА**



**РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ В. Г. ХЛОПИНА**

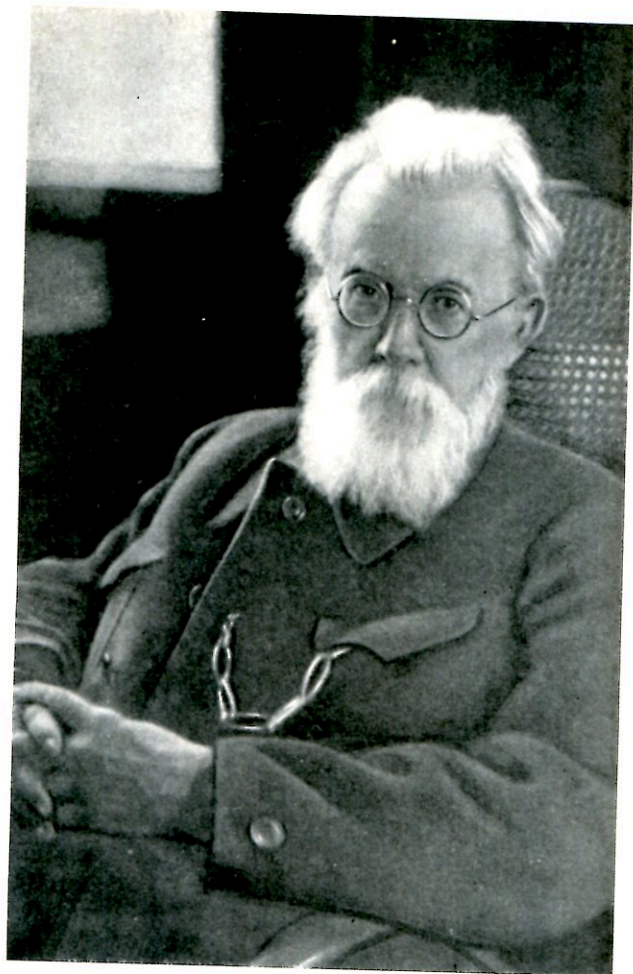
к 50-летию

РАДИЕВЫЙ
ИНСТИТУТ
И М Е Н И
В. Г. ХЛОПИНА

с о д н я о с н о в а н и я

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Ленинградское отделение
Ленинград, 1972

Под общей редакцией
академика Б. П. НИКОЛЬСКОГО



Академик
Владимир Иванович
Вернадский
(1863—1945).



Радзевый институт им. В. Г. Хлопина
(старое здание).





Академик
Виталий Григорьевич
Хлопин
(1890—1950).

ПРЕДИСЛОВИЕ

Деятельность Радиевого института за 50 лет его существования является характерной для развития советской науки. Созданный в первый период существования радиологической науки, этот институт быстро превратился в передовое научное учреждение, стоящее на переднем крае современной науки. Его вклад в развитие мировой науки трудно переоценить. В этом институте были созданы оригинальные направления и новые методы исследования в области радиохимии, ядерной физики и радиогеохимии, короче говоря, радиологии. Труды академиков В. И. Вернадского и В. Г. Хлопина и их учеников были заложены основы советской радиохимии, как теоретической, так и прикладной. 50 лет работы Радиевого института, носящего имя В. Г. Хлопина, показали, насколько плодотворным оказалось сотрудничество специалистов трех областей знания — радиохимии, радиофизики и радиогеохимии. Поэтому создание книги, подводящей итоги развития научных исследований, проведенных в Радиевом институте, должно представлять интерес не только для специалистов, но и для широкого круга читателей, интересующихся успехами одной из увлекательнейших областей знания — радиологии.

Книга написана большим коллективом сотрудников Радиевого института под общей редакцией академика Б. П. Никольского. В состав этого коллектива входят В. И. Андреев, Ю. А. Барбанель, В. Н. Боброва, Р. В. Брызгалова, Е. А. Волкова, Н. Б. Высокоостровская, Л. И. Геденов, Ф. Л. Гинзбург, В. И. Гребенщикова, А. М. Гуревич, В. Р. Клокман, Т. В. Ковалева, М. П. Ковальская, Л. В. Комлев, А. С. Кривохатский, А. Я. Крылов, Ю. В. Кузнецов, И. Н. Ладыгин, В. К. Легин, А. А. Ли-

повский, Л. Г. Маширов, Л. Е. Никольская, В. И. Парамонова, Н. А. Перфилов, Г. И. Петряк, В. П. Попик, М. В. Посвольский, М. Ф. Пупленков, Ю. М. Рогозин, Н. Г. Розовская, Г. С. Сицицына, В. В. Смирнов, Д. Н. Суглобов, Г. М. Суходолов, Ю. М. Толмачев, А. М. Трофимов, В. Н. Ушатский, М. М. Шац, Л. Д. Шейдина, В. Г. Шумков.

По характеру изложения и содержанию книга не является монографией по радиологии. Авторы книги ставили своей задачей краткое изложение наиболее важных результатов работ, выполненных в Радиевом институте за полувековой период его существования.

В книге помещена статья академика В. Г. Хлопина «Краткий очерк истории развития радиового дела в России», написанная и опубликованная ранее в связи с 25-летием Радиевого института.

Большую роль в создании этой книги кроме главного редактора академика Б. П. Никольского сыграла Г. С. Сицицына, как в организационном отношении, так и в отношении многих полезных критических замечаний и советов, а также Т. В. Ковалева, которая взяла на себя нелегкий труд по сбору и обработке материалов.

Авторы этой книги выражают глубокую благодарность профессору А. Н. Мурину, кандидату химических наук Е. И. Ильенко, кандидату химических наук В. И. Землянухину и А. Г. Трусову за ценные критические замечания по рукописи.

Член-корреспондент АН СССР

В. М. ВДОВЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

Радиевый институт был создан в 1922 г. по Постановлению Советского правительства и при личной поддержке В. И. Ленина. Он явился центром, призванным объединить все работы в области исследования явлений радиоактивности, изучения радиоактивных месторождений и методов извлечения радия и других радиоактивных продуктов из природного сырья.

Основателем Радиевого института был выдающийся русский ученый Владимир Иванович Вернадский. Заслугой В. И. Вернадского было то, что он одним из первых понял значение открытия радиоактивности и радия для дальнейшего развития физики, химии и геохимии и еще в 1909 г. возглавил созданную по его инициативе специальную Радиевую комиссию. Вернадский первый высказал мысль об исключительном влиянии радиоактивных элементов на тепловой баланс Земли, о так называемом радиоактивном дыхании нашей планеты.

Целеустремленная, обаятельная личность Вернадского была центром, вокруг которого объединилась группа увлеченных и талантливых людей. Не случайно с Радиевым институтом связаны имена целого ряда ученых, широко известных как в нашей стране, так и за рубежом академиков В. Г. Хлопина, А. Е. Ферсмана, И. В. Курчатова, А. П. Виноградова, Д. И. Щербакова, П. И. Лукирского, А. А. Гринберга, Б. П. Никольского, Г. Н. Флёрова, С. Н. Вернова, членов-корреспондентов АН СССР Б. А. Никитина, И. Е. Старика, Б. С. Джелепова, В. М. Вдовенко, профессоров Л. В. Мысовского, А. Е. Полесицкого, А. П. Ратнера, М. Г. Мещерякова, К. А. Петряка, Н. А. Перфилова и ряда других.

Радиевый институт, в задачи которого входило объединение всех научных исследований в области радия и явлений радиоактивности, представлял собою комплексный институт, состоящий из трех отделов — химического, физического и геохимического. Комплексная структура, сохранившаяся до сих пор, обеспечила успешное выполнение тех больших и ответственных задач, которые были решены институтом за полвека его существования.

Характерной чертой научной деятельности Радиевого института всегда было сочетание фундаментальных теоретических исследований с практическими разработками, имеющими большое народнохозяйственное значение.

25 января 1922 г. на заседании Отделения физико-математических наук академик В. И. Вернадский заявил: «Я счастлив сообщить Академии, что в этом году сотрудникам Радиевого института под непосредственным руководством В. Г. Хлопина удалось получить из русской руды первые пробы радия. . . Первый радий в России получен из новой руды по новым приемам». Была создана база для последующих ядерно-физических исследований в стране. Эти работы имели большое принципиальное значение еще и потому, что ими были заложены основы отечественной радиевой промышленности, основоположниками которой явились В. Г. Хлопин и А. Е. Ферсман.

Детальное экспериментальное и теоретическое изучение процесса соосаждения радиоактивных элементов с носителем, который лежал в основе промышленного получения радия, было начато В. Г. Хлопиным вместе с М. А. Пасвик-Хлопиной, Б. А. Никитиным, А. Е. Полесицким, П. И. Толмачевым, А. П. Ратнером, И. Е. Стариком — талантливой плеядой учеников В. Г. Хлопина.

Изучение процесса распределения микрокомпонента между двумя несмешивающимися фазами стало одним из основных научных направлений деятельности Радиевого института. Оно охватило изучение процессов соосаждения радиоактивных элементов при выделении твердой фазы из растворов и расплавов, а также при распределении микрокомпонента между газовой фазой и кристаллами. Были установлены основные закономерности, управляющие этим процессом как при объемном распределении микрокомпонента в твердой фазе, так и при поверхностном захвате его.

В Радиевом институте Б. А. Никитиным впервые в мире были получены молекулярные соединения благородных газов и осуществлено их разделение. Этой работой была окончательно доказана неправильность старых представлений о полной химической инертности элементов нулевой группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

В 30-х годах в Радиевом институте К. А. Петржаком и Г. И. Флёрвым было открыто спонтанное деление ядер урана, явившееся одной из ярких страниц в истории ядерной физики.

Физиками института в 1936 г. был построен первый в Европе циклотрон, на котором были получены впервые в Советском Союзе «импульсные» количества нептуния и плутония. В 40-х годах, когда встал вопрос о создании отечественной атомной промышленности, перед Радиевым институтом была поставлена важнейшая задача разработки технологической схемы выделения плутония из облученного урана. Испытания подтвердили правильность выбранной Радиевым институтом технологии получения плутония. Успешное и быстрое развитие отечественной атомной промышлен-

ности в значительной степени обусловлено тем, что в Радиевом институте имелись кадры высококвалифицированных радиохимиков и специалистов по ядерной физике, которые не только оказались способными решать на высоком научном уровне возникшие практические проблемы, но и смогли в короткий срок подготовить необходимые кадры для производства. В 1945 г. силами Радиевого института была создана первая в Советском Союзе кафедра радиохимии в Ленинградском государственном университете, которую возглавил академик В. Г. Хлопин.

Открытие трансурановых элементов потребовало разработки новых методов выделения, разделения и изучения свойств этих элементов.

Работы Б. А. Никитина и В. М. Вдовенко внесли большой вклад в развитие теории экстракционных процессов и их практическое применение. Б. А. Никитин и В. М. Вдовенко был выделен с применением экстракционного метода первый советский плутоний. Дальнейшее развитие теории экстракционных процессов позволило создать оригинальные экстракционные технологические схемы выделения урана и плутония. Эти работы были доложены в Женеве на II и III Международных конференциях по мирному использованию атомной энергии. В целях прогнозирования выбора оптимальных экстракционных процессов проведены исследования с использованием методов статистической термодинамики, квантовой химии и теории растворов.

Широкое применение для выделения и разделения трансурановых элементов получил метод ионного обмена, теоретические основы которого и их практическое применение были разработаны академиком Б. П. Никольским.

Новое направление научных исследований по изучению комплексных соединений актинидных элементов было создано в Радиевом институте академиком А. А. Гринбергом.

Созданы и внедрены в производство безопасные в обращении источники α - и β -излучения, пригодные для использования в различных отраслях народного хозяйства, науки и техники, изготовлены источники из калифорния, берклия и америция. Выпущены опытные образцы ряда детекторов нейтронов на основе трансурановых элементов для определения параметров реакторов.

Физиками Радиевого института ведутся интенсивные исследования в области ядерной физики в направлениях изучения процесса деления ядер при низких, средних и высоких энергиях возбуждения, изучения ядерных реакций под действием частиц различной природы и энергии, α -, β - и γ -спектроскопии ядер. Эти исследования в содружестве с результатами, полученными в других лабораториях Советского Союза и за рубежом, способствовали созданию современных представлений о ядре атома, его структуре и о механизме протекания различных ядерных процессов. Доведен до совершенства предложенный Л. В. Мысовским и разработанный А. П. Жда-

новым и Н. А. Перфиловым метод ядерных фотоэмульсий, значительно расширивший возможности изучения ядерных реакций.

Работы по изучению механизма деления ядер явились ценным вкладом в создание теории строения ядра. Изучение проблемы ядерной спектроскопии в течение многих лет успешно возглавляет Б. С. Джелепов.

Радиевый институт является родоначальником исследований в области теоретической и практической дозиметрии.

Геохимики Радиевого института работают над проблемами, которые поставил академик В. И. Вернадский и разработку которых успешно продолжили И. Е. Старик и Л. В. Комлев (изучение распределения радиоактивных элементов в различных природных образованиях и определение геологического возраста радиоактивными методами, а также изучение радиоактивных загрязнений окружающей среды).

Одной из новых весьма актуальных проблем института являются работы по синтезу радиотерапевтических противораковых препаратов.

Сотрудниками института написано более 40 монографий и более 7000 научных работ.

В Радиевом институте создана школа советских радиохимиков, которая во многом способствовала организации и росту новых радиохимических центров в нашей стране.

Первым директором Радиевого института был создатель его, выдающийся естествоиспытатель академик В. И. Вернадский. После В. И. Вернадского пост директора занял его ближайший ученик и помощник, основатель школы советской радиохимии академик В. Г. Хлопин, чье имя было присвоено институту в 1950 г.

С 1950 по 1952 г. директором института был ученик В. Г. Хлопина, один из крупнейших советских радиохимиков член-корреспондент АН СССР Б. А. Никитин.

С 1952 г. по настоящее время институтом руководит известный ученый радиохимик член-корреспондент АН СССР В. М. Вдовенко.

ПЕРВЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО КОМИТЕТА
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

И. Д. МОРОХОВ

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ РАДНЕВОГО ДЕЛА В РОССИИ¹

Открытие явления радиоактивности урана в 1896 г. А. Беккерелем и открытие радия супругами М. и П. Кюри в 1898 г., равно как последовавшее затем бурное развитие исследований по радиоактивности и в дальнейшем по химии радиоэлементов на Западе, почти не сказалось до первой мировой войны на развитии научно-исследовательской работы по физике и химии в России.

Наши физики и химики сначала остались почти в стороне от нового научного движения. Особенно удивительно это для физиков, потому что почти все первоначальные исследователи в области радиоактивности за границей были физиками; химики же вовлеклись в эти работы в дальнейшем, постепенно и лишь после открытия радия. Из русских физиков конца XIX и начала XX в. некоторую, хотя и очень небольшую, дань этому направлению в физической науке отдали лишь профессор И. П. Боргман, профессор А. П. Соколов и некоторые из их молодых сотрудников. И то работы этих учеников касались не основных вопросов радиоактивности, а второстепенных, с физической точки зрения, вопросов, связанных с этим новым открытием. Профессор И. П. Боргман и некоторые его ученики (А. П. Афанасьев) заинтересовались радиоактивностью грязей и вод района Петербургской, Новгородской и Псковской губерний и произвели несколько определений радиоактивности этих объектов. В той же области, только в более широком охвате и со включением методики определения радия и радона, лежали интересы и второго старейшего физика нашей страны — профессора Московского университета А. П. Соколова. Ему мы обязаны разработкой компенсационного метода определения радия по радону, получившего в дальнейшем в разнообразных вариантах всеобщее

¹ Впервые статья академика В. Г. Хлопина была опубликована в юбилейном сборнике, посвященном 25-летию Радиевого института (Изд. АН СССР, М.—Л., 1947). В настоящее издание внесены незначительные стилистические поправки.

признание и до сих пор являющегося наиболее точным методом определения малых количеств радия и радона. Ему же и его ученикам мы обязаны систематическими исследованиями радиоактивности минеральных вод и, отчасти, грязей и атмосферного воздуха ряда районов России.

Если мы себя спросим, в чем можно искать причины того, что русские ученые — физики и химики — оставались в стороне до первой мировой войны от нового научного движения, то невольно напрашивается предположение, не являлось ли одной из причин несколько скептическое отношение к этим новым открытиям и высказывавшимся в связи с ними новым представлениям о превращении одних химических элементов в другие со стороны такого непререкаемого авторитета, каким являлся для всех химиков, да и физиков нашей страны Д. И. Менделеев. Напомним высказывания Д. И. Менделеева по поводу радиоактивности и радия в его «Основах химии» 1906 г.: «Многие опыты требуют проверки, часть же опытов указывает на ряд явлений, для нас в настоящее время прямо необъяснимых, конечно, по их малому изучению и великой редкости исходных материалов, и даже наивысшая из известных концентраций массы вещества в неделимую массу атома, существующая в уране, уже аргюи должна влечь за собой выдающиеся особенности, хотя я вовсе не склонен (на основании суровой, но плодотворной дисциплины индуктивных знаний) признавать даже гипотетическую превращаемость элементов друг в друга и не вижу никакой возможности происхождения аргоновых или радиоактивных веществ из урана и обратно».

Второй объективной причиной, препятствовавшей развитию радиоактивных исследований в России, являлось отсутствие в распоряжении физических лабораторий наших высших школ радия и других радиоактивных элементов и их дороговизна, а также вообще относительно большие расходы, связанные с такого рода исследованиями, крайняя скудность ассигнований на научную работу в дореволюционной России.

Тем не менее и в то время появляются отдельные превосходные исследования по радиоактивности, вошедшие во все справочники по этой отрасли знаний, выполненные отдельными русскими физиками и химиками. Из таких отдельных русских ученых, выполнивших крупные работы по радиоактивности и химии радиоэлементов, следует назвать в исторической последовательности В. А. Бородовского, доцента Юрьевского, а позднее Петербургского университетов. Ученик профессора Г. А. Таммана в Юрьеве — В. А. Бородовский — по окончании университета, будучи оставлен при нем, заинтересовался явлением радиоактивности и темой для своей магистерской диссертации избрал изучение поглощения бета-лучей радия различными телами. Он получает заграничную командировку и едет в Англию к Э. Резерфорду в Манчестер, где специализируется по радиоактивности и подготавливает диссертацию. Защитив диссертацию в Московском университете в 1910 г., В. А. Бородовский переезжает в Петербург, где получает место научного сотрудника в Главной палате мер и весов, позднее —

заведующего лабораторией, и читает в качестве доцента курс радиоактивности при Петербургском университете. Интересно отметить, что с возвращением из-за границы в Россию В. А. Бородавский за отсутствием радия прекратил экспериментальные работы по радиоактивности и лишь под конец своей жизни, будучи заведующим лабораторией Главной палаты мер и весов, вновь занялся работами, имеющими отношение к явлениям радиоактивности, а именно — анализом и изучением радиоактивных минералов Урала.

Следующим по времени русским радиологом явился ассистент академика Бекетова Юрий Николаевич Антонов, научный сотрудник Химической лаборатории Академии наук. Он специализировался по радиоактивности тоже за границей, в бытность свою в Англии, работая в лаборатории Э. Резерфорда у Ф. Содди с 1910 по 1912 г. К этому времени относится открытие им среди продуктов распада урана нового радиоэлемента урана-У. Позднее, вернувшись в Россию, он продолжал свои работы над ураном-У и оформил их под заглавием «Продукты дезинтеграции урана» в качестве магистерской диссертации, которую защитил в 1913 г. в Петербургском университете. Вспыхнувшая в 1914 г. мировая война прервала эти работы Ю. Н. Антонова по радиоактивности и отвлекла его внимание к вопросам военной химии.

Последним по счету русским радиологом дореволюционной России явился физик, ученик О. Д. Хвольсона, Лев Станиславович Коловрат-Червинский, который, как и его предшественники, специализировался по радиоактивности не в России, а во Франции, в лаборатории Марии Кюри, где он работал в течение 5 лет. Здесь им выполнено несколько работ, и в том числе его известное исследование над выделением эманации радия твердыми и расплавленными телами. Эти исследования составили материал его докторской диссертации, которую он закончил уже в России, в Радиевой лаборатории Академии наук, у академика В. И. Вернадского, куда был приглашен тотчас по возвращении своем из-за границы, в 1914 г., в качестве физика-радиолога. Свои исследования над выделением эманации твердыми и расплавленными телами он оформил как магистерскую диссертацию по физике под заглавием «О выделении эманации из твердых или расплавленных солей, содержащих радий», которую и защитил в Петроградском университете в 1918 г., получив степень магистра физико-математических наук.

Если русские физики и химики до конца первой мировой войны, как мы видели, оставались почти совершенно в стороне от работ в области радиоактивности и химии радиоэлементов и мы с полным основанием можем сказать, что радиоактивности и радиохимии как науки в старой, дореволюционной России не существовало, то иначе дело обстояло с исследованием радиоактивных минералов и изучением их распространения на территории нашей родины. В этой области русские ученые шли с самого начала в первых рядах мировых ученых. Этим мы обязаны тому, что глава наших минералогов, академик В. И. Вернадский, с самого

начала понял все значение открытия радиоактивности и радия для дальнейшего развития физики, химии и геологии.

С 1909 г. академик В. И. Вернадский становится во главе исследований радиоактивных минералов и их распространения на территории России и объединяет все такого рода исследования в Российской Академии наук, где с этой целью была организована под его председательством специальная Радиевая комиссия, под руководством которой начали проводиться Радиевые экспедиции Академии наук.

Введением к этим работам и официальным началом планомерных исследований в Российской Академии наук по минералогии, геологии и геохимии радиоактивных элементов может служить речь В. И. Вернадского, прочитанная им на общем собрании Академии наук 29 декабря 1910 г., под заглавием «Задачи дня в области радия», так же как введением и программой Радиевых экспедиций Академии наук послужила записка академика В. И. Вернадского «О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи», составившая первый выпуск Трудов Радиевой экспедиции Академии наук 1914 г.

Если академик В. И. Вернадский явился основателем, организатором и вдохновителем планомерного изучения радиоактивных минералов и их нахождения на территории России, то честь первых работ по изучению радиоактивных минералов принадлежит профессору И. А. Антипову (1900—1903), обратившему с этой точки зрения внимание на Ферганскую область. В минералогическом материале, доставленном оттуда, с отрогов Алайского хребта, в лаборатории Геологического комитета профессором И. А. Антиповым и химиком комитета Б. Г. Карповым были определены первые русские радиоактивные минералы. Позднее, в 1909 г., профессор П. П. Орлов в Томске предпринял исследование радиоактивных минералов Сибири, и в том же году, как мы видели, начинаются по инициативе академика В. И. Вернадского попытки Российской Академии наук организовать дело изучения радиоактивных минералов в широком масштабе по определенному плану. Организация такого рода работ сначала наталкивалась на серьезные препятствия за полным отсутствием средств, и с 1909 по 1913 г. работы велись в очень сокращенном размере на средства Академии наук и на субсидии, полученные от некоторых правительственных учреждений, частных обществ и лиц, и лишь накануне первой мировой войны, 29 июня 1914 г., был опубликован закон, предоставляющий в распоряжение Российской Академии наук для целей исследования радиоактивных минералов 169 000 рублей сроком на три года — 1914—1916 гг. Меньше чем через месяц после опубликования этого закона вспыхнула война, вновь в корне подорвавшая только что налаживающуюся работу.

Некоторое падение после 1915 г. интереса к радию в русских научных и общественных кругах, объяснимое тем, что вспыхнувшая в 1914 г. мировая война выдвинула на очередь ряд вопросов первостепенной важности для обороны страны, отодвинувших на второй план все то, что не было так или

иначе связано с делом обороны, сменилось в 1917 г. вновь заметным подъемом, совпавшим с радиевым голодом, который начал ощущаться в том же военном ведомстве, а именно в Военно-санитарном и Главном артиллерийском управлениях. Вместе с тем изменился и самый характер того интереса, который вновь пробудился к радио: из чисто научного он превратился в более промышленно-технический. Теперь правительство было заинтересовано не столько в изучении распространения радия в пределах России, сколько в наиболее быстром использовании уже найденных запасов. В соответствии с изменившимся интересом мы замечаем, что с 1918 г. развитие радиевого дела, группировавшегося до сих пор вокруг Минералогической и Радиологической лабораторий Академии наук, получает новое направление. Так, в апреле 1918 г. Химический отдел Высшего Совета Народного Хозяйства накладывает секвестр на находящиеся в Петрограде содержащие радий остатки от переработки урано-ванадиевой руды и входит в Академию наук с предложением взять на себя организацию завода по добыче из них радия, равно как и научный контроль за этим производством. Таким образом, при постоянной академической Комиссии по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) 12 апреля 1918 г. возникает под председательством академика А. Е. Ферсмана специальный Радиевый отдел для продолжения работ созданной ранее академиком В. И. Вернадским Радиевой комиссии Академии наук. С 1 июля 1918 г. при Радиевом отделе создается особый орган — Коллегия по организации и эксплуатации пробного завода для извлечения радия во главе с уполномоченным В. Г. Хлопиным.² Коллегия финансировалась Химическим отделом Высшего Совета Народного Хозяйства, и положение о ней было утверждено Президиумом ВСНХ.

Помимо чисто организационно-технической работы, Коллегией был предпринят ряд исследований научного характера — физико-химические, химико-технологические и горнозаводские, связанные с делом извлечения радия и других радиоэлементов из русского сырья. Работы Коллегии, протекавшие в трудных условиях хозяйственной разрухи и начавшейся гражданской войны, закончились получением 1 декабря 1921 г. В. Г. Хлопиным первых русских высокоактивных радиевых препаратов.

В октябре 1918 г. при возникшем к тому времени Государственном рентгенологическом и радиологическом институте также было создано специальное Радиевое отделение, в задачи которого входила организация физических исследований по радиоактивности под руководством физика-радиолога Геологического и минералогического музея Академии наук и члена Коллегии по организации радиевого завода Л. С. Коловрат-Червинского,

² В состав Коллегии по организации и эксплуатации пробного завода для извлечения радия, кроме уполномоченного (он же председатель) В. Г. Хлопина, вошли представители академической комиссии проф. А. А. Яковкин, проф. Л. М. Ляпин, доцент Л. С. Коловрат-Червинский, представитель ХО ВСНХ В. Я. Курбатов, ученый секретарь М. А. Пасвик.

избранного заведующим отделом. Но в самый разгар организации работ, в январе 1921 г., Л. С. Коловрат-Червинский неожиданно и в расцвете лет скончался, и во главе отделения встал бывший его помощник Л. В. Мысовский.

Наряду с этими двумя новыми учреждениями отдельные работы по радиоактивности велись в Химической лаборатории и Физическом институте Московского университета, в научном Физическом институте академика П. П. Лазарева в Москве и в Радиологической лаборатории профессора Е. С. Буркзера в Одессе.

В конце 1921 г., когда уже было положено прочное основание развитию радиевой промышленности в России и были получены первые радиевые препараты, и, таким образом, можно было считать, что подведен прочный фундамент под дальнейшее развитие научных исследований в области радия и явлений радиоактивности, до того времени наталкивавшихся на почти непреодолимые трудности вследствие отсутствия необходимых радиевых препаратов, вновь возникла мысль о необходимости объединения всех работ в этой области в каком-нибудь одном научном центре. Эта мысль получила осуществление с 1 января 1922 г., когда все учреждения, занимавшиеся научными исследованиями по вопросам радиоактивности в Петрограде, — Радиевая лаборатория Академии наук, состоящая при КЕПС Коллегия по организации радиевого завода и Радиевое отделение Государственного рентгенологического и радиологического института — слились вместе, образовав специальный Государственный радиевый институт при Академии наук, находящийся в ведении Главнауки Наркомпроса и состоящий из трех больших отделов — Физического, Химического, Геохимического и минералогического. Директором института был избран академик В. И. Вернадский, который взял на себя и заведование Геохимическим и минералогическим отделом. Его заместителем и заведующим Химическим отделом был В. Г. Хлопин, а заведующим Физическим отделом и ученым секретарем — Л. В. Мысовский.

Таким образом, период развития радиевого дела в России с 1918 по 1923 г., ознаменовавшийся вначале определенно наметившимся раздроблением работ, связанных с изучением радия и явлений радиоактивности, и распределением их между рядом учреждений, закончился вновь объединением их под эгидой Российской Академии наук.

Здесь мы не можем не отметить и ту выдающуюся роль, которую сыграл в деле организации русской радиевой промышленности ВСНХ.³ В начале организационных работ ВСНХ в лице заведующего Химическим отделом, а затем члена Президиума, покойного профессора Л. Я. Карпова поддерживал все шаги Коллегии по организации радиевого завода; позд-

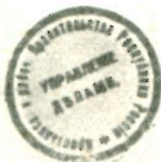
³ 28 октября 1918 г. Председатель Совета Народных Комиссаров В. И. Ленин, заведующий ХО ВСНХ Л. Я. Карпов и заведующий Научно-техническим отделом ВСНХ Н. П. Горбунов направили в Уральский совнархоз телеграмму с предписанием немедленно начать работы по организации Радиевого завода.

нее ВСНХ не только способствовал переходу от опытной заводской установки к созданию постоянного Государственного радиевого завода, но и предпринял энергичные шаги в целях обеспечения нарождающейся промышленности постоянным сырьем и провел в законодательном порядке

Т Е Л Е Г Р А М М А

ПЕРМЬ УРАЛСОВНАРХОЗ
КОПИИ УСОЛБЕ ИСПОЛКОМУ УСОЛБЕ ЗАВОДУУПРАВЛЕНИЮ
БЕРЕЗНИКОВСКОГО ЗАВОДА

ПРЕДПИСЫВАЮ БЕРЕЗНИКОВСКОМУ ЗАВОДУ НЕМЕДЛЕННО НАЧАТЬ РАБОТУ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ РАДИЕВАГО ЗАВОДА СОГЛАСНО ПОСТАНОВЛЕНИЯ ВЫ-
СНАРХОЗА ТОЧКА НЕОБХОДИМЫЕ СРЕДСТВА ОТПУЩЕНЫ СОВНАРКОМОМ
ТОЧКА РАБОТЫ ДОЛЖНЫ ВЕСТИСЬ ПОД УПРАВЛЕНИЕМ И ОТВЕТСТВЕННО-
СТЬЮ ИНЖЕНЕРА ХИМИКА ВОГОЯВЛЕНСКОГО ЗАПЯТАЯ КОТОРОМУ ПРЕД-
ЛАГАЮ ОКАЗАТЬ ПОЛНОЕ СОДЕЙСТВИЕ



1047
Председатель Совнаркома Ленин

*Хлеба протестуем взыскания
Заводской комитетом*

Зав. Маури Мехин. Угу
Денис Марбул

Телеграмма Председателя Совнаркома В. И. Ленина об организации Радиевого завода.

ряд мероприятий, направленных к поддержанию и дальнейшему развитию радиевого дела в Советской республике. Деятельность ВСНХ в этом направлении закончилась признанием 1 марта 1923 г. Советом Труда и Обороны радия государственным валютным фондом и передачей радиевой руды и самого радия в ВСНХ с возложением общего научного руководства добычей и учетом радия, а равно и его хранения на Государственный радиевый институт при Академии наук.

Переходя к изложению важнейших результатов научно-исследовательских работ, выполненных институтом за 25 лет его существования, мне хотелось бы прежде всего указать, что в его научно-исследовательской

работе следует резко различать два периода: первый — с основания института до 1925—1926 гг., второй — с 1925 г. по настоящее время.

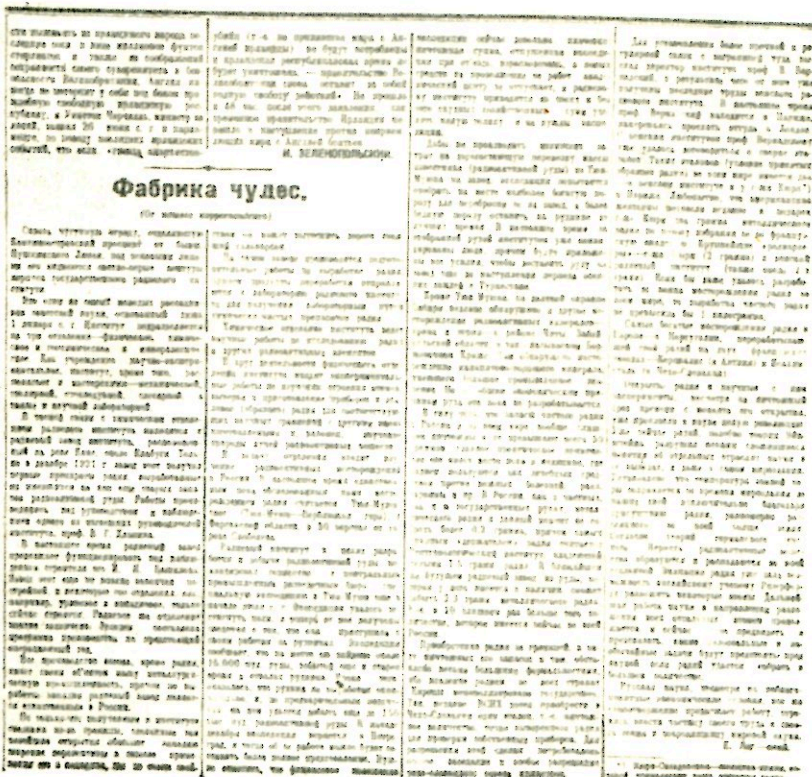
Первый период характеризуется тем, что тематика института в главной своей части была подчинена интересам только что созданной радиевой промышленности и ее развитию. Это особенно справедливо в отношении тематики Химического и Геохимического и минералогического отделов. Второй отличительной чертой этого периода являлось то, что выбор тем в значительной мере, вследствие недостаточной еще материальной оснащенности Радиевого института, диктовался не только научной целесообразностью и интересом к той или иной теме, но и возможностью ее разрешения имеющимися в распоряжении института средствами.

В соответствии с вышеуказанным ближайшими задачами, вставшими перед Химическим и Физическим отделами института, явились разработка методов химического и физического контроля за производством радия и его ценных спутников — урана и ванадия, а также дальнейшее развитие и углубление примененного уже при получении первых радиевых препаратов на опытном заводе оригинального метода отделения радия от бария дробным осаждением на холоду путем увеличения концентрации одноименного иона в растворе.

В первом направлении прежде всего был применен в условиях заводской и полевой работы, с некоторыми видоизменениями, метод В. Боте измерения малых количеств радия по γ -лучам (В. Г. Хлопин и В. А. Соколов, 1924 г.). Затем Л. В. Мысовским был очень упрощен компенсационный метод Резерфорда и Чэдвика, так что его сделалось возможным применять к простому γ -электроскопу. Это обстоятельство позволило производить в помещениях, зараженных в радиологическом отношении, измерения. Метод нашел широкое применение главным образом при дозировке препаратов эманации радия в эманационной лаборатории. В этот период ряд усовершенствований был внесен в измерения по α -лучам С. А. Боровиком (новый тип листка для электроскопа) и в методику определения очень слабого γ -излучения — А. Б. Вериге. Последний предложил метод измерения с помощью ионизационных камер, не сообщающихся во все время измерения с измерительным прибором (электроскоп или электрометр), а присоединяемых к нему только для определения начального и конечного потенциала камеры, который без труда может быть определен с точностью до 2 в.

Химические методы контроля разрабатывались прежде всего применительно к определению урана и ванадия. В этом направлении в первую очередь был экспериментально обоснован предложенный еще в 1920 г. В. Г. Хлопиным метод дифференциального восстановления и окисления для определения многовалентных металлов в смесях. Этот метод был разработан для определения урана, ванадия и железа в смесях друг с другом. В качестве восстановителя были выбраны соли трехвалентного титана, а в качестве индикаторов, регистрирующих различные ступени восстановления, — различные красители (В. Г. Хлопин и Л. Э. Кауфман, 1923 г.).

Кроме того, был разработан метод определения ванадия в присутствии урана и суммы ванадия и железа в присутствии урана (В. Г. Хлопин, 1920 г.), последние два — еще в Радиевой коллегии.



Статья «Фабрика чудес», напечатанная в газете «Известия» № 224 (1663) от 5 октября 1922 г.

Развивая метод дробного осаждения солей радия—бария на холоду, В. Г. Хлопин и М. А. Пасвик (1923 г.) разработали метод дробного осаждения бромида радия—бария на холоду постоянно кипящим гидратом бромистоводородной кислоты,⁴ а В. Г. Хлопин и П. И. Толмачев — метод

⁴ В этой же работе ими высказаны и общие соображения относительно того, какие вещества должны особенно подходить в качестве осадителей при дробном осаждении на холоду.

дробного осаждения нитрата крепкой азотной кислотой. В следующем, 1924 году, обобщая результаты как лабораторных, так и опытно-заводских работ, В. Г. Хлопиным было высказано предположение, что распределение радия между кристаллами и маточным раствором солей бария при процессе дробной кристаллизации и дробного осаждения происходит по закону распределения вещества между несмешивающимися растворителями, из которых один твердый, а другой жидкий (В. Г. Хлопин. Опыт теории дробной кристаллизации. 1924). В полном согласии с этими соображениями находится предложенный в том же году членами Совета Радиового института инж. И. Я. Башиловым и Я. И. Вильнянским метод дробного осаждения солей бария—радия крепким раствором хлористого кальция. Метод был разработан в лаборатории Пробного радиового завода и нашел в дальнейшем широкое применение в нашей радиевой промышленности. К этому же времени относится и предложенный инж. П. А. Волковым метод применения при обработке руд, не содержащих в своем составе бария или весьма бедных им, в качестве носителя для радия солей свинца, в частности сернокислого свинца.

Несколько особняком стояли работы, связанные с поисками гелия для нарождавшейся новой отрасли промышленности — гелиевой. Ни одного выхода природного газа, содержащего гелий, на территории дореволюционной России известно не было, кроме того, ни одна из лабораторий в России не занималась анализом газов на содержание в них гелия, и потому ни одной установки для определения гелия в России не имелось. При таких условиях пришлось начинать работы по исследованию наших природных газовых выделений на гелий. Заинтересованный в подобного рода исследованиях наш гражданский и военный воздушный флот предложил начать с воспроизведения у нас в институте установки Мак-Леннана для определения гелия в природных газах, с помощью которой были проведены обследования на гелий газов Канады. Эта установка была описана в печатном отчете Мак-Леннана. В ходе воспроизводства установки мы, однако, убедились в ее сложности и громоздкости, а также еще в одном ее недостатке — необходимости большого количества газа для анализа; естественно зародилась мысль о желательности иметь более простой прибор для определения гелия, который бы позволил включить это определение в общий ход технического газового анализа и требовал бы для производства анализа небольших, порядка 100 см³, количеств газа. Такой прибор был сконструирован в 1924 г. в Химическом отделе Радиового института В. Г. Хлопиным и А. И. Лукашуком. С помощью этого нового прибора в том же году ими же было открыто и точно определено содержание гелия в природном газе Мельниковского газового месторождения в Новоузенском уезде бывшей Самарской губернии.

Академик В. Г. ХЛОПИН

РАДИОХИМИЯ

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСАДИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИОХИМИИ

Изучение осадительных процессов выделения радиоэлементов из растворов и поиски новых реакций осаждения играли большую роль во всей научной деятельности Радиевого института с первых лет его существования. Изучение растворимости солей радия и бария позволило академику В. Г. Хлопину найти методы дробного осаждения радия и бария, обеспечивающие высокое обогащение осадков радием. В. Г. Хлопиным с сотрудниками были разработаны методы дробного осаждения радия и бария крепкой азотной и бромистоводородной кислотами. На тех же принципах был основан метод осаждения солей бария и радия раствором хлористого кальция. Работы В. Г. Хлопина по методам дробного осаждения не только сыграли важнейшую роль в развитии отечественной радиевой промышленности, но и во многом определили развитие радиохимии в СССР. Именно в ходе этих работ В. Г. Хлопиным были начаты исследования законов сокристаллизации. Много внимания изучению вопросов растворимости радиоактивных элементов уделялось и учениками В. Г. Хлопина. Так, Б. А. Никитиным и О. Эрбахером была изучена растворимость сернокислого радия. Исследования растворимости хромата радия позволили Б. А. Никитицу найти оригинальную качественную реакцию на радий, основанную на осаждении хромата радия в растворе трихлоруксусной кислоты, а также предложить способ комбинированного осаждения бария и радия смесью соды и хромата калия.

Изучением растворимости радиоактивных веществ с успехом занимались в Радиевом институте и в последующие годы (А. Е. Полесницкий, П. И. Толмачев, А. П. Ратнер, А. М. Гуревич, Д. М. Зив, Г. С. Синицына, И. А. Шестакова, Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Л. А. Кочеванова,

Г. Г. Панфилова). Была исследована растворимость ряда солей радия, пероксокомплексов урана, некоторых соединений полония и актиния. Систематическое изучение факторов, влияющих на растворимость комплексной соли уранилтриацетата натрия, показало, что в данном случае существенную роль играет гидролиз этой соли в растворе. Условия, при которых гидролиз исключен, были найдены по постоянству произведения растворимости при изменении рН и состава раствора в известных пределах. Были также найдены термодинамическое значение произведения растворимости, коэффициенты активности ионов уранилтриацетата и другие термодинамические характеристики растворов этой соли.

Дальнейшее свое развитие получил в Радиевом институте метод ультрамикрoанализа, позволяющий при крайне ограниченных (микрограммовых) количествах изотопов проводить исследования с реальными концентрациями.

Создание стеклянного микроэлектрода, дающего возможность измерять концентрацию водородных ионов в растворах объемом в несколько микролитров, ультрамикромешалок и ультрамикрoпипеток для подобных объемов, а также серии приемов позволило провести исследования с микрограммовыми количествами актиния. Были определены растворимости таких труднорастворимых соединений, как оксалат и гидроокись актиния, определено значение рН осаждения гидроокиси, установлено влияние радиолитических эффектов в растворе.

Для получения актиния-228, одного из наиболее удобных в работе изотопов, был разработан осадительный спирто-эфирный метод его выделения из радий-мезоториевых препаратов. Осадительным методом в комбинации с ионным обменом или распределительной хроматографией с ТБФ и ДЭГФК были разработаны методы получения актиния-225 из облученной ториевой мишени.

В последние годы в Радиевом институте интенсивно развивалось направление, связанное с синтезом и изучением ацидокомплексов актинидных элементов. В частности, школой академика А. А. Гринберга изучались физико-химические свойства и растворимость оксалатных ацидокомплексов. Результаты этих исследований изложены в статье «Химия комплексных соединений в водных растворах».

Начиная с 60-х годов систематическое исследование физико-химических свойств и растворимости ацидокомплексных солей на основе нитрат- или хлор-иона проводится школой Б. П. Никольского (М. В. Посвольский, Г. С. Марков). В результате этих исследований было установлено, что ацидокомплекс как форма выделения элементов из раствора обладают рядом преимуществ по сравнению с простыми солями. Во-первых, при осаждении какого-либо элемента в виде ацидокомплексной соли достигается, как правило, более высокая очистка от сопутствующих элементов, чем при осаждении простых солей. Во-вторых, так как ацидокомплексные соли малорастворимы в растворах, концентрированных по лиганду, но хорошо раст-

воримы в воде, их удобно применять в качестве промежуточных форм (например, для предварительной очистки вещества от примесей) при синтезе различных неорганических соединений радиоэлементов.

В ходе исследования свойств нитратных и хлоридных ацидокомплексных солей было синтезировано и изучено более 50 новых соединений актинидов, лантанидов, циркония и других элементов. Все исследованные соли элементов в четырехвалентном состоянии отвечали формуле R_2MeL_6 . Для трехвалентных элементов были получены соединения, отвечающие формуле R_3MeL_6 , а также другие. Здесь Me — четырех- или трехвалентный металл, R — катион-осадитель, L — лиганд. В качестве катиона, осаждающего ацидокомплексы, применялись четвертичные аммониевые основания (чаще всего катион N-бензилхинолиния). Выбор четвертичных аммониевых оснований в качестве катиона-осадителя обусловлен тем обстоятельством, что многие соединения этого класса дают малорастворимые соли с ацидокомплексами типов $[Me(NO_3)_6]^{2-}$, $[MeCl_6]^{2-}$, $[MeCl_6]^{3-}$ и т. д. Широкое применение N-бензилхинолиния связано с простотой его синтеза и доступностью исходных реагентов.

В результате проведенных исследований было установлено, что растворимость ацидокомплексных солей определяется природой элементарно-комплексообразователя, лиганда, органического катиона и составом раствора. Для актинидов в четырехвалентном состоянии растворимость солей $R_2[Me(NO_3)_6]$ закономерно падает с уменьшением ионного радиуса элемента. Зависимость растворимости солей от природы катиона определяется молекулярным весом основания и связана главным образом с изменением теплоты гидратации катиона. Сложный характер носит зависимость растворимости описываемых солей от концентрации лиганда. Эта зависимость в общем случае выражается кривой с минимумом. Наличие минимума обусловлено одновременным протеканием в растворе процессов взаимодействия лиганда с осаждаемым элементом и с катионом четвертичного основания.

Исследования показали, что четвертичные аммониевые основания образуют сравнительно устойчивые комплексы с кислотами, анионы которых используются как лиганды для получения ацидокомплексов актинидов и лантанидов. Состав этих комплексов выражается формулой $RL \cdot nHL$, где $L = NO_3, Cl, Br$; R — катион четвертичного основания. Были определены константы устойчивости указанных комплексов N-бензилхинолиния и N-диметилдипиридиламмония с рядом кислот. Для азотной, соляной и бромистоводородной кислот это исследование было проведено методом растворимости, при этом ряд комплексов четвертичных аммониевых оснований был выделен в твердом состоянии и идентифицирован. Для хромовой кислоты константа устойчивости с N-бензилхинолинием была определена кинетическим методом. Проведенные исследования свойств четвертичных оснований как комплексообразователей не только позволили объяснить зависимость растворимости комплексных солей от концентрации лиганда,

но и одновременно привели к разработке новых методов синтеза некоторых солей четвертичных оснований. В частности, был разработан оригинальный метод получения нитратов четвертичных оснований из их хлоридов или бромидов.

Детальные исследования зависимости растворимости ацидокомплексных солей актинидов от температуры, состава раствора и других факторов позволили найти оптимальные условия выделения солей из раствора, обеспечивающие как полноту выделения осаждаемого элемента, так и глубокую очистку от примесей. Так, например, при осаждении тория в виде соли $BX_2[Th(NO_3)_6]$ (BX — бензилхинолиний) захват редкоземельных элементов в определенных условиях не превышает 0.1—0.2%.

Все синтезированные соли типа $R_2[Me(NO_3)_6]$ хорошо кристаллизуются, не включают кристаллизационную воду и отличаются постоянством состава при изменении состава раствора в широких пределах. Эти свойства позволили использовать данные соли в качестве весовой формы в анализе. На основании результатов этих исследований был предложен ряд точных весовых методов определения содержания радиоэлементов в растворе, в частности актинидов, церия (IV).

Теоретическое значение изложенных работ заключается в том, что проведенные исследования дали возможность представить растворимость ацидокомплексных солей как функцию химических взаимодействий осаждаемого элемента, лиганда и катиона-осадителя в смешанном растворителе. Таким образом, была сделана попытка построения теории растворимости хотя бы для одной узкой группы соединений в духе представлений Д. И. Менделеева о растворении как результате химических взаимодействий.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ

В 1924 г., обобщая опыты лабораторных и опытно-заводских работ Радиевого завода, Хлопин высказал предположение, что распределение радия между кристаллами и маточным раствором солей бария, как при процессе дробной кристаллизации, так и при дробном осаждении, происходит по закону распределения веществ между несмешивающимися растворителями.

В 1925 г. В. Г. Хлопин начинает большой цикл работ, посвященных подробному изучению распределения радиоэлементов, главным образом радия, между кристаллической твердой фазой и раствором. Полученные в институте результаты немедленно использовались для решения практических задач на Радиевом заводе, а практические наблюдения на заводе

продолжали служить отправной точкой для постановки теоретических работ в институте.

Таким образом, хотя в первый период жизни института до 1925—1926 гг. тематика Химического отдела Радиевого института была в основном подчинена быстрейшему созданию радиевой промышленности, она заложила основу для последующих теоретических исследований. Начиная с 1925 г. работы по изучению процессов распределения между твердой и жидкой фазами приобретают уже преимущественно научный характер и становятся ведущей тематикой Химического отдела. Ставятся и решаются вопросы как по химии отдельных радиоэлементов, так и имеющие более общее значение. Сложность изучения химии радиоэлементов и до настоящего времени определяется необходимостью в ряде случаев работать с чрезвычайно малыми количествами вещества.

В. Г. Хлопин считал, что для определения химической природы вещества, находящегося в растворах при бесконечных разведениях, из всех существовавших в то время методов наиболее существенное значение имеет метод изучения поведения того или другого радиоэлемента в смеси с обычными элементами при реакциях совместной кристаллизации, соосаждения и адсорбции. Эти методы особенно ценны для изучения радиоэлементов, не имеющих стабильных или долгоживущих изотопов, т. е. для элементов, концентрация которых не может быть повышена по желанию исследователя.

Отсюда следует, что изучение закономерностей, присущих распределению радиоэлементов между твердой фазой и раствором, может значительно облегчить разработку методов установления химической природы радиоэлементов, их валентности и поиски новых радиоэлементов, находящихся в природе в ничтожных количествах.

В. Г. Хлопиным и его учениками (П. И. Толмачевым, А. Г. Самарцевой, Б. А. Никитиным, А. Е. Полесницким, А. П. Ратнером и М. С. Меркуловой) в результате изучения 32 различных систем, образующих истинные смешанные кристаллы (хлоридов, бромидов, нитратов, хроматов, сульфатов бария—радия, бария—свинца и др.), были установлены основные закономерности распределения микроколичеств изоморфного вещества между твердой кристаллической и жидкой фазами. В. Г. Хлопин и его ученики показали, что учение Вант-Гоффа о разбавленных растворах можно распространить и на твердые тела — на кристаллические осадки, и тем самым доказали, что изоморфные смеси можно рассматривать как один из случаев образования твердых растворов.

Полученные В. Г. Хлопиным с сотрудниками принципиально важные результаты встречали возражения со стороны многих зарубежных ученых. Так, например, Тамман указал, что для применимости закона распределения к кристаллическим системам необходимо, чтобы в кристаллах могло происходить выравнивание концентрации распределяющихся веществ. Он считал, что выравнивание концентрации может идти только путем диффузии.

Школой В. Г. Хлопина экспериментально было показано, что выравнивание концентрации микрокомпонента в кристаллической фазе может происходить не путем диффузии, а посредством перекристаллизации, которая может иметь место на субмикроскопической стадии образования кристаллов. В результате этих исследований были установлены экспериментальные условия, при которых распределение микрокомпонента между кристаллами и раствором происходит по закону Хлопина, а также те условия, при которых вместо простого линейного закона выполняется логарифмический закон Дернера—Госкинса.

Таким образом, В. Г. Хлопину и его ученикам удалось справиться со сложной задачей — экспериментально показать, что выравнивание концентрации микрокомпонента в осадке и достижение истинного термодинамического равновесия между раствором и твердым кристаллическим веществом происходит не путем диффузии распределяющегося компонента в осадке, а путем перекристаллизации последнего, и тем самым отклонить все возражения, высказываемые противниками теории Вант-Гоффа.

Оригинальным приемом А. Е. Полесицкому удалось показать, что логарифмический закон характеризует неравновесное состояние системы, которое выполняется, когда перекристаллизация выпавших кристаллов не происходит. Им же было установлено, что прямой зависимости между растворимостями распределяющихся микрокомпонентов и их коэффициентами распределения не существует.

Исследования в области распределения радиоэлементов между раствором и твердой фазой позволили В. Г. Хлопину сформулировать следующее правило. Если распределение микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором происходит строго по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями и коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной при изменении в широких пределах концентрации распределяющегося вещества, то это служит доказательством применимости закона Митчерлиха и позволяет сделать заключение о сходстве химического состава и молекулярной структуры компонентов. Это правило дает возможность использовать метод изоморфного соосаждения при установлении химического состава соединений и их молекулярной структуры для радиоэлементов, находящихся в природе в микроколичествах. Впервые этим правилом В. Г. Хлопин совместно с А. Г. Самарцевой воспользовались в 1934 г. для доказательства существования двухвалентного полония в производных полонистого водорода. Закон распределения изоморфного вещества между кристаллами и насыщенным раствором получил в настоящее время название закона Хлопина.

В. Г. Хлопиным были предложены и экспериментально обоснованы следующие основные пути достижения термодинамического равновесия.

1. Достижение равновесного распределения микрокомпонента в результате перекристаллизации твердой фазы в насыщенном растворе макрокомпонента, содержащем микрокомпонент (путь «снизу»).

2. Достижение равновесного распределения в результате перекристаллизации твердой фазы — смешанных кристаллов — в чистом насыщенном растворе макрокомпонента (пусть «сверху»).

3. Изотермическое снятие пересыщения соли макрокомпонента из пересыщенного раствора, содержащего микрокомпонент. При этом равновесное распределение может обеспечиваться или на стадии образования субмикрочристаллов, или в результате многократной перекристаллизации первоначально образующейся твердой фазы.

В последнее время предложен и разработан метод определения коэффициента кристаллизации для систем с труднорастворимыми компонентами, метод частичной перекристаллизации для случая гомогенного распределения и для случая гетерогенного распределения микрокомпонента в объеме твердой фазы.

Метод применим для случаев одинаковой скорости изотопного и изоморфного обменов. При гетерогенном распределении уравнение, предложенное для определения коэффициента кристаллизации методом частичной перекристаллизации, учитывает вклад равновесного распределения микрокомпонента между поверхностью твердой фазы и всем объемом раствора.

А. Е. Полесицким и А. Н. Муриным было показано, что в процессе обмена ионами серебра между водным раствором и осадком типа AgCl или AgBr существенную роль играет не только перекристаллизация, но и самодиффузия ионов внутри твердой фазы. Однако для иона брома в этих же условиях диффузия не играет такой роли. Скорость обмена ионами брома зависит прежде всего от скорости перекристаллизации осадка.

Экспериментальные исследования А. П. Мурина, изучавшего гетерогенный обмен между осадками галогенидов серебра и раствором нитрата серебра в органических растворителях, подтвердили решающую роль процесса диффузии в системах AgX (в осадке) — Ag^+ (в растворе). Им дана теория диффузионного обмена в системах твердое тело — газ, твердое тело — расплав, твердое тело — раствор. В связи с исследованиями обмена был выполнен цикл работ по определению коэффициентов диффузии собственных ионов кристаллической решетки, а также ионов и атомов примесей в галогенидах серебра, щелочных и щелочноземельных металлов.

На основании результатов выполненных исследований следовал логический вывод о том, что в зависимости от химической природы осадка основного вещества и примеси вклад диффузии в общий процесс перекристаллизации может быть довольно значительным.

Огромный экспериментальный материал по исследованию систем с истинно изоморфными компонентами был теоретически обработан А. П. Ратнером. В 1933 г. им была предложена термодинамическая теория, описывающая распределение электролита между твердой и жидкой фазами. Пользуясь учением о термодинамическом потенциале и активности, он вывел уравнение, устанавливающее связь между коэффициентом кристалли-

зации, концентрациями компонентов и составом жидкой фазы, с одной стороны, и свойствами чистых компонентов — с другой. Как показал термодинамический анализ, величина коэффициента кристаллизации для электролитов, образующих и в жидкой, и в твердой фазах идеальные растворы, соответствует отношению произведений растворимости соли элемента-носителя и соответствующей соли радиоэлемента. Для реальных растворов, по-видимому, могут наблюдаться отклонения от простого соотношения. В дальнейшем экспериментальные исследования действительно подтвердили это предположение.

Работы В. Г. Хлопина наметили пути дальнейших исследований и позволили применить метод изоморфной кристаллизации для решения ряда конкретных задач.

1. Определяя константу распределения для различных пар солей при разных условиях, можно управлять процессом разделения и концентрирования веществ методом кристаллизации.

2. Исследуя зависимость константы распределения от состава раствора и состава твердой фазы, можно изучать состояние веществ, находящихся в растворе и кристаллах в ничтожных концентрациях.

3. Учитывая применимость закона Хлопина к процессам сокристаллизации комплексных соединений, можно изучать как строение твердых комплексных соединений, так и изменение состава комплексных ионов в растворе.

4. Пользуясь зависимостью коэффициента кристаллизации от состава жидкой фазы, можно подойти к установлению механизма образования различных типов смешанных кристаллов.

Параллельно с работами по сокристаллизации В. Г. Хлопиным, М. С. Меркуловой, А. П. Ратнером и В. И. Гребенщиковой проводились исследования процессов сорбции радиоэлементов на полярных кристаллах.

Изучение процессов адсорбции радиоэлементов на поверхности частиц кристаллических суспензий было необходимо для понимания первичных процессов, предшествующих образованию смешанных кристаллов во всем объеме твердой фазы. В первую очередь была разработана методика определения поверхности кристаллических порошков с помощью радиоактивных индикаторов (по обмену изотопного и изоморфного ионов). Было установлено, что величина геометрической поверхности хорошо сформированных кристаллических суспензий (сернистого свинца, хроматов серебра, бария и свинца), определяемая микроскопическим путем, почти не отличается от обменной поверхности.

Изучение адсорбции радиоэлементов в присутствии поверхностно-активных веществ показало, что присутствие в растворе поверхностно-активных веществ затрудняет течение процесса кинетического обмена ионов между раствором и поверхностью кристаллов и таким образом препятствует процессам первичной обменной адсорбции собственных ионов адсорбента и сокристаллизации изоморфных веществ. Большое

значение для изучения адсорбционных явлений на кристаллических адсорбентах имела работа по выяснению природы связи воды, захватываемой осадком сернистого бария. Было показано, что эта вода является капиллярной, т. е. попадает в капилляры во время образования и перекристаллизации осадков.

В дальнейшем были детально исследованы радиоактивные методы определения поверхности с целью получения количественных данных, которые можно было использовать для установления законов первичной сорбции. Исследуя сорбцию радия на осадке сернистого свинца, авторы показали, что адсорбция изоморфных ионов происходит исключительно за счет первичной обменной адсорбции, т. е. кинетического обмена с ионами поверхности.

Основываясь на представлении о структуре двойного электрического слоя на границе раздела кристалл—раствор и учитывая результаты экспериментальных работ, А. П. Ратнер классифицировал адсорбционные процессы и установил основные закономерности первичной и вторичной адсорбции. Согласно этой классификации, первичная сорбция, являющаяся следствием кинетического обмена ионов поверхностного слоя кристаллов осадка и раствора, может быть двух видов: первичная обменная адсорбция и потенциалобразующая адсорбция.

Процесс первичной обменной адсорбции, в которой могут принимать участие изотопные и изоморфные ионы, описывается уравнением, показывающим зависимость коэффициента адсорбции от концентрации собственных ионов в растворе и числа обменивающихся ионов на поверхности. Потенциалобразующая адсорбция является следствием отклонения состава поверхностного слоя от стехиометрического соотношения, иными словами, результатом неэквивалентной адсорбции катионов и анионов. Этот процесс приводит к образованию свободного электрического заряда на поверхности кристалла. Отсюда логически следует, что потенциалобразующая адсорбция является линейной функцией концентрации собственных ионов осадка. Экспериментально было показано, что заряженные частицы занимают небольшую часть поверхности, поэтому все электростатические явления на поверхности являются лишь небольшой поправкой на фоне обменной адсорбции в первичном адсорбированном слое.

Вторичная адсорбция также подразделяется на два вида: вторичную обменную и ван-дер-ваальсову. Характерной особенностью вторичной адсорбции является то, что адсорбированные ионы не входят в кристаллическую решетку осадка, а образуют ионную оболочку около заряженной поверхности кристалла. Так как вторичная обменная адсорбция обуславливается электростатическим притяжением ионов противоположного знака, то величина ее зависит в первую очередь от заряда внутренней обкладки двойного электрического слоя, т. е. является функцией концентрации собственных ионов осадка и концентрации конкурирующих посторонних ионов. Ван-дер-ваальсова адсорбция характеризуется сорбцией обоих

попов в эквивалентных количествах. Этот вид адсорбции основан на обмене молекул электролита и адсорбированных молекул воды, который сводится к конкурирующему вытеснению молекул воды из адсорбционного слоя.

Дальнейшее изучение явления сокристаллизации радиоэлементов с кристаллическими солями проводилось уже на более сложных системах. Известно, что в природе существует большое число чрезвычайно разнообразных по составу смешанных кристаллов. Хотя существование таких кристаллов не вызывало сомнений, однако изучение их встречало много экспериментальных трудностей. В. Г. Хлопин и Б. А. Никитин с сотрудниками применили разработанный Хлопиным метод изоморфной кристаллизации для изучения закономерностей и механизма образования смешанных кристаллов, не отвечающих условиям истинного изоморфизма.

Остроумный метод изучения распределения на системе, состоящей одновременно из истинных и аномальных смешанных кристаллов, позволил В. Г. Хлопину и Б. А. Никитину доказать, что аномальные смешанные кристаллы могут находиться в истинном устойчивом равновесии с раствором и образовываться из растворов, не насыщенных относительно одного из компонентов.

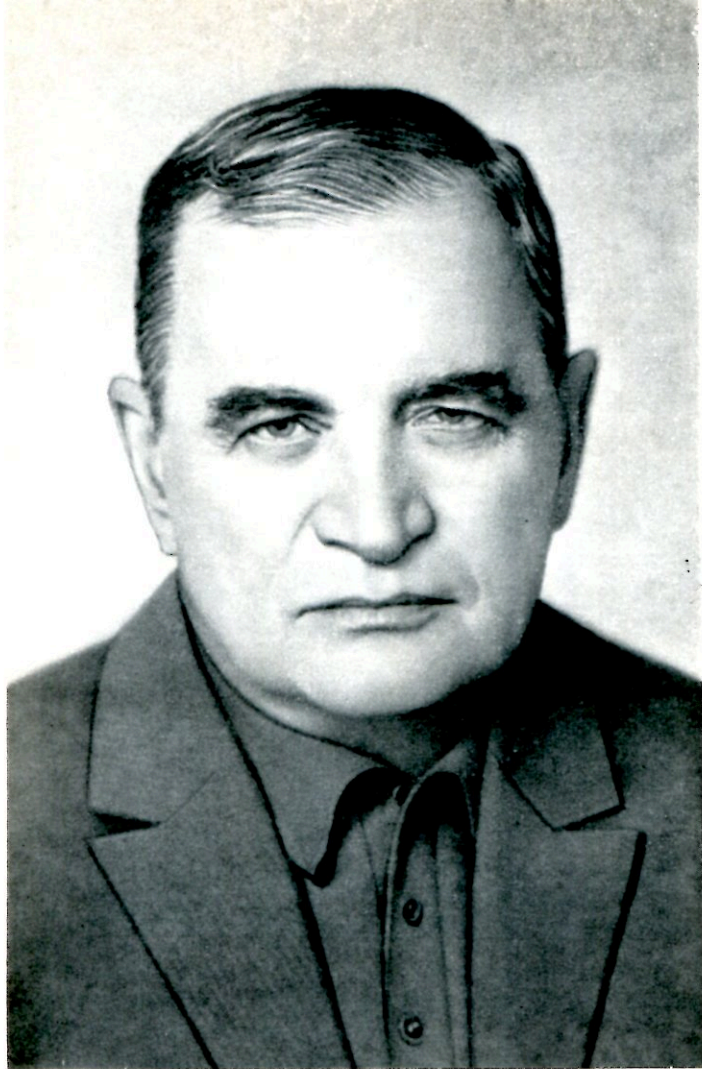
Проведенные исследования вскрыли принципиальную разницу между истинными смешанными кристаллами в духе Митчерлиха, в которых замещение одного компонента другим может происходить ион за ион, атом за атом или молекула за молекулу, и смешанными кристаллами нового рода и аномальными смешанными кристаллами.

Ими было установлено, что как гриммовские, так и аномальные смешанные кристаллы также подчиняются закону Хлопина. Однако для большой группы аномальных смешанных кристаллов и кристаллов нового рода было установлено, что начиная с некоторой концентрации микрокомпонента коэффициент распределения, оставаясь постоянной величиной для данной концентрации микрокомпонента, уменьшается при переходе к меньшей концентрации микрокомпонента и, наконец, при какой-то малой концентрации становится равным нулю. Наличие нижнего предела указывало на более сложный механизм образования аномальных смешанных кристаллов.

Авторы высказали предположение, что замещение в решетке макрокомпонента в случае наличия нижней границы смешиваемости происходит не ион за ион макро- и микрокомпонентов, а целыми участками кристаллических решеток чистых веществ, т. е. существует принципиальная разница в способах замещения при образовании истинных смешанных кристаллов, с одной стороны, и смешанных кристаллов нового рода и аномальных — с другой. Отсюда логически следовало предположение о различном уровне дисперсности смешанных кристаллов от ионно-дисперсного для истинных до коллоидного типа для кристаллов нового рода и аномальных смешанных кристаллов.



Член-корреспондент АН СССР
Борис Александрович
Никитин
(1906—1952).



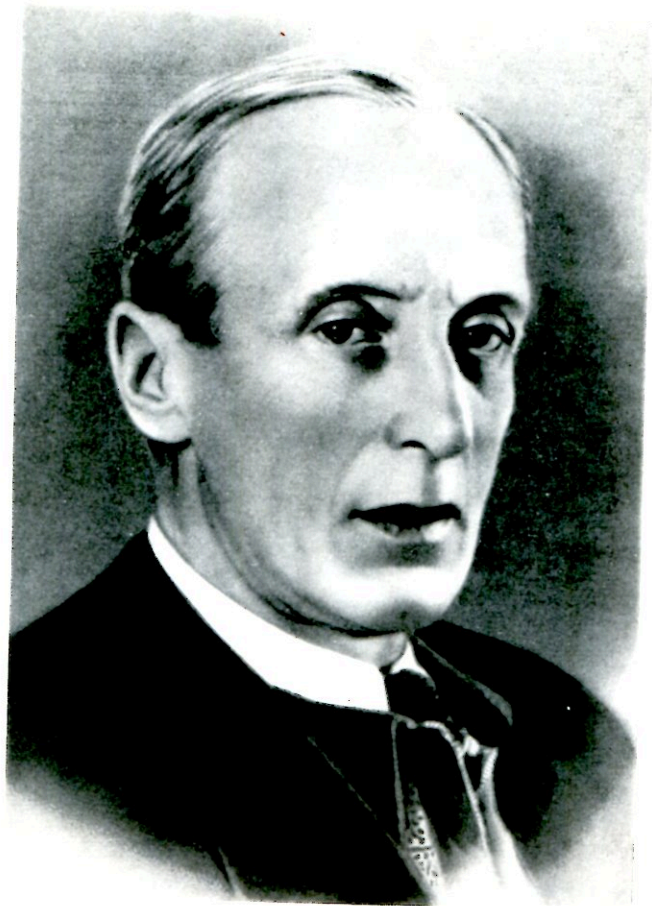
Член-корреспондент АН СССР
Виктор Михайлович
Вдовенко,
директор Радиового
института с 1952 г.



Академик
Борис Петрович
Никольский.



Академик
Игорь Васильевич
Курчатов
(1903—1960).



Академик
Петр Иванович
Лукирский
(1894—1954).



Группа сотрудников с зарубежными учеными на семинаре
в Радиевом институте (1934 г.).

В первом ряду, слева направо: М. С. Меркулова, Л. Э. Кауфман,
В. И. Гребенщикова, М. А. Пасвик-Хлопина;
во втором ряду, слева направо: В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, В. И. Вернадский,
П. И. Толмачев, Ф. А. Панет (Англия), Странский (Польша),
Я. Гейровский (Чехословакия), А. Е. Полесицкий.

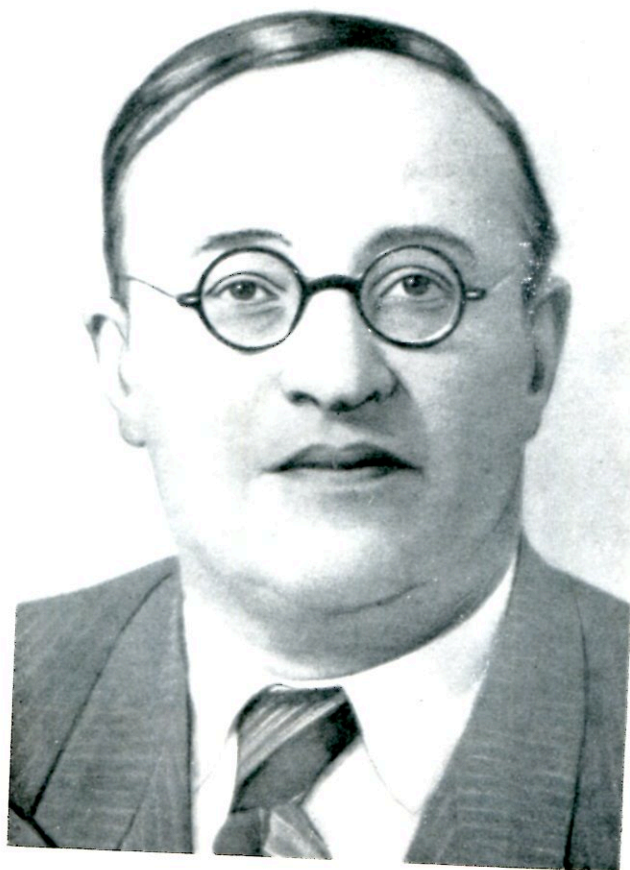


Председатель Комиссии по атомной энергии США доктор Гленн Сиборг и председатель Государственного комитета по использованию атомной энергии СССР А. М. Петросьянц с группой сотрудников Радиевого института.

В первом ряду, слева направо: Н. А. Перфилов, Г. Сиборг, В. М. Вдовенко, А. М. Петросьянц, А. А. Гринберг, К. А. Петржак.



Академик
Александр Абрамович
Г р и н б е р г
(1898—1966).



Профессор
Александр Петрович
Ратнер
(1906—1956).



Группа сотрудников Радиового института (1942 г.).

В первом ряду, слева направо: Ю. М. Толмачев, М. Л. Яценко-Ковалевская, М. А. Пасвик-Хлопина, В. Г. Хлопин, В. И. Гребенщикова, А. М. Гуревич; во втором ряду, слева направо: В. Л. Мончак, Г. И. Петржак, К. П. Жеребцова, Д. Г. Алхазов, Ф. Е. Старик.



Французский радиозиник профессор М. Н. Хайенский
(в центре) с группой сотрудников Радиового института (1969 г.).



Профессор
Александр Ефимович
Полесицкий
(1907—1944).

Однако они считали, что образование большого количества разнообразных типов аномальных смешанных кристаллов нельзя объяснить их коллоидоподобным строением и что наличие группы аномальных смешанных кристаллов с нижней границей смешиваемости, очевидно, является лишь одним из частных случаев образования аномальных смешанных кристаллов. Действительно, дальнейшие работы подтвердили это предположение, и был найден целый ряд систем аномальных смешанных кристаллов с совершенно отличными от предыдущих свойствами.

Все рассмотренные выше работы проводились в Радиевом институте под общим и непосредственным руководством В. Г. Хлопина и Б. А. Никитина. В них, кроме упомянутых в тексте сотрудников, основное участие принимали Э. М. Поффе и М. А. Толстая.

Начиная с 1941 по 1945 г. тематика Химического отдела Радиевого института несколько изменилась в связи с другими задачами, которые поставила перед институтом Великая Отечественная война. После возвращения института в Ленинград, с 1945 г., снова возобновились работы по изучению распределения веществ между кристаллами и раствором. Работы велись в двух направлениях: как с целью углубления знаний сущности самого процесса образования смешанных кристаллов, выявления закономерностей, присущих образованию различных типов аномальных смешанных кристаллов, механизма их образования, так и с целью изучения химических свойств вновь полученных искусственных трансурановых и редкоземельных радиоактивных элементов.

Для подтверждения установленного критерия отличия истинных смешанных кристаллов от аномальных (наличие нижнего предела смешиваемости) были изучены системы, состоящие из хлористого аммония и хлоридов тяжелых металлов — железа, хрома, марганца, меди, никеля, кадмия, кобальта, ряда неорганическо-органических систем, а также систем, состоящих из фторида лантана и фторидов радия и тория. Полученные экспериментальные данные подтвердили наличие нижней границы смешиваемости для большинства изученных систем. Кроме того, было показано, что скорость установления равновесия при распределении метиленовой сини и радия между насыщенным раствором и кристаллами одинакова и определяется только скоростью перекристаллизации макрокомпонента.

С другой стороны, наблюдаемое постоянство коэффициента кристаллизации в широком интервале концентраций (10^{-2} — 10^{-7} М) для систем с хлоридами марганца, меди ($t=0^{\circ}\text{C}$) и кобальта ($t=57^{\circ}\text{C}$) указывало на отсутствие нижней границы смешиваемости и объяснялось авторами схемой замещения Гринберга и Вальдена (замещение комплексными анионами). Такое объяснение подтверждало представление о том, что в данном случае причиной образования аномальных смешанных кристаллов является не кристаллографическое сходство исходных веществ, а структурная

аналогия микрокомпонента и комплексных солей, образуемых компонентами системы.

Для систем хлоридов аммония и кадмия наблюдалось обратное явление — увеличение коэффициента кристаллизации кадмия с уменьшением его концентрации в растворе, т. е. в данной системе была обнаружена тенденция к верхнему пределу смешиваемости. Полученные данные указывали на возможность существования аномальных смешанных кристаллов различных типов.

Продолжение исследований процессов распределения в системах истинных и аномальных смешанных кристаллов, начатых классическими работами В. Г. Хлопина и Б. А. Никитина, велось в дальнейшем под руководством В. И. Гребенщиковой ее сотрудниками (Р. В. Брызгаловой, Н. Б. Чернявской, В. Н. Бобровой, А. Ф. Прокудиной, а позже Ю. М. Рогозиным, Э. М. Пазухиным и А. С. Першиным). На различных группах систем с подобными и резко различными химическими свойствами компонентов установлены особенности распределения при образовании смешанных кристаллов в этих системах.

При изучении соосаждения редкоземельных и трансурановых элементов с оксалатом лантана, с двойным сульфатом лантана и калия и сульфатом калия было показано, что в зависимости от индивидуальных свойств макрокомпонента — его растворимости, способности давать устойчивые или неустойчивые пересыщенные растворы, от относительной скорости роста кристаллов и других индивидуальных свойств компонентов при использовании метода изотермического снятия пересыщения можно наблюдать как однородное, так и логарифмическое распределение микрокомпонента в твердой фазе.

Гетерогенное распределение микрокомпонента имело место при соосаждении европия, америция, иттрия и плутония (IV) с оксалатом лантана, америция, плутония (IV) и нептуния с двойным сульфатом лантана и калия и лантана, церия, иттрия, америция, плутония (IV) и циркония с сульфатом калия. Однако на системе сульфат калия—церий удалось в зависимости от кислотности раствора наблюдать как гетерогенное распределение церия в осадке, так и однородное. Так, например, в растворах 1.5 н. азотной кислоты осадок K_2SO_4 успевает многократно перекристаллизоваться, что приводит к гомогенизации твердой фазы; в растворах 0.5 н. по азотной кислоте имеет место логарифмическое распределение церия в твердой фазе.

Выявлена качественная зависимость величины коэффициента кристаллизации от соотношения растворимостей компонентов для систем с аномальными смешанными кристаллами — оксалат лантана—плутоний (IV) и двойной сульфат лантана и калия—плутоний (IV).

Для систем оксалат лантана—плутоний (IV) была найдена зависимость коэффициента распределения от соотношения растворимостей компонентов, подобная той, которая характерна для систем, образующих истин-

ные смешанные кристаллы, т. е. отвечающая правилу Панета—Фаянса. Для системы двойной сульфат лантана и калия—плутоний (IV), наоборот, концентрирование плутония в твердой фазе происходило несмотря на то, что соль двойного сульфата плутония и калия более растворима, чем аналогичная соль лантана и калия. Установлена зависимость величины коэффициента кристаллизации от состояния элементов в растворе, особенно при соосаждении радиоэлементов с комплексными и двойными солями.

На системе двойной сульфат лантана и калия—плутоний (IV) — америций (III) установлена зависимость величины коэффициента кристаллизации от состава комплексных ионов в растворе. При сокристаллизации радиоэлементов коэффициент кристаллизации будет максимальным при условии одинаковой стехиометрической формулы макрокомпонента в осадке и микрокомпонента в растворе. Сопоставление данных по коэффициентам кристаллизации и изменению состава комплексных ионов плутония (IV) в сульфатных растворах свидетельствует о симбатности изменения величины коэффициента кристаллизации и изменения состава комплексных ионов микрокомпонента. Отсюда следует, что замещение ионов макрокомпонента в этой системе происходит не простыми, а комплексными ионами микрокомпонента.

На системах оксалатов лантана, тория и плутония (IV) показана возможность применения метода изоморфной сокристаллизации для установления границ образования комплексных ионов радиоэлементов, находящихся в растворе в ничтожных концентрациях, а также для определения их констант нестойкости. По экспериментальным данным были определены константы нестойкости оксалатных комплексов плутония. На системе сульфат калия—плутоний (IV) (церий), а в дальнейшем и на системе оксалат тория—европий установлено сильное замедление перекристаллизации осадков макрокомпонента в присутствии примеси, что согласуется с гипотезой Кабрера и Вермильи. Предложен и косвенными методами экспериментально подтвержден наиболее вероятный механизм образования смешанных кристаллов при сокристаллизации лантана, церия, иттрия, плутония и циркония с сульфатом калия.

При изучении соосаждения церия с оксалатами урана и тория А. А. Гринберг и Д. Н. Быховским было установлено, что основная особенность этих систем заключается в значительном сверхравновесном захвате микрокомпонента в процессе кристаллизации из пересыщенного раствора. Эта особенность находит отражение в несоответствии между величинами коэффициентов гомогенного и гетерогенного распределения ($\lambda \gg D$).

Анализ особенностей сокристаллизации при изотермическом снятии пересыщения в неизоморфных системах, которые образованы компонентами, значительно отличающимися по свойствам (оксалаты тория, урана и кальция и оксалат тория—оксалат серебра), показал, что распределение микрокомпонента в данных системах не подчиняется формуле

Дёрнера—Госкинса, а описывается полулогарифмической зависимостью коэффициента кристаллизации от концентрации компонентов.

На системах оксалатов тория—кальция (марганца, кадмия и бария) показано существование определенной взаимосвязи между образованием твердых растворов и комплексных солей постоянного состава. Способность 2-валентных катионов образовывать комплексные соли с оксалатом тория уменьшается с увеличением их радиуса. При исследовании зависимости коэффициента кристаллизации от концентрации исследуемых микрокомпонентов в системах оксалатов, двойных сульфатов и сульфата калия, образующих аномальные смешанные кристаллы, не удалось обнаружить нижней границы смешиваемости (В. П. Гребенщикова с сотрудниками).

Таким образом, установленный ранее четкий критерий для отличия истинных смешанных кристаллов от аномальных смешанных кристаллов — наличие нижней границы смешиваемости — не является общим свойством всех систем аномальных смешанных кристаллов, а зависит от механизма образования твердых растворов, т. е. способов изоморфного замещения. В результате этих исследований выявилась новая группа аномальных смешанных кристаллов, образованных гетеровалентными компонентами, которую применяющимися радиохимическими методами нельзя отличить от истинных.

Сопоставление данных по изучению процессов соосаждения с кристаллическими осадками, полученных за последние годы, привело к необходимости уточнения критериев классификации различных типов смешанных кристаллов. Особое внимание исследователей привлекает наиболее распространенный в природе и технике класс аномальных смешанных кристаллов, изучение которых представляет интерес для решения задач теоретической и прикладной радиохимии. При значительном многообразии механизмов образования аномальных смешанных кристаллов без нижней границы смешиваемости естественно было ожидать, что распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами будет описываться различными закономерностями.

На основе выполнимости закона распределения Хлопина в Радиовом институте в последнее время (1970 г.) был проведен анализ процесса распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами с целью выявления связи между механизмом образования твердых растворов и характером зависимости практически определяемого коэффициента кристаллизации от состава жидкой фазы.

В результате проведенного теоретического анализа удалось найти пути разграничения аномальных кристаллов без нижней границы смешиваемости и смешанных кристаллов истинно изоморфных компонентов и подойти к выявлению наиболее вероятной обменной реакции, определяющей образование твердых растворов в этих системах. В частности, при образовании аномальных смешанных кристаллов гетеровалентными ком-

понентами с одинаковым анионом в результате эквивалентного замещения катионов без нарушения анионной части кристаллической решетки основного вещества распределение микрокомпонента между фазами описывается частным выражением общего термодинамического уравнения Ратнера. При достижении равновесного распределения микрокомпонента (гомогенное распределение его в твердой фазе) практически определяемый коэффициент кристаллизации в соответствии с уравнением Ратнера является функцией концентрации катиона макрокомпонента. При образовании аномальных смешанных кристаллов компонентами с одинаковым анионом в результате замещения одного катиона макрокомпонента одним катионом микрокомпонента с возникновением нарушений в анионной части кристаллической решетки основного вещества практически определяемый коэффициент кристаллизации является функцией концентрации аниона даже при отсутствии комплексообразования компонентов в жидкой фазе.

Таким образом, на основании выявленных связей между механизмом образования аномальных смешанных кристаллов и распределением микрокомпонента между твердой и жидкой фазами со всей очевидностью была установлена необходимость детального изучения зависимости распределения микрокомпонента от концентрации конкурирующего катиона макрокомпонента и общего аниона.

Изучение процессов соосаждения европия, иттрия, америция и плутония (IV) с гексагидратом оксалата тория методами адсорбции и сокристаллизации позволило выявить характер взаимодействия изучаемых элементов с поверхностью осадка оксалата тория и установить вероятный тип обменной реакции образования твердых растворов. Процесс адсорбции европия, иттрия и америция на стабильной поверхности осадка оксалата тория может быть отнесен к первичной обменной адсорбции. Установлено существование верхней границы адсорбции европия и иттрия поверхностью осадка оксалата тория. При изотермическом снятии пересыщения как для трехвалентных элементов, так и для истинно изоморфного с ним плутония (IV) наблюдается выполнимость уравнения Дернера—Госкинса и коэффициент кристаллизации не зависит от концентрации катиона макрокомпонента.

Наблюдаемое влияние оксалатных ионов на процесс адсорбции и соосаждения плутония с оксалатом тория обусловлено только процессом комплексообразования компонентов в жидкой фазе. При соосаждении гетеровалентных компонентов помимо комплексообразования компонентов наблюдается дополнительное влияние оксалатных ионов на величину коэффициента кристаллизации.

Отсутствие связи между величиной коэффициента кристаллизации и концентрацией макрокомпонента и существование явной зависимости от концентрации общего аниона согласно теоретическому анализу позволяют сделать заключение, что наиболее вероятным механизмом соосаждения оксалатов тория и европия (америция, иттрия) является обмен

частиц, содержащих один ион тория, на частицу, содержащую один ион европия (америция, иттрия), с возникновением нарушений в анионной части кристаллической решетки основного вещества. Экспериментально показано, что коэффициент кристаллизации европия, иттрия, америция и плутония, определяемый по адсорбции на стабильной поверхности осадка, совпадает по величине с коэффициентом кристаллизации тех же элементов, определяемым методом частичной перекристаллизации, но значительно ниже величины коэффициента кристаллизации, найденного при изотермическом снятии пересыщения. Сверхравновесный захват изучаемых элементов при совместном осаждении, экспериментально обнаруженный ранее на аналогичной системе, был объяснен возникновением метастабильной модификации твердой фазы в момент осаждения.

Таким образом, экспериментально было установлено, что основным отличительным признаком систем с образованием аномальных смешанных кристаллов от систем с истинно изоморфными компонентами является зависимость практически наблюдаемого коэффициента кристаллизации от концентрации катиона и аниона макрокомпонента.

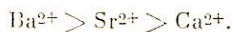
Одновременно с работами по изучению процессов соосаждения в системах, образующих аномальные смешанные кристаллы, проводились исследования процессов распределения трансураниевых и редкоземельных элементов на сорбентах различной химической природы. В качестве сорбентов были выбраны кристаллические осадки сернокислого бария, осадки гидроокисей железа (III) и европия и цеолиты (щелочные и щелочно-земельные соли алюмокремневых кислот).

Изучение электрокинетических и адсорбционных свойств осадка сернокислого бария позволило установить, что адсорбционные процессы в области гидролиза определяются в основном состоянием исследуемых элементов и не зависят от величины и знака ξ -потенциала сорбента (BaSO_4). Наблюдаемое изменение знака ξ -потенциала сернокислого бария в растворе под действием ионов европия в области гидролиза согласуется с предположением Кройта и Трольстера о возможности захвата собственной коллоидной фазы изучаемого микрокомпонента.

Исследования процессов соосаждения в системах с осадками гидроокисей позволили выявить закономерности, которым подчиняется межфазовое распределение микропримеси, и установить природу сорбции радиоэлементов в этих системах. Изучение сорбции скандия, европия и лантана поверхностью гидроокиси железа также показало отсутствие зависимости величины захвата микрокомпонентов от знака заряда поверхности. Характер захвата изучаемых элементов зависит от концентрации водородных ионов в растворе, а следовательно, и от состояния микрокомпонентов в растворе. Специальными опытами установлено наличие по крайней мере двух типов механизма сорбции готовым осадком гидроокиси железа — обменного в области ионного состояния Me^{3+} и хемосорбционного в области гидролиза ионов Me^{3+} .

Исследование межфазового распределения радиоэлементов при совместном выделении гидроокисей компонентов из раствора показало, что для некоторых систем в определенных условиях может быть достигнуто устойчивое равновесие осадок—раствор. В этом случае распределение изучаемых элементов между твердой и жидкой фазами подчиняется основному закону распределения, что указывает на образование смешанных гидроокисей. В зависимости от природы гидроокиси и условий осаждения возможно наблюдать как гомогенное (гидроокись европия—америций), так и гетерогенное (гидроокись цинка—америций) распределение микропримеси в твердой фазе. Таким образом, было установлено, что законы межфазового распределения микрокомпонента могут быть распространены и на некоторые системы с осадками гидроокисей.

Изучение поглощения некоторых 2-, 3- и 4-валентных элементов морденитом (кислотоустойчивый цеолит) показало, что все исследованные элементы поглощаются по ионообменному механизму. Исследования процессов поглощения щелочноземельных элементов цеолитом (морденит) позволили установить, что по величине и скорости поглощения эти элементы отличаются незначительно, располагаясь в обычный лиотропный ряд:



Для системы европий—Na-морденит установлена возможность применения Na-морденита для извлечения из растворов европия.

Изучение поглощения скандия, иттрия и индия показало, что в случае поглощения катионов с различным строением внешних электронных оболочек наибольший коэффициент распределения наблюдается для катионов, имеющих одинаковое строение внешней электронной оболочки с обменивающимся катионом первичного цеолита; таким образом, выявлена одна из возможных причин, обуславливающих селективное поглощение элементов цеолитами.

На примере изучения поглощения плутония (IV) H-морденитом впервые показана возможность поглощения цеолитами 4-валентных элементов, что позволяет отделить их от щелочноземельных и редкоземельных элементов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ И РАСПЛАВАМИ СОЛЕЙ

Изучение распределения микрокомпонентов между расплавом и кристаллами соли макрокомпонента явилось логическим продолжением одного из основных направлений работ Радиевого института по исследованию распределения электролитов между двумя несмешивающимися растворителями (раствор—твердое тело, газ—твердое тело).

Поведение радиоактивных элементов при высоких температурах интересовало В. Г. Хлопина уже в 1938 г. Однако систематическое проведение работ в этом направлении было начато им совместно с В. Р. Клокман только в 1943 г. Работы в этом направлении проводились по следующей программе. Надо было выяснить, какому закону подчиняется распределение микрокомпонента, когда в качестве растворителя взяты расплавы солей, каков механизм выравнивания концентрации микрокомпонента в твердой фазе в этих условиях, какие факторы влияют на коэффициент кристаллизации при выделении твердой фазы из расплава, можно ли по изменению коэффициента кристаллизации судить об изменении состояния микро- и макрокомпонентов в жидкой и твердой фазах, если закон Хлопина применим и к случаю распределения микрокомпонента между расплавом и твердой фазой, и, наконец, имеют ли место при кристаллизации твердой фазы из расплава все те же случаи захвата микрокомпонента, которые наблюдались при кристаллизации носителя из водной фазы.

Выяснение закона, которому подчиняется процесс распределения микрокомпонента между расплавом и изоморфной твердой фазой, проводилось в нитратных, хлоридных и сульфатных системах, в которых макрокомпонентами служили соли кальция, стронция, бария, свинца и калия, микрокомпонентами — соответствующие соли радия, стронция, свинца, рубидия и натрия, а растворителями — соли щелочных металлов и металлов второй группы.

Во всех изученных системах (их было около 30) при изменении количества выделенной твердой фазы в несколько раз постоянной величиной остается коэффициент кристаллизации D , характеризующий равновесное распределение микрокомпонента между твердой и жидкими фазами и свидетельствующий о применимости закона Хлопина и к случаю распределения микрокомпонента между расплавом и изоморфной твердой фазой.

Равновесный закон Хлопина соблюдается как в случае перекристаллизации избытка твердой фазы в расплаве постоянного состава при постоянной температуре, так и в случае кристаллизации твердой фазы из слегка пересыщенного расплава при постепенном понижении температуры, когда по аналогии с растворами можно было ожидать распределения по логарифмическому закону Дёрнера—Госкинса. Отсутствие распределения по закону Дёрнера—Госкинса указывает на то, что скорость установления равновесия в отношении микрокомпонента между кристаллами и жидкой фазой в расплавах значительно больше, чем в растворах.

Экспериментальные данные показали, что при 500°C кристаллы, имеющие средний диаметр $\sim 10^{-4}$ см, перекристаллизовываются в расплавах за один час, в то время как в растворах даже при температуре 100° для достижения равновесия требуется 7—8 суток. Быстрое установление равновесия в расплавах могло быть объяснено более высокой температурой

проведения опытов, что, очевидно, должно приводить к увеличению скорости перекристаллизации твердой фазы. Но процесс установления равновесия в расплавах мог иметь и другой механизм, например, если существенную роль в процессе выравнивания концентрации микрокомпонентов в твердой фазе играла бы диффузия при этих температурах.

Специально проведенные В. Г. Хлопиным, В. Р. Клокман, А. Н. Муриным и В. Д. Нефедовым исследования по изучению скорости установления равновесия в зависимости от температуры и размеров кристаллов, а также непосредственное определение коэффициента диффузии ради в кристаллах нитрата бария показали, что диффузия в твердом теле при температурах порядка 300° не может играть заметной роли в процессе установления равновесия между жидкой и твердой фазами в отношении микрокомпонента. Таким образом, механизм выравнивания концентрации микрокомпонента в твердой фазе при кристаллизации ее из расплава сводится, так же как и при кристаллизации твердой фазы из водных растворов, к процессу перекристаллизации.

Увеличение скорости перекристаллизации твердой фазы в расплавах вряд ли можно отнести только за счет повышения температуры. Наличие большой аналогии в структуре расплавленного и кристаллического состояний солей и большая подвижность ионов в расплавах из-за отсутствия гидратации способствуют, очевидно, тому, что процесс перекристаллизации, представляющий собой многократное растворение и обратное выделение соли в твердое состояние, происходит в расплавах легче, чем в растворах, и поэтому равновесие в расплавах устанавливается намного быстрее, чем в растворах.

Но даже при перекристаллизации твердой фазы в расплавах время достижения равновесия очень сильно зависит от температуры и степени измельчения соли. В случае невозможности получения достаточно тонко измельченной твердой фазы и необходимости работать при невысокой температуре из-за разложения соли, наличия полиморфного превращения или образования другого соединения при повышении температуры опыта для достижения равновесия может потребоваться очень много времени. При таких обстоятельствах очень важно иметь возможность рассчитать равновесное значение коэффициента кристаллизации или константы распределения по их значениям, полученным в начале процесса перекристаллизации. Ю. С. Верновым и В. Р. Клокман была выведена формула, которая позволяет рассчитать равновесные значения этих величин из неравновесных их значений и определить время практического достижения равновесия.

Экспериментальное доказательство справедливости закона Хлопина для расплавов имеет очень большое значение для изучения природы расплавов и характера выделяющейся из них твердой фазы. Как известно, фазовая диаграмма позволяет лишь приблизительно судить о наличии и

прочности комплексов в жидкой фазе. Превращения в твердой фазе тоже часто ускользают от внимания исследователей.

Дальнейшие исследования равновесия твердое тело—расплав велись В. Р. Клокман. В этих работах принимали участие В. А. Алексеев, В. С. Зив, Н. С. Колесникова, А. А. Мельникова, К. Г. Мякишев, Ю. И. Родионов. С помощью метода изоморфного соосаждения по нарушению плавного хода изменения коэффициента кристаллизации микрокомпонента с повышением температуры было обнаружено полиморфное превращение хлористого свинца при температуре 420° и показано, что хлористый радий неизоморфен с низкотемпературной модификацией хлористого свинца. Таким образом, было найдено объяснение наблюдавшемуся ранее отсутствию сокристаллизации радия с хлористым свинцом, кристаллизующимся из водных растворов при низких температурах.

Непосредственная связь между изменением активности ионов микро- и макрокомпонента в расплаве и коэффициентом кристаллизации была доказана в хлоридных системах, в которых имеет место образование комплексных соединений, выделяющихся в самостоятельную твердую фазу, и в которых наличие комплексных ионов в расплавах было доказано различными физико-химическими методами.

Изучение распределения хлористого стронция, взятого в качестве микрокомпонента, между расплавом и кристаллами хлористого свинца в системах $PbCl_2-MCl$ (где $M - Li, Na, K, Pb$ и Cs), а также исследования в нитратных системах показали, что по изменению значения коэффициента кристаллизации микрокомпонента в определенных условиях можно судить не только о наличии комплексных соединений микро- и макрокомпонентов в расплаве, но и об их относительной прочности.

Другие методы изучения состояния вещества в расплаве, такие, как метод определения электропроводности, вязкости, изменения молярных объемов, диаграмм плавкости и т. п., позволяют судить о наличии комплексных соединений в жидкой фазе по особым точкам, которые обычно появляются в области состава расплава, отвечающего составу комплексного соединения. Метод изоморфной сокристаллизации позволяет обнаружить комплексные соединения в жидкой фазе в области кристаллизации простой соли иона комплексообразователя.

Анализ экспериментального материала по изучению процесса изоморфного соосаждения в расплаве показал, что на коэффициент кристаллизации влияет также и разница радиусов ионов микро- и макрокомпонентов. При распределении разных микрокомпонентов между расплавом и кристаллами одного и того же макрокомпонента в одних и тех же условиях и при распределении одного и того же микрокомпонента между расплавом и кристаллами разных макрокомпонентов значение коэффициента кристаллизации тем больше, чем меньше разница радиусов ионов микро- и макрокомпонентов. Интересно отметить также, что в водных растворах при изоморф-

ном соосаждении наблюдалось до сих пор преимущественное обогащение микрокомпонентом твердой фазы, а в расплавах — жидкой.

Исследования соосаждения микрокомпонентов с неизоморфными носителями, кристаллизующимися из расплава, были начаты с изучения соосаждения радия с фторидом лантана. Более детальные исследования в этом направлении были продолжены при изучении сокристаллизации радиоактивных изотопов церия и иттрия с фторидами щелочноземельных элементов.

Проведенные исследования по изучению влияния различных факторов (температуры, природы плавня, концентрации микрокомпонента и газовой среды) привели к установлению ряда характерных особенностей, отличающих образование аномальных смешанных кристаллов в расплавах от кристаллизации их из растворов и от образования изоморфных смешанных кристаллов, выделяющихся из расплава.

Прежде всего ни в одной из исследованных систем не была обнаружена нижняя граница смешиваемости, которая характерна для этого рода аномальных смешанных кристаллов при выделении их из растворов. Большое влияние на процесс неизоморфного соосаждения оказывает в изученных системах природа плавня. В чисто фторидных системах распределение микрокомпонента не подчиняется закону Хлопина, а во фторидно-хлоридных системах распределение тех же микрокомпонентов между расплавом и кристаллами того же макрокомпонента происходит по закону Хлопина. Такой разницы в поведении микрокомпонента при замене растворителя не наблюдалось при образовании аномальных смешанных кристаллов в растворах, а также при сокристаллизации с изоморфными носителями в расплавах.

При образовании аномальных смешанных кристаллов изменение активности ионов микро- и макрокомпонентов вследствие образования комплексных соединений в расплаве и изменения их прочности при изменении температуры вызывает такие же изменения коэффициента кристаллизации, какие наблюдались в изоморфных системах. Так, например, коэффициент кристаллизации фторида радия с фторидом лантана увеличился больше чем в два раза при замене растворителя KF на RbF вследствие того, что соединение макрокомпонента LaF_3 с RbF является более прочным, чем с KF . Во фторидных системах, так же как и при изоморфной кристаллизации, образующиеся в расплаве аномальные смешанные кристаллы имеют значение коэффициента кристаллизации в одних и тех же условиях тем большее, чем меньше разница радиусов ионов микро- и макрокомпонентов.

Очень большое влияние на процесс распределения церия и иттрия во фторидных системах имеет газовая среда. Коэффициенты кристаллизации в атмосфере кислорода и углекислого газа меньше, чем в атмосфере азота, воздуха и аргона.

Полученный материал по изучению влияния различных факторов на коэффициент кристаллизации микрокомпонента при образовании изоморфных и неизоморфных смешанных кристаллов в расплавах позволяет сделать практические выводы о возможности регулирования процесса соосаждения в расплавах, т. е. производить преимущественное обогащение микрокомпонентом жидкой или твердой фазы путем подбора соответствующих растворителей, макрокомпонентов, температуры, газовой среды и плавней.

Установленные закономерности соосаждения микрокомпонентов с изоморфными и неизоморфными носителями, кристаллизующимися из расплавов, могут быть применены для изучения состояния радиоактивных изотопов в расплавах, для разработки высокотемпературных методов разделения их, получения особо чистых веществ и веществ с определенной концентрацией примеси, которые находят сейчас разнообразное применение в технике.

Следующим этапом в изучении поведения радиоактивных изотопов при высоких температурах явилось изучение процесса распределения микрокомпонента между двумя жидкими несмешивающимися фазами — расплавленным металлом и соевым расплавом.

Прежде чем приступить к детальному исследованию этого вопроса, необходимо было провести систематическое изучение процесса растворения металлов в расплавленных солях. До сих пор нет еще достаточного экспериментального и теоретического материала, позволяющего ясно представить, по какому механизму — физическому или химическому — происходит растворение металлов в солевой фазе. Нет четкого взгляда на соль-растворитель как на среду, взаимодействующую с растворяемым металлом, а поэтому совершенно неясно, может ли металл растворяться в расплаве соли, не имеющей одноименного с ним катиона.

Первые исследования в этой области были проведены по изучению растворимости металлов (Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi), а также селена и теллура в расплавах солей двух типов — имеющих одноименный катион с растворяемым веществом и не имеющих его. В обоих случаях изучалось влияние температуры и состава солевой и металлической фаз на растворимость металла. Результаты проведенных систематических исследований показали, что растворимость металлов в индивидуальных солях, имеющих одноименный катион, зависит от положения металла в Периодической системе элементов. Максимальная величина растворимости наблюдается в системах с металлами II и V групп Периодической системы элементов Менделеева. Для металлов каждой группы имеет место резкое увеличение растворимости с увеличением радиуса катиона металла.

В смеси расплавленных солей растворимость металлов понижается при добавлении в расплав галогенидов щелочных металлов и резко увеличивается при добавлении сильных комплексообразователей типа галогенидов алюминия и редкоземельных элементов.

Установленные закономерности дают основания полагать, что растворимый металл в расплаве соли связывается с одноименным катионом и, следовательно, механизм растворения имеет химический, а не физический характер.

Добавление галогенидов щелочных металлов приводит к уменьшению относительной концентрации одноименных с растворяемым металлом катионов вследствие образования комплексных ионов, в которых комплексообразователем является катион соли-растворителя. Добавление сильных комплексообразователей способствует увеличению относительной концентрации общих катионов в расплаве вследствие образования комплексов с катионом соли-растворителя во внешней сфере. Соли, близкие по своим свойствам к соли-растворителю, мало влияют на величину растворимости металла. Повышение температуры, которое способствует диссоциации солей, приводит к увеличению растворимости металлов.

При растворении селена и теллура в расплавах с одноименным анионом добавление галогенидов щелочных металлов сильно понижает растворимость селена и теллура в расплавах этих солей. Одинаковое поведение металлов, селена и теллура при изменении состава солей свидетельствует об одинаковом механизме растворения их в солевых расплавах.

Изучение растворимости металлов в расплавах солей, не имеющих одноименного катиона, показало, что растворение металлов в этом случае происходит в результате обменных реакций.

Далее была исследована растворимость полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и A^VB^{VI} в расплавах галогенидов. Полученные данные показали, что этот процесс также определяется взаимодействием растворяющихся веществ с растворителем, которое приводит к образованию новых химических соединений. Последнее было подтверждено рентгенофазовым анализом и методом Мессбауэра.

Проведенное систематическое исследование растворимости в солевых расплавах широкого круга веществ от металлов до полупроводниковых соединений показало, что, несмотря на разные физические и физико-химические свойства этих веществ, растворение их в солевых расплавах происходит по одному и тому же механизму и определяется степенью химического взаимодействия их с солью-растворителем.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗАМИ

Молекулярные соединения благородных газов (клатраты)

Систематическое исследование молекулярных соединений благородных газов было начато в Радиовом институте работами Б. А. Никитина в период с 1936 по 1940 г. Эти работы послужили основой для создания новой главы радиохимии, посвященной распределению радиоактивных благородных газов (р. б. г.) между различными фазами. При последующем развитии радиохимии эта глава пополнилась новыми разделами. Значительное место в ней стало отводиться процессам адсорбции и хроматографии р. б. г. В последнем десятилетии начали развиваться исследования процессов фиксации р. б. г. в поверхностных слоях твердых тел (криптонизация). С применением фторуглеродных растворителей повысился интерес к процессам распределения р. б. г. между газовой и жидкой фазами. Наиболее крупным успехом в развитии химии благородных газов явилось открытие их химических соединений с галогенами, которые начинают применяться в радиохимической практике.

Молекулярные соединения (клатраты) по-прежнему остаются наиболее распространенным средством решения задач, имеющих целью связывание р. б. г. с твердой фазой. Актуальность этих задач обуславливает постоянный интерес к исследованиям, направленным на поиски новых клатратных соединений, на изучение условий их образования.

Первые работы Б. А. Никитина были посвящены исследованию способности радона образовывать молекулярные соединения. Успех исследований определялся возможностью идентификации соединений радона. Идея решения этой задачи была найдена в предшествующих исследованиях явлений изоморфизма и изоморфного соосаждения радиоэлементов из растворов. Было сделано предположение, что молекулярные соединения радона могут быть получены методом изоморфного соосаждения из газовой фазы. Для осуществления этого процесса необходимо было найти вещества, способные образовать изоморфные соединения с радоном. Было установлено, что благородные газы имеют аналоги среди других газообразных веществ, и прежде всего среди летучих гидридов. Подход к выбору аналогов благородных газов, призванных обеспечить изоморфное соосаждение радона из газовой фазы, был выражен в сформулированном правиле аналогии: «Если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размерам и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные молекулярные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать смешанные кристаллы».

На основании этих правил представилось возможным выбрать ряд наиболее интересных аналогов благородных газов (H_2S , HBr , HCl , CO_2 и SO_2). Применяя их в качестве веществ макрокомпонентов, удалось синтезировать смешанные кристаллогидраты с радоном. Таким путем впервые был получен и идентифицирован гидрат радона.

Смешанные гидраты радона с аналогом получались как действием смеси газов на лед, так и действием воздуха, содержащего радон, на гидраты сероводорода и двуокиси серы. Было показано, что в этом процессе твердая фаза обогащается радоном. Формулы гидратов двуокиси серы и сероводорода ранее были установлены несколькими исследователями. У этих гидратов на одну молекулу газа приходится шесть молекул воды. Поскольку радон распределяется между газовой фазой и кристаллами гидрата двуокиси серы или гидрата сероводорода в соответствии с законом Хлопина, следует считать, что радон образует с водой аналогичное соединение $Rn \cdot 6H_2O$. Коэффициент кристаллизации радона с гидратом двуокиси серы меньше единицы, а с гидратом сероводорода — больше единицы (температура -3.5°). Следовательно, радон легче переходит в осадок, чем сероводород, и труднее, чем двуокись серы. Можно считать поэтому, что гидрат радона более устойчив, чем гидрат сероводорода, и менее устойчив, чем гидрат двуокиси серы. Упругость диссоциации гидрата радона была оценена в 300—350 мм рт. ст. Методом изоморфного соосаждения был также получен гидрат неона.

В последующих работах Б. А. Никитин с М. П. Ковальской и Э. М. Иоффе исследовали молекулярные соединения благородных газов с фенолом и некоторыми его производными. Ими впервые были получены соединения благородных газов, и в том числе радона, с фенолом. Было показано, что радон образует более устойчивое соединение с фенолом, чем сероводород, и менее устойчивое, чем двуокись серы. Наблюдался захват радона кристаллами соединения сероводорода с параклорфенолом. Однако константа распределения радона между газовой фазой и кристаллами соединения, в отличие от систем с кристаллами сероводород—вода и сероводород—фенол, оказалась меньше единицы.

В одной из первых работ этого же цикла было показано, что изоморфным соосаждением с гидратом двуокиси серы можно произвести количественное разделение смеси благородных газов. Это разделение основано на различии химических свойств и на разнице упругости диссоциации гидратов благородных газов.

Исследования молекулярных соединений благородных газов в конце 40-х годов были продолжены за рубежом. Этими исследованиями установлено, что соединения благородных газов образуются путем их включения в полости, создаваемые при формировании кристаллической решетки компонента «хозяина». Соединения такого типа были названы клатратами. С помощью рентгеноструктурного анализа установлены структуры газовых гидратов, а затем и соединений газов с фенолом. Установлено,

что состав газовых клатратов с фенолом является переменным от 2М 12 С₆Н₅ОН до 5 М 12 С₆Н₅ОН. Одновременно со структурными и термодинамическими исследованиями продолжались поиски новых клатратных соединений благородных газов. В 1950 г. английский ученый Пауэлл открыл высокоустойчивые клатраты ксенона и криптона с гидрохиноном.

Разработан метод термического анализа систем, имеющих летучие компоненты, с целью определения состава гидратных соединений в системах твердое тело—жидкость—газ. С помощью этого метода производилось определение содержания компонентов газовой фазы, входящих в соединение (Б. А. Никитин, М. Ф. Пущенков).

Исследования молекулярных соединений благородных газов в Радиовом институте были продолжены в 1964 г. А. М. Трофимовым и Ю. Н. Казанкиным. В предшествующих работах делались попытки синтезировать клатраты благородных газов с очень многими органическими веществами. Однако из-за отсутствия целенаправленного подхода к выбору этих веществ положительные результаты были очень ограниченными.

Необходимость исследований, направленных на разработку теоретических основ синтеза новых клатратных соединений, на расширение ассортимента клатратообразующих веществ, являлась очевидной. С этой целью была изучена способность образовывать клатратные соединения у 25 различных производных фенола. Выбор производных фенола определялся тем, что, по литературным данным, наличие функциональных групп, способных к образованию водородной связи друг с другом, является необходимой предпосылкой для образования клатратных соединений. Кроме того, все вещества, с которыми ранее были получены клатраты благородных газов, являются производными фенола. В результате проведенного исследования была выявлена способность к клатратообразованию у следующих веществ: фенол, *n*-оксифенол (гидрохинон), *n*-*m*-*o*-фторфенол, *n*-метилфенол (*n*-крезол).

Среди этих веществ находятся преимущественно парапроизводные фенола, в которых заместитель слабее всего влияет на способность оксигруппы к образованию водородной связи с другой молекулой. В результате этого образуется структура водородных связей, полностью пронизывающих весь кристалл. Заместители исследованных *n*-производных фенола по размерам молекул располагаются в следующий ряд:



n-производные с заместителями, заключенными в скобки, образуют клатраты с благородными газами. Таким образом, было установлено, что размеры молекул заместителя являются решающим фактором для проявления способности к образованию клатратных соединений. Увеличение размера *n*-заместителя в ряду производных фенола приводит к невозможности выполнить требование плотной упаковки молекул. Наличие способности образовывать клатраты у *m*- и *o*-фторфенола и отсутствие этой

способности у *m*- и *o*-крезола, резорцина и пироксехтина связано с влиянием заместителя на образование межмолекулярной водородной связи.

Особое место среди *n*-производных фенола занимает *n*-аминофенол. Размеры аминогрупп достаточно малы и в свете высказанных представлений не являются препятствием для образования клатратной структуры. В кристаллической структуре *n*-аминофенола осуществляется связь $O-H \dots N$, длина и прочность которой значительно отличаются от связи $O-H \dots O$. Поэтому *n*-аминофенол выпадает из рассматриваемого ряда *n*-производных фенола, в которых реализуется связь $O-H \dots O$. Для *o*- и *m*-производных предельные размеры заместителей, позволяющих образоваться клатратной структуре, уменьшаются. Кроме того, начинает больше сказываться влияние заместителя на способность к образованию межмолекулярной связи. Эти теоретические предпосылки позволяют предсказывать способность различных веществ к клатратообразованию.

При выполнении данной работы были открыты три новых соединения благородных газов с *n*-крезолом с *o*- и *m*-фторфенолом. Состав и свойства этих соединений с благородными газами и их аналогами были детально изучены. Была изучена кинетика насыщения гидрохинона криптоном в зависимости от температуры, давления и размера кристаллов. Оказалось, что при оптимальной температуре и достаточно малых размерах кристаллов клатраты с высоким насыщением могут быть получены при давлении около 20 атм. Применяемое обычно давление в сотни и тысячи атмосфер не только излишне, но и вредно. Были определены оптимальные условия наиболее эффективного процесса синтеза клатрата криптона с гидрохиноном. Процесс осуществляется при температуре, еще не вызывающей плавления гидрохинона (выше $110^\circ C$), при давлении 19—20 атм. и размере кристаллов 0.4—4.0 мк. При этом за 30 мин. можно получить клатрат состава $0.3 Kr_3C_6H_4(OH)_2$. Интенсификация процесса и повышение степени насыщения достигаются непрерывным измельчением гидрохинона с помощью герметичной шаровой мельницы. В этом случае при температуре $80^\circ C$ и давлении 14 атм. был получен клатрат состава $0.6 Kr_3C_6H_4(OH)_2$.

В последующих работах было изучено влияние температуры и давления на период иницирования реакции клатратообразования. Отмечено, что с увеличением давления время иницирования сокращается, а зависимость $lg \theta = f(lg P)$, где θ — период иницирования, линейна. При давлениях, сравнимых с давлением диссоциации, с увеличением температуры время иницирования возрастает. При больших давлениях увеличение температуры сокращает период иницирования. То же самое происходит и при увеличении молекулярного веса благородного газа.

При взаимодействии газа с твердым гидрохиноном клатратное соединение образуется обычно в результате перекристаллизации α -гидрохинона через паровую фазу. Однако α -гидрохинон в области малых давлений газа проявляет также способность включать молекулы газа, образуя соедине-

ния с предельным составом 1 моль газа на 6 молей гидрохинона. Это было отмечено при исследованиях диаграмм $P-t$ в системе газ—гидрохинон. На диаграмме $P-t$ для *n*-фторфенола не наблюдалось переходов из одной структурной формы в другую, исходная форма этого вещества проявляет себя как сорбент благородного газа. Открытое явление представляет определенный научный интерес.

Адсорбция р. б. г. твердыми поглотителями

С развитием атомной энергетики проблема поглощения р. б. г. становится все более актуальной. Наиболее распространенным методом поглощения р. б. г. является адсорбция их твердыми пористыми адсорбентами. Начиная с 1958 г. работы по адсорбции р. б. г. интенсивно развивались под руководством А. М. Трофимова. Основное внимание уделяется вопросам исследования свойств различных адсорбентов, кинетике и динамике адсорбции р. б. г., а также процессам хроматографического разделения и адсорбционной очистки газовых смесей. С этой целью исследованы очень многие промышленные и экспериментальные образцы газовых активных углей с различными структурными характеристиками. В частности, исследована температурная зависимость коэффициентов адсорбции криптона-85 и ксенона-133 на различных активных углях из разных сред (воздух, гелий, аргон и углекислый газ).

Установлено, что температурная зависимость адсорбционного распределения микрокомпонента (р. б. г.) сохраняет линейный характер при температурах выше определенного предела. Так, например, в случае адсорбции р. б. г. из воздуха или аргона линейный закон распределения действует при температурах выше 230° К. Полная характеристика исследованных углей включает данные о кинетике адсорбции и десорбции р. б. г., о теплотах их адсорбции на различных углях в разных средах, о величинах адсорбции газов макрокомпонентов (гелия, аргона, воздуха и углекислого газа).

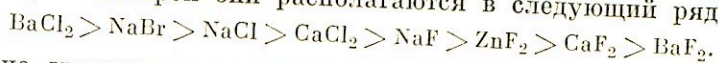
На основе аналитического исследования формы и характера искажений гауссовых пиков при детектировании р. б. г. в проточной камере удалось создать методику восстановления истинных параметров искаженных хроматографических пиков ксенона-133 и криптона-85.

В работах по адсорбции р. б. г. принимали участие А. М. Панков, А. П. Коварский, А. А. Палладиев, Г. И. Гайдук и др.

Фиксация р. б. г. на твердых носителях

Явление фиксации р. б. г. в поверхностных слоях твердых тел в последнее время привлекает внимание многих исследователей. Интерес к такого рода явлениям вызван поисками путей создания устойчивых источников криптона-85 и применением криптонизированных материалов.

в качестве нового средства количественного анализа. Криптонизация твердых тел может осуществляться посредством ионной бомбардировки или диффузионным проникновением газа при высоком давлении и температуре. В Радиевом институте исследовалась криптонизация галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов диффузионным методом. Была определена возможная плотность криптонизации поверхностных слоев галогенидов, по которой они располагаются в следующий ряд:



Отмечено значительное влияние на интенсивность процесса криптонизации межатомных расстояний и температур плавления галогенидов. Определена глубина проникновения криптона в NaCl при 500° С и давлении 30 атм., которая составляет $1.4 \cdot 10^4 \text{ \AA}$. Наиболее устойчивые образцы криптонатов теряют за 40 суток менее 5% поглощенного криптона-85.

Исследование криптонизации порошка реакторного графита показало, что энергии активации процесса диффузионного поглощения криптона и ксенона графитом равны 4.53 и 4.08 ккал./моль соответственно. В исследованиях процессов криптонизации твердых тел участвовали А. М. Трофимов и Г. И. Гайдук.

Радон

В Радиевом институте выполнено много работ, связанных с применением радона, с разработкой методов его препарирования, с изучением его свойств. Все работы этого направления обстоятельно изложены в монографии В. М. Пермякова, посвященной радиоактивным эманациям.

Л. В. Мысовский и В. М. Пермяков создали в Радиевом институте еще в 30-х годах экспериментальную установку для изготовления препаратов радона в ампулах. Эта установка в течение многих лет, вплоть до 1961 г., обеспечивала потребность в радоне со стороны медицинских учреждений и многих научно-исследовательских лабораторий Советского Союза. В работах с радием принимали участие Г. И. Гайдук, В. И. Матвиенко, З. Б. Световидова и О. М. Нечаева.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Начиная с 1945 г. в Радиевом институте интенсивно ведутся исследования по экстракции урана, трансурановых и других радиоэлементов различными органическими соединениями. С самого начала эти исследования развивались в двух тесно примыкающих друг к другу направлениях: 1) изучение химической природы явления перехода солей из водной

фазы в органическую и 2) разработка экстракционных процессов в целях их практического использования для отделения урана и плутония от осколочных элементов при переработке ядерного горючего, а также для выделения отдельных радиоэлементов. Эти исследования были начаты в Радиовом институте Б. А. Никитиным и в дальнейшем развивались под руководством В. М. Вдовенко.

Все многообразие органических соединений, исследованных в качестве экстрагентов, следует свести к трем группам: простые эфиры и кетоны, хелаты, амины и фосфорорганические соединения.

Простые эфиры и кетоны

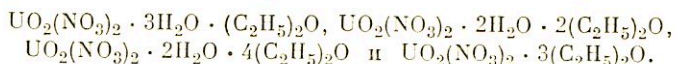
В 1945 г. Б. А. Никитин, В. М. Вдовенко совместно с Т. В. Ковалевой, а позднее, с 1948 г., с М. П. Ковальской, М. Ф. Пушленковым и М. М. Гербаневской начали разработку проблемы экстракционного извлечения радиоэлементов с изучения распределения уранилнитрата между диэтиловым эфиром и водными растворами.

Исследование распределения нитратов уранила, тория, церия, циркония и ряда других элементов между этиловым эфиром и водными растворами, насыщенными азотнокислым аммонием, показало, что все изученные элементы, кроме урана и тория, имеют очень малые значения коэффициентов распределения. Это позволяет легко выделять уранилнитрат или нитрат тория в чистом виде из водных растворов, содержащих различные примеси.

Было установлено, что с увеличением концентрации уранилнитрата в водном растворе коэффициент распределения урана возрастает и для насыщенных растворов достигает значения 0.7. Введение высаливателя в водный раствор значительно повышает этот коэффициент, причем высаливающее действие зависит от природы соли-высаливателя, и в частности от заряда и величины радиуса катиона, определяющего гидратацию катионов высаливателя. При одинаковых молярных долях разных высаливателей в водных растворах величина коэффициента распределения увеличивается по мере увеличения заряда катиона и уменьшения его радиуса.

Важное место уделялось изучению химии процессов экстракции и растворения солей в эфирах, кетонах и других органических жидкостях. Было выяснено, что экстракция нитрата уранила обусловлена его специфическим химическим взаимодействием с молекулами растворителя, в результате которого образуются растворимые в органической фазе сольваты. Проведенные исследования показали, что растворимость различных форм нитрата уранила (три-, дигидрата и безводного уранилнитрата) в диэтиловом эфире зависит от числа молекул воды, связанных с уранил-

нитратом. Из эфирных растворов, насыщенных различными гидратами нитрата уранила, были выделены комплексные кристаллосольваты:

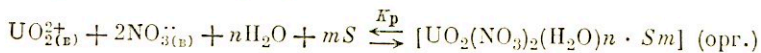


Из данных для температуры плавления и упругости диссоциации при различных температурах были рассчитаны теплоты образования этих соединений.

Исследование теплот растворения гидратов уранилнитрата в воде и эфире позволило в известной степени объяснить способность нитрата уранила лучше растворяться в эфире и распределяться между водой и эфиром в пользу последнего. Измерение электропроводности эфирных растворов нитрата уранила показало, что соль в органическом растворе существует в форме слабо диссоциированных на ионы нейтральных комплексов.

Изучение гидратации нитрата уранила в органической фазе при его распределении между эфиром и водой показало, что в эфире концентрация воды растет пропорционально концентрации соли. Из этих данных было найдено, что в эфирном растворе на молекулу соли приходится четыре молекулы H_2O . Это привело авторов к выводу, что нитрат уранила экстрагируется в форме тетрагидрата.

В дальнейшем были определены числа гидратации нитрата уранила в органической фазе для дибутилового, дипропилового, $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового эфиров, ряда полиэфиров, кетонов, сложных эфиров. При этом было установлено, что число гидратации нитрата уранила понижается, если экстракцию проводить в присутствии высаливателей или при разбавлении экстрагента «инертным» разбавителем (бензол, четыреххлористый углерод). Это соответствует понижению активности воды и экстрагента в системе. Знание состава гидрата в растворе дало возможность определить константы равновесия процессов



(здесь S — органический растворитель) для большого числа экстрагентов. Величина константы равновесия является более строгой характеристикой экстрагирующей способности органического растворителя, чем коэффициент распределения.

В 1958 г. на II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве был доложен экстракционный метод переработки облученного урана, разработанный в лабораторных условиях. В качестве экстрагента была предложена взрывобезопасная смесь 85 объемн. % дибутилового эфира + 15 объемн. % четыреххлористого углерода. Процесс включал растворение блоков в азотной кислоте (с добавлением соли ртути), совместную экстракцию урана (VI) и плутония (VI),

избирательное восстановление и рекстракцию плутония (III). Предусматривалось трехкратное повторение цикла экстракции и рекстракции плутония, причем исходный водный раствор имел состав $2.5M UO_2(NO_3)_2 + 1.5M Ca(NO_3)_2 + 0.5M Al(NO_3)_3 + 0.6M HNO_3$. В качестве окислителя плутония использовался бихромат калия, а в качестве восстановителя — гидроксиламин или гидразин. Суммарные коэффициенты очистки от γ -активности составляли приблизительно 10^6 для урана и 10^5 для плутония; выход урана 99%, плутония — не менее 98. Важной особенностью схемы являлось многократное использование высаливателя, что позволило резко сократить объем высокоактивных сбросных растворов.

Изучение экстракции урана смесями экстрагентов показало, что ряд смесей, и в частности смесь диэтилового и $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового эфиров, извлекает нитрат уранила (и азотную кислоту) лучше, чем каждый экстрагент по отдельности. Явление синергизма наблюдалось при экстракции и других солей — нитратов церия, циркония, ниобия и рутения смесями этилового и $\beta\beta'$ -дихлордиэтилового эфира.

Весьма подробно рассматривалась также система азотная кислота — вода — дибутиловый эфир, причем была установлена аналогия в экстракционном поведении азотной кислоты и нитрата уранила.

Механизм экстракции нитратов уранила, нептунила и плутонила с повышением содержания азотной кислоты в водном растворе существенно меняется. В органическую фазу переходят уже не гидрато-солеваты, а тринитратный комплекс $[MO_2(NO_3)_3]^-$. Спектральные характеристики и устойчивость тринитратных комплексов в различных средах были рассмотрены также на примере систем, в которых в качестве донора нитратной группы использовался нитрат анилина или пиридиния. Внешнесферным катионом тринитратного комплекса, извлекающегося эфиром из кислого раствора, служит сольватированный протон. При экстракции из солевых растворов протон может частично замещаться одно- или даже двухвалентным катионом, следствием чего является соэкстракция с уранилнитратом цезия, лития и кальция.

Из азотнокислых растворов этиловым эфиром могут экстрагироваться четырехвалентные уран, нептуний и плутоний. Спектрофотометрическим, экстракционным и препаративным методами было показано, что они переходят в органическую фазу в форме анионных комплексов $[M(NO_3)_6]^{2-}$. Весьма подробно исследовалось также применение закона действующих масс к экстракционным равновесиям. Использование этого закона позволило показать ведущую роль процессов гидратации и сольватации в распределении вещества между двумя жидкими фазами. На основе закона действующих масс были разработаны методы определения состава комплексов в неводных растворах с использованием данных по растворимости и экстракции при различных активностях компонентов и температурах. Выведено термодинамическое уравнение распределения вещества между двумя фазами и рассмотрены способы вычисления термодинамических

величин, характеризующих экстракцию, на основании данных по распределению.

При рассмотрении тройных систем нитрат уранила—вода—органический растворитель (этиловый, пропиловый, бутиловый, $\beta\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир) были определены составы равновесных фаз и их границы. В частности, был определен состав установившегося факта гораздо более низкой растворимости в эфирах безводного нитрата уранила по сравнению с его гидратами. Этот результат однозначно говорит об определяющей положительной роли молекул воды в процессах экстракции и растворения нитрата уранила эфирами. В серии работ, посвященных изучению инфракрасных спектров кристаллических комплексов нитрата уранила и их органических растворов, было установлено строение комплекса в растворе: к иону уранила координируются две нитратные группы (бидентатно) и две молекулы растворителя или воды (если растворяется гидрат). Координированная вода образует прочные водородные связи с окружающими молекулами растворителя. Именно благодаря этим связям комплекс удерживается в растворе. При избытке воды часть молекул растворителя во втором сольватном слое вытесняется молекулами воды, и это может привести к понижению растворимости. Сопоставление растворимости безводного нитрата уранила со свойствами растворителя выявило и другие механизмы взаимодействия комплекса со средой, ведущие к растворению, — диполь-дипольный и поляризационный.

Специальное исследование было предпринято с целью более глубоко охарактеризовать свойства координационно связанной воды в органических растворах солей. В нем сопоставлялась прочность водородных связей в растворах перхлоратов щелочных и щелочноземельных элементов, перхлоратов, нитратов и хлоридов уранила и тория. Выяснилось, например, что уранил, несмотря на свой низкий формальный заряд, поляризует молекулу воды несколько сильнее, чем ион тория.

В результате измерения упругости пара над эфирными растворами дигидрата нитрата уранила на основании отклонений от закона Рауля было определено число молекул эфира, присоединяющихся в растворе к молекуле соли посредством водородных связей. В соответствии с ожидаемым оно оказалось близким к четырем. Но в смесях эфиров с разбавителями (бензол, циклогексан, четыреххлористый углерод и т. п.) числа сольватации нитрата (перхлората) уранила, как следует из опытов по растворимости, заметно меньше, чем в чистых растворителях. Для проблемы экстракции урана из нитратных растворов определенное значение имели наблюдения, относящиеся к водной фазе, из которых следует, что в концентрированных водных растворах нитрата уранила существуют координационные комплексы ионов UO_2^{2+} и NO' . Их содержание увеличивается при добавлении высаливателей — перхлората уранила, азотной кислоты. Этот результат свидетельствует о том, что уже в водной фазе идет формирование экстрагируемого нейтрального комплекса нитрата уранила.

При сравнении экстракции нитрата уранила эфиром из легкой и тяжелой воды был обнаружен очень большой изотопный эффект. Так, при мольной доле соли в воде, равной 0.018, отношение коэффициентов распределения для D_2O и H_2O (K_D/K_H) составляет 2.5. Но по мере увеличения концентрации соли это отношение падает. При мольной доле, равной 0.048, отношение K_D/K_H равно 1.13. Наблюдаемое явление авторы связали с более выраженным структурированием тяжелой воды по сравнению с легкой. Большая структурная упорядоченность воды в этом случае как бы обезвоживает соль.

Наряду с анализом строения нитратных систем значительные исследования были выполнены в области координационной химии перхлората уранила: изучены составы и строение кристаллических комплексов и их растворов в растворителях различных типов, определены составы фаз в тройных системах перхлорат уранила—вода—эфиры. Сопоставление этих данных с соответствующими данными для нитрата уранила оказалось плодотворным при анализе роли аниона в процессах экстракции и растворения солей уранила в органических растворителях.

Для эффективной экстракции эфирами необходимо образование в системе координационных комплексов уранил-иона с анионами. Склонность к образованию таких комплексов увеличивается с ростом электрондонорной способности ацидолигандов. Последняя в свою очередь увеличивается по мере увеличения плотности отрицательного заряда на координирующемся атоме аниона. Но чем выше эта плотность, тем сильнее гидратация как аниона, так и комплекса, что должно задерживать комплекс в водной фазе и уменьшать экстракцию. Таким образом, должны существовать неорганические анионы с электрондонорной способностью и геометрическими параметрами. На основе развитых представлений был выявлен еще один такой анион — трихлорацетат. Трихлорацетат уранила экстрагируется простыми эфирами из нейтральных водных растворов в десятки раз лучше, чем нитрат.

Другой тип экстракционных систем рассмотрен в серии работ по изучению экстракции и растворимости галогенидов и полигалогенидов щелочных элементов, а также BaI_2 в нитрометане, нитробензоле, изоамиловом спирте, изоамилацетате, этиловом и бутиловом эфирах, ТБФ, ДАМФК и их смесях с разбавителями. На основании измерений электропроводности и спектров указанных растворов были предложены механизмы экстракции, хорошо описывающие экспериментальные данные по экстракции и растворимости. Наиболее эффективно экстрагируется цезий растворами иода в нитропроизводных углеводородов в форме электролитически диссоциированных полииодидов. В растворе ионы сольватируются сильно полярными молекулами растворителя. Снижение экстрагируемости в ряду $CsI_{2n+1} > CsBr_{2n+1} > CsCl \cdot I_{2n}$ связано с падением прочности полигалогенидных комплексов.

Эти работы проводились под руководством В. М. Вдовенко его сотрудниками Т. В. Ковалевой, М. П. Ковальской, А. А. Чайхорским, Е. А. Смирновой, М. Г. Кузиной, А. А. Липовским, Д. Н. Суглобовым, А. С. Кривохатским, Л. С. Буляницей, М. М. Гербаневской, П. Г. Суглобовой, Л. Г. Машировым, С. А. Никитиной, Н. А. Алексеевой.

Хелаты

Работы по экстракции америция, кюрия и некоторых лантанидов растворами теноилтрифторацетона (ТТА) в органических растворителях в зависимости от рН водного раствора, концентрации хелатирующего агента и природы используемого органического растворителя показали, что исследуемые элементы переходят в органическую фазу в виде соединений $\text{Me}(\text{TТА})_3$. Замена бензола кислородсодержащими растворителями (спирты, кетоны и др.) дает возможность производить извлечение элементов из более кислых сред, что уменьшает возможность адсорбции и гидролиза радиоэлементов.

Наряду с ТТА для экстракционного извлечения элементов исследовался хелатирующий агент 1-фенил-3-метил-4-бензоилипразолол-5 (ФМБП). Была рассмотрена экстракция америция, кюрия и лантанидных элементов в зависимости от ряда факторов. Показано, что, как и в случае ТТА, на один катион металла приходится три аниона хелатирующего агента. Извлечение элементов сильно возрастает, если вместо бензольных растворов ФМБП использовать для экстракции растворы в кислородсодержащих растворителях. С помощью ФМБП при тех же значениях рН водного раствора экстракция элементов происходит в значительно большей степени, чем с помощью ТТА. Исследования по экстракционному разделению америция и кюрия с помощью ФМБП при окислении америция до шестивалентного состояния показали, что после окисления америция в водном растворе до шестивалентного состояния и проведения одной экстракции 0.05 М раствором ФМБП в кислородсодержащем растворителе удается отделить америций от основной массы кюрия и лантанидных элементов. Было высказано предположение, что в процессе экстракции шестивалентный америций восстанавливается до пятивалентного состояния, экстрагирующегося в очень незначительной степени. На основании полученных данных выбраны оптимальные условия разделения элементов и разработан метод экстракционного разделения индикаторных количеств америция и кюрия (В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Е. А. Смирнова).

Амины

Наряду с изучением экстракции солей металлов различными кислородсодержащими экстрагентами в Радиевом институте с 1955 г. проводились интенсивные исследования экстракционных свойств альфатических аминов

с высоким молекулярным весом. Основным направлением работ являлось изучение состава и строения экстрагируемых соединений и их состояния в органических растворителях. Для выяснения этих кардинальных вопросов химии экстракции широко использовались различные спектроскопические и другие физико-химические методы.

Экстракция аминами обычно производится из кислых растворов. Первой стадией экстракции является образование соли алкиламмония в гетерогенной реакции нейтрализации. Для понимания закономерностей экстракции необходимо иметь представление о строении и состоянии самой соли алкиламмония в органическом растворителе. Этому вопросу посвящен цикл работ, выполненных с помощью метода ИК-спектроскопии на примерах различных солей третичных и вторичных аминов. Установлено, что анионы кислот в солях не полностью замещенного алкиламмония участвуют в водородной связи типа $R_3N^+—H \cdots A^-$ с катионом триалкиламмония. Положение полосы валентных колебаний $\nu_{N—H}$ в ИК-спектрах солей при одном и том же катионе зависит от вида аниона. Уменьшение величины $\nu_{N—H}$, т. е. усиление Н-связи в ионной паре, обратно пропорционально силе соответствующих кислот и прямо пропорционально теплотам гидратации анионов и их протонному средству.

Полученные результаты отражают протонакцепторные свойства анионов, что позволяет объяснить экстракцию кислот растворами солей аминов. Это явление, исследованное на примерах экстракции HF и HNO₃, заключается в извлечении кислот растворами аминов в количествах, превышающих необходимые для нейтрализации. Аналогичная картина имеет место и при экстракции HSCN, HCl, CH₃COOH, H₂SO₄, H₂C₂O₄. Исследование ИК-спектров экстрактов показало, что экстракция кислот растворами солей аминов обусловлена образованием Н-связей молекул кислот с анионами солей алкиламмония. При этом образуются комплексные би- и полианионы формального состава HA_3^- , $H_2A_3^-$ и т. п., где A^- — анион кислоты. Экстракция таких кислот, как HF или CH₃COOH, в количествах, в 3—4 раза превышающих необходимые для нейтрализации амина, естественно, объясняется большой протонакцепторной способностью ионов F⁻ и CH₃COO⁻. Исследование экстракции CH₃COOH растворами тридециламина в CCl₄ и C₆H₆ позволило установить существование различных соединений кислоты с амином и рассчитать их константы устойчивости.

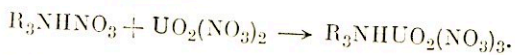
Представления о ступенчатом характере комплексообразования при экстракции HNO₃ раствором тригексиламина в C₆H₆ были использованы для вычисления констант устойчивости соединений нитрата амина с одной, двумя и тремя молекулами HNO₃. Исследование состояния нитратов триалкиламмония в C₆H₆ привели к заключению об увеличении степени ассоциации соли амина с ростом ее концентрации.

Для объяснения зависимости степени ассоциации солей алкиламмония в инертных органических растворителях от вида аниона были использо-

ваны представления о протонакцепторных свойствах анионов. Ассоциация, обусловленная диполь-дипольными взаимодействиями, заметно уменьшается с усилением Н-связи в солях алкиламмония, что связано с уменьшением эффективного заряда на анионе и соответствующим уменьшением дипольного момента. Степень ассоциации солей R_4NA , где Н-связь отсутствует, оказывается большей, чем солей R_3NHR . На примерах хлорида, бромида, иодида и роданида триалкиламмония было показано, что уменьшение ассоциации солей R_3NHA при разбавлении растворов приводит к существенному усилению Н-связи внутри полных пар.

В 1959 г. при исследовании экстракции UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} из нитратных растворов и UO_2^{2+} из фторидных растворов было установлено, что в органической фазе после экстракции оказываются комплексные соединения $R_3NHMeO_2(NO_3)_3$ и $R_3NHUO_2F_3$. Наличие максимума на кривой зависимости коэффициентов распределения металла (α) от концентрации HNO_3 было объяснено экстракцией кислоты раствором нитрата амина. Экстракция из растворов HF характеризуется быстрым уменьшением значения α_U с ростом концентрации HF, что также связано с уменьшением концентрации свободной соли амина благодаря экстракции кислоты. Это нежелательное явление, обуславливающее уменьшение величины α при повышении концентрации кислот в водном растворе, имеет общий характер и проявляется и при экстракции металлов аминами из растворов других кислот (HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH и др.).

В области максимальных значений коэффициента распределения уран и плутоний находятся в водном растворе преимущественно в форме нейтральных соединений $MeO_2(NO_3)_2$. Иной тип зависимости величины коэффициента распределения от состава водного раствора наблюдается при экстракции урана аминами в присутствии высаливателей. Увеличение концентрации нитратов-высаливателей приводит к разрастанию коэффициентов распределения. В этом случае образование нейтральных молекул $UO_2(NO_3)_2$ в водной фазе оказывается необходимым и достаточным условием экстракции, осуществляющейся благодаря образованию экстрагируемого соединения по реакции



Аналогичным образом происходит и сорбция урана на анионообменных смолах из органических растворителей, где уранил-нитрат находится в недиссоциированном состоянии. В тех случаях, когда извлекаемый элемент находится и в водном растворе в виде практически недиссоциированного нейтрального соединения (например, UO_2F_2), также имеет место реакция экстракции подобного типа.

Значительное число работ по экстракции металлов растворами солей аминов начиная с 1958 г. было связано с определением состава экстрагируемых соединений. При исследовании экстракции тория и плутония (IV) октиламином из сульфатных растворов в органической фазе обнаружены

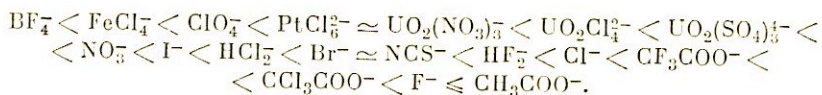
соединения $(\text{RNH}_2)_4 \text{Me}(\text{SO}_4)_4$. Нептуний (IV) в растворе тригексиламина находится в виде соединения $(\text{R}_3\text{NH}_2)_3\text{Np}(\text{NO}_3)_6$.

Экстракция уранила анилином из ацетатных растворов приводит к образованию $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в органической фазе.

Экстракция уранила триоктиламином из ацетатных растворов также связана с образованием уранилацетатного комплекса. При разбавлении органических растворов $\text{R}_4\text{NUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{R}_3\text{NHUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ было обнаружено изменение строения экстрагируемого триоктиламином соединения урана, связанное с усилением Н-связи в ионной паре, что приводило к понижению координационного числа уранила. Экстракция урана (VI) из сернокислых растворов связана с образованием $(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$. При увеличении концентрации H_2SO_4 в органической фазе накапливается $(\text{R}_3\text{NH})_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)_2$. Аналогичное изменение состава экстрагируемых соединений имеет место и при экстракции урана (VI) из щавелево-кислых растворов. Из роданидных растворов уран экстрагируется в виде $(\text{R}_3\text{NH})_3\text{UO}_2(\text{SCN})_5$.

Из представленных примеров видно, что экстрагированный элемент (металл) входит в состав анионной части ионной пары. В этом случае электрондонорные свойства простых анионов, координированных к атому металла, оказываются пониженными, что приводит к ослаблению Н-связи внутри таких ионных пар. Положение ν_{NH} в ИК-спектрах и в этом случае характеризует протонакцепторную способность комплексных металлосодержащих анионов или силу соответствующих металлосокислот.

Таким образом, экстракция металлов аминами оказывается формально эквивалентной экстракции комплексных металлосокислот, которые, как правило, являются сильными кислотами. На основании совокупности спектроскопических исследований экстракции с помощью триалкиламинов был составлен ряд протонакцепторной способности анионов, приведенный ниже:



Обычно в органической фазе, кроме экстрагированного комплекса металла, присутствует свободная соль амина. При этом в растворе происходит перераспределение Н-связей и образование ассоциатов, в которых два (или более) катиона триалкиламмония связаны с одним анионом соли амина, и экстрагированный металлосодержащий анион не участвует в Н-связи. Это обстоятельство является причиной несоответствия данных по определению состава экстрагированных соединений так называемым логарифмическим методом и методом спектрофотометрии.

Кроме изучения стехиометрии экстрагирующихся аминами комплексных соединений, в связи с вопросом о причинах ассоциации солей исследовалось влияние разбавителей и концентрации уранила в водном растворе.

воре на образование второй органической фазы. Образование двух органических фаз наблюдалось при экстракции нитрата уранила из растворов 1 M HNO_3 0.185 M триоктиламином при температуре 25°C.

Явление образования двух органических фаз имеет место только при достаточно высоких концентрациях нитрата уранила в равновесной водной фазе (>1.5 M). С ростом концентрации нитрата уранила в равновесной водной фазе до 2.4 M наблюдается концентрирование амина и урана во второй органической фазе и соответственно уменьшение их в первой органической фазе. Одновременно уменьшается число молей амина, приходящихся на один моль нитрата уранила во второй органической фазе, т. е. наблюдается дополнительная экстракция урана в эту фазу. Таким образом, расслоение связано не только с фактом ограниченной растворимости образующегося при экстракции сольвата в CS_2 . Здесь, по-видимому, имеет место более сложное явление.

Из полученных данных при изучении распределения нитрата уранила между его водными растворами и растворами нитрата триоктиламония в *o*-ксилоле вычислено значение константы реакции экстракции, равное 29.8 ± 1.3 . Было выведено общее термодинамическое уравнение, учитывающее влияние природы разбавителя на величину константы реакции экстракции. На основании выведенного уравнения показано, что основными факторами, определяющими зависимость коэффициентов распределения от природы разбавителей, в рамках теории регулярных растворов являются параметры растворимости и молярные объемы разбавителей.

Исследования экстракционного разделения с использованием третичных алкиламинов транслютоновых и редкоземельных элементов привели к выбору оптимальных условий экстракции из растворов LiCl , обеспечивающих отделение Am и Cm от Eu.

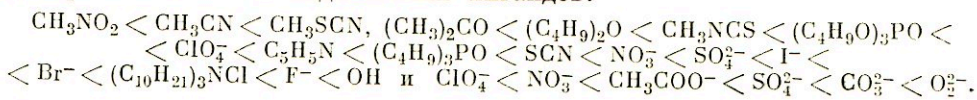
Важным случаем экстракции является извлечение урана и других металлов из растворов в смеси кислот. Исследования в этом направлении были начаты в 1962 г. на примере экстракции урана (VI) из растворов $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. Применение методов оптической и ЯМР-спектроскопии позволило установить, что наблюдаемая зависимость величины коэффициента распределения урана от относительных концентраций кислот обусловлена образованием экстрагируемых смешанных нитратно-фторидных комплексных соединений уранила. При экстракции урана (VI) из смеси $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в органической фазе в зависимости от состава водной фазы также обнаруживаются смешанные мономерные соединения $(\text{R}_3\text{NH})_3\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{NO}_3$ и $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{NO}_3)_2$, а при высоких концентрациях HNO_3 — димерное соединение $(\text{R}_3\text{NH})_2(\text{UO}_2)_2(\text{NO}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4$. Было показано, что в этом случае небольшие добавки оксалат-ионов улучшают экстракцию урана из азотнокислых растворов благодаря образованию смешанных оксалатно-нитратных комплексных соединений. Образование экстрагируемых третичными аминами комплексных соединений с разнородными лигандами в координационной сфере имеет место и при экстракции из смесей

$\text{HF} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. При исследовании экстракции прочных координационно насыщенных соединений было обнаружено, что растворы таких соединений, как $(\text{R}_3\text{NH})\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}$ и $(\text{R}_3\text{NH})\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{F}_3$, в CCl_4 или C_6H_6 способны экстрагировать молекулы HF или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Этот эффект обусловлен тем обстоятельством, что анионы слабых кислот не полностью утрачивают свои электрондонорные свойства при координации к атому урана, благодаря чему обеспечивается возможность их участия в образовании водородных связей с молекулами кислот.

Наличие остаточной электронной плотности на координированных лигандах является также причиной образования полимерных соединений в органической фазе при экстракции в условиях дефицита экстрагента-соли алкиламмония. Это явление позволяет существенно увеличить емкость органической фазы по отношению к извлекаемой соли металла. Было установлено, что при экстракции урана (VI) растворами солей четвертичных аммониевых оснований гидрогруппа также может выступать в качестве одного из лигандов при образовании экстрагируемых гидроксиацидосоединений уранила. При этом оказывается возможным экстрагировать уран из растворов, в которых он находится в частично гидролизованном состоянии.

В связи с исследованием экстракции большое число работ начиная с 1960 г. было посвящено процессам комплексообразования урана и других элементов в органических растворителях. Изучались комплексные соединения с катионами тетраалкиламмония и триалкиламмония. Было получено и исследовано более 70 соединений уранила с однозарядными анионами. Для установления состава и структуры комплексных соединений использовались методы физико-химического анализа и исследования инфракрасных и электронных спектров поглощения. Значительный интерес представляет большая группа впервые описанных анионных полимерных комплексных соединений уранила с такими мостиковыми лигандами, как F^- , Cl^- , Br^- , SCN^- . Полимерные соединения уранила способны присоединять электрондонорные молекулы органических соединений с образованием более координационно-насыщенных комплексных соединений с разнообразными лигандами в координационной сфере уранила.

Наибольшая часть информации о строении ураниловых комплексов в растворах была получена на основании измерений частот антисимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{UO}_2}^{+}$ в ИК-спектрах поглощения. Оказалось, что понижение частоты этих колебаний связано с увеличением электрондонорных свойств и числа лигандов в координационной сфере уранил-иона. Результаты измерений ИК-спектров различных комплексных соединений были использованы для построения рядов относительной электрондонорности моно- и бидентатных лигандов:



Таким образом, анионы, как правило, являются лучшими электрон-донорами, чем нейтральные лиганды.

Измерение низкочастотных ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния большого числа комплексов уранила и расчет их силового поля указали на высокую характеристичность валентных колебаний UO_3^{2+} и обосновали возможность использования последних в качестве меры координационной насыщенности уранил-иона. Была найдена линейная зависимость между кратностью и силовой постоянной связи $U—O$ в уранильной группе. Указанная закономерность совместно с экспериментально обоснованным положением о равенстве суммы кратностей связей, образуемых ураном (VI), его формальной валентности позволяет по наблюдаемым в колебательных спектрах частотам уранила определять кратность связей уранил-лиганд. Последняя является количественной мерой электрон-донорной способности лиганда в данном комплексе. Впоследствии была найдена экспериментальная зависимость между кратностью и энергией связей $U—O$ и показано, что соотношения, найденные для комплексов уранила, в первом приближении могут быть распространены и на оксиды уранидов.

Изучение электронных спектров анионных комплексных соединений уранила в неполярных растворителях позволило установить связь между параметрами тонкой структуры спектра и строением комплексов. В целом совокупность данных о составех и строении исследованных комплексов приводит к выводу об отсутствии у уранила преимущественного координационного числа, которое может меняться от 4 до 6 в зависимости от свойств лигандов.

Основное различие процессов комплексообразования уранила с участием солей три- и тетраалкиламмония заключается во влиянии водородной связи в простых и комплексных солях триалкиламмония на состав и строение комплексов. Водородная связь, уменьшая электрондонорную способность анионов, может препятствовать образованию полимерных соединений и даже изменять строение комплексных соединений уранила и других металлов.

Представления об экстракции как реакции комплексообразования в системе жидкость—жидкость были использованы и при исследовании (1965—1967 гг.) солей урана в растворах солей алкиламмония. Оказалось, что даже такие труднорастворимые соли, как $U(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ или $UF_4 \cdot nH_2O$, переходят в органический раствор соли алкиламмония с соответствующими анионами с образованием $(R_3NH)_4U(C_2O_4)_4(R_3NH)_2UF$. Этот процесс, обусловленный реакцией комплексообразования в системе твердое тело—жидкость, был использован для селективного растворения смешанного осадка оксалатов U (IV) и Ce (III). Благодаря различной склонности этих элементов к образованию анионных оксалатных комплексов в реакции селективного растворения достигаются высокие коэффициенты разделения. В таких гетерогенных реакциях комплексообразования были

получены и соединения U(IV), содержащие одновременно фтор- и оксалатионы в координационной сфере центрального атома. Комплексообразование в гетерогенных системах твердое тело—жидкость широко использовалось для получения растворимых в органических растворителях комплексных соединений уранила.

Заметное влияние на поведение солей алкиламмония в процессах экстракции оказывает присутствие в органических растворах других соединений, обладающих электронодонорными или протондонорными функциями. Межмолекулярные взаимодействия в таких системах исследовались спектроскопическими методами. Оказалось, что соли R_4NA по сравнению с солями R_3NH сильнее взаимодействуют с молекулами алифатических спиртов, что проявляется в большей энергии образующихся водородных связей. Это обстоятельство обусловлено участием анионов в солях R_3NHA в Н-связи внутри ионной пары, что повышает их протонакцепторную способность по отношению к присутствующим в растворе молекулам спирта. Исследования показали, что комплексные металлсодержащие анионы солей алкиламмония также способны участвовать в образовании Н-связи с молекулами спиртов и фенолов. В реальных экстракционных системах такие межмолекулярные взаимодействия способствуют устранению нежелательного явления образования второй органической фазы. Прочность образующихся водородных связей в системах типа $R_3NHA \dots HOR$ характеризуется смещением полосы валентных колебаний ν_{OH} в ИК-спектрах по мере увеличения кислотности ν (pK_a) протондонорных молекул. Зависимость ν_{OH} от вида аниона для каждого данного протондонора приводит к последовательности анионов, тождественной ряду, построенному ранее по положению ν_{NH} в ИК-спектрах ионных пар.

Проведенные исследования показали, что состав, строение и состояние как простых, так и комплексных солей алкиламмония в органических растворителях обусловлены свойствами анионов и специфическими взаимодействиями, среди которых главнейшая роль принадлежит водородным связям. Комплексообразование в неводных растворах обладает рядом специфических особенностей, в первую очередь связанных со значительно большей устойчивостью многих соединений в средах с малой диэлектрической проницаемостью и возможностью конкуренции ацидолигандов и молекул органических соединений за место в координационной сфере. В органических растворах оказалось возможным получать целый ряд новых комплексных соединений, обладающих очень малыми константами устойчивости в водных растворах. Синтез полимерных соединений и соединений с разнородными лигандами в координационной сфере центрального атома и возможности исследования их строения и свойств в неводных растворах существенно дополняют методы классической координационной химии. Таким образом, детальное изучение вопросов, связанных с химизмом распределения радиоактивных элементов между двумя несмешивающимися жидкостями, позволило получить и целый ряд результатов, имею-

щих общее значение и относящихся как к химии комплексных соединений, так и к межмолекулярным взаимодействиям в неводных растворах.

Исследования в этом направлении проводились в основном под руководством В. М. Вдовенко его сотрудниками: М. П. Ковальской, Т. В. Ковалевой, А. А. Липовским, Д. Н. Суглобовым, М. Г. Кузиной, С. А. Никитиной, Е. А. Смирновой, Л. Н. Лазаревым, А. И. Скобло, И. Н. Ладыгиным, Т. А. Демьяновой, Н. А. Алексеевой, Е. В. Ширвинским, С. М. Куликовым, М. М. Рязановым, А. Н. Трофимовой. Большой вклад в цикл этих работ внесли А. А. Липовский и Д. Н. Суглобов. Исследования по изучению гидратации аминов и взаимодействию их с кислотами проводились также А. А. Чайхорским, Б. Я. Галкиным, Б. А. Михайловым.

Фосфорорганические экстрагенты

Выбор три-н-бутилового эфира ортофосфорной кислоты (ТБФ) в качестве экстрагента явился логическим следствием развития работы по использованию простых эфиров для переработки ядерного горючего. Высокая экстракционная способность и вместе с тем достаточная лабильность экстракционных комплексов ТБФ, хорошая избирательность, малая растворимость в воде, относительно высокая радиационная стойкость и хорошие гидродинамические свойства растворов ТБФ в инертных растворителях («разбавителях») — вот те качества, которые обеспечили трибутилфосфату всеобщее признание как экстрагенту, отвечающему требованиям радиохимического производства.

Исследования экстракционных свойств фосфорорганических экстрагентов и разработка технологических схем экстракционной регенерации ядерного горючего в Радиовом институте ведутся с 1952 г. под руководством М. Ф. Пушленкова группой сотрудников (В. Г. Шумков, Г. П. Никитина, О. Н. Шувалов, В. Г. Воден, Е. В. Комаров, В. И. Землянухин, Г. А. Куманева, М. Е. Обухова, Е. К. Лобанова, Н. Н. Щепетильников, Б. Я. Зильберман, В. Н. Комаров, Н. С. Тихонов, В. Н. Усачев, Л. Б. Шпунт, Ю. Е. Иванов, Т. И. Ефремова, Р. Н. Киселева, Г. П. Савоскина, В. С. Федоров). Значительная часть работ этого коллектива, выполняемая с 1966 г. под руководством Е. В. Комарова, посвящена решению ряда проблем теории экстракции, таких как определение влияния размера, массы и симметрии молекул на константы равновесия реакций экстракции, поиск закономерностей, управляющих распределением кислот, солей, ионов металлов в экстракционных системах с ассоциированными экстрагентами, и т. д.

Экстракция представляет собой сложный процесс. Отдельные его стадии управляются «собственными» законами. Обычно определяемые по опытным данным коэффициенты распределения или константы экстракции являются интегральным результатом действия различных факторов

(порой противоположных), характерных для отдельных стадий. Несмотря на это, в ряде опубликованных работ различных авторов, особенно в работах, связанных с изучением влияния растворителей («разбавителей») на экстракционное равновесие, указанная интегральная величина оставалась единственной величиной, сопоставляемой с различными свойствами растворителей. Как правило, диэлектрическая проницаемость являлась тем свойством разбавителя, которое ставилось в соответствие с его влиянием на экстракционные равновесия.

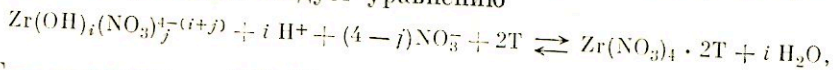
В работах Радиевого института исследовалась зависимость экстракционных свойств фосфорорганических реагентов от степени их разбавления и природы разбавителя. Изучение ИК-спектров показало, что энергия межмолекулярного взаимодействия ТБФ с разбавителем, определяющая активность ТБФ в разбавленном растворе, зависит от природы разбавителя и не может быть непосредственно связана с его полярностью. Прямое измерение давления паров разбавителя в системах разбавитель—экстрагент, разбавитель—солюват в присутствии водной фазы и без нее позволило найти аналитическую зависимость коэффициентов активности трибутилфосфата и сольвата уранилнитрата с трибутилфосфатом от их концентраций в различных разбавителях. Было показано, что исследуемые растворы не относятся к классу регулярных растворов. По давлению паров разбавителей определены также коэффициенты активности разбавителей и экстрагентов ряда: дибутиловый эфир бутилфосфоновой кислоты (ДБЭБФ), бутиловый эфир дибутилфосфиновой кислоты (БЭДБФ), трибутилфосфинокись (ТБФО). Экстракционным методом были определены коэффициенты активности урана (VI), плутония (VI) и плутония (IV) в водных растворах различного солевого состава. С помощью констант экстракции, найденных методом распределения, а также коэффициентов активности компонентов — участников реакции стало возможным рассчитать распределение основных компонентов по ступеням экстракционного каскада. Был предложен метод расчета равновесных концентраций извлекаемых веществ по ступеням противоточного экстрактора. Метод позволяет путем последовательных приближений решать задачи распределения нескольких компонентов с использованием электронных вычислительных машин.

Большое внимание было уделено выяснению механизма экстракции и определению состава и строения экстракционных комплексов. В 1957—1958 гг. оживленно дискутировался вопрос о том, какой из атомов кислорода трибутилфосфата (эфирный или фосфорильный) ответствен за экстракцию солей металлов (U (IV, VI), Pu (IV, VI), Zr, Th, PЗЭ и др.) из водных растворов. В этой связи был выполнен ряд работ по изучению взаимодействия в системах нитрат уранила (цирконила)—азотная кислота—фосфорорганический растворитель (ТБФ—ТБФО)— CCl_4 . В качестве фосфорорганических растворителей был выбран ряд соединений от трибутилфосфата до трибутилфосфинокиси, в котором каждый последующий

член ряда отличался от предыдущего на один атом эфирного кислорода. Попутно такое же исследование было проведено для солянокислых растворов циркония в системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—(ТБФ—ТБФО) ССl}_4$ и $\text{HCl—H}_2\text{O—ТБФО—ССl}_4$.

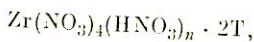
В результате определения состава экстрагируемых соединений (методами распределения и ИК-спектроскопии), а также концентрационных и эффективных констант распределения было показано, что экстракция солей металлов и кислот происходит за счет образования донорно-акцепторной связи между атомом кислорода фосфорила и атомом металла или протоном кислоты. При взаимодействии соляной кислоты с таким сильным основанием, как ТБФО, имеет место перенос протона с образующимся оксониевым катионом >P—OH^+ .

Теми же методами было показано, что экстракция циркония из азотнокислых растворов ($[\text{HNO}_3] \approx 2\text{—}8 \text{ M}$) растворами ТБФ (ТБФО) в четыреххлористом углероде следует уравнению



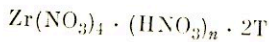
где Т — экстрагент; в 2 М HNO_3 значение i примерно равно 2; из 8—12 М азотной кислоты в органический раствор переходит смесь комплексов $\text{Zr(NO}_3)_4 \cdot 2\text{T}$ и $\text{Zr(NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 2\text{T}$.

Когда концентрация кислоты превышает 12.5 М, состав экстрагируемого комплекса отвечает формуле



где n — достигает 4 при концентрации кислоты около 17 М.

В рассматриваемых сольватах



при $0 \leq n < 4$.

Цирконий имеет координационное число 6: нитратогруппы и фосфорорганический лиганд занимают по одному координационному месту. Молекулы кислоты располагаются во втором координационном слое сольвата за счет водородной связи между атомом кислорода нитратогруппы и протоном кислоты.

Аналогичными методами было найдено, что нептуний (V) экстрагируется трибутилфосфатом в виде $\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, определены константы комплексообразования и стехиометрия комплексов америция с реагентами ряда ТБФ—ТБФО и с динизоамилловым эфиром метилфосфиновой кислоты.

Наряду с этими работами в лаборатории В. М. Вдовенко проводились (А. А. Липовским и Л. С. Буляницей) аналогичные исследования по изучению состава и строения комплексов, образуемых галогеноводородными

кислотами и их солями в фосфорорганических экстрагентах при распределении.

В исследованиях экстракции урана (IV) и урана (VI) из солянокислых растворов с помощью ТБФ было установлено, что состав экстрагированных комплексных соединений меняется в зависимости от концентрации соляной кислоты в водном растворе и от концентрации ТБФ в инертном растворителе. В отличие от случая экстракции урана из азотнокислых растворов с ростом концентрации соляной кислоты молекулы БТФ, входящие в состав экстрагированного соединения, полностью или частично вытесняются хлор-ионами из координационной сферы центрального атома урана. Образовавшийся анионный комплекс стабилизируется в органической фазе катионом гидроксония, сольватированным молекулами экстрагента. Принципиальное изменение вида химических реакций экстракции урана (IV) и урана (VI) связано в данном случае с заменой экстракции сольватов $UO_2Cl_2 \cdot 2 \text{ ТБФ}$ и $UCl_4 \cdot 2 \text{ ТБФ}$ на экстракцию ионных соединений с комплексными анионами $UO_2Cl_3^-$ и UCl_6^{2-} .

Спектроскопические исследования сольватации UO_2Cl_2 и UCl_4 молекулами ТБФ, ТБФО и ДАМФ в инертных органических растворителях позволили установить существование ранее неизвестных комплексных соединений $UO_2Cl_2 \cdot 3S$ и $UCl_4 \cdot 3S$. С применением методов ИК- и ЯМР (на ^{19}F)-спектроскопии было установлено, что для экстрактов HF—ДАМФ характерно образование гидрато-сольватов с низким содержанием гидроксония ($\leq 10-15\%$), для экстрактов соляной кислоты (также HBr и HI) гидроксоний является координирующим центром комплекса, а для азотной кислоты во всей области концентраций в соизмеримых количествах присутствуют комплексы трех видов; оксониевый ($POH^+ \cdot \cdot NO_3^-$), гидроксониевый и с простой водородной связью ($PO \cdot \cdot HNO_3$). При совместной экстракции HF и HCl в органической фазе, по-видимому, образуются смешанные комплексы обеих кислот. В безводных системах HF—ДАМФ при высоких концентрациях фтористого водорода происходит образование со связью P—F, вероятно, типа $CH_3(iC_5H_{11}O)_2P \begin{matrix} \swarrow F \\ \searrow OH \end{matrix}$.

Рациональная постановка вопроса о выявлении и изучении основных факторов, управляющих экстракционным равновесием, должна предполагать расчленение суммарного результата на составляющие, которые принадлежат отдельным стадиям процесса (Е. В. Комаров). При таком подходе было установлено, что переход неорганических веществ из водного раствора в органическую фазу определяется в основном следующими стадиями: дегидратация ионов, образование нейтральных молекул из ионов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, образование экстракционных комплексов в органической фазе, различные концентрационные эффекты и процессы комплексообразования в водной фазе. Для описания этих стадий найдены соответствующие теоретические соотноше-

ния. В частности, только расчленение интегрального результата на отдельные составляющие позволило найти теоретическое выражение, связывающее термодинамические характеристики реакции экстракции с диэлектрической проницаемостью среды. На этой же основе удалось объяснить два парадоксальных факта, наблюдавшихся большим числом исследователей экстракционных систем с солями алкиламмония: прохождение через максимум средней степени ассоциации солей алкиламмония с ростом их концентрации, обращение в бесконечность и в отрицательные значения наклонов кривой

$$\lg [\text{HA}] = \zeta (\lg [R] [a_{\text{HA}}]),$$

где $[\text{HA}]$ — концентрация минеральной кислоты в органической фазе, a_{HA} — ее активность в водной фазе, $[R]$ — концентрация свободного алкиламина в органической фазе.

Одной из центральных задач рассматриваемой группы работ явился поиск связи между реакционной способностью экстрагирующего реагента и его строением. На базе статистической термодинамики химических реакций удалось получить уравнения, которые в явном виде связали молекулярные параметры реагирующих молекул (природа функциональной группы, масса, размер и симметрия) с константами равновесия реакций.

Для экспериментальной проверки полученных теоретических соотношений методами ИК-спектроскопии изучено строение молекулярных комплексов азотной кислоты, соляной кислоты, воды, хлороформа и различных солей уранила (нитрат, хлорид, бромид, ацетат) с разнообразными фосфорорганическими производными, а также экстракционное равновесие в 52 системах (в большинстве случаев при разных температурах). В результате проверки было установлено, что положенная в основу расчетов молекулярная модель реакции верно учитывает основные вклады в свободную энергию реакции образования экстракционного комплекса.

Результаты этих работ послужили основой для анализа границ применимости широко используемых корреляционных уравнений типа уравнений Гаммета—Тафта и выяснения физического смысла эмпирических параметров, входящих в эти уравнения. Аналогичному анализу подвергнута «шкала электроотрицательности» и «оптическая шкала» реакционной способности реагентов. В итоге анализа было установлено следующее.

1. Эмпирические коэффициенты корреляционных уравнений типа уравнений Гаммета—Тафта имеют определенный физический смысл только в простейшем случае, когда серии реагирующих молекул близки по размерам, массе и симметрии. Во всех других случаях отдельные слагаемые в корреляционных уравнениях и множители в слагаемых не могут быть связаны ни с термодинамическими характеристиками реакций, ни с микрохарактеристиками реагирующих молекул.

2. Применение корреляционных уравнений становится мало надежным в тех случаях, когда в пределах реакционной серии заместители на функциональной группе меняют размеры, форму и массу в широких пределах или когда стехиометрия реакций новой серии отличается от стехиометрии реакций стандартной серии, использованной для определения констант индуктивного влияния.

3. Нельзя считать обоснованным использование выражений типа $\Delta H = A + B \sum \sigma^*$ для оценки «энергии пространственных напряжений».

При интерпретации свойств экстракционных систем с ассоциированными реагентами возникли противоречия и трудности, которые неоднократно отмечались рядом авторов. Суть этих противоречий заключалась в том, что в системах, в которых специальные методы исследования давали неоспоримые доказательства сильной ассоциации экстрагентов, изучение распределения различных веществ позволяло построить схему описания распределения в предположении, что ассоциация реагентов отсутствует. Предпринятые в разное время попытки преодоления указанных противоречий основаны на частных и не всегда обоснованных предположениях. Возможно, что в рамках общепринятого подхода к описанию экстракционных равновесий отмеченное противоречие вообще неразрешимо. Дело в том, что в экстракционных системах с ассоциированными реагентами, как и в любых ассоциированных растворах, мы должны рассматривать практически неограниченный набор стадий взаимных превращений ассоциатов и их взаимодействие с вводимым компонентом.

В силу множественности отдельных видов превращений и их взаимосвязи мы лишены возможности экспериментально выделить отдельные стадии и определить константы равновесия элементарных реакций, т. е. в данном случае знание закона действующих масс оказывается недостаточным для решения задачи. Это требует радикальных поисков закономерностей, устанавливающих генетическую связь между стадиями последовательных ассоциатов сольватов или комплексов. Использование таких «генетических» закономерностей существенно упрощает решение многих вопросов статистической термодинамики ассоциированных растворов.

Разработанный вариант молекулярно-статистической теории ассоциированных растворов и исследованные генетические связи между ступенями процесса образования сложных молекулярных комплексов послужили отправным пунктом для серии работ, посвященных теоретическому и экспериментальному изучению экстракционных систем с ассоциированными реагентами. В этих работах была предложена простая непротиворечивая модель описания распределения кислот в системах с алкиламинами и объяснены простые закономерности экстракции ионов металлов фосфорорганическими кислотами. Оказалось, что в действительности наблюдаемые простые экспериментальные зависимости являются отражением сложных химических процессов, происходящих в органической фазе.

Разработанные молекулярно-статистические принципы позволили пересмотреть обычные методы обработки и интерпретации экстракционных данных и предложить более строгие и обоснованные методы описания экстракционных систем с ассоциированной органической фазой.

Практическое применение трибутилфосфата сконцентрировано в основном на решении задач регенерации ядерного горючего из облученных ТВЭЛов энергетических реакторов. В схеме, разработанной для этой цели Радиевым институтом, в качестве экстрагента применялся раствор ТБФ (1.1 М) в четыреххлористом углероде (М. Ф. Пушленков). Выбор четыреххлористого углерода как разбавителя обусловлен его негорючестью, взрывобезопасностью, низкой вязкостью, легкостью регенерации и возможностью его получения в любой требуемой степени чистоты.

Технологическая схема процесса, опубликованная на III Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии, предусматривает очистку урана, плутония и нептуния от продуктов деления в 10^7 — 10^8 раз, разделение урана и других актинидных элементов в 10^3 — 10^4 раз. Замкнутое циклическое использование экстрагента, азотной кислоты и воды в условиях непрерывного процесса с минимальным числом выводов сбросных растворов из схемы, с одной стороны, обеспечивает максимальный прямой выход регенерируемых компонентов и, с другой — предотвращает накопление продуктов радиолитических и гидролитических превращений компонентов системы до уровней, при которых они могли бы препятствовать нормальному проведению процесса.

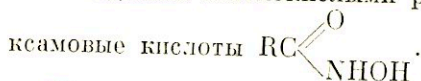
Уменьшение времени выдержки облученных ТВЭЛов перед их регенерацией, имеющее целью ускорение оборачиваемости ядерного горючего, может приводить к значительному увеличению радиационно-химического воздействия продуктов деления на компоненты экстракционной системы (экстрагент, вода и т. д.). Возможными путями преодоления возникающих при этом затруднений в технологии регенерации могут быть введение операций предварительной очистки исходного раствора от продуктов деления в 100—1000 раз (в частности, путем извлечения ценных компонентов из исходного раствора неразбавленным трибутилфосфатом) либо использование таких экстракционных аппаратов, в которых длительность контакта фаз не превышает времени, необходимого для практического завершения реакции экстракции.

Опытная проверка предложения о предварительной очистке урана, плутония и нептуния путем экстракции их из исходного высокоактивного раствора неразбавленным ТБФ привела к необходимости разработки конструкции малогабаритного центробежного смесителя-отстойника, к изучению условий озонирования с целью отгонки рутения, окислительного растворения окисных композиций на основе двуокиси плутония и т. д. Результаты этой проверки подтверждают, что применение высокопроизводительных экстракционных аппаратов с центробежным разделением фаз и временем контакта фаз, не превышающим 1—5 сек., дает возмож-

ность применять экстракцию для переработки таких высокоактивных растворов, в которых предел возможности применения технологии ставится не радиационной стойкостью экстрагента, а стабильностью самого водного раствора.

При разработке любой технологической схемы регенерации облученного топлива необходимо иметь информацию о радиоллизе экстрагента. Наиболее важными продуктами радиолиза и гидролиза ТБФ являются бутилфосфорные кислоты, кроме того, в системе присутствуют продукты радиолиза разбавителей. Естественными продуктами радиолиза четыреххлористого углерода (разбавитель) являются соляная кислота и двуокись углерода. Был определен выход продуктов радиолиза в двухфазной системе и показано, что в присутствии водной фазы радиолиз идет иначе, чем в сухом и даже насыщенном водном экстрагенте.

Необходимость удаления продуктов гидролиза и радиолиза из системы потребовала разработки способа глубокой регенерации экстрагента, первая стадия которого для системы смеси ТБФ—четырёххлористый углерод состоит в ректификации ее на компоненты с водяным паром с целью разработки методов удаления соляной кислоты из водно-хвостовых растворов. Изучалось равновесие жидкость—пар в системе $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ с целью разработки методов удаления соляной кислоты из водно-хвостовых растворов. Установлено, что продуктами радиолиза предельных углеводородов (используемых в качестве разбавителя) при контакте их с водными азотнокислыми растворами являются, в частности, гидро-



Можно ожидать, что радиационное воздействие на сольват уранилнитрата с ТБФ в некотором отношении будет подобно термическому воздействию. Исследование действия нагревания на дисольват уранилнитрата и ТБФ под вакуумом (1—2 мм рт. ст.) показало, что до 125°C дисольват довольно устойчив, после 125°C наблюдается его разложение с образованием бутилнитрата и продуктов полимеризации.

Изучение кинетики экстракционных процессов необходимо как для оптимального построения технологических схем, так и для выбора и разработки экстракционной аппаратуры. Исследования проводились по двум направлениям: определение скоростей химических реакций при экстракции и изучение процессов массопередачи в двухфазной экстракционной системе.

На основе «импульсного» метода прямого измерения скоростей реакции реэкстракции соединений-электролитов из органических фаз в воду определены константы скоростей реэкстракции нитратов уранила и лантана из фосфорорганических соединений в воду и термодинамические величины активации химической стадии реэкстракции. Тем же методом показана применимость правила Гаммета к величинам констант скоро-

стей реакции рекстракции уранилнитрата из дисольватов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2S$ (где S — ТБФ, ДБЭБФ, БЭДФ, ТБФО) и произведена оценка энергий связи фосфорил—уранил в указанных дисольватах.

При исследовании кинетики экстракции азотной кислоты трибутилфосфатом, разбавленным четыреххлористым углеродом, было установлено, что процесс массоперехода азотной кислоты может быть описан уравнением первого порядка, скорость экстракции кислоты слабо зависит от температуры (экспериментальная энергия активации равна примерно $1 \text{ ккал.} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сильно — от интенсивности перемешивания. Совокупность полученных данных позволила сделать заключение о том, что определяющей стадией процесса является скорость отвода образующегося сольвата от поверхности раздела фаз в объем экстрагента.

При совместной экстракции уранилнитрата и азотной кислоты последняя вначале опережает уран, но затем, по мере экстракции урана, происходит рекстракция избыточной кислоты. Сопутствующие процессы перехода азотной кислоты и воды не оказывают влияния на время достижения равновесия при экстракции уранилнитрата. Скорость экстракции уранилнитрата описывается уравнением первого порядка, она в значительной степени увеличивается с ростом температуры (экспериментальная энергия активации $9.5\text{--}11.0 \text{ ккал.} \cdot \text{моль}^{-1}$) и сравнительно мало зависит от числа оборотов мешалки в диапазоне $140\text{--}550 \text{ об./мин.}$

Полученные результаты указывают на существенный вклад химической стадии образования сольвата в рассматриваемом процессе. В этих же работах было установлено, что время достижения экстракционного равновесия уменьшается в ряду разбавителей $CCl_4 > C_2H_2Cl_2 > CHCl_3$, т. е. в той же последовательности, что и энергия активации.

На протяжении ряда лет в Радиевом институте проводятся работы по созданию смесительно-отстойной экстракционной аппаратуры с гравитационным и центробежным разделением фаз.

В. М. Вдовенко и С. М. Куликов провели подробное изучение гидродинамики и массопередачи в горизонтальной пульсационной колонне и нашли, что такая конструкция близка к пульсационным колоннам с провальными тарелками по эффективности массопередачи и значительно превосходит их по другим технологическим параметрам (отсутствие канального движения при больших диаметрах колонны, сохранение стационарного равновесия при остановке аппарата и т. д.).

Органические производные, содержащие фосфорильную группу, обладают исключительным многообразием свойств, обусловленным особым положением фосфора в системе элементов. Поэтому исследования экстракционных свойств фосфорорганических соединений, изучение строения экстракционных комплексов, механизма скоростей реакций, закономерностей, управляющих экстракционными равновесиями, и т. д., бесспорно, имеют важное значение в теоретическом плане. С другой стороны, применение фосфорорганических веществ открывает практически неогра-

ниченные возможности в создании различных экстракционных процессов для самых разнообразных целей химической технологии. Работы Радиевого института наряду с другими, описанными в литературе, показывают, что дальнейшее развитие химической технологии будет сопровождаться все более широким внедрением процессов экстракции фосфорорганическими соединениями для разделения многокомпонентных смесей и глубокой очистки выделенных компонентов.

Обобщение результатов исследований в области экстракции и комплексобразования изложены в соответствующих разделах монографий В. М. Вдовенко «Химия урана и трансураниевых элементов» (1960 г.) и «Современная радиохимия» (1970 г.).

СОСТОЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ

Значимость проблемы исследования состояния радиоэлементов в растворе определяется тем, что химическое поведение элементов в различных процессах, в том числе и распределение их между различными фазами, обусловлено формами их нахождения в растворе. В начале столетия эта проблема сводилась к вопросу о природе радиоколлоидов. Однако с развитием радиохимии как самостоятельной науки круг вопросов, связанных с понятием «состояние элементов в растворе», значительно расширился. «Под термином «состояние» в настоящее время следует понимать все формы нахождения радиоактивного изотопа в данной фазе, в случае растворов речь может идти о простых или комплексных ионах, нейтральных молекулах и коллоидах» (И. Е. Старик, «Основы радиохимии»).

Изучение состояния радиоактивных элементов в растворах являлось одной из центральных проблем деятельности Радиевого института с момента его возникновения. Экспериментальные трудности, возникшие ввиду отсутствия прямых методов исследования в области микроконцентраций, были успешно разрешены благодаря одновременному применению целого ряда различных методов: радиографии, ультрафильтрации, диализа, центрифугирования, электрохимического выделения радиоэлементов, электромиграции, адсорбции, десорбции, диффузии, полного обмена и экстракции.

Начало систематическим исследованиям в области состояния ультрамалых количеств вещества положила работа И. Е. Старика, посвященная вопросу о коллоидных свойствах полония. В дальнейшем И. Е. Стариком и его учениками был развернут широкий фронт работ в данном направлении: подробное изучение состояния микроколичеств полония (И. И. Амелогова, Б. С. Кузнецов), актинидных элементов

(Л. Д. Шейдина, Ф. Л. Гинзбург, Л. Б. Колядин, Л. И. Ильменкова, Б. Н. Раевский), осколочных элементов (И. А. Скульский, А. В. Косицын, В. Н. Щebetковский, М. С. Ламбет, А. П. Юртов), развитие метода адсорбции (Н. Г. Розовская), исследование закономерностей изменения состояния вещества при переходе от макро- к микроконцентрациям (Ю. А. Барбанель).

Принципиальный вопрос о возможности образования радиоэлементами, находящимися в растворе в микроконцентрациях, собственной коллоидной фазы был поставлен еще в 1913—1914 гг. и явился предметом дискуссии, в которой приняли участие исследователи ряда стран. Работа Н. Е. Старика «К вопросу о коллоидных свойствах полония», выполненная им в Радиевом институте (1925—1928 гг.), впервые подтвердила принципиальную возможность существования истинных коллоидов радиоэлементов. Сопоставлением полученных экспериментальных результатов по адсорбции полония на стекле и пергаменте с литературными данными о коллоидном состоянии полония было показано, что максимум коллоидных свойств полония (нейтральная, слабощелочная область) соответствует минимуму адсорбции радиоэлемента. На основании этого факта был сделан вывод о том, что коллоидные частицы полония в данном случае не могут представлять собой адсорбционные образования («псевдоколлоиды») и являются истинными коллоидами радиоэлемента.

Возможность образования истинных коллоидов на примере Po (а также UxI) была подтверждена в 30-х годах с помощью методов ультрафильтрации и центрифугирования (А. П. Ратнер). Ультрафильтром (с размером пор около 1 мкм) задерживалась та часть радиоэлемента, которая при данном значении рН находилась в коллоидной форме. При центрифугировании оседали лишь грубодисперсные частицы ($r \approx 40$ мкм), которые могли образоваться только за счет адсорбции радиоэлемента на присутствующих в растворе посторонних коллоидах (загрязнениях). Разность между значениями, полученными методами ультрафильтрации и центрифугирования, соответствовала количеству мелкодисперсных коллоидных частиц, представляющих собой истинные коллоиды радиоэлементов. Сочетание методов ультрафильтрации и центрифугирования при применении фильтров с различным диаметром пор дало возможность дифференцировать по размерам коллоидные частицы полония и оценить изменение доли частиц различной степени дисперсности с изменением рН раствора; изучение миграции полония в электрическом поле позволило определить подвижность и направление переноса образуемых им частиц. Сопоставление полученных данных привело к выводу, что в области рН=8—11 преобладают мелкодисперсные отрицательно заряженные частицы полония (при рН=12 имеет место изоэлектрическая точка). При рН ≥ 13 и рН ≤ 2 преобладают ионные формы элемента, а в интервале рН=4—7 — крупнодисперсные отрицательно заряженные частицы.

Для выяснения природы образующихся частиц исследовалась сорбция Po стеклом и осаждение его на меди. Максимальная сорбция стеклом наблюдается в области рН=4—7. Очевидно, что крупнодисперсные частицы, преобладающие в этой области, представляют собой частицы коллоидных загрязнений, на которых адсорбирован полоний. Сорбция полония стеклом минимальна в области рН=7.5—11.0. Следовательно, мелкодисперсные частицы полония в этом интервале рН представляют собой нерастворимые продукты гидролиза. Эти предположения подтверждаются данными по электрохимическому выделению Po. Подробное исследование характера зависимости выделения полония на меди от рН раствора позволило установить, что гидролиз полония протекает по крайней мере в две стадии, и рассчитать $PP_{Po(OH)_2} = 8 \cdot 10^{-43}$. Гидролиз полония исследовался также методом распределения элемента между водной фазой и раствором ацетилацетона в бензоле. Этим способом были определены константы образования гидросококомплексов полония.

При изучении сорбции полония на фторопласте наблюдалось интересное явление — возрастание величины сорбции при добавлении солей к раствору полония в 0.1 н. HCl. Это явление объяснено эффектом высаливания в процессе сорбции нейтральных гидросококомплексов полония.

Методом сорбции полония на катионите (из растворов с постоянной ионной силой и переменной концентрацией лиганда) определены константы устойчивости комплексов полония с анионами хлора, нитрата, сульфата, оксалата, ацетата, перхлората, а также с ацетилацетоном и дибутилфосфатом. В результате было показано, что устойчивость комплексов полония уменьшается в ряду $OH^- > \text{ацетилацетон} > \text{ДБФ} > \text{оксалат} > \text{ацетат} > Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$. Эти данные подтверждаются также изучением электромиграции полония, сорбции его на анионитах и экстракции ТБФ и ТБА из соответствующих сред.

Состояние полония исследовалось также в неводных и смешанных растворах. Добавление небольших количеств воды к растворам полония в ацетоне приводит к заметному гидролизу его (возрастает сорбция, осаждение при центрифугировании и т. д.). В растворах хлорида полония в ацетоне, метилэтилкетоне и гексоне элемент находится в анионной форме. Присутствие ацетона в солянокислых растворах увеличивает содержание анионных форм вследствие повышения устойчивости хлор-комплексов полония.

Таким образом, полоний явился тем радиоэлементом, исследование которого впервые позволило установить основные закономерности изменения химического состояния радиоэлемента в широком диапазоне изменения состава растворов.

Другим характерным примером подобных исследований, проведенных в Радиовом институте, является исследование состояния протактиния в крайне разбавленных растворах.

Сложный химический характер протаكتиния, выражающийся в тенденции его к сорбции, гидролизу, полимеризации, образованию полиядерных соединений с другими элементами и в связи с этим в кажущейся потере химической индивидуальности, затрудняет изучение свойств этого элемента, но в то же время делает их чрезвычайно интересными.

Сравнение экспериментальных данных, полученных с помощью различных методов в слабых, нейтральных и слабощелочных растворах, привело к следующим представлениям о состоянии протактиния.

При изменении рН раствора от 0 до 5 преобладающей формой являются гидролизованные катионы протактиния различного состава. В области рН=0—2 метод ультрафильтрации указывает на отсутствие коллоидных образований, электрофоретический метод — на наличие катионных форм. Сорбция протактиния из этих растворов на всех изученных сорбентах мала. При этом десорбция растворами, из которых производилась сорбция (рН=0—2), представляет собой обратимый процесс.

Применение метода экстракции протактиния трибутилфосфатом позволило установить средний состав ионов протактиния, который отвечает $\text{Pa}(\text{OH})_{4.5}^{+0.5}$. Метод центрифугирования дает возможность определить характер коллоидных частиц. Мелкодисперсная собственная коллоидная фаза радиоэлемента, находящегося в растворе в микроконцентрации, не может седиментировать при применении лабораторных центрифуг, обладающих скоростью около 3000 об./мин. Поэтому очевидно, что наблюдаемые в процессе центрифугирования потери являются следствием сорбции радиоэлементов на коллоидных загрязнениях и указывают на седиментацию так называемых псевдоколлоидов. В растворах с р=10—2 потери протактиния при центрифугировании незначительны, что находится в соответствии с данными ультрафильтрации. С возрастанием рН раствора от 2 до 5 наблюдается резкое повышение сорбции протактиния стеклом. Данные по электромиграции указывают на то, что в этой области рН преобладают также положительно заряженные частицы.

Метод экстракции позволил установить средний состав ионов протактиния, отвечающий формуле $\text{Pa}(\text{OH})_{4.5}^{+0.5}$. Увеличение сорбции протактиния по мере углубления процесса гидролиза, сопровождающегося понижением заряда гидроксокаатионов, объясняется усиливающейся дегидратацией ионов, облегчающей приближение их к поверхности стекла. Повышение сорбируемости протактиния соответственно вызывает рост потерь в процессе центрифугирования, т. е. рост образования псевдоколлоидов, подъем на кривой ультрафильтрации. Частицы загрязнений, сорбирующие протактиний, задерживаются ультрафильтром, седиментируют в процессе центрифугирования.

При рН=5 наблюдается максимум сорбции протактиния на стекле и на загрязнениях (на кривой центрифугирования), а также 100%-е поглощение протактиния ультрафильтром. Все это указывает на резкое изменение состояния протактиния в растворе. Очевидно, что при рН \approx 5

начинается образование собственной мелкодисперсной коллоидной фазы Ра. Если допустить, что коллоидообразование протактиния отвечает выпадению его гидроокиси, то $PR_{Pa(OH)_3} = 10^{-56}$. Резкий спад на кривой сорбции протактиния кварцевым стеклом ($pH=5\div 7$) объясняется образованием отрицательно заряженных коллоидных частиц протактиния.

При $pH=7\div 11$ данные по электромиграции указывают на наличие в растворе отрицательно заряженных форм. Целлофановые ультрафильтры полностью задерживают протактиний, сорбция его стеклом незначительна. В процессе центрифугирования при $pH=7\div 11$ потери минимальны. Очевидно, в этой области pH раствора преобладающей формой являются отрицательно заряженные мелкодисперсные истинные коллоиды протактиния, которые не сорбируются отрицательно заряженной поверхностью стекла и не седиментируют при центрифугировании.

При дальнейшем увеличении pH раствора наблюдаются вновь нарастающие сорбции протактиния стеклом, миграция протактиния не только в анодное, но и в катодное пространство, полное поглощение протактиния ультрафильтром и резкое возрастание потерь в процессе центрифугирования. В этих растворах имеет место частичная перезарядка коллоидных частиц протактиния. При этом мелкие коллоидные частицы протактиния, заряженные положительно, отчасти сорбируются отрицательно заряженными коллоидными частицами загрязнений, образуя псевдоколлоиды.

Таким образом, в интервале $pH=0-14$ состояние протактиния в растворе меняется следующим образом:

$pH=0-2$ — гидролизованные катионы среднего состава $Pa(OH)_{4.5}^{+0.5}$;
 $pH=2-5$ — гидролизованные катионы среднего состава $Pa(OH)_{4.8}^{+0.2}$,
псевдоколлоиды;

$pH=5-7$ — псевдоколлоиды, истинные коллоиды;

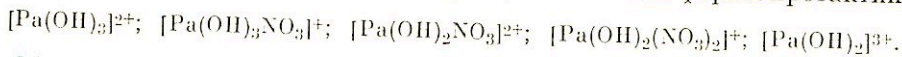
$pH=7-11$ — истинные коллоиды;

$pH=11-14$ — истинные коллоиды, псевдоколлоиды (образующиеся вследствие сорбции коллоидных частиц протактиния частицами загрязнений).

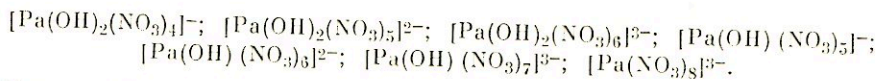
В кислых растворах (1—14н. HNO_3) исследование форм нахождения протактиния в растворе производилось с применением методов сорбции, десорбции, ионного обмена, электромиграции и экстракции. Характер сорбции протактиния на платине и кварцевом стекле из растворов 1—8н. HNO_3 одинаков. В 2н. HNO_3 в обоих случаях наблюдается максимум сорбции. Так как вследствие кислородной поляризации поверхность платины в этих растворах заряжена отрицательно, очевидно, что ход кривых определяется величиной заряда катионов протактиния. При изменении концентрации HNO_3 от 1н. до 2н. заряд катионов возрастает вследствие уменьшения гидролиза, а при дальнейшем увеличении концентрации HNO_3 понижается из-за образования ацидокомплексов. При высокой концентрации кислоты (> 10 н.) сорбция протактиния на платине прак-

тически отсутствует, в то время как сорбция на стекле резко возрастает. Высказанное предположение о сорбции на стекле молекулярных форм протактиния в растворах > 10 н. HNO_3 подтверждается данными по сорбции протактиния фторопластом, а также результатами исследования экстракции протактиния трибутилфосфатом. По мере повышения концентрации азотной кислоты коэффициент извлечения протактиния трибутилфосфатом возрастает, что характеризует увеличение концентрации нейтральных молекул протактиния в растворе. Высокая сорбируемость молекулярных форм протактиния стеклом из сильно кислых растворов позволила разработать простые доступные методы получения искусственного изотопа протактиния Pa^{233} как из облученного нейтронами тория, так и из растворов нелугуния.

Исследование сорбции протактиния ионитами позволило разграничить области, в которых преобладают катионные формы (1—5 н. HNO_3) и анионные формы (6—12 н. HNO_3), что соответствовало данным, полученным при изучении электромиграции протактиния. На основе метода Стрикленда был определен заряд ионов протактиния в растворе. Максимальный заряд катионов в растворах 1—4 н. HNO_3 равен 3. При этом в растворе могут присутствовать следующие катионные формы протактиния:



Максимальный заряд анионов протактиния в растворах 8—12 н. HNO_3 также отвечает 3 и, следовательно, возможен следующий состав анионов:



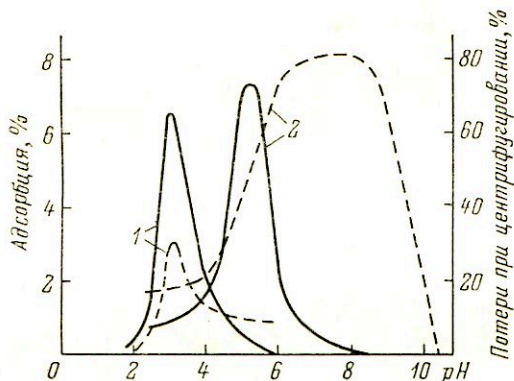
Таким образом, проведенные исследования позволили определить основные формы протактиния в растворах 1—12 н. HNO_3 :

- 1—4 н. HNO_3 — гидроксоацидокомплексные катионы (максимальный заряд равен 3);
- 4—8 н. HNO_3 — катионы, анионы и нейтральные формы;
- 8—12 н. HNO_3 — гидроксоацидокомплексные анионы, ацидокомплексные анионы (максимальный заряд равен 3), нейтральные формы.

Состояние и сорбционное поведение Pa в смешанных водно-органических растворах с различными значениями pH и диэлектрической проницаемости изучались наряду с другими элементами — Pu (IV), Am, Cs. При этом было показано, что в водно-спиртовых и водно-ацетоновых растворах резко меняется состояние протактиния и вовсе не меняется состояние цезия. Остальные исследованные элементы занимают промежуточное положение. Очевидно, что чем более подвержен элемент гидролизу, тем значительнее влияние, которое оказывает на его состояние органиче-

ский растворитель. Химическая природа растворителя влияет в большей степени, чем его полярность.

При изучении состояния плутония в растворах различного состава особый интерес представляют те данные, которые характеризуют весьма сложную и на первый взгляд неожиданную зависимость состояния элемента от собственной его концентрации в растворе. Исследования проводились в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах; при этом широко варьировалась концентрация плутония ($10^{-6} \div 10^{-10}$ М). С



Зависимость сорбции Pu (IV) на стекле и потерь при центрифугировании от pH раствора.

1 — концентрация Pu (IV) равна $2 \cdot 10^{-9}$ М, 2 — $1 \cdot 10^{-6}$ М; Сплошная линия — сорбция; прерывистая — потери при центрифугировании.

повышением концентрации плутония от 10^{-9} до 10^{-6} М наблюдалось резкое изменение характера зависимости адсорбции, электромиграции и потерь при центрифугировании от pH раствора (см. рисунок). При концентрации Pu (IV), равной $2 \cdot 10^{-9}$ М, максимум на кривой сорбции отвечает $\text{pH} \approx 3$ и совпадает с максимумом на кривой потерь при центрифугировании. Метод электрофореза указывает на наличие только катионных форм в растворах при $\text{pH} < 3$ и катионов + анионов при $\text{pH} = 3-7$. При $\text{pH} > 7$ гидроокись плутония является преобладающей формой существования его в растворе.

К таким же представлениям о состоянии плутония пришла ранее А. Г. Самарцева, исследуя сорбцию Pu (IV) кварцевым стеклом при концентрации плутония, равной $10^{-10}-10^{-8}$ М.

Обращаясь к данным, характеризующим состояние плутония при концентрации его 10^{-6} М, можно увидеть, что в этом случае изменение состояния плутония с изменением pH раствора носит иной характер. Кривая сорбции на стекле также проходит через максимум. Однако с увеличением концентрации Pu (IV) максимум на сорбционной кривой, вопреки ожиданиям, смещается в сторону больших значений pH. Меняется также и характер кривой центрифугирования. Вместо максимума кривая образует плато, соответствующее минимуму сорбции. Исследование электромиграции указывает на наличие катионных форм в области $\text{pH} = 2-6$ и анионных форм в растворах с $\text{pH} > 8$.

На основании полученных данных сложились следующие представления об изменении состояния Pu (IV) при сравнительно высоких концен-

трациях (10^{-6} М). Процесс гидролиза сопровождается интенсивной полимеризацией Pu (IV), в результате чего при $\text{pH}=2 \div 6$ образуются гидролизованные полиядерные частицы, несущие положительный заряд. По мере увеличения pH раствора оба процесса (гидролиз и полимеризация) усиливаются. В растворах с $\text{pH}=4.5 \div 5.5$ гидролизованные полиядерные катионы представляют основную форму. При этом сорбция Pu (IV) возрастает по мере образования более гидролизованных катионов. Максимум кривой сорбции (при $\text{pH}=5.3$) и одновременно сильное увеличение процента потерь Pu (IV) при центрифугировании характеризуют появление нейтральных макромолекул $\text{Pu}_n(\text{OH})_{4n}$ коллоидных размеров. При дальнейшем увеличении pH раствора наблюдается спад на кривых сорбции и подъем на кривых центрифугирования. Это вызвано понижением концентрации полимерных гидролизованных катионов в растворе и ростом концентрации макромолекул гидроокиси плутония коллоидных размеров. При $\text{pH} > 8$ гидроокись плутония представляет основную форму нахождения его в растворе.

Потери при центрифугировании при концентрации Pu (IV), равной 10^{-6} М, определяются седиментацией как псевдоколлоидов плутония, так и его истинных коллоидов. При $\text{pH} < 5$ седиментируют псевдоколлоиды, при $\text{pH}=5-6$ — как псевдо-, так и истинные коллоиды; при $\text{pH} > 6$ потери при центрифугировании имеют место в результате оседания истинных коллоидов плутония.

Основной причиной изменения состояния Pu (IV) при переходе от микроконцентраций его к концентрациям порядка 10^{-6} М является полимеризация плутония: процесс полимеризации, задерживая глубокое гидролитическое превращение плутония, уменьшает число OH-групп, приходящееся на атом металла. Вследствие этого образование гидроокиси плутония имеет место при более высоких значениях pH раствора.

В Радиевом институте проводилось также исследование состояния америция и некоторых редкоземельных элементов. При изучении сорбции америция на кварцевом стекле и фторопласте-4 было показано, что величина сорбции максимальна в растворах с $\text{pH}=6-7$. Аналогичные данные получены для лантана и прометия.

Одним из основных факторов, определяющих характер сорбции элементов, является их способность к гидролизу. Отсутствие сорбции при низких значениях pH объясняется наличием в растворе трехзарядного гидратированного иона америция. С ростом pH раствора и усилением процесса гидролиза адсорбция возрастает. Спад на кривой сорбции при $\text{pH} > 7$ свидетельствует о переходе элемента в коллоидное состояние.

Этот вывод подтверждается данными по ультрафильтрации, которые позволили разграничить область существования америция в ионнодисперсном и коллоидном состояниях. Присутствие различных форм америция обнаруживается при изучении влияния некомплексообразующих электролитов на сорбцию америция стеклом и опытами по десорбции. Последние

показали, что в той области рН, где америций сорбирован в виде простых и гидролизированных ионов, наблюдается обратимость процесса. В области $\text{pH} > 7$, где америций находится в коллоидном состоянии, сорбция происходит необратимо; однако около 80% америция легко десорбируется с поверхности слабым раствором кислоты, что может быть объяснено простым растворением сорбированных коллоидных частиц.

Зависимость сорбции америция на металлах от рН раствора, как и в случае сорбции на стекле, характеризуется наличием максимума при $\text{pH} \sim 6$; при этом положение максимума не зависит от природы металла. Следует, однако, отметить, что подобное совпадение области максимальной сорбции на стекле и металлах не имеет места в случае более легко гидролизующегося элемента — протактиния (сильно гидролизированные ионы протактиния с малым положительным зарядом металлами не сорбируются).

Исследование сорбции америция на ионитах показало, что ионы с положительным зарядом (+3) преобладают в растворах HNO_3 от 1 М до $\text{pH} \approx 5$. На основании данных сорбции и электромиграции следует, что природа частиц, образующихся в растворах, близких к нейтральным, и в слабощелочных, может иметь двойственный характер. С одной стороны, при увеличении рН раствора происходит гидролиз ионов, сопровождающийся образованием гидроокиси америция. С другой стороны, возможно образование псевдоколлоидов вследствие сорбции гидролизированных ионов на отрицательно заряженных частицах кремнекислоты. С изменением рН раствора меняется дисперсность частиц. Отсутствие потерь при центрифугировании ($\text{pH} > 9$) является следствием образования мелкодисперсной фазы истинных коллоидов Am .

На основании полученных данных сделано заключение, что америций в ионнодисперсной форме находится в растворах до $\text{pH} = 4.5$. В нейтральных и слабощелочных средах америций проявляет коллоидные свойства. При этом в равновесии с грубодисперсной фазой псевдоколлоидов существуют положительно заряженные гидролизированные ионы. Образование истинных коллоидов происходит при более высоких значениях рН, при которых, по-видимому, достигается произведение растворимости.

Состояние урана в растворах исследовалось в зависимости от концентрации в растворе элемента, водородных ионов, а также от парциального давления CO_2 . Уран при концентрации 10^{-8} М в растворах с $\text{pH} = 3-7$, как было показано, находится в виде положительно заряженных гидролизированных ионов уранила и псевдоколлоидов. В этих растворах уран мигрирует к катоду, сорбируется стеклом и катионитами, задерживается ультрафильтром. При увеличении рН раствора до 8 и выше уран образует карбонатные комплексные анионы. Этим и объясняется спад на кривой сорбции урана стеклом, проникновение его через ультрафильтр и миграция к аноду. При концентрации 10^{-4} М уран образует собственную коллоидную фазу в растворах с $\text{pH} = 2.5-6.5$ и переходит в ионнодисперсное

состояние при более высоких значениях рН вследствие образования растворимого карбонатного комплекса.

Состояние трех- и четырехвалентного рутения, а также одно- и трехвалентного таллия при различной концентрации металлов изучалось методами адсорбции на стекле, ультрафильтрации и электрофореза. Объяснение совпадения максимума адсорбции рутения с максимумом его коллоидных свойств может быть найдено в предположении, что адсорбирующимися частицами являются положительно заряженные полиядерные гидроксокомплексы рутения, на существование которых указывали также литературные данные. Образование адсорбционных коллоидов при этом исключалось, так как концентрации рутения (10^{-4} — 10^{-7} М) были слишком велики по сравнению с адсорбционной емкостью возможных коллоидных загрязнений. Уменьшение адсорбции на стекле рутения при $\text{pH} > 5 \div 6$ обусловлено преобладанием в этой области отрицательно заряженных истинных коллоидов (в согласии с данными ультрафильтрации и электрофореза). На основании данных о рН начала коллоидообразования были определены значения ПР гидроокисей 3- и 4-валентного рутения. Постоянство расчетных значений ПР Ru (IV), определяемых для различных концентраций металла, достигалось при учете равновесия между коллоидной фазой и гидроксокомплексами в растворе. Значение ПР гидроокиси трехвалентного таллия (10^{-38}), рассчитанное при концентрации таллия 10^{-4} М, оказалось достаточно близким к имеющемуся в литературе значению 10^{-37} , полученному при концентрации металла, равной примерно 10^{-1} М. Для трехвалентного таллия характерен весьма узкий пик адсорбции, наблюдаемый при том же значении $\text{pH}=3$, при котором имеет место переход элемента в коллоидное состояние. Резкое падение величины адсорбции таллия на стекле при $\text{pH} > 3$ объяснено, как и в случае рутения, отрицательным зарядом коллоидных частиц.

В процессе изучения состояния ниобия исследовалась сорбция элемента на кварцевом стекле, а также на неионообменных, гидрофобных сорбентах (фторопласт-4 и парафин). При этом оказалось, что адсорбция ниобия незначительно увеличивается с повышением концентрации HNO_3 от 1 до 12 М и резко возрастает при добавлении некоторых электролитов (высаливающее действие), что было объяснено увеличением концентрации молекулярных форм ниобия. Было показано, что диализ ниобия резко падает при $\text{pH}=2$ и далее не изменяется с возрастанием рН раствора. Из данных по ультрафильтрации следовало, что при $\text{pH} > 2$ ниобий образует коллоидную форму. При центрифугировании ниобия из азотнокислых растворов ($\text{pH}=0-6$) наблюдалось лишь незначительное осаждение частиц ниобия.

Опыты по электрофорезу показали, что при $\text{pH}=0-2$ ниобий переносится к катоду и аноду примерно в равных количествах; при $\text{pH} > 2$ ниобий переносится в основном к аноду. Из сопоставления полученных результатов следует, что при $\text{pH} > 2$ ниобий образует истинные мелко-

дисперсные коллоидные частицы, несущие отрицательный заряд: в интервале $0 < \text{pH} < 2$ ионий присутствует в ионной форме (положительно заряженные гидролизованые ионы). В кислых растворах ионий находится частично в молекулярной форме.

При исследовании адсорбции ^{95}Zr на кварцевом стекле и бумажных фильтрах из растворов с различными значениями pH наблюдалась одна и та же зависимость, и образование максимума сорбции отмечалось при $\text{pH}=3-4$. Данные по десорбции циркония с кварцевого стекла и фильтров показали, что при $\text{pH}=0-4$ цирконий адсорбировался обратимо; при адсорбции в области $\text{pH}=4-11$ цирконий был наиболее прочно связан с поверхностью адсорбентов.

Исследование адсорбции циркония и ряда других радиоэлементов на фторопласте-4 показало, что из кислых растворов адсорбируются элементы, которые образуют в данных условиях нейтральные комплексы. Оказалось, что величина адсорбции циркония на фторопласте-4 зависит не только от содержания нейтральных комплексов в растворе, но и от их качественного состава. Для установления наличия на поверхности качественно различных нейтральных форм было предложено использовать метод десорбции органическим нейтральным экстрагентом (ТБФ). В водных нейтральных средах обнаружено образование двойного электрического слоя на границе раздела фторопласт—раствор и показана возможность ионной адсорбции некоторых элементов.

На основании данных, полученных различными методами, были установлены области существования циркония в растворах в форме простых и комплексных ионов, нейтральных молекул, псевдоколлоидов и истинных коллоидов гидроокиси циркония.

Состояние циркония и ряда других радиоактивных элементов (Am, Np, Pu(IV), Th, Sr, Ce) — при концентрации их в растворе менее 10^{-5} г·ион/л изучалось методом диффузии с использованием оригинального прибора, который позволил расширить область применения данного метода для изучения состояния элементов в разбавленных растворах.

Измерения диффузии проводились не только в растворах, содержащих элементы в ионодисперсном состоянии, для определения заряда ионов, но и для изучения полимеризации продуктов гидролиза. В частности, полученные значения коэффициентов самодиффузии циркония в широком диапазоне изменения кислотности раствора и концентрации элемента позволили оценить величину среднего заряда ионов в растворе. Было показано, что радиус частиц циркония в растворах HCl 0.3—9.0 M не изменяется. Наблюдаемое в растворах с концентрацией менее 0.3 M HCl резкое увеличение размеров диффундирующих частиц может являться следствием полимеризации продуктов гидролиза циркония; в растворах с $\text{pH} > 7.5$ возможно образование истинных отрицательно заряженных коллоидов циркония.

Одним из основных методов исследования состояния микроколичеств радиоэлементов в растворах, развитых в Радиовом институте, является как видно из вышеизложенного, метод адсорбции.

Способность элемента к адсорбции на данной поверхности определяется формой его существования в растворе. С изменением состояния вещества изменяется величина и в ряде случаев характер адсорбции. Метод десорбции, показывая прочность связи вещества с поверхностью, позволяет судить о характере адсорбции и, таким образом, дает представление об адсорбированной форме вещества. Особенно плодотворным является сочетание методов адсорбции и десорбции в совокупности с другими методами исследования.

В серии специальных работ исследовалась адсорбция Po, Te, Pu(IV), P, Zr, Sr, Ag, Cs стеклами различного химического состава с различно подготовленной поверхностью. Было показано, что величина адсорбции полония зависит от сорта стекла. В 0.1 н. HNO₃, где полоний присутствует в виде катиона, он сильнее всего сорбируется кварцевым стеклом, которое обладает наиболее слабыми ионообменными свойствами и значительным отрицательным зарядом поверхности. Этот факт в согласии с весьма низкой величиной десорбции полония, указывающей на особо прочную связь радиоэлемента с кварцевым стеклом, позволяет предполагать, что полоний внедряется в структуру стекла, возможно, с разрывом связи Si — O (химически взаимодействуя).

С целью определения условий адсорбции анионов на стекле изучалась адсорбция ³²P (в виде фосфат-иона). Опыты проводились в водной среде (нейтральная среда и 0.1 н. NaOH), а также в водно-диоксановом растворе, где следовало ожидать перезарядки поверхности стекла. Часть исследуемых в нейтральной среде образцов стекла марки Л-36 предварительно обрабатывалась раствором азотнокислого циркония, чтобы сообщить поверхности положительный заряд (или уменьшить отрицательный) в результате адсорбции катионов Zr. Было показано, что адсорбция анионов фосфора стеклом определяется электрическим зарядом его поверхности и что величина адсорбции фосфат-ионов на различных стеклах зависит от соотношения положительно и отрицательно заряженных участков поверхности стекла. Данные об адсорбционном поведении фосфат-ионов в присутствии многовалентных катионов позволили прийти к заключению, что в этом случае возможно образование псевдоколлоидов фосфора.

При изучении адсорбции теллура стеклом из щелочных растворов (в виде TeO₃²⁻) было обнаружено весьма интересное явление избирательной адсорбции дочернего изомера ¹²⁷Te (0.1 н. NaOH). Этот факт мог быть объяснен только изменением состояния дочернего изомера в растворе в результате внутренней конверсии, сопровождающей изомерный переход ¹²⁷Te. Преимущественная адсорбция низшего изомера ¹²⁷Te на стекле марки ЗС-4 по сравнению с адсорбцией на других стеклах была объяснена наличием в составе стекла сильно поляризованных ионов Pb²⁺, которые

ведут себя на поверхности стекла как электронейтральные атомы свинца, способные осуществлять металлическую связь с атомами других металлов. На основании литературных данных о восстановлении в водных растворах дочерних изомеров ^{127}Te и ^{129}Te сделано предположение, что атомы теллура, входящие в состав теллурид-ионов, восстанавливаются до элементарного состояния, чем и объясняется их сродство к поверхности стекла марки ЗС-4.

Весьма интересными являются исследования адсорбции радиоэлементов на произвольно модифицированной поверхности. Сравнение величин адсорбции данного элемента на поверхностях с различными заданными свойствами и сопоставление полученных таким путем данных для различных элементов позволяет уточнить представления о состоянии отдельных элементов в растворах.

Адсорбция радиоэлементов изучалась на фторированной в различных условиях поверхности стекла. Кварцевое стекло (плавленый SiO_2) подвергалось воздействию фтористоводородной кислоты, что привело к замещению атомами фтора гидроксильных групп поверхности, обуславливающих ионообменную функцию стекла, способность его к образованию водородных связей, а также возникновение отрицательного заряда на его поверхности; при этом реакционная способность стекла понижалась. При обработке стекла марки Л-36 раствором фтористого аммония наряду с заменой ОН-групп атомами фтора следует различать еще два процесса: растворение коллоидной кремниевой кислоты, заполняющей ультрапору поверхностного слоя стекла, что приводит к увеличению его истинной поверхности, и образование в поверхностном слое продуктов травления (силикатов и фторосиликатов катионов, входящих в состав стекла), что обуславливает возрастание ионообменной функции стекла и приводит к некоторому увеличению заряда поверхности.

Производилось сравнение адсорбции ^{110}Ag , ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239}\text{Pu(IV)}$ кварцевым стеклом и стеклом марки Л-36 с немодифицированной и фторированной поверхностью. Адсорбция исследуемых радиоэлементов стеклом Л-36 во много раз превышает адсорбцию кварцевым стеклом. Это явление было объяснено более сильными ионообменными свойствами стекла Л-36 и более высоким зарядом его поверхности. Наблюдалось уменьшение адсорбции всех четырех элементов на кварцевом стекле в результате фторирования его поверхности (HF). Обработка поверхности стекла Л-36 фторидом аммония приводила к сильному возрастанию адсорбции серебра и цезия, малоощутимому увеличению адсорбции стронция и к понижению адсорбции Pu(IV) .

Из результатов опытов по десорбции цезия со стекла Л-36 0.01 н. раствором $\text{Sr(NO}_3)_2$ следовало, что стронций лишь в незначительной степени вытесняет цезий с немодифицированной поверхности стекла и практически совсем не вытесняет его с поверхности, обработанной фторидом аммония. Аналогичные данные были получены при исследовании адсорб-

ции ^{137}Cs из 0.01 н. раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: оказалось, что ионы Sr^{2+} , присутствующие в растворе в большом избытке, мало влияют на адсорбцию цезия на немодифицированной поверхности стекла и не оказывают влияния на адсорбцию цезия стеклом, травленным фторидом аммония.

Полученные результаты говорят о том, что взаимодействие цезия с поверхностью стекла не ограничивается ионообменной адсорбцией на поверхности, но сопровождается диффузией катионов Cs^+ в поверхностный слой стекла и фиксацией их в ультрапорах последнего. Этому способствует высокая поляризуемость ($\alpha=2.57$) иона Cs^+ и слабая гидратация его в водных растворах. Диффузия в поверхностный слой катионов Sr^{2+} , обладающих меньшим радиусом и двойным зарядом, тем не менее сильно ограничивается их невысокой поляризуемостью ($\alpha=1.02$) и значительной гидратацией. Сложные гидролизированные ионы $\text{Pu}(\text{IV})$, в том числе и полимеризованные, адсорбируются стеклом, очевидно, в результате электростатического притяжения и, отчасти, по водородной связи. Понижение адсорбции плутония на различных по свойствам стеклах в результате их фторирования (независимо от условий) объясняется экранирующим действием расположенных на поверхности инертных атомов фтора, затрудняющих приближение частиц $\text{Pu}(\text{IV})$ к функциональным участкам поверхности.

В отличие от других радиоэлементов, для ^{95}Zr наблюдалось возрастание адсорбции в результате обработки поверхности стекла фтористоводородной кислотой. Представление о том, что цирконий адсорбируется на фторированной поверхности стекла в виде молекулярных форм, хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым в интервале значений pH от 0 до 1 цирконий присутствует в растворах наряду с положительно заряженными ионами в виде нейтральных комплексов $[\text{Zr}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{4-x}]^0$. Гидрофобизация поверхности стекла вследствие фторирования облегчает проникновение комплексов циркония в сферу действия аттракционных сил поверхности.

С целью углубления представлений о процессах сокристаллизации и адсорбции в 1959 г. В. И. Гребенщиковой, Ю. П. Давыдовым и позднее А. С. Першиным были поставлены работы по исследованию состояния ряда элементов в растворах. Исследовалось изменение состояния Pu , Zr , Nb и Eu в зависимости от их концентрации и концентрации водородных ионов.

Изучение состояния микроколичеств Pu , Zr , Nb , Eu в момент приготовления растворов методом адсорбции на стекле позволило установить области pH существования указанных элементов в виде ионов, псевдоколлоидов и истинных коллоидов этих элементов.

Подробное изучение состояния Pu методом адсорбции на ионообменной смоле КУ-2 показало, что при концентрации $\sim 10^{-5}$ М плутоний полимеризуется и что первой стадией полимеризации является димеризация плутония.

Спектрофотометрические исследования комплексов плутония с арсенозо III позволили установить, что скорость прямой реакции гидролиза значительно выше скорости обратного перехода гидролизных форм в ионное состояние. Изучение состояния европия методами диализа, ультрафильтрации, потенциометрического и кондуктометрического титрования показало, что европий при концентрации 10^{-7} — 10^{-3} М не образует заметного количества гидролизных форм в растворе во всем интервале рН от 1.0 до 6.5 вплоть до выпадения осадка гидроксида. Полученные данные по состоянию Pu и Eu позволили уяснить характер захвата этих элементов в области их гидролиза на кристаллическом осадке $BaSO_4$, а именно: увеличение адсорбции Pu и Eu в области их гидролиза связано с большим захватом продуктов гидролиза по сравнению с ионными формами, а не с конкурирующим действием водородных ионов.

Работы по изучению состояния радиоактивных элементов в растворах были обобщены И. Е. Стариком в его монографии «Основы радиохимии», переведенной и изданной в ряде стран. В книге подчеркнута особенность радиохимии, связанная с изучением состояния и поведения ультрамалых количеств вещества; одновременно в качестве основного положения радиохимии отмечено выполнение общих физико-химических законов и сохранение индивидуальных химических свойств элементов при любых ничтожно малых концентрациях. В развитие этих представлений исследовался теоретически вопрос об изменении химического состояния растворенного вещества при неограниченном уменьшении его концентрации.

Проведенный на основе закона действия масс анализ показал, что именно вследствие выполнения этого закона состояние вещества при микроконцентрациях может существенно отличаться от его состояния при макроконцентрациях. Предельное состояние вещества, участвующего в любой химической реакции $\sum \nu_i A_i = 0$ (A_i — реагирующие вещества, ν_i — стехиометрические коэффициенты), определяется знаком величины $\Delta \nu_0$ — алгебраической суммы стехиометрических коэффициентов, отвечающих микрокомпонентам.

Этот вывод, являющийся следствием закона действия масс, был сформулирован следующим образом: при бесконечно малой концентрации одного или нескольких компонентов реакция протекает нацело в том направлении, которое обеспечивает прирост числа молей микрокомпонентов; иными словами, предельное состояние микрокомпонентов является таким, при котором суммарное число образуемых ими частиц максимально. При каких именно концентрациях практически достигается это предельное состояние в тех или иных системах, зависит уже от величины констант равновесий.

Установленный критерий, основанный на учете изменения числа молей микрокомпонентов, позволил с необходимой строгостью охарактеризовать предельные значения таких величин, как степень диссоциации соединения, степень гидролиза и др. При этом стала очевидной недоста-

точность рассуждений качественного порядка. В литературе часто высказывалось представление о том, что степень диссоциации соединения $A_m B_n$ при уменьшении концентрации одного из взаимодействующих компонентов стремится к 0, так как диссоциация подавляется все возрастающим относительным избытком второго компонента.

Однако из закона действия масс следует обратное: поскольку реакция $mA + nB \rightleftharpoons A_m B_n$ при $C_B \rightarrow 0$ характеризуется величиной $\Delta \nu_0 = 1 - n$, в общем случае ($n > 1$) $\Delta \nu_0 < 0$, и реакция должна протекать нацело в направлении справа налево, т. е. $\lim_{C_B \rightarrow 0} \alpha = 1$. Этот вывод был подтвер-

жден рассмотрением начального участка экспериментальных кривых типа $[A_m B_n] = f(C_B)$ и теоретическим анализом, проведенным одновременно или позднее другими авторами.

Аналогичным образом оказалось, что известное представление об увеличении степени гидролиза с разбавлением далеко не всегда является достаточным. Даже в случае единственной реакции $nM + mH_2O \rightleftharpoons M_n(OH)_m + mH$ (обозначение зарядов опущено) степень гидролиза $(C_m - [M])/C_m$ при $C_m \rightarrow 0$ может либо возрастать, если $n=1$ (при $\Delta \nu_0=0$), либо стремиться к 0, если $n > 1$ (при $\Delta \nu_0 < 0$). Если при этом состав комплекса отвечает неравенству $1 < n < m+1$, ($M_2(OH)_2$, $M_2(OH)_3$, $M_3(OH)_4$ и др.), то степень гидролиза, приближаясь к 0 в области как весьма малых, так и весьма больших концентраций, должна при некотором значении C_m проходить через максимум; состояние вещества в данном случае изменяется немонотонно: уменьшение концентрации металла в растворе вначале приводит к увеличению степени гидролиза, а затем к ее уменьшению.

В дальнейшем были исследованы условия немонотонного изменения функций, характеризующих зависимость состояния вещества от его концентрации. При этом введено представление о точке максимальной степени превращения вещества в результате реакции и получена формула, устанавливающая простую связь между состоянием системы в данной точке и величиной $\Delta \nu$:

$$\sum_{i \neq x} \nu_i \frac{(C_A)_i}{[A_i]} = \Delta \nu,$$

где $\Delta \nu$ — прирост числа молей (полная алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов реакции).

Приведенное равенство справедливо для вещества A_x , участвующего в любой реакции ($\sum \nu_i A_i = 0$), и в случае реакции гидролиза определяет точку максимальной степени превращения металла, т. е. максимум степени гидролиза. Согласно формуле, в данной точке

$$[H] = C_H \frac{m}{m+1-n}; [M_n(OH)_m] = \frac{C_H}{m} \cdot \frac{n-1}{m+1-n}.$$

По своему смыслу точка максимальной степени превращения вещества определяет ту границу, ниже которой состояние вещества изменяется уже монотонно — в направлении к пределу, отвечающему бесконечно малой концентрации.

Справедливость сделанных выводов показана на примере реакции $2\text{Th} + 4\text{T} \rightleftharpoons \text{Th}_2\text{T}_4$ (Т — реагент «торон»), для которой величину степени превращения тория

$$[\text{Th}_2\text{T}_4]/(C_{\text{Th}} - [\text{Th}_2\text{T}_4])$$

можно определять непосредственно из спектров вплоть до концентрации тория 10^{-6} М.

В согласии с полученной формулой данная величина проходит через максимум при $C_{\text{Th}} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; одновременно достигается максимум средней степени полимеризации тория и минимум степени диссоциации комплекса. Уменьшение концентрации тория ниже $3 \cdot 10^{-5}$ М приводит уже к изменению его состояния в направлении, отвечающем полной диссоциации комплекса; при $C_{\text{Th}} = 10^{-6}$ М содержание комплекса составляет менее 10^{-8} М, т. е. $\alpha > 0.99$. При большей устойчивости многоядерного комплекса состояние, отвечающее практически полной его диссоциации, должно в соответствии с законом действия масс достигаться в области меньших концентраций металла, не всегда доступных обычным (не радиохимическим) методам.

В случае одновременного образования нескольких многоядерных комплексов уменьшение концентрации металла в пределе также приводит к полной их диссоциации; однако закономерности изменения состояния вещества на пути к этому пределу весьма сложны и многообразны. Уже в системе с двумя комплексами M_2L и M_3L_2 доля M_2L , $[\text{M}_2\text{L}]/C_{\text{M}}$ проходит при уменьшении C_{M} через два максимума и минимум, т. е. трижды меняет направление своего изменения. Различное число экстремумов при изменении концентрации металла или лиганда в растворе способно образовывать и такие функции, как закомплексованность, средний состав комплексов, средняя степень полимеризации, степень гидролиза и др.

Применение установленных закономерностей с целью определения состава комплексов в растворах наиболее просто реализуется для систем с единственным (доминирующим в определенном интервале концентраций) комплексом M_nL_m . При изменении концентрации лиганда C_{L} или металла C_{M} соответствующее отношение $[\text{M}_n\text{L}_m]/C_{\text{L}}$ или $[\text{M}_n\text{L}_m]/C_{\text{M}}$ (относительный выход комплекса) проходит через максимум в точке, положение которой определяется величиной $\frac{m-1}{n(m+n-1)}$ или $\frac{n-1}{m(m+n-1)}$ вне зависимости от устойчивости комплекса. На основе системы двух уравнений, включающих эти величины, в принципе решается задача установления абсолютных значений m и n , а не только их отношения n/m . Подобный способ определения состава комплексов в его спектрофотометрическом

варианте вошел в литературу под названием «метод относительного выхода». Построение кривых относительного выхода оказывается полезным также при анализе изомолярных диаграмм. В ходе разработки данного метода была показана недостаточность, а в ряде случаев и ошибочность существовавших представлений о характере кривых «состав раствора—выход комплекса».

Проведенный анализ позволил выявить особые точки и для систем с большим числом комплексов. В случае двух комплексов M_nL_m , $M_{n_2}L_{m_2}$ отношение их концентраций и средний состав n/m проходят через экстремум, положение которого связано с величинами m , n , m_2 , n_2 формулой, не содержащей констант устойчивости:

$$[M] = \frac{m_2 n_1 - m_1 n_2}{m_2 (n_1 - 1) - m_1 (n_2 - 1)} \cdot C_M \quad \text{при} \quad C_M = \text{const.}$$

Условие экстремума тех же двух функций при изменении концентрации металла в системе с любым числом «ядро-звеньевых» комплексов ($m_i = n_i + r$) выражается простой формулой

$$[L] = \frac{r}{r-1} \cdot C_L,$$

где $C_L = \text{const}$ в частном случае, когда $r = -t$ (например, $UO_2[(OH)_t UO_2]_{n_i-1}$). Аналогичное равенство

$$[L] = \frac{t}{t+1} C_L$$

отвечает экстремуму целого ряда функций, значения которых могут быть определены из потенциометрических, спектрофотометрических и других данных.

Закономерности изменения состояния веществ в растворе, установленные на основе рассмотрения гомогенных (истинных) растворов, сохраняют свое значение и в том случае, когда растворы эти находятся в равновесии с коллоидной фазой. Необходимость учитывать одновременное образование как коллоидной гидроокиси, так и гидроксокомплексов, в том числе многоядерных, показана рядом работ, посвященных изучению состояния радиоактивных элементов (Ru, Zr, Pu и др.) в широком интервале изменения их концентрации.

Значение исследований состояния радиоэлементов в растворах трудно переоценить. Знание закономерностей поведения микроколичеств вещества представляет возможность контролировать процессы, протекающие в чрезвычайно разбавленных растворах, что, помимо несомненного научного интереса, имеет большое практическое значение, например, при выделении и очистке радиоактивных элементов, извлечении полезных ископаемых, находящихся в рассеянном состоянии, и т. д.

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Современная координационная химия все шире охватывает различные разделы химической науки. Большую роль для ее развития сыграли многочисленные исследования по химии комплексных соединений, выполненные в Радиевом институте.

В. Г. Хлопин, будучи учеником крупнейшего химика-комплексника Л. А. Чугаева, на раннем этапе своей научной деятельности занимался изучением комплексных соединений платиновых металлов. В дальнейшем Виталий Григорьевич постоянно проявлял интерес к химии комплексных соединений радиоактивных элементов. Совместно с Э. К. Герлингом и М. Л. Яценко В. Г. Хлопин изучал комплексные фториды четырехвалентного урана, выясняя структуру этих соединений и одновременно решая аналитические задачи. Авторами было показано, что уран можно выделить из раствора в виде труднорастворимого комплексного соединения состава $UF_4 \cdot NH_4F \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Были найдены условия количественного отделения U (IV) от уранила, железа и ванадия.

В 1939 г. в Радиевом институте работами А. А. Гринберга и А. Е. Полесицкого было положено начало применению радиоактивных индикаторов для решения актуальных проблем химии комплексных соединений. Эта интересная страница истории радиохимических исследований была обусловлена возможностью получения искусственных радиоактивных изотопов благодаря циклотрону Радиевого института, первому и единственному в то время в Европе. Радиоактивные индикаторы сразу оказались мощным средством изучения равноценности связей, подвижности и реакционной способности лигандов в координационных соединениях, а также механизмов реакций.

В дальнейшем работы по изучению изотопного обмена развивались школой А. А. Гринберга, под его общим руководством. В этих работах основной вклад был внесен Ф. М. Филиновым, Л. Е. Никольской, Ю. Н. Кукушкиным, Г. А. Шагисултановой, Н. В. Киселевой, М. А. Кузьминой, Е. Н. Иньковой. В исследованиях по химии координационных соединений принимали также участие Ю. С. Варшавский и М. И. Гельфман.

В первых работах этого направления было показано, что в прочных комплексах $[PtBr_4]^{2-}$ и $[PtBr_6]^{2-}$ лиганды легко обмениваются со свободными ионами брома в растворе. Кинетически все лиганды одинаковы, т. е. разницы между главной и побочной валентностью нет, и все три координаты октаэдра $[PtBr_6]^{2-}$ равноценны. Несмотря на быстрый обмен лигандов, изотопный обмен центральных атомов в комплексах платины и придия не происходит, хотя медь в системе $Cu(NH_2CH_2COO)_2 + CuSO_4$ претерпевает быстрый обмен. Это обстоятельство дало возможность при-

нять изотопный обмен центральными атомами в качестве критерия вероятности геометрической и оптической изомерии комплексов в растворах.

Равноценность связей в реакциях изотопного обмена была показана также на примере комплекса $K_2[HgI_4]$ и соединений $AuBr_3$, $CuBr_2$ и PBr_5 .

В 1949 г. при сравнительном изучении скорости обмена в системах $[PtX_4]^{2-} + X^{-*}$ при $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-$ впервые был установлен фундаментальный факт антибатной зависимости между устойчивостью комплекса и его кинетической лабильностью. Этот факт, кажущийся на первый взгляд парадоксальным, свидетельствует о том, что прочность связи и продолжительность жизни лиганда в координационной сфере не связаны простыми соотношениями. Было установлено, что возрастание скорости обмена в ряду лигандов $Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$ симбатно увеличению *транс*-влияния, производимого ими в координационной сфере $[PtX_4]^{2-}$. В типичном очень прочном комплексе $K_4[Fe(CN)_6]$, где *транс*-эффект не имеет места, циап-ионы не обмениваются.

Дальнейшее исследование влияния природы лиганда на скорость обмена (в частности, для лигандов нейтрального типа) и изучение температурной зависимости скорости обмена хлора и йода в соответствующих платинитах отчетливо утвердили роль *транс*-влияния как главного фактора, определяющего подвижность лигандов при изотопном обмене.

Действительно, оказалось, что подвижность хлора на координате $NO_2-Pt-Cl$ в *cis*- $[Pt(NO_2)_2Cl_2]^{2-}$ превышает подвижность хлора в $[PtCl_4]^{2-}$ более чем вчетверо, что объясняется высоким *транс*-влиянием NO_2 -группы в координационной сфере Pt (II). Этиламин, нейтральный лиганд, обладающий слабым *транс*-влиянием, не претерпевает обмена на координате $C_2H_5NH_2-Pt-C_2H_5NH_2$ в противоположность тиомочевине, которая, подобно CN^- -иону, оказывает сильное *транс*-влияние и обменивается очень интенсивно.

Явление обратного соотношения между термодинамической прочностью и кинетической лабильностью связи центральный атом—лиганд обнаружилось и на обмене в ацидокомплексах Pt (IV) и Pd (II), а также Адамсоном, Мак Диармидом и Холлом на обмене CN^- в широком ряду комплексных цианидов переходных металлов. В дальнейшем это явление подтвердилось при изучении кинетики обмена и замещения в комплексах с несимметрично построенной координационной сферой.

Число примеров этой закономерности (установленной впервые школой А. А. Грибберга) было сильно увеличено советскими и иностранными авторами с появлением методов изучения очень быстрых реакций изотопного обмена — ЭПР и ЯМР. Отсюда следует, что рассматриваемая закономерность представляет собой не исключение, а весьма распространенное явление, требующее теоретического истолкования на основании современных представлений в области теории химического взаимодействия.

Очень большую роль для выявления различных механизмов реакций обмена и углубленного понимания процессов, происходящих в растворах

комплексов, сыграли кинетические исследования обмена с привлечением различных физико-химических методов (спектрофотометрии, рН-метрии, потенциометрии и др.).

Результаты кинетических исследований позволили установить аквацационный механизм и обнаружить влияние возраста раствора на скорость реакций обмена брома в $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ и механизм, включающий окислительно-восстановительное взаимодействие для случая обмена Br в $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. В этой системе сильно сказывалось влияние света на скорость реакции. Изучение кинетики очень быстрого междусферного обмена в *cis*- и *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2] + [\text{PtBr}_4]^{2-}$ привело к выводу об участии процессов миграции лигандов между сферами, сближенными в ионных парах, образующихся благодаря аквацации исходных комплексов.

Кинетические исследования растворов палладиевых комплексов показали необходимость учитывать ассоциативный механизм с образованием в качестве промежуточных соединений пятикоординированных неустойчивых частиц $[\text{PdCl}_5]^{3-}$ и $[\text{PdBr}_5]^{3-}$.

Ассоциативный механизм без участия молекул растворителя-ацетона, который не обладает способностью к координации с платиной, был кинетически выявлен при изучении влияния природы среды на изотопный обмен в ряде платинитов. При этом оказалось, что обмен Cl^- , Br^- , SCN^- в соответствующих платинитах в ацетоне очень сильно замедлен. Последовательность в ряду по скорости обмена та же, что и в водных растворах, т. е. обращения этого ряда, несмотря на изменение сольватации, не наблюдалось, хотя различие в скорости обмена лигандов сглажено. Следует отметить, что в ацетоновых растворах в бромистых системах обнаружено влияние γ -радиации изотопа ^{82}Br , применяемого в качестве индикатора, на состояние системы, т. е. на скорость обмена и вид спектра поглощения.

На основании кинетических исследований А. А. Гринбергом было сделано следующее важное заключение: «... все типы равновесий, характерных для данного комплексного иона в растворе, могут играть существенную роль в процессах обмена. Имеются в виду ионные, сольватационные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и миграционные равновесия. Установление таких равновесий может сопровождаться образованием промежуточных форм (молекулярные соединения, ионные пары, свободные радикалы), которые могут принимать участие в реакциях обмена».

Относительная роль отдельных механизмов обмена, возможных в данной системе, зависит от таких условий, как концентрация, природа растворителя, наличие катализаторов, активации светом и т. д.

Дальнейшее развитие кинетических работ было направлено на изучение влияния структуры координационной сферы комплекса. В частности, было установлено, что обмен в солях типа Косса происходит в основном за счет процесса аквацации, но наряду с этим, по-видимому, имеет место

взаимодействие между сферами, сопровождающееся миграцией лиганда. Чрезвычайно важным в этих работах является вывод о том, что в координационной сфере $[\text{PtAX}_3]^-$ ($A = \text{NH}_3$, Py , C_2H_4 ; $X = \text{Cl}^-$, Br^-) ацидוליганды на координатах $A-\text{Pt}-X$ и $X-\text{Pt}-X$ кинетически неравноценны и соотношение подвижностей зависит от природы нейтрального лиганда A .

Таким образом, на реакциях изотопного обмена было продемонстрировано не только явление *trans*-влияния, открытое И. И. Черняевым, но также и явление *cis*-влияния, открытое А. А. Гринбергом.

Ряды изученных в этих работах нейтральных лигандов оказались по *cis*-влиянию и *trans*-влиянию антибатными, т. е. чем сильнее *trans*-влияние, тем слабее *cis*-влияние лиганда. Дальнейшие работы по изучению кинетики изотопного обмена в комплексах показали, что сульфоксидные лиганды не подчиняются этому правилу и обладают очень сильным и *trans*-, и *cis*-влиянием. Первые работы этого плана велись в полемике с американскими исследователями группы Мартина, которые для аналогичных систем вначале не обнаружили кинетической неравноценности лигандов в несимметрично построенной координационной сфере и считали, что на изотопном обмене взаимное влияние лигандов не сказывается. В дальнейшем группа Мартина признала справедливость выводов школы А. А. Гринберга.

Кинетика изотопного обмена была использована как метод для изучения *trans*-влияния в комплексах $\text{Pt}(\text{IV})$, а также для оригинального доказательства передачи *trans*-влияния в координационной сфере через два атома — центральный ион Pt и атом азота координированного хлораммина.

При изучении кинетики изотопного обмена оксалатных групп в системах $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ было найдено, что время пребывания оксалатных ионов в координационной сфере и $\text{U}(\text{IV})$, и UO_2^{2+} очень мало. Обмен центральными атомами урана между $[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ также протекает быстро, причем скорость определяющей стадией является обменное взаимодействие $\text{U}(\text{IV})$ и $\text{U}(\text{V})$, который получается в этой системе в качестве промежуточного продукта.

Наряду с работами по кинетике изотопного обмена проводилось изучение термодинамических характеристик соответствующих комплексов. Получены значения общих и парциальных констант нестойкости рядов комплексных соединений Pt и Pd , что дало возможность более строгого количественного подхода к объяснению процессов, происходящих в растворах комплексных соединений.

Результаты работ, проведенных в Радиевом институте под руководством академика А. А. Гринберга, по изучению реакций изотопного обмена наряду с работами Адамсона, Мартина, Басоло и Пирсона, Ленгфорда и Грея и представителей сравнительно молодой итальянской школы составили основу, на которой строятся современные схемы механизмов

реагирования комплексных соединений и дается их теоретическое обоснование.

С 1943 г. школой А. А. Гришберга были начаты систематические исследования координационной химии урана. Основными участниками этих работ были Б. В. Птицын, Ф. М. Филинов, В. Н. Лаврентьев, Г. И. Петряк, А. Д. Троицкая, Д. Н. Быховский, Л. Е. Никольская, Г. С. Ложкина, И. К. Петрова, Л. И. Евтеев, Л. Н. Степанова.

В связи с поисками возможной изомерии была выполнена работа по изучению внутрикомплексных соединений уранила с β -дикетонами (бензоилацетоном и ацетилацетоном), а также бензоилацетонатов U(IV) и Th. Экспериментально обнаружить изомерные формы не удалось, по-видимому, в связи с быстрыми перегруппировками, происходящими во внутренней сфере.

Принципиальный интерес представляет сделанная в 1946 г. попытка синтезировать гексакарбонил урана. Оказалось, что в условиях образования гексакарбониллов хрома, молибдена и ванадия гексакарбонил урана не образуется. Это послужило поводом для заключения, что уран не является аналогом металлов группы хрома, и позволило высказать некоторые соображения о структуре 7-го периода Периодической системы элементов Менделеева.

Комплексные соединения U(IV) и других четырехвалентных актинидов представляют интерес с точки зрения общих вопросов химии, так как эти металлы способны проявлять необычно высокие координационные числа, образовывать высокозарядные анионы и смешанные соли. В связи с этим различными физико-химическими методами изучались оксалатные комплексы четырехвалентного урана.

Был получен ряд новых солей комплексной уранщавелевой кислоты $\text{U}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ с простыми Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} и сложными $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CO})_6]^{3+}$ катионами. Были получены также смешанные соли состава $\text{K}_4\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4\text{Me}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, где в качестве Me применены U(IV) и Th, содержащие, кроме оксалата, анионы оксикислот лимонной и винной.

При изучении физико-химических свойств выделенных соединений были определены координационная структура и тип ионного распада. Показано, что в растворах эти соединения, подобно ранее выделенной соли $\text{K}_4[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, являются пятиионными электролитами. Координационное число урана в них равно 8. На основании данных по растворимости оксалата урана $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в щавелевой кислоте и результатов потенциометрического титрования калийной соли соляной кислотой и щелочью были оценены константы нестойкости комплексного аниона уранщавелевой кислоты. Совокупность полученных спектрофотометрических и магнетохимических данных показала преобладание ионного типа связи в оксалатных комплексах U(IV). На основании данных ИКС, результатов потенциометрического титрования урановых производных

щелочью, а также пространственного расположения лигандов во внутренней сфере раскрыт характер координации оксикислот в смешанных оксалато-цитратных и оксалато-тарtratных комплексах U(IV) и Th. Изучение окислительно-восстановительных свойств оксалата урана показало, что окисление урана предшествует окислению оксалатных групп, что дает возможность использовать это свойство при анализе подобных соединений.

Представляло интерес сравнительное изучение физико-химических свойств изоморфных оксалатов $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. На основании данных по измерениям pH и электропроводности растворов этих соединений, результатов изучения растворимости в кислотах, данных ИКС и отношения кристаллических гексагидратов к газообразному пиридину впервые установлено, что оксалат U(IV) в отличие от оксалата тория обладает кислотными свойствами, близкими к свойствам щавелевой кислоты. Схема кислотной диссоциации может быть представлена уравнением $[U(C_2O_4)_2(H_2O)_n]^{10} \rightleftharpoons H^+ + [U(C_2O_4)_2(H_2O)_{n-1}OH]^-$.

Кислотные свойства оксалата тория выражены значительно слабее. Более сложные комплексные соединения U(IV) в твердом состоянии не взаимодействуют с газообразным пиридином, однако в растворе со временем обнаруживается определенная концентрация водородных ионов, что, по-видимому, обусловлено ступенчатой диссоциацией комплексного аниона. Кислотной диссоциацией внутрисферной воды объясняется выделение газообразного CO_2 при растворении оксалата $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ в растворе бикарбоната аммония. Показано, что один моль оксалата урана выделяет два моля CO_2 , это согласуется с наличием во внутренней сфере двух молекул воды. Количественная характеристика растворимости оксалата урана и некоторых его производных в воде и минеральных кислотах позволила использовать эти соединения в лабораторной практике при выделении урана из растворов.

Для изучения многоядерного комплекса рутения, синтезированного Флетчером, был использован ионообменный метод определения заряда катионов, предложенный ранее А. М. Трофимовым и Л. Н. Степановой.

В дальнейшем при распространении исследования комплексообразования в оксалатной среде на торий и нептуний этот метод был использован для определения заряда анионных комплексов. Было показано, что 4-валентные уран, торий и нептуний в оксалатных растворах образуют координационно-насыщенные четырехзарядные комплексные анионы типа $[Me(C_2O_4)_4]^{4-}$. В водном растворе оксалата урана (IV) в отличие от раствора оксалата тория констатировано образование однозарядного аниона, что находится в согласии с наблюдавшейся ранее кислотной диссоциацией внутрисферной воды. В растворах щавелевой кислоты указанные оксалаты образуют комплексные анионы $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$ и $[Th(C_2O_4)_3]^{2-}$. С целью выяснения координационной структуры двуядерного соединения $K_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$ было изучено его поведение в воде, растворах щавелевой и мине-

ральных кислот, а также оксалата калия и показано образование двух- и четырехзарядных анионов в зависимости от концентрации и состава растворов. Эти данные в сочетании с результатами, полученными другими методами (спектрофотометрия, растворимость), дают возможность выявить схемы превращений оксалатных комплексов в растворах.

В процессе изучения взаимосвязи между явлениями соосаждения с образованием аномальных смешанных кристаллов и комплексных солей постоянного состава удалось выделить производное комплексной кислоты тория $\text{Ba}_2\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, а также соединение сложного состава $\text{MeTh}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} - \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$). Показано, что способность 2-валентных катионов взаимодействовать с оксалатом тория зависит от радиуса катиона. Выделено также слабо растворимое в кислых растворах комплексное соединение уранила с гидразином $\text{N}_2\text{H}_4(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В последние годы исследовались комплексные соединения уранила с сильным электронодонорным лигандом — диметилсульфоксидом (ДМСО). Выделен ряд смешанных комплексов уранила, содержащих наряду с ДМСО ионы SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , F^- и Ac^- . Показано, что число молекул ДМСО, координируемых уранилом, зависит от природы ацидолиганда и коррелирует с вытеснительной способностью лиганда в координационной сфере уранила.

Изучение ИК-спектров полученных соединений показало последовательное уменьшение сдвига частоты валентных колебаний S—O диметилсульфооксида с ростом электронодонорной способности ацидолигандов. Вместе с тем найдены высокие значения вкладов в снижение частоты асимметричных колебаний связи (U—O) при координации диметилсульфооксида в сочетании с SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- и Ac^- . Это можно объяснить, с одной стороны, возрастанием вклада за счет мостиковой функции ацидолигандов в этих соединениях, а с другой — проявлением дополнительной координации ДМСО через атом серы группы S—O и атом кислорода O—U—O.

Результаты изучения спектров протонного магнитного резонанса, полученных для концентрированных диметилсульфоксидных растворов нитратных, перхлоратных и хлоридных соединений, дают основание предполагать сосуществование в растворах двух типов комплексов с различным характером связи и различной лабильностью молекул ДМСО в координационной сфере уранила. Первый, более распространенный тип характеризуется связью через кислород, второй — через серу.

Наряду с изложенными выше исследованиями и в связи с ними решались общие вопросы химии координационных соединений.

В частности, для определения структуры координационно-полимерных соединений $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3\text{NH}_3]_2$, имеющих одинаковый эмпирический состав $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, применен хроматографический метод, основанный на различной поглощаемости составных частей молекул катионитом и анионитом.

Предложены методы идентификации и разделения *цис-транс*-изомеров комплексных соединений платины, основанные на различии в растворимости этих изомеров или некоторых их производных, а также на различии в поведении изомеров в реакциях замещения с иодистым калием.

Данные ИК-спектроскопии позволили доказать *транс*-конфигурацию соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]$, выявить характер различия выделенных модификаций *цис*-платодиглицина и показать большую прочность связи $\text{Pt}-\text{N}$ в случае координации $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ по сравнению с $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Изучение типичных комплексных соединений платины как удобных для исследования моделей сыграло большую роль для глубокого познания некоторых общих закономерностей координационной химии.

Большой вклад в изучение химии комплексных соединений радиоэлементов внесен работами, выполненными под руководством В. М. Вдовенко. В этих работах дальнейшее развитие получило изучение комплексов U (IV) с фтор-ионами. Были изучены новые соединения состава $\text{UOF}(\text{OH}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученные из растворов, содержащих ионы UF^{3+} и UF_2^{2+} . Методами химического и термогравиметрического анализов, а также инфракрасной спектроскопии доказано строение полученных веществ. Определены тепловые эффекты при растворении полученных соединений в соляной кислоте. Исследована температурная зависимость давления паров воды над оксифторидами.

На основании полученных данных рассчитаны теплоты образования кристаллогидратов $\text{UOF}(\text{OH}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и обезвоженных соединений $\text{UOF}(\text{OH})$, UOF_2 .

Рентгенометрическое исследование полученных соединений показало, что $\text{UOF}(\text{OH}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ относится к тетрагональной, а $\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — к кубической сингонии с примитивной решеткой.

Разработан новый метод исследования комплексообразования в растворах сложного состава, основанный на анализе изопиестических диаграмм. Этим методом установлено, что в системе $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{Me}(\text{NO}_3)$ интенсивность комплексообразования увеличивается по мере перехода от растворов, содержащих нитрат лития, к растворам, содержащим нитрат цезия. В присутствии нитратов аммония, калия, рубидия и цезия комплексообразование протекает вплоть до образования тринитратоуранплатина.

Представляют интерес исследования роли различных форм нитрозо-нитратов рутения в процессах экстракции с применением алифатических аминов, а также устойчивости рутения в степенях окисления 2, 3, 3.5 и 4 в сернистых и хлорноокислых растворах. В этих работах определены значения констант образования соответствующих сульфатных комплексов, получены термодинамические характеристики процессов комплексообразования, исследованы процессы электрохимического восстановления рутения. В результате проведенного исследования были получены данные

о формах существования рутения в сульфатных и перхлоратных растворах и проведено сопоставление их с ионными формами других, главным образом переходных, металлов.

Исследования процессов комплексобразования в водных растворах обусловили необходимость глубокого изучения свойств воды. В 1960—70 гг. проведен цикл исследований структуры воды и водных растворов. В результате этих исследований разработана новая модель структуры воды, сущность которой состоит в том, что вода является гетерофазной смесью зародышевой ажурной льдоподобной и более плотной структурно-разупорядоченной «надструктур». Эта двухструктурная модель успешно описывает важнейшие свойства и особенности как обычной, так и тяжелой воды. На основе модели структуры чистой воды развита структурно-термодинамическая теория растворов неэлектролитов в двухструктурном растворителе. Теория дает возможность предсказывать характер воздействия тех или иных изменений структуры воды на термодинамическое состояние растворенных в ней частиц. Сформулирована совокупность критериев, позволяющая на основании экспериментальных данных разделять неэлектролиты на стабилизирующие и разрушающие структуры воды. Теоретически исследовано поведение двухструктурного растворителя во внешнем электростатическом поле ионов, что позволило распространить на растворы электролитов теорию растворения в двухструктурном растворителе. Этот подход логически приводит к двухслойной модели гидратной оболочки, молекулярно-кинетический вариант которой был разработан ранее и использован для анализа изотопных эффектов в гидратации ионов.

Экспериментально подтверждены предсказываемые теорией эффекты, возникающие при замене в растворе обычной воды на тяжелую: увеличение коэффициентов распределения при экстракции уранилнитрата эфиром, усиление ионообменной сорбции, увеличение растворимости благородных газов. Следует отметить, что развиваемая точка зрения подтверждается работами ряда авторитетных советских и зарубежных исследователей (Хиндман, Шапаронов, Фрэнк).

В конце 50-х годов по инициативе В. М. Вдовенко и В. А. Щербакова были начаты работы по применению различных методов спектроскопии ЯМР в области неорганической химии. Сначала на простейших приборах методами протонной релаксации, а затем на отечественных спектрометрах, в разработке которых участвовал Радиевый институт, были произведены исследования водных растворов ионов актинидов и других элементов и показана широкая применимость ЯМР-спектроскопии для решения различных задач неорганической химии.

В серии работ рассмотрено комплексобразование урана (IV) с ионами F^- и OH^- , образующими прочные комплексы, и показана применимость метода протонной релаксации для изучения слабых комплексов на примере взаимодействия урана (IV) с анионами Cl^- , Br^- , I^- , сульфата

и перхлората. Значения констант устойчивости, полученные из данных по протонной релаксации, хорошо согласуются с данными других методов.

В последующих работах была систематически исследована релаксация протонов в водных растворах диамагнитных солей ионов уранила и в растворах ионов металлов I и II групп. В результате были даны оценки относительного времени пребывания молекул воды в ближайшем окружении различных ионов, что в свое время явилось важным подтверждением представлений О. Я. Самойлова о гидратации ионов. В дальнейшем изучение гидратации ионов развивалось в нескольких направлениях: исследование релаксации ядер в различных растворах, спектроскопические исследования протонного резонанса (широкие линии и высокое разрешение), а также исследования гидратации фторокомплексов с использованием ЯПР ^{19}F .

Интересные результаты получены при непосредственном изучении гидратной оболочки иона уранила по сигналу координированных молекул воды. Показано, что в разбавленных растворах ион уранила окружен шестью молекулами воды, время пребывания которых в координационной сфере меньше 10^{-7} сек. Эти результаты находятся в полном соответствии как с литературными данными, так и с данными по протонной релаксации.

По данным релаксации протонов в диа- и парамагнитных растворах (метод парамагнитного индикатора) было проведено количественное рассмотрение внешнейсферной гидратации ионов I—IV групп Периодической системы элементов Менделеева. Было показано, что гидратированные ионы могут быть разделены на две группы в зависимости от наличия водородных связей с окружающими молекулами воды. В аквакомплексах ионов с оболочкой типа благородного газа (например, Mg, Ca, Sr, Ba) молекулы воды, входящие во внешнюю координационную сферу, связаны с молекулами аквакомплекса водородными связями. Для ионов другой группы (например, Zn, Cd, Hg) характерно отсутствие указанных связей.

С помощью рентгеноструктурного анализа было исследовано строение монокристаллов гекса-, три- и дигидрата нитрата уранила. У этих соединений внутренняя координационная сфера иона уранила построена по типу дигидратно-динитратного комплекса. Физико-химические свойства кристаллогидратов нитрата уранила были изучены методом протонного магнитного резонанса. Обнаружена интересная особенность состояния молекул воды в гексагидрате нитрата уранила. В этой соли имеются две группы молекул воды, которые при комнатной температуре существенно отличаются друг от друга подвижностью своих протонов. Среди кристаллогидратов химические соединения с такими свойствами встречаются очень редко.

Все проведенные термодинамические и структурные исследования кристаллогидратов нитрата уранила свидетельствуют о том, что молекулы воды оказывают существенное влияние на свойства данных веществ.

Интересные результаты получены в работе по релаксации ^{19}F : оказалось, что релаксация этих ядер чрезвычайно чувствительна к присутствию парамагнитных ионов даже в радиохимических концентрациях, что открывает пути к изучению комплексообразования при больших разбавлениях и представляет непосредственный интерес для радиохимии. Предложен способ определения констант устойчивости прочных комплексов пара- и диамагнитных ионов при их совместном присутствии в растворе с неизвестной равновесной концентрацией лиганда. Наряду с определением констант устойчивости комплексных соединений было исследовано также влияние природы солевого фона на релаксационную эффективность комплексов и показано существенное влияние природы катиона. На основании этих исследований была разработана модель, учитывающая влияние молекул воды второй гидратной оболочки на релаксационную эффективность комплексных ионов. Эта модель хорошо объясняет как собственные экспериментальные, так и литературные данные.

Систематически исследованы фторидные комплексы уранила и элементов IV—VI групп Периодической системы элементов Менделеева в различных растворах. Определены химические сдвиги, скорости обмена фтора и состав комплексов в водных растворах. Показано, что в отличие от представлений Полинга химическая связь $\text{Me}-\text{F}$ имеет двойственный характер (особенно когда Me — d -элемент). Установлено, что в отличие от уранила ионы молибдена и вольфрама имеют нелинейное строение. Обнаружены моноаквапентафторокомплексы титана (IV), существование которых в водных растворах ранее отрицалось; впервые произведено непосредственное наблюдение по сигналам спектров ЯМР ^{19}F многоядерных гидроксофторокомплексов титана (IV) типа «ядро+звенья» Силлена. На примере фторидных комплексов того же иона в результате изучения химического обмена фтора показано, что соотношение «чем прочнее комплекс, тем быстрее скорость обмена лигандов», установленное А. А. Гринбергом в 1949 г., представляет собой широко распространенное явление.

Работами, проведенными в последние годы, в значительной степени заполнен пробел по изучению физико-химических свойств радия, которые в силу специфических радиоактивных свойств этого элемента были изучены до сих пор очень мало. Детальное изучение магнитной восприимчивости хлорида и бромидра радия показало, что в отличие от установившихся представлений эти соединения диамагнитны. Измерены показатели преломления и плотности водных растворов бромистого и хлористого радия и вычислены ионная рефракция, электронная поляризуемость и диамагнитная восприимчивость иона радия.

В перечисленных работах, выполненных под общим руководством В. М. Вдовенко, принимали участие В. А. Щербаков, Л. Л. Щербакова, А. П. Соколов, Г. А. Романов, Ю. В. Гуриков, Е. К. Легин, Л. Н. Лазарев, Ю. В. Дубасов, М. А. Рязанов, Я. С. Хворостин, Л. В. Солицева, В. Б. Колокольцев, О. Б. Стебунов.

В области химии растворов актиния на индикаторных концентрациях электромиграционным методом проведены исследования по изучению комплексобразования актиния с оксикарбоновыми и аминокислотными кислотами. В области концентрации щавелевой кислоты от $4 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М имеет место переход от катионных комплексов состава $\text{Ac}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ к анионным $\text{Ac}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ с константами устойчивости $2.3 \cdot 10^4$ и $1.2 \cdot 10^7$. В цитратных растворах имеет место образование комплексов состава AcCit^0 , AcHCit^{2-} и AcCit^{3-} с близкими константами. ЭДТА в значительной области концентрации образует комплекс состава $\text{Ac}(\text{ЭДТА})^-$, а при малых концентрациях лиганда водородсодержащий комплекс 1,2 ДЦТА (1,2-диамин-циклогексан-тетрауксусная кислота) в области концентраций до $2 \cdot 10^{-4}$ М образует анионный комплекс состава $\text{Ac}(1.2\text{ДЦТА})^-$. Сравнение констант устойчивости одноионных комплексов Ac и РЗЭ от ионного радиуса показывает, что для данных соединений имеет место ионный тип связи. С использованием приемов ультрамикрочимии методом растворимости определен состав гидроокиси и оксалата актиния, рассчитано произведение растворимости и оценен состав промежуточных оксалатных комплексов актиния. Указанные работы под общим руководством Г. С. Силицыной и Л. И. Гедеонова проводились Т. П. Макаровой, А. П. Степановым, И. А. Шестаковой и Б. И. Шестаковым.

В период с 1952 по 1968 г. под руководством А. П. Ратнера и А. М. Гуревич в Радиевом институте проводились систематические исследования малоизученной области химии пероксидных соединений урана (VI). В этих работах участвовали Е. В. Комаров, Л. Д. Преображенская, Л. П. Положенская. Проведен цикл работ по изучению равновесий и твердой фазы в уранил-пероксидных системах типа $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$, где L — OH^- или анионы органических или минеральных кислот (CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , SO_4^{2-} , цитрат, малонат-ион, анионы ЭДТА и другие лиганды).

Исследование ряда систем, проведенное с помощью разнообразных физико-химических методов (спектрофотометрия, рН-метрия, солевая криоскопия, рентгенометрия, термогравиметрия), значительно расширило границы исследуемой области химии урана. Синтезировано более 50 не описанных в литературе соединений, изучены их физико-химические свойства и показана закономерная зависимость состава исследуемых соединений от рН среды, молярных отношений компонентов, температуры и других факторов.

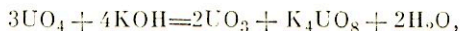
Применение совокупности разнообразных методов позволило изучить сложный механизм взаимодействия комплексных соединений уранила с перекисью водорода и на примере пероксокарбонатных и пероксооксалатных соединений уранила показать комплексный характер пероксидных соединений урана (VI). Проведенное исследование позволило перейти от старых взглядов, развитых еще Писаржевским, к новым, более современным представлениям о строении исследуемых соединений с пози-

ций координационной теории. Было показано, что в соответствии с новыми представлениями пероксидные соединения урана (VI) следует рассматривать как типичные координационные соединения уранила с анионами перекиси водорода, во внутреннюю сферу которых, помимо пероксо- и гидропероксогрупп, могут входить и другие активные лиганды.

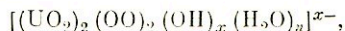
Подробный анализ совокупности литературных и экспериментальных данных привел к установлению генетического ряда пероксокомплексов уранила, аналогичного ряду карбонатных и других хорошо изученных комплексных соединений иона уранила.

На основе новых теоретических представлений был разрешен спорный вопрос о природе и строении гидрата перекиси урана $UO_4 \cdot nH_2O$, которому следует приписать формулу аквадипероксодуранила $[(UO_2)_2(OO)_2(H_2O)_8]^{10}$, отвечающую истинно перекисной природе и димерному строению исследуемого соединения. На основании изучения равновесий в системе $UO_2^{2+} - H_2O_2 - H_2O$ было оценено значение общей константы устойчивости аквадипероксодуранила ($\sim 5 \cdot 10^{70}$).

В результате проведенного исследования было установлено, что в отличие от описанной в литературе реакции



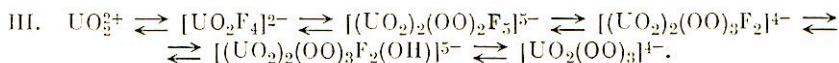
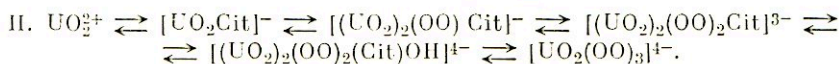
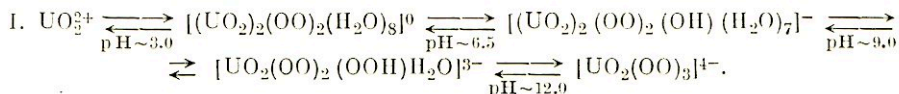
не отвечающей условиям устанавливающегося здесь гетерогенного равновесия, механизму взаимодействия в действительности отвечают реакции образования пероксогидроксильных комплексов уранила типа



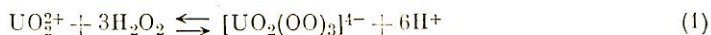
где значение x растет от 1 до 4 при увеличении pH среды от 7 до 14.

При исследовании равновесий в уранилпероксогидроксильной, пероксоцитратной и пероксофторидной системах был изучен характерный для каждой из названных систем ступенчатый механизм образования координационно-насыщенного пероксогруппами трипероксоуранилат-иона $[UO_2(OO)_3]^{4-}$, кинетически устойчивого в области pH > 12 при комнатной температуре.

Механизму образования иона $[UO_2(OO)_3]^{4-}$ в каждой из названных систем отвечают различные схемы.



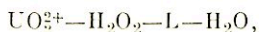
На основании оценки констант равновесия последовательных стадий каждого процесса были вычислены значения констант равновесия суммарной реакции



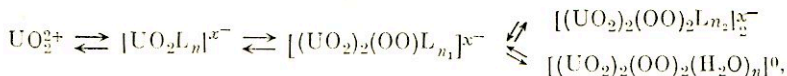
и дана оценка значениям константы устойчивости иона $[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-}$.

Несмотря на значительное различие в схемах I—III, расчет привел к близким значениям констант равновесия реакции (1) и констант устойчивости трипероксоуранилат-иона, что подтверждает надежность количественной характеристики исследуемого комплекса и вероятность предложенных схем ступенчатого комплексообразования.

Изучение ряда уранилпероксидных систем типа



где L — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитрат-, SO_4^{2-} -ионы, анионы ЭДТА и другие лиганды, показало наличие в слабокислой среде сложного равновесия



в котором принимают участие смешанные комплексы уранила с отношением $\text{O}_2^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$, равным 0.5 и 1.0.

Следует отметить, что в отсутствие посторонних лигандов в системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ соединений с отношением $\text{O}_2^{2-}/\text{UO}_2^{2+} = 0.5$ обнаружить не удалось.

Анализ совокупности полученных данных позволил установить основные закономерности комплексообразования в исследуемых системах и привел к следующим выводам.

Взаимодействие иона уранила и его комплексных соединений с перекисью водорода имеет место в широкой области pH и приводит к образованию в основном смешанных димерных комплексов уранила, в которых пероксогруппы, по-видимому, играют роль мостиков между ионами уранила.

Верхний предел отношения $\text{O}_2^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$ в димерных комплексах растет с увеличением pH среды от 1.0 (в области pH=1—8) до 2.5 в сильнощелочной среде.

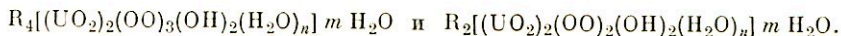
Образование моноядерных комплексов имеет место в области $\text{pH} > 11.0$. К их числу относятся дипероксогидропероксоуранилат-ион $[\text{UO}_2(\text{OO})_2(\text{OOH})\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ и трипероксоуранилат-ион $[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-}$, моноядерность которых была надежно доказана методом солевой криоскопии.

Несмотря на ничтожную равновесную концентрацию O_2^{2-} -ионов в растворе, перекись водорода способна полностью подавлять гидролиз иона

уранила в слабкокислой и сильнощелочной средах и частично подавляет его в области рН от 7 до 9.

Кинетически наиболее устойчивы как в растворе, так и в твердой фазе димерные соединения уранила, содержащие в качестве лигандов пероксо-ионы O_2^{2-} . Димерные и мономерные соединения, содержащие в качестве одного из лигандов гидропероксо-ионы O_2H^- , во времени неустойчивы и разлагаются с потерей активного кислорода.

При изучении кислотного и термического разложения трипероксоуранилат-иона $[UO_2(OO)_3]^{4-}$ было показано, что существенными моментами в механизме этих процессов являются реакции вытеснения пероксогрупп группами O_2H^- и OH^- с образованием в конечных стадиях кинетически устойчивых, труднорастворимых пероксогидроксильных комплексных соединений уранила, из которых наиболее характерными являются не описанные ранее в литературе смешанные комплексные соединения типа



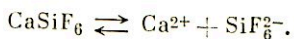
Чрезвычайная термодинамическая прочность пероксидных комплексов уранила характеризуется высокими значениями констант устойчивости, представленными ниже:

Реакция образования комплекса	Константа устойчивости
$2UO_2^{3+} + O_2^{2-} + Cit^{3-} \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)Cit]^{-}$	$\sim 10^{16}$
$2UO_2^{3+} + 2O_2^{2-} + Cit^{3-} \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)_2Cit]^{3-}$	$\sim 10^{75}$
$2UO_2^{3+} + O_2^{2-} + 5F^- \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)F_5]^{3-}$	$\sim 10^{51}$
$[UO_2(CO_3)_2]^{2-} + O_2^{2-} \rightleftharpoons [UO_2(CO_3)_2(OO)]^{4-}$	$\sim 10^{22}$
$2UO_2^{3+} + O_2^{2-} + 3SO_4^{2-} \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)(SO_4)_3]^{4-}$	$\sim 10^{10}$
$2UO_2^{3+} + 2O_2^{2-} + 8H_2O \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)_2(H_2O)_8]^{10}$	$\sim 10^{70}$
$UO_2^{3+} + 3O_2^{2-} \rightleftharpoons [UO_2(OO)_3]^{4-}$	$\sim 10^{72}$
$(UO_2)_2Y + O_2^{2-} \rightleftharpoons [(UO_2)_2(OO)Y]^{2-}$	$\sim 10^{92}$

Способность пероксо-ионов O_2^{2-} вытеснять OH^- -ионы из внутренней сферы гидроксокомплексов уранила при рН=14.0 и высокие значения констант устойчивости дают основание поместить пероксогруппу O_2^{2-} на первое место в ряду вытеснительной способности лигандов.

Строгое теоретическое обоснование метода солевой криоскопии в эвтектиках лед—электролит в применении к исследованию комплексобразования, степени полимеризации и степени диссоциации сложных анионов в водных растворах было дано в работах Е. В. Комарова и других в 1968 г. При изучении процессов полимеризации авторы показали, что в растворах нитрата уранила при концентрации m , равной 0.05—0.2 моля/кг H_2O , средняя степень полимеризации ионов UO_2^{3+} изменяется от $r=2.6$ при рН 3.3÷3.7 до $r=5.0$ при рН=3.7÷4.0, а в растворах $ZrO(NO_3)_2$ при концентрации, равной 0.10—0.25 моля/кг H_2O , и при $m_{HNO_3}=0$ сте-

пень полимеризации достигает значения $r=20$ и заметно уменьшается с увеличением кислотности раствора. При изучении водных растворов CaSiF_6 было установлено наличие в растворе двух видов криоскопически действующих частиц в соответствии с диссоциацией исследуемого соединения по схеме:



Изучению комплексообразования нептуния в водных растворах посвящены многолетние работы А. А. Чайхорского. В 1956 г. им были исследованы различные способы получения четырех-, пяти- и шестивалентного нептуния в растворах и разработаны методы получения чистых солей Np (IV) с помощью гидразин-нитрата и перекиси водорода.

Различными методами (спектрофотометрическим, экстракционным и препаративным) изучалось комплексообразование Np (IV) и Pu (IV) с нитрат-ионом. Было показано, что при высоких концентрациях азотной кислоты образуются соединения $\text{H}_2[\text{Np}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{H}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, выделенные в кристаллическом виде.

В 1968 г. путем измерения магнитной восприимчивости соединений Np (VI) и Np (VII) было подтверждено существование семивалентной формы нептуния. В 1971 г. были выполнены первые работы по исследованию гидроксокомплексов шести- и семивалентного нептуния.

Методами спектрофотометрии и рН-метрии в сочетании с препаративными методами было обнаружено семь различных форм гидроксокомплексов Np (VI) и четыре Np (VII). На основании результатов изучения электроно-колебательных и колебательных спектров следует отдать предпочтение формуле гидроксокомплекса Np (VII) $\text{Me}_3[\text{NpO}_2(\text{OH})_6]$ и структуре гексагональной бипирамиды со сплюснутыми полюсами.

Изучению комплексообразования урана, нептуния и плутония в состоянии валентности (IV) и (VI) с фтор-ионом в хлорно- и азотнокислых средах методом ионного обмена посвящена серия работ В. Н. Крылова и Е. В. Комарова, которые установили условия образования катионных, нейтральных и анионных форм комплексных соединений указанных элементов и определили константы их устойчивости. Сопоставление полученных результатов с данными других исследователей привело к формулировке простого корреляционного уравнения, связывающего устойчивость различных комплексов Np (VI) и U (VI),

$$\lg \beta_n^{\text{Np (VI)}} = 0.09 + 1.17 \lg \beta_n^{\text{U (VI)}},$$

где β_n — константа устойчивости комплекса соответствующего иона с n лигандами.

Для изучения комплексообразования в растворах в Радиевом институте успешно применяется электромиграционный метод, впервые использованный И. Е. Стариком и сотрудниками для определения знака заряда некоторых радиоактивных ионов.

Начиная с 1957 г. В. П. Шведов и А. В. Степанов разрабатывали количественные методы, основанные на том, что процессы комплексообразования и гидролиза непосредственно отражаются на скорости электромиграции элемента. Измерение этой скорости при различных равновесных концентрациях лиганда дает возможность определить как состав, так и константы устойчивости комплексных ионов. Были предложены конструкции приборов, с помощью которых проводилось исследование комплексных соединений ряда элементов щелочноземельных металлов, лантанидов, актиния и трехвалентных трансплутониевых элементов с различными лигандами (ЭДТА, лимонная, щавелевая кислоты и др.). Исследование гидролиза трехвалентного церия в азотнокислых растворах показало, что одноподкислотные гидроксокомплексы типа $\text{Ce}(\text{OH})_n^{3-n}$ преобладают в кислой области рН только при концентрациях металла, не превышающих 10^{-5} М. При большей концентрации металла начинается образование полиядерных форм. Была установлена область существования комплекса $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ и определена его константа устойчивости, равная $4.5 (\pm 2.5) 10^{19}$ ($\mu=0.005$, $t=25^\circ \text{C}$).

Было показано, что электромиграционный метод позволяет дать надежную сравнительную оценку устойчивости однотипных комплексов близких по свойствам элементов по отношению к одному из элементов, выбранному в качестве внутреннего стандарта. Таким путем были найдены отношения первых констант устойчивости оксалатных и цитратных комплексов редкоземельных и актинидных элементов к соответствующим константам для европия. Выявленные закономерности изменения прочности этих комплексов указывают на возможность участия f -орбиталей в образовании координационной связи.

Электромиграционный метод был использован также для определения констант изотопного обмена в гомогенной среде между аквакомплексами и комплексными соединениями с лимонной кислотой и ЭДТА в системах $^{40}\text{Ca}-^{45}\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ — лимонная кислота и $^6\text{Li}-^7\text{Li}-\text{H}_2\text{O}-\text{ЭДТА}$. Было показано, что реакции гомогенного изотопного обмена в водном растворе характеризуются величиной константы обмена, мало отличающейся от 1, и что использование подобных реакций не может повысить эффективность разделения изотопных ионов методом электромиграции в водном растворе.

В Радиевом институте в течение ряда лет большое внимание уделялось изучению химии рутения в водных растворах, входящего в число долгоживущих осколочных элементов. Среди большого разнообразия комплексов рутения нитрозокомплексы занимают особое место и представляют весьма своеобразную группу соединений. Это связано с тем, что нитрозогруппа не только сама очень прочно связана с атомом рутения, но оказывает стабилизирующее действие на весь комплекс в целом и затрудняет валентные переходы рутения.

В 1954 г. под руководством Б. П. Никольского его сотрудниками Е. П. Ильенко, В. П. Андреевым и Р. П. Любцевым проведены работы

по изучению свойств нитратных комплексов нитрозорутения. Методами спектрофотометрии, диализа и центрифугирования был изучен гидролиз тринитратного комплекса рутения $\text{Ru}[\text{NO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ в широкой области рН от 1 до 11. Было установлено, что гидролиз протекает в две стадии. Первая стадия, связанная с процессом диссоциации внутрисферной воды, протекает практически мгновенно. Вторая стадия, обусловленная процессами полимеризации и вытеснением нитратных групп гидроксильными, протекает во времени.

В целом гидролиз нитратных комплексов нитрозорутения является длительным и сложным процессом, приводящим к образованию сложной смеси продуктов, состав которых непрерывно меняется в зависимости от рН среды и времени вплоть до установления гидролизного равновесия.

Проведенное исследование позволило выяснить условия существования катионных, анионных и нейтральных форм гидроксонитратных комплексов нитрозорутения, построить полную схему гидролиза и рассмотреть возможный состав продуктов гидролиза в разных областях рН на быстрой и медленной стадиях процесса.

В результате изучения гидролиза нитратных комплексов нитрозорутения методом диализа выяснилось, что при изменении рН от 1.0 до 9.5 могут существовать три типа нитрозокомплексов рутения, различающиеся глубиной гидролиза. Рассчитаны число гидроксил-ионов, принимающих участие в реакциях образования комплексов, и формальные константы соответствующих равновесий.

В заключение следует отметить серию работ Ю. А. Барбанеля, проведенного на основе закона действия масс исследование функций, характеризующих равновесия комплексообразования в растворе. Разработан оригинальный способ определения состава комплексов — «метод относительного выхода» (см. ст. «Состояние радиоактивных элементов в растворе», стр. 74). В этих же работах впервые применен метод дифференциальных спектров, получивший в настоящее время распространение при изучении комплексообразования актинидных элементов. В последнее время предложен основанный на этом методе новый принцип обработки спектрофотометрических данных: исследуемой функцией является не D или ΔD (оптическая плотность при заданной длине волны), а отношение $\Delta D_i / \Delta D_j$, определяемое из дифференциальных спектров для любой пары длин волн. Указанные способы обработки данных были использованы при спектрофотометрическом исследовании комплексообразования Th (IV), Np (IV) и Am (III). Спектры америция изучались также в водно-этанольных растворах HCl, где было обнаружено существование октаэдрического гексахлорамерициат-иона AmCl_6^{3-} . Применение спектрофотометрического метода для определения состава и устойчивости комплексов америция осуществлено в Радиовом институте одновременно с первыми публикациями зарубежных авторов.

ИОННЫЙ ОБМЕН И ХРОМАТОГРАФИЯ

В последние 15—20 лет сорбционные процессы находят все большее применение в различных областях науки и промышленности. Широкое применение нашли сорбционные процессы и в радиохимии. Естественно поэтому, что в Радиевом институте исследованию процессов сорбции радиоэлементов из растворов на сорбентах различных типов было уделено значительное внимание. Особенно интенсивно эти исследования стали развиваться после появления высококачественных ионообменных смол и других сорбентов.

Работы по ионному обмену проводились в основном под руководством Б. П. Никольского и В. И. Парамоновой. Кроме того, работы в этом направлении проводились А. М. Трофимовым с сотрудниками и Б. К. Преображенским с сотрудниками. В работах, изложенных в данном разделе, участвовали В. П. Попик, Н. Б. Высокоостровская, Е. И. Ильенко, Г. А. Акопов, Л. Н. Кочеванова, Л. Г. Царицына, О. М. Лилова, Е. Л. Мордберг, Н. А. Абрамова, Л. Н. Степанова, А. В. Калямин, Л. Н. Москвин, Г. С. Марков, В. Б. Колычев, С. А. Бартенев, Г. Г. Панфилова.

Работы в области ионного обмена и хроматографии, проведенные в Радиевом институте, можно разделить на три основных направления:

1) исследования в области теории ионного обмена и изучение механизма сорбции отдельных радиоэлементов на ионитах различной структуры;

2) исследование хроматографических методов разделения;

3) применение ионного обмена для изучения состояния вещества в растворе (гидролиз, комплексообразование, полимеризация).

Кроме этих основных направлений, в институте проводятся также исследования сорбции радиоэлементов на неорганических сорбентах различных типов и изучение воздействия излучения на ионообменные материалы.

Ионообменное поведение элементов на ионитах различной структуры и теория ионного обмена

Основной целью исследований ионообменного поведения радиоэлементов на ионитах различной структуры был и остается поиск сорбентов, высокоизбирательных по отношению к заданному элементу. Поэтому основное внимание уделялось исследованию таких систем, в которых процесс ионного обмена сопровождается явлениями комплексообразования поглощаемых ионов с компонентами раствора и с функциональными группами смолы, взаимодействием их с матрицей сорбента. В настоящем кратком обзоре нет возможности останавливаться на всех работах, вы-

полненных в этом направлении. Рассмотрим лишь несколько наиболее интересных исследований в этой области.

В одном из первых исследований по избирательной сорбции радиоэлементов на ионообменных смолах было показано, что торий избирательно поглощается сульфокатионитами из урановых растворов с кислотностью 0.5—1.0 М HNO_3 . Это позволило разработать эффективный метод разделения урана и тория (UX_1). При изучении влияния набухаемости ионообменных смол на избирательность обмена ионов разной валентности было установлено, что избирательное поглощение ионов большей валентности резко возрастает с уменьшением набухаемости смолы.

Закономерности поглощения ионов разной валентности определяются уравнением изотермы обмена ионов Б. П. Никольского. Применяя это уравнение к обмену ионов на набухающих смолах, целесообразно поглощенные количества ионов выражать с учетом изменения объема смолы при набухании. Тогда уравнение изотермы обмена ионов должно быть написано следующим образом:

$$\frac{(g_1/V^I)^{1/Z_1}}{(g_2/V^{II})^{1/Z_2}} = K \frac{a_1^{1/Z_1}}{a_2^{1/Z_2}},$$

где V^I и V^{II} — удельные объемы смолы в набухшем состоянии.

Радиоэлементы в растворе обычно присутствуют в микроконцентрациях и обмениваются со стабильными ионами макрокомпонента. В этом случае отношение коэффициентов распределения ионов радиоэлемента на двух образцах смол различной набухаемости определяется следующим уравнением:

$$\frac{\alpha^I}{\alpha^{II}} = \left(\frac{V^{II}}{V^I} \right)^{\frac{Z_1 - Z_2}{Z_2}},$$

где Z_1 и Z_2 — заряды обменивающихся ионов. Эта закономерность очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. На этом основана разработанная в институте методика определения величины заряда ионов в растворе (А. М. Трофимов).

Величина заряда ионов может быть вычислена из экспериментальных данных по уравнению

$$Z = \frac{\lg \frac{\alpha^I}{\alpha^{II}}}{\lg \frac{V^{II}}{V^I}} + 1.$$

Данный метод был применен для исследования изменения величины заряда ионов радиоциркония в зависимости от кислотности раствора, что позволило установить области кислотности раствора, при которых проис-

ходит наибольшее ионообменное поглощение циркония, а также области гидролиза ионов и образования ацидокомплексов. Этим методом был непосредственно определен заряд красного нитратокомплекса рутения, который оказался равным 6.

В работах, посвященных исследованию факторов, определяющих избирательность ионообменных смол по отношению к близким по своим свойствам ионам, было показано, что избирательность ионита по отношению к тем или иным элементам в сильнейшей степени зависит от природы его функциональных групп. Так, например, щелочноземельные элементы по своему сорбционному отношению к сульфокатиониту располагаются в ряд: $Ra > Ba > Sr > Ca$. На карбоксильных и фосфорнокислых катионитах ряды сорбционности оказались обратными по сравнению с сульфокатионитами: $Ca > Sr > Ba > Ra$. Обнаруженное обращение ряда сорбционности в случае карбоксильных и фосфорнокислых катионов может быть связано с различной поляризуемостью функциональных групп в поле сорбируемого катиона. В этих работах подтверждена глубокая аналогия между процессами сорбции на полимерных ионитах и взаимодействием исследуемых ионов с мономерными аналогами функциональных групп.

Действительно, ряды сорбционности щелочноземельных элементов к катионитам, содержащим в качестве активных групп сульфатную, карбоксильную или фосфатную группу, совпадают с рядами растворимости сульфатов, солей карбоновых кислот и фосфатов щелочноземельных элементов. С этим связана идея о том, что результаты исследований взаимодействия изучаемых ионов с мономерными веществами могут быть использованы для направленного поиска ионитов, избирательных по отношению к данному иону. С другой стороны, результаты исследований сорбционного поведения ионов на полимерных ионитах могут быть использованы для подбора реагентов, образующих труднорастворимые соединения с данными ионами. Так, по аналогии с анионообменными смолами было предложено применять четвертичные аммониевые основания в качестве осадителей для некоторых 4-валентных актинидных элементов из азотно-кислых растворов.

В 1954 г. были начаты работы по изучению свойств и сорбционного поведения нитратных комплексов нитрозорутения. Ранее в литературе не было никаких сведений по этому вопросу. Было изучено сорбционное поведение гидроксонитратных комплексов нитрозорутения по отношению к ионообменным смолам разного типа. Как уже было указано в предыдущей статье, растворы гидроксонитратных комплексов нитрозорутения представляют собой сложные системы, в которых рутений может находиться как в катионном, так и в анионном состоянии. Поэтому сорбционное поведение этих комплексов исследовали как на сульфо- и карбоксильных катионитах, так и на анионитах типа четвертичных аммониевых оснований и на среднеосновных и слабоосновных анионитах. На всех исследованных смолах наиболее высокие коэффициенты распределения

наблюдаются в области $\text{pH}=1\div 9$, т. е. в области, соответствующей области гидролиза нитратных комплексов нитрозорутения. Эта область и была исследована наиболее детально.

Сорбционное равновесие на всех исследованных типах смол достигается крайне медленно (до 250 дней и более). Сорбцию рутения смолами можно рассматривать как реакцию первого порядка по отношению к рутению. Оценены константы скорости сорбции на всех типах смол. Расчеты показали, что на всех смолах константы скорости реакции в начальный период времени (в течение суток) примерно на порядок больше констант скорости реакции через большие промежутки времени. Это говорит о существовании по крайней мере двух механизмов сорбции, причем сорбция по одному из них осуществляется быстрее, чем по другому. Процессом, определяющим скорость установления равновесия, является происходящая в фазе смолы химическая реакция, энергия активации которой на разных типах смол изменяется в пределах от 20 000 до 30 000 кал./моль, в некоторых случаях до 35 000 кал./моль.

На катионитах при $\text{pH}=1$ наиболее вероятна сорбция двух- или трехзарядных катионов нитрозорутения, а на анионитах при $\text{pH} > 5$ — однозарядных анионных комплексов. Процесс сорбции гидроксонитратных комплексов нитрозорутения ионообменными смолами является равновесным обратимым процессом и подчиняется простым закономерностям ионного обмена во всей области pH , по крайней мере в начальный период времени. В кислых растворах закономерности ионного обмена сохраняют силу в течение всего времени установления равновесия. Кажущаяся необратимость сорбции связана с большой замедленностью процессов сорбции — десорбции.

Грубая оценка констант обмена гидроксонитратных комплексов нитрозорутения на ионообменных смолах разного типа, а также избирательности исследованных смол в отношении рутения показала, что наибольшей избирательностью обладает смола ТН (анионит, содержащий тиомочевинную группировку в качестве функциональной группы).

Величины констант обмена на этой смоле во всей исследованной области кислотности (от 2 н. HNO_3 до $\text{pH}=9$) на порядок больше, чем у других смол, константы обмена для смолы ТН достигают величин ~ 30 в кислых растворах и ~ 3200 — в нейтральных. Это можно объяснить комплексообразованием нитрозорутения с тиомочевинными группами смолы. Высокую избирательность в области $\text{pH}=4-9$ проявляют также смолы, содержащие третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания.

Проведенное исследование позволило сделать вывод о том, что процесс взаимодействия гидроксонитратных комплексов нитрозорутения с ионообменными смолами является сложным процессом, сочетающим ионный обмен с неионообменным взаимодействием по типу комплексообразования

нитрозорутения с различными структурными группами смол, такими, как тиомочевина, карбоксильные группы, аминокруппы.

Это может обусловить сорбцию нейтральных и даже одноименно со смолой заряженных частиц. Сильное влияние на процесс сорбции, по-видимому, оказывает гидролиз нитратных комплексов нитрозорутения. Смолы, сорбируя рутений, могут вызвать углубление гидролиза и коагуляцию гидролизных форм в фазе смолы. В результате рутений может находиться в фазе смолы также в виде гидролизных осадков.

В последние годы все больше внимания уделяется исследованию свойств ионитов, функциональные группы которых способны образовывать прочные соединения с сорбируемыми ионами. Ярким примером такого типа ионитов являются фосфорнокислые катиониты, функциональные группы которых $O=P(OH)_2$ благодаря наличию фосфорильного кислорода могут образовывать прочные комплексные соединения с рядом металлов, например с ураном.

Исследование равновесия и кинетики сорбции урана фосфорнокислыми катионитами из нитратных и ацетатных сред показало, что константа обмена $UO_2^{2+}-Na^+$ сохраняет постоянное значение в широком интервале концентраций урана в исследуемых растворах, причем величины констант обмена в нитратных и ацетатных средах практически равны между собой. Последнее обстоятельство позволило сделать вывод, что сорбция урана (VI) протекает по ионообменному механизму и что ацетатное комплексообразование не сказывается на равновесии сорбции урана (VI) фосфорнокислыми катионитами.

Определение константы устойчивости соединений иона уранила с функциональными группами фосфорнокислых катионитов показало, что эти соединения имеют высокую прочность (константа устойчивости $K = 10^{12}-10^{13}$). Такая прочность может быть обусловлена образованием хелатов с дополнительной координационной связью ионов уранила с фосфорильным кислородом функциональных групп.

Для выяснения характера взаимодействия урана (VI) с функциональными группами фосфорнокислых катионитов с успехом применен метод инфракрасной спектроскопии. Исследование инфракрасных спектров этих катионитов показало, что по мере насыщения ураном относительная интенсивность полосы поглощения $P=O$ группы уменьшается и становится равной нулю при полном насыщении катионитов ураном. Это позволяет утверждать, что большая прочность соединений иона уранила с функциональными группами фосфорнокислых катионитов обусловлена образованием дополнительной координационной связи между ионом уранила и фосфорильным кислородом.

С целью выяснения механизма, лимитирующего скорость сорбции урана на фосфорнокислых катионитах, была изучена кинетика сорбции урана на фосфорнокислых катионитах из ацетатных ($pH=4.0$) и нитратных ($pH=2.35$) сред. При этом оказалось, что в большинстве случаев

скорость сорбции урана фосфорнокислыми катионитами лимитируется диффузией внутри зерна сорбента («тепловая кинетика»).

Лишь в случае катионитов с очень высокими коэффициентами набухания (3.7—4.2) заметное влияние на кинетику сорбции оказывает скорость взаимодействия ионов урана с функциональными группами фосфорнокислых катионитов.

Хроматографические методы разделения

Одним из наиболее эффективных методов быстрого и количественного разделения сложных смесей радиоэлементов является хроматография.

Наряду с классическими методами ионообменной хроматографии в работах Радиевого института были исследованы и различные варианты распределительной хроматографии. Эти исследования показали, что в некоторых случаях, особенно при разделении малых количеств вещества, методы распределительной хроматографии оказываются более эффективными, чем классические методы ионообменной хроматографии.

Одним из наиболее важных вопросов при разработке методов распределительной хроматографии является выбор носителя для неподвижной фазы. Было установлено, что наиболее удобным носителем для неподвижной органической фазы является фторопласт-4. Применение фторопласта позволило использовать в качестве неподвижной органической фазы, а в качестве подвижной — водную. Химическая инертность фторопласта практически исключает специфическое взаимодействие с ним разделяемых ионов. Это обстоятельство является весьма существенным, так как позволяет при разработке методов разделения использовать опубликованные в литературе данные по экстракционному поведению разделяемых элементов.

Дальнейшее совершенствование процесса распределительной хроматографии было достигнуто при применении в качестве носителя органической фазы зернистого пористого фторопласта. Использование этого материала, так же как и компактного пористого фторопласта, сделало возможным приготовление хроматографических колонок значительного размера, пригодных для препаративных целей. В институте разработаны рациональные методы получения как зернистого, так и компактного пористого фторопласта. Метод распределительной хроматографии на фторопласте в настоящее время широко используется для экспрессного разделения сложных смесей.

Значительным преимуществом процессов распределительной хроматографии перед обычной ионообменной является большая возможность выбора условий отделения микрокомпонентов от макрокомпонентов, т. е. отделения радиоактивных изотопов, находящихся в растворах в следовых количествах, от весовых количеств других элементов. Это связано

с тем, что существует большой набор экстрагентов, которые могут быть использованы для разделения элементов методами распределительной хроматографии.

Распределительная хроматография разделяется на два вида в зависимости от того, какая фаза, водная или органическая, неподвижно фиксирована на носителе в колонке. Более предпочтителен для практического применения второй вид — вариант с неподвижной органической фазой, когда не нужно предварительно переводить разделяемые элементы в органический растворитель. Наиболее удобным носителем неподвижной органической фазы оказался предложенный и разработанный в Радиовом институте в 1959 г. зернистый фторопласт-4. Для выделения из растворов и разделения радиоактивных изотопов использовались различные экстрагенты, например трибутилфосфат и ди-2-диэтилгексилтортофосфорная кислота. С помощью распределительной хроматографии были разделены, например, цинк, кадмий и ртуть; палладий, родий, придий и платина; селен, теллур и мышьяк (из мишени окиси стронция, облученной быстрыми протонами); стронций и иттрий; церий и европий (из продуктов деления урана); уран и нептуний; радиоактивные изотопы редких земель и др.

В последнее время была создана установка для непрерывного двухмерного хроматографического разделения многокомпонентной смеси веществ, которая позволяет повысить производительность процессов разделения элементов и автоматизировать его.

Применение ионного обмена для изучения состояния радиоэлементов в растворе

В литературе имеется большое число работ, посвященных изучению состояния радиоэлементов с помощью ионного обмена. Известны работы Шуберта, Фронеуса, Краус-Нельсона и других исследователей, которые пользовались или катионитами, или анионитами для изучения процессов комплексообразования радиоактивных элементов.

Примененный в Радиовом институте метод относительного поглощения, предложенный и разработанный В. И. Парамоновой, является оригинальным и имеет некоторые преимущества перед упомянутыми выше работами, так как позволяет применить одновременно для исследования одного и того же раствора и катиониты, и аниониты, что значительно расширяет область концентраций лиганда в исследуемой системе и усиливает надежность получаемых результатов.

В отдельных случаях, если это необходимо, метод относительного поглощения позволяет в комбинации со спектрофотометрией или потенциометрией изучить отдельные ступени комплексообразования в узкой области концентраций лиганда.

Основные теоретические положения метода относительного поглощения заключаются в следующем. Для того чтобы правильно пользоваться данными поглощения исследуемого элемента из одного и того же раствора как катионитами, так и анионитами, необходимо иметь такую форму выражения результатов, которая позволила бы количественно сравнивать данные, полученные на различных типах смол. Эта форма должна служить для количественной характеристики процессов комплексообразования в растворе, а именно, определять число последовательных ступеней комплексообразования, состав отдельных комплексов, прочность, а также область существования каждого соединения в растворе. Такой формой выражения результатов эксперимента оказалось относительное содержание каждой отдельной формы существования исследуемого элемента в растворе (как комплексной, так и некомплексной).

Относительное содержание отдельной формы, выраженное в долях или в процентах, может быть найдено разными способами: 1) при изучении поглощения исследуемого элемента только катионитом или только анионитом и 2) при изучении поглощения исследуемого элемента из двух порций одного и того же раствора и катионитом, и анионитом. Все расчеты основаны на уравнении изотермы обмена. Если концентрация исследуемого радиоактивного элемента M много меньше концентрации солевого фона, $C_M \ll C_x$ или $C_{MA} \ll C_y$ (A — лиганд, x — катион, y — анион солевого фона), то в этих условиях можно пользоваться линейной формой уравнения изотермы обмена.

Опыты проводятся при постоянной ионной силе раствора. Полученные результаты представляются в форме величины относительного поглощения γ_+ или γ_- .

На катионите

$$\gamma_+ = \frac{g_M}{g_{M_0}} \cdot \frac{C_{M_0}}{C_M}, \quad (1)$$

где g_{M_0} и C_{M_0} — поглощение исследуемого элемента катионитом и содержание его в равновесном растворе в условиях, когда раствор не содержит лиганда, в этих условиях поглощение исследуемого элемента M максимально, так как он находится в растворе в некомплексной форме; g_M — поглощение исследуемого элемента катионитом из раствора, содержащего лиганд; C_M — содержание его в равновесном растворе.

На анионите

$$\gamma_- = - \frac{g_{MA}}{g_{MA_0}} \cdot \frac{C_{MA_0}}{C_{MA}}, \quad (2)$$

где g_{MA_0} и C_{MA_0} соответствуют максимальному поглощению исследуемого элемента в форме анионного комплекса, координационно насыщенного.

Предполагается, что исходная суммарная концентрация исследуемого элемента М в растворе (независимо от соотношения форм) во всех опытах остается постоянной.

Для расчета величин γ_+ и γ_- значения равновесных концентраций растворов C_M , C_{M^+} , C_{MA_n} , $C_{MA_n^-}$ подставляются в уравнения (1) и (2). Так как концентрация исследуемого элемента во всех растворах много меньше концентрации солевого фона (x и y), на катионите общая обменная емкость

$$g_{\text{общ}} = g_x + g_M \approx g_x \approx \text{const},$$

а на анионите

$$g_{\text{общ}} = g_{MA_n} + g_y \approx g_y \approx \text{const},$$

т. е. принимается, что обменная емкость на катионите будет практически занята катионитом соли x^+ , а на анионите — анионом y^- .

Обмен анионов (по сравнению с обменом катионов) имеет особенность: на анионите могут поглощаться не только анионные комплексы MA_n^- (где n величина переменная), но также анионы лиганда A^- и анионы солевого фона y^- .

Пользоваться уравнением (2) возможно только в двух случаях: 1) поглощение лиганда A^- значительно меньше поглощения аниона y^- или 2) константа обмена анионов A^- и y^- близка к единице.

Если катион М является единственной формой радиоэлемента в растворе, которая способна к поглощению на катионите, а анион MA_n^- — единственной формой поглощения радиоэлемента анионитом, то величины γ_+ и γ_- получают определенный физический смысл, а именно: γ_+ является долей некомплексного иона М от общего содержания иона М в растворе, а γ_- — долей анионного комплекса MA_n^- от общего содержания иона n в растворе.

Однако, если в растворе присутствует несколько форм исследуемого элемента М, способных к поглощению на катионите или на анионите, γ_+ и γ_- будут выражать сумму долей соответствующих катионных или анионных форм и каждая отдельная система будет требовать специального рассмотрения.

Экспериментальное осуществление метода относительного поглощения заключается в том, что одинаковые навески катионита и анионита попарно приводят в равновесие с серией растворов. Все растворы имеют одинаковую исходную активность исследуемого радиоэлемента, одинаковый объем, постоянный солевой фон, но различное содержание лиганда. Предварительно иониты насыщаются теми ионами, которые входят в состав солевого фона. После установления равновесия определяют по активности содержание исследуемого элемента в равновесном растворе. Величины γ_+ и γ_- рассчитываются по формулам:

$$\gamma_+ = \frac{(100 - \Pi_0) \Pi}{(100 - \Pi) \Pi_0},$$

$$\gamma_- = \frac{(100 - \Pi_0^1) \Pi^1}{(100 - \Pi) \Pi_0^1}.$$

В приведенных уравнениях Π и Π^1 — соответственно проценты поглощения исследуемого элемента катионитом и анионитом из растворов, содержащих лиганд; Π_0 — процент поглощения исследуемого элемента катионитом из раствора, не содержащего лиганда; Π_0^1 — процент поглощения элемента анионитом из раствора, в котором исследуемый элемент присутствует в форме координационно насыщенного комплекса.

Во многих случаях можно установить состав образующихся комплексных соединений, области их существования и прочность путем графического анализа зависимости γ_+ и γ_- от $pC_A = -\lg C_A$. Рассмотрим некоторые случаи, изученные экспериментально.

Случай 1-й. В системе присутствует катион микрокомпонента M^{+2} , который с лигандом A^{-2} образует комплексы $[MA]^0$ и $[MA_2]^{-2}$. В этой системе общая концентрация исследуемого элемента

$$C_M = C_{M^{+2}} + C_{[MA]} + C_{[MA_2]}$$

и равновесие определяется двумя последовательными ступенчатыми константами β_1 и β_{2-1} , произведение которых дает общую константу устойчивости β_2 :

$$\beta_1 = \frac{C_{MA}}{C_M C_A} = \frac{1 - \gamma_+}{\gamma_+ C_A},$$

$$\beta_{2-1} = \frac{C_{MA_2}}{C_{MA} C_A} = \frac{\gamma_-}{(1 - \gamma_+) C_A},$$

$$\beta_2 = \beta_1 \beta_{2-1} = \frac{\gamma_-}{\gamma_+ C_A^2}.$$

Относительное содержание некомплексного иона M^{+2} , нейтрального комплекса $[MA]^0$ и анионного комплекса $[MA_2]^{-2}$ в зависимости от отрицательного логарифма концентрации лиганда pC_A представлено на рис. 1, из которого могут быть определены численные значения β_1 и β_2 . В точке,

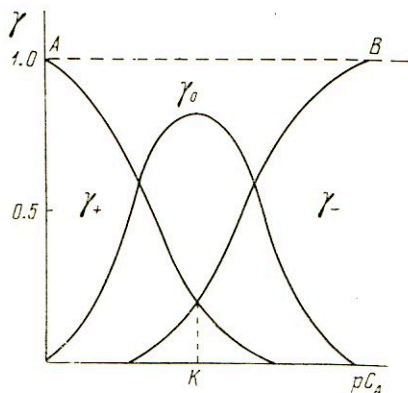


Рис. 1. Зависимость относительного содержания γ некомплексного катиона γ_+ , нейтрального γ_0 и анионного γ_- комплексов от концентрации лиганда pC_A .

где γ_+ равно 0.5, значение $\beta_1 = \frac{1}{C_A}$; в точке пересечения γ_+ и γ_- , т. е. при $\gamma_+ = \gamma_-$, значение $\beta_2 = \frac{1}{C_A^2}$.

Экспериментальным примером описанного случая является комплексообразование уранила с малоновой кислотой. В этой системе присутствуют ионы UO^{+2} , $[UO_2Ma]{}^0$ и $[UO_2Ma_2]{}^{-2}$.

Случай 2-й. В системе имеются следующие формы исследуемого элемента: M^{+3} , $[MA]{}^{+1}$, $[MA_2]{}^{-1}$ и $[MA_3]{}^{-3}$. Комплексы $[MA]{}^{+1}$ и $[MA_2]{}^{-1}$ поглощаются ионитами настолько слабо, что их поглощением можно пренебречь. Тогда эта система может быть рассмотрена таким же образом, как и первая, состоящая из трех форм. Экспериментальным примером этого случая может служить комплексообразование железа (III) с ионами оксалата, которое было изучено методом относительного поглощения. Метод относительного поглощения был применен также к системе, в которой образуется несколько комплексов одного и того же знака заряда. Было изучено комплексообразование иттрия с уксусной кислотой, европия и тербия с молочной кислотой.

В этих системах общая концентрация исследуемого элемента

$$C_M = C_{M^{+3}} + C_{[MA]^{+2}} + C_{[MA_2]^{+1}} + C_{[MA_3]}.$$

Для изучения системы такого вида можно пользоваться только катионом. Последовательно рассматривается каждая отдельная ступень комплексообразования:

- 1) определяется область концентраций лиганда, в которой существует только первый комплекс;
- 2) определяется состав комплекса (число групп лиганда, связанных в комплексе);
- 3) рассчитывается величина константы устойчивости этого комплекса;
- 4) рассчитывается доля комплекса в растворе в зависимости от концентрации лиганда.

В принципе таким образом возможно рассмотреть любую ступень комплексообразования. Однако с наибольшей точностью определяются состав и все показатели для первого комплекса $[MA]{}^{+2}$, несколько менее точно — для второго комплекса $[MA_2]{}^{+1}$ и еще менее точно — для комплекса $[MA_3]{}^0$.

Метод относительного поглощения позволяет изучать также системы, в которых лигандами являются анионы двухосновной кислоты, причем комплексы образуются как с первой, так и со второй ступенью диссоциации кислоты (HA^{-1} и A^{-2}).

Методом кривых относительного поглощения были изучены системы, содержащие редкоземельные элементы (европий и иттрий). Лигандами были малоновая, малеиновая и щавелевая кислоты. Например, было

установлено для европия, что, хотя комплексообразование его с HA^{-1} ионами приблизительно в 1000 раз слабее, чем с A^{-2} ионами малоновой (или малеиновой) кислот, тем не менее при низких значениях рН этот процесс играет заметную роль.

Такого рода исследования удобнее всего выполнять с помощью графического изображения зависимости величины γ_+ от pC_A при различных значениях рН. Если при этом построении все кривые γ_+ от pC_A сольются в одну, это будет служить доказательством того, что в системе имеет место образование комплексов только с одним лигандом. Если же для каждого значения рН будет своя кривая зависимости γ_+ от pC_A , это значит, что одному значению γ_+ отвечает несколько значений pC_A , и наоборот, одному значению pC_A отвечает несколько значений γ_+ . Это возможно только тогда, когда в комплексообразовании участвуют две ступени диссоциации (рис. 2).

Тогда расчет констант устойчивости β_{MHA} и β_{MA} может быть сделан по следующим уравнениям:

$$\beta_{\text{MHA}} = \frac{1 - \gamma_+}{\gamma_+} \cdot \frac{K_2 \left(\frac{C'_A}{C''_A} - 1 \right)}{C'_A (C''_H - C'_H)}$$

$$\beta_{\text{MA}} = \frac{1 - \gamma_+}{\gamma_+} \cdot \frac{1 - \frac{C'_A C'_H}{C''_A C''_H}}{C'_A \left(1 - \frac{C'_H}{C''_H} \right)}$$

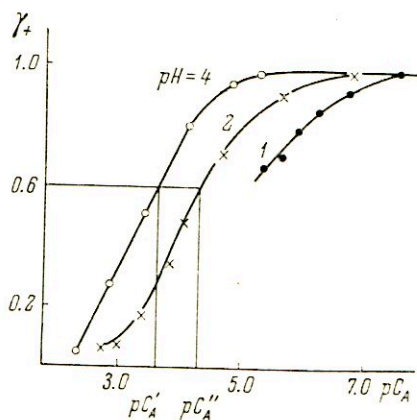


Рис. 2. Зависимость величины γ_+ от концентрации лиганда при различных значениях рН раствора.

где γ_+ , C'_A и C'_H относятся к точке, отвечающей кривой при одном значении рН; γ_+ , C''_A и C''_H — к точке, отвечающей кривой при другом значении рН, но при том же значении γ_+ ; K_2 — вторая константа диссоциации кислоты.

Методом относительного поглощения был исследован ряд систем, в которых он играл роль второго контрольного метода. Так были изучены процессы комплексообразования уранила с салициловой и уксусной кислотами и карбонатные комплексы уранила. В системе уранил—уксусная кислота было изучено смешанное гидроксоацетатное комплексообразование.

Были получены также некоторые данные по комплексообразованию циркония в растворах азотной кислоты и рутения (IV) в растворах хлорной и соляной кислоты. За последнее время методом относительного поглощения было обнаружено образование полимеров в некоторых си-

стемах. К таким системам относятся фосфаты и формиаты 3-валентного железа. С помощью ионного обмена (относительного поглощения) были установлены составы образующихся полимеров и найдены области концентраций лигандов, отвечающие существованию этих полимеров.

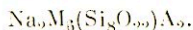
Сорбция некоторых радиоэлементов на неорганических сорбентах

Неорганические сорбенты обладают значительно более высокой радиационной стойкостью, чем органические сорбенты. Поэтому вполне понятен интерес к использованию этих сорбентов в радиохимии, где вопрос о радиационной стойкости сорбента приобретает особое значение.

Работы по изучению свойств неорганических сорбентов начались в Радиовом институте в 1954—1955 гг., когда была показана возможность применения силикагеля для извлечения циркония-95 и ниобия-95 из нитратных растворов. В дальнейшем объектами исследования стали и другие неорганические сорбенты, например фосфат циркония, фосфат олова, ферроцианиды циркония и титана, сульфат бария, активированный кальцием, фосфаты, вольфраматы, молибдаты и ферроцианиды поливалентных металлов и некоторые другие ионообменные материалы и цеолиты.

Фосфат циркония был использован для группового разделения трансурановых и редкоземельных элементов, фосфат олова — для выделения циркония из растворов, содержащих уран. Ферроцианиды циркония и титана, а также сульфат бария, активированный кальцием, нашли применение в радиохимическом анализе морской воды. Изучалась также сорбция ряда продуктов деления (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{91}Y) активированным углем, цеолитами и некоторыми другими сорбентами. Начиная с 1968 г. проводятся исследования сорбционных свойств новых неорганических сорбентов — синтетических волокнистых силикатов (гидроксил- и фторсодержащих амфибол).

Синтетические амфиболы характеризуются химической формулой



Здесь М — двухвалентный катион с ионным радиусом 0.57—0.41 Å, А — ион фтора или OH^- -ион.

В работах института изучена сорбция на амфиболах из нитратных сред ряда элементов (Pa, Zr, Nb, Th, U, Np). Сорбция элементов исследована в зависимости от состава раствора, температуры, концентрации элемента, времени и типа сорбента. Изучено влияние некоторых комплексообразователей (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, лимонная кислота) на поглощение протактиния, циркония и ниобия из растворов азотной кислоты. На основании рассмотрения экспериментальных результатов и сравнения их с

литературными данными показано, что поглощение протактиния, ниобия и циркония амфиболами происходит по механизму гидrolитической сорбции. Разработаны методы выделения на амфиболе марки ГА-3 протактиния, ниобия и циркония из нитратных растворов, а также методы разделения элементов протактиния, ниобия, циркония, нептуния, урана.

Даже беглый обзор работ по неорганическим сорбентам, выполненных за последние годы в Радиовом институте, показывает, что в настоящее время эти исследования развились в самостоятельное направление, которое, по-видимому, будет расширяться и далее.

Воздействие излучения на ионообменные материалы

Вопрос о радиационной стойкости ионообменных смол и других сорбентов при использовании их в радиохимии приобретает особое значение. В связи с этим в 1966 г. в Радиовом институте были начаты работы по изучению воздействия внутреннего α -излучения на свойства ионообменных материалов, находящихся в контакте с раствором. Исследования воздействия внутреннего α -излучения на свойства ионитов приводились на примере фосфорнокислого катионита (КФП) и некоторых анионитов. В качестве источника α -излучения был использован плутоний-238, сорбированный на изучаемых ионитах.

Было показано, что под воздействием α -излучения все исследованные смолы претерпевают значительные изменения, причем характер этих изменений несколько различен для фосфорнокислых катионитов и анионитов.

При облучении макропористых фосфорнокислых катионитов происходит деструкция смолы, сопровождаемая уменьшением механической прочности, потерей пористости и появлением новых ионогенных групп (карбоксильных). При больших дозах облучения ($\sim 10^9$ рад.) происходит частичное растворение смолы, при этом основными растворимыми продуктами радиолита являются отдельные цепи фосфорилированного полистирола и ионы PO_4^{3-} .

При α -облучении анионитов увеличивается набухание смол, уменьшается механическая прочность зерен и происходит частичное растворение смол. Емкость смол изменяется незначительно. Пористые аниониты частично утрачивают пористость.

Установлено, что в процессе облучения происходит разрушение смол, сопровождаемое появлением карбоксильных или карбоксильных групп. Аналогичные изменения свойств ионообменных смол происходят также под воздействием внешнего γ -излучения и под влиянием некоторых химических веществ. Таким образом, разрушение смол происходит, вероятно,

в результате их взаимодействия с продуктами радиолитических растворов, в которые помещены эти смолы.

Перечисленные в этой главе направления работ Радиового института продолжают интенсивно развиваться. Несомненно, что в настоящее время вопросы сорбции и ионного обмена радиоэлементов приобрели большое значение и что в дальнейшем они будут играть большую роль в развитии радиохимии.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучение электрохимического поведения радиоактивных элементов имеет большое значение как с практической, так и с чисто научной точки зрения. С одной стороны, электрохимический метод часто применяется для решения задач прикладного характера, так как позволяет получать радиоактивные вещества высокой химической и радиоактивной чистоты и является почти незаменимым для получения их в виде тонких и равномерных слоев, нанесенных на поверхность образца любой величины. С другой стороны, электрохимические методы исследования используются для изучения химических и физико-химических свойств радиоактивных изотопов, находящихся в состоянии крайнего разведения. Они позволяют судить о химическом состоянии вещества в растворе, валентности элемента, растворимости его соединений, степени гидролиза и т. п.

Кроме того, электрохимический метод может помочь в получении сведений, проливающих свет на природу явлений, которые сопровождают образование первых слоев электроосаждающегося вещества, дать представление о структуре поверхности и т. д.

Исследования по электрохимии радиоактивных элементов начали проводиться в Радиовом институте с середины 40-х годов.

Одна из первых работ в этой области, выполненная В. Г. Хлопиным и А. М. Гуревич, была посвящена определению окислительно-восстановительных потенциалов урана. Полученное значение стандартного потенциала системы уран (IV)—уран (VI), равное $+0.407$ в, было подтверждено в последующие годы многими исследователями.

В дальнейшем в различные периоды исследования по электрохимии радиоактивных элементов проводились под руководством Б. П. Никольского, Д. М. Зива, А. Г. Самарцевой, Г. С. Симицыной, А. М. Гуревич. Непосредственными участниками этих работ были Г. М. Суходолов, Л. И. Абрамова, Н. С. Колесникова, В. С. Зив, Б. И. Шестаков, С. Л. Фалдеев, В. Ф. Фатеев, Ю. П. Турбанов, В. Г. Рогозовец, М. Л. Яценко, Л. Ф. Преображенская; часть исследований проводилась в Ленинградском государственном университете В. А. Ипиной с сотрудниками.

В связи с чрезвычайно низкой концентрацией радиоактивных элементов определение критических потенциалов их выделения не может про-

водится снятием кривой плотность тока—напряжение. Для этих целей обычно используют метод Хевеши и Панета, заключающийся в определении зависимости скорости осаждения элемента на электрод от приложенного потенциала. В Радиевом институте был разработан более совершенный метод определения критических потенциалов выделения элементов, основанный на определении как скорости осаждения, так и скорости растворения радиоактивного изотопа (Д. М. Зив, Г. С. Сипицына, Б. П. Никольский). При использовании этого метода критический потенциал определяется не путем экстраполяции, как у Хевеши и Панета, а по пересечению экспериментальной кривой с осью абсцисс, что, естественно, дает более точные результаты. При этом в качестве анолита используются растворы, содержащие окислительно-восстановительную систему (например, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$), что обеспечивает большую устойчивость потенциала.

С применением указанного метода были проведены систематические исследования по электрохимии полония, позволившие получить сведения о состоянии полония в растворах, его валентности, процессах диспропорционирования и т. п.

Было показано, что процесс выделения полония на золоте вполне обратим, и была доказана применимость сокращенного уравнения Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \lg a$$

для случая выделения полония на золотых электродах из 0.1 н. HCl в интервале концентраций полония от $1.46 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-14}$ М.

Следует отметить, что решение вопроса о применимости уравнения Нернста к крайне разбавленным растворам является чрезвычайно сложным, зависит от целого ряда факторов и требует многочисленных дополнительных исследований для каждого элемента. В частности, одним из главных критериев, позволяющих заметить прямолинейную зависимость потенциала выделения от логарифма концентрации элемента, является удачный выбор электрода-подложки, который должен быть индифферентен по отношению к осаждающемуся металлу.

С помощью электрохимического метода было изучено валентное состояние полония в растворе и показано, что в слабокислых растворах наиболее устойчивой формой является четырехвалентный полоний. Впервые был определен нормальный потенциал восстановленной формы полония ($\varphi_0 = +0.678$ в) и доказано наличие у полония в растворах валентности $+2$, а не $+3$, как это предполагалось ранее.

Полученные значения валентностей полония еще раз подтвердили аналогию полония с теллуром и правильность положения его в главной подгруппе IV группы Периодической системы элементов Менделеева. В 40-е годы, когда была выполнена настоящая работа, вопрос о положении полония в Периодической системе был дискуссионным.

Далее было изучено влияние природы и концентрации кислоты на потенциал выделения полония. В солянокислых и уксуснокислых растворах с увеличением концентрации электролита выше 0.1 М наблюдается снижение потенциала выделения вследствие образования комплексных ионов с константой нестойкости порядка 10^{-11} — 10^{-12} .

С помощью электрохимического метода была определена растворимость гидроокиси полония, равная 10^{-10} моль/л, откуда было рассчитано произведение растворимости гидроокиси полония. Это значение находится в хорошем согласии с величиной произведения растворимости, полученной прямым путем с макроколичествами полония.

Было обнаружено диспропорционирование четырехвалентного полония на двух- и шестивалентный и вычислена концентрация каждой валентной формы в растворе.

Многие авторы, изучавшие электрохимическое поведение полония, находили, что электрохимическое выделение этого элемента на платине не подчиняется какой-либо закономерности. Исследования, проведенные в Радиевом институте, показали, что выделение полония на платине имеет вполне закономерный характер и потенциал выделения его в 0.1н. HCl при концентрации полония 10^{-10} моль/л равен $+1.327 \pm 0.003$ в.

Впоследствии был разработан метод количественного выделения полония на платиновом катоде из кислых растворов с крайне малым содержанием полония и большим количеством посторонних ионов.

Перечисленные выше электрохимические исследования, выполненные на индикаторных количествах полония, дали возможность еще в 40-х годах получить сведения по химии этого элемента. Опубликованные Бегналом через много лет данные по исследованиям в области химии полония с его макроколичествами полностью подтвердили полученные ранее результаты.

Было изучено также электрохимическое поведение висмута в широком интервале концентраций. Установлено, что ниже концентраций висмута 10^{-5} г-ион/л изотерма его распределения между золотым электродом и раствором выражается линейной функцией: $C_{эл} = K C_{р-р}$. Для указанных концентраций висмута критический потенциал выделения исследуемого элемента на золотых электродах не зависит от содержания висмута в растворе, для графитовых электродов при тех же условиях опыта наблюдается четкая линейная зависимость критического потенциала выделения (растворения) $\varphi_{в.р}$ от логарифма концентрации висмута в растворе $\lg C_{Вi}$.

Результаты этих опытов интерпретированы с точки зрения энергетических соотношений взаимодействия осажденного вещества с поверхностью электрода.

Определено значение формального стандартного потенциала висмута, равное 0.280 ± 0.005 в; эта величина близка к табличному значению.

Изучено влияние аэрации раствора на электрохимическое поведение малых количеств висмута. Установлено, что присутствие воздуха влияет на зависимость $\varphi_{в/р}$ от $\lg C_{Вi}$.

В то же время присутствие даже многовалентных катионов (La^{3+} и Th^{4+}) в концентрациях 10^{-3} — 10^{-4} не оказывает заметного влияния на величину и концентрационную зависимость $\varphi_{в/р}$.

Изучение влияния материала электрода (вольфрама, молибдена, тантала, меди, иридия, графита) на процессы выделения и растворения висмута и зависимость $\varphi_{в/р}$ от $C_{Вi}$ показало, что большую роль в изучаемых процессах играет присутствие на поверхности электрода адсорбированных слоев кислорода и фазовых окисных пленок. Влиянием таких слоев, по-видимому, можно объяснить явления гистерезиса и перенапряжения и выделения висмута для таких электродных материалов, как тантал, вольфрам и молибден.

Исследование электрохимического поведения малых и сверхмалых количеств сурьмы для ее сернистых растворов в интервале C_{Sb} от 10^{-10} до 10^{-1} г-ион/л на графитовых электродах показало, что при выделении сурьмы на графитовых электродах наблюдается линейная зависимость $\varphi_{в/р}$ от $\lg C_{Sb}$.

Исследовано электрохимическое поведение микро- и ультрамикроколичеств индия, меди, серебра, рутения, никеля и олова в их сернистых, солянокислых, азотнокислых и хлорнокислых растворах.

Электрохимическое поведение золота в широком интервале его концентраций в солянокислых растворах проводилось на танталовых, платиновых и графитовых электродах.

При этом было установлено, что кривая, выражающая зависимость потенциала выделения от логарифма концентраций, состоит из двух прямых, имеющих различный наклон к оси абсцисс. Эти четко выраженные линейные зависимости $\varphi_{в/р}$ от $\lg C_{Au}$ могут быть с успехом использованы для аналитического определения золота.

Для решения ряда вопросов геохронологии и геохимии, а также технологии, связанной с получением металлов платиновой группы, разработаны методы, основанные на определении электрохимического поведения осмия и рения в щелочных электролитах.

При изучении кинетики электрохимического осаждения мышьяка установлено, что скорость его выделения сильно зависит от содержания As в электролите. Предельный процент выделения мышьяка уменьшается с увеличением содержания элемента в растворе. При концентрации мышьяка в растворе выше $5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л практически не наблюдается выделения элемента. Это явление, вероятно, связано с тем, что выделенный на электроде в первый момент электролиза мышьяк образует устойчивую полупроводниковую пленку, препятствующую дальнейшему выделению элемента.

Определение концентрационной зависимости критического потенциала выделения мышьяка в широком интервале его концентраций в растворе на электродах, изготовленных из золота, серебра и графита, показало, что в области ультрамикроконцентраций (10^{-7} — 10^{-11} г-ион/л) критический потенциал выделения на золотых и серебряных электродах при изменении концентрации мышьяка остается постоянной величиной.

Для графитовых электродов в этом интервале концентраций существует четкая, хорошо воспроизводимая линейная зависимость.

Исследование влияния материала электрода на концентрационную зависимость потенциала выделения свинца в широком интервале концентраций показало, что материал электрода сильно влияет на концентрационную зависимость $\varphi_{кр} - \lg C_{Pb}$.

При выделении ультрамикроколичеств свинца на платиновых и золотых электродах величины критических потенциалов выделения не зависят от концентрации свинца в растворе.

Выделение свинца на платиновых электродах облегчено по сравнению с выделением на золоте, а тем более на графите. Электроосаждение свинца на графитовых электродах происходит с большим перенапряжением, и в отличие от золотых и платиновых электродов в области ультрамикроконцентраций наблюдается линейная концентрационная зависимость.

Проведенное изучение электрохимического выделения элементов из крайне разбавленных растворов на различных электродах свидетельствует о том, что материал электрода оказывает большое влияние на вид зависимости критического потенциала выделения элемента от его концентрации в электролите.

На основании проведенных исследований был разработан новый метод определения микро- и ультрамикроколичеств элементов — радиопотенциометрический метод анализа. Радиопотенциометрический метод анализа основан на зависимости критического потенциала электрохимического выделения элемента от его концентрации в растворе. Особенность этого метода состоит в том, что он применим как для радиоактивных элементов, так и для большинства других элементов, меченных радиоактивными индикаторами. Определение критического потенциала выделения элемента производится с помощью радиопотенциометрических измерений: находят зависимость величины изменения активности электрода от его потенциала, а затем определяют критический потенциал выделения исследуемого элемента.

Содержание в растворе определяемого элемента находят по калибровочной кривой зависимости $\varphi_{кр}$ от концентрации данного вещества в растворе для конкретных условий опыта. Описанный метод дает возможность определить ультрамикроколичества элементов и в тех случаях, когда выделившегося при электролизе вещества недостаточно для образования макрофазы и когда сокращенное уравнение Нернста неприменимо.

Чувствительность метода составляет 10^{-12} — 10^{-14} г-ион/л. Предел чувствительности в основном зависит от чувствительности радиометрических измерений и от удельной радиоактивности индикатора.

На основе радиопотенциометрического метода анализа были разработаны и опробованы практические методики определения микро- и ультрамикроколичеств ряда элементов. Эти методики имеют большое значение в ряде областей науки и народного хозяйства, так как бурное развитие атомной и полупроводниковой техники, микроэлектроники, производство лазерных материалов и т. д. выдвигает задачу получения сверхчистых веществ. И если в технологии очистки материалов, используемых в этих областях техники, достигнуты большие успехи, то чувствительность аналитических методов определения примесей в данных материалах часто еще не отвечает полностью технологическим требованиям. В связи с этим же разработана методика определения висмута (10^{-2} — 10^{-12} г) и сурьмы (10^{-2} — 10^{-10} г) в промышленных образцах германия.

Для радиопотенциометрических определений микро- и ультрамикроколичеств элементов был предложен комбинированный электрод с ультрамикропоровой поверхностью, величина которой может меняться по желанию исследователя в 10^3 — 10^6 раз. Комбинированный электрод представляет собой подложку из металла (I) с высоким перенапряжением выделения исследуемого элемента. На нее электрохимически наносится ультрамикроколичество металла (II), на котором выделение изучаемого элемента происходит значительно легче по сравнению с электроосаждением на подложке из металла (I).

Таким образом, на поверхности подложки образуются микроучастки, на которых происходит локальное выделение определяемого элемента. Количество электроосажденного металла (II) контролируется с помощью радиоактивного индикатора. Это позволяет подобрать оптимальные условия сдвига критического потенциала выделения при изменении концентрации исследуемого элемента в растворе, что дает возможность получить высокие концентрационные сдвиги потенциалов выделения, расширить диапазон определяемых элементов и увеличить точность определения.

На основе золото-танталовых комбинированных электродов разработана радиопотенциометрическая методика определения микро- и ультрамикроколичеств свинца в кремнии и в двуокиси кремния.

С целью применения радиопотенциометрического метода для определения радиоэлементов, стоящих в ряду напряжений значительно левее водорода (например, трансурановые элементы), проводились исследования по изучению электрохимического поведения микро- и ультрамикроколичеств элементов в неводных органических средах.

Для отработки методики и сравнения электрохимического поведения малых и ультрамалых количеств элемента был выбран мышьяк, так как его электрохимическое поведение в водных средах было изучено достаточно подробно. Для выбора подходящего электролита было изучено

электрохимическое поведение микро- и ультрамикроколичеств мышьяка в ацетоне, метилэтилкетоне и н. изобутиловом спирте, и показано, что как в водных, так и в неводных электролитах осаждается только трехвалентный мышьяк, а пятивалентный остается в растворе.

Обнаружено, что поляризационные кривые выделения мышьяка из неводных сред имеют более сложный вид по сравнению с поляризационными кривыми выделения этого элемента из водных электролитов, что указывает на различный характер выделения мышьяка из этих сред. В настоящее время проводятся исследования электрохимического поведения трансурановых элементов в неводных электролитах.

Для проведения радиопотенциометрических исследований создан полуавтоматический радиопотенциометр с программным устройством.

При исследовании физико-химических свойств радиоэлементов, находящихся в растворах в крайне разбавленном состоянии, обычный полярографический метод не применим вследствие его относительно низкой чувствительности. Для изучения поведения трансурановых элементов при их концентрации в растворах ниже 10^{-7} моль/л может быть применен разработанный в последние годы радиополярографический метод.

Сущность этого метода заключается в том, что вместо обычной полярографической кривой сила тока—напряжение определяется зависимость величины радиоактивности ртутной капли за время электролиза от приложенного напряжения. Величина радиоактивности ртутной капли эквивалентна парциальной силе тока, приходящейся на исследуемый элемент. С помощью радиополярографического метода могут изучаться элементы, которые восстанавливаются под действием электрического тока до нулевой валентности или образуют с ртутью амальгаму. Радиополярографический метод применим к исследованию электрохимических процессов при разряде ионов и комплексных соединений. Он также может быть использован для определения ряда физических и физико-химических констант, числа электронов, участвующих в реакции, коэффициента диффузии, произведения растворимости, констант диспропорционирования и т. д.

С помощью усовершенствованной ячейки было проведено радиополярографическое исследование растворов свинца и в интервале его концентрации от 10^{-12} до 10^{-3} моль/л. Этим методом было изучено электрохимическое поведение кадмия и цинка и их совместное выделение. Было также проведено исследование радиополярографического поведения кюрия. Исследования показали, что радиополярографический метод весьма перспективен для изучения трансурановых элементов.

Еще в 1950 г. в Радиевом институте был разработан количественный метод электрохимического выделения урана на платиновом катоде из пероксидно-щелочной среды. Метод позволяет отделять малые весовые количества урана от железа, алюминия, фосфора, а также быстро выделять уран из растворов оксалатов, сульфатов и ацетатов щелочных ме-

таллов. Преимущества метода заключаются в низкой плотности тока (1 ма/см^2) и в образовании на поверхности катода идеального слоя плотностью до 0.25 мг/см^2 . В механизме предложенного метода существенную роль играют процесс термического разложения в растворе трипероксоуранилата иона $[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-}$, протекающий в условиях электролиза ($\text{pH}=14$, $t \sim 100^\circ\text{C}$) по схеме $[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{OO})(\text{OH})_2]^{2-} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, и процесс электрохимического восстановления гидроксильных комплексов уранила с образованием на поверхности катода труднорастворимых соединений, представляющих собой, по-видимому, смесь гидроксокомплексов урана (IV) и урана (VI).

Был также разработан аналогичный метод полного выделения микроколичеств нептуния как совместно с ураном, так и в чистом виде из пероксидно-щелочной среды.

Широкое применение нашли разработанные в Радиевом институте количественные методы электролитического выделения тория, урана, нептуния и плутония из растворов таких кислот, как азотная, серная, соляная, хлорная и щавелевая, при концентрации водородных ионов электролита 10^{-3} M .

Определяющим фактором для количественного электролитического выделения урана, нептуния и плутония является концентрация водородных ионов. Было найдено, что зависимость выхода электролитического выделения урана и плутония от pH раствора выражается кривыми с широким максимумом, положение которого тем более сдвинуто к меньшим значениям pH , чем легче гидролизуетея ион радиоэлемента. Иначе ведет себя нептуний, который в широком интервале значений pH находится в исходном растворе в виде устойчивых к гидролизу ионов пятивалентного нептуния.

Разработанный в институте электролитический метод выделения церия и гольмия может быть использован как в аналитических целях, так и для изготовления тонких пленок при изучении изотопного состава этих элементов.

Изучение кинетики электрохимического выделения америция и кюрия при различных значениях pH электролита позволило создать количественный метод электроосаждения этих элементов из водных растворов.

Для количественного разделения урана и плутония разработан электрохимический метод, основанный на переводе плутония в четырехвалентное, а урана в шестивалентное состояние. При строго определенных условиях электролиза четырехвалентный плутоний осаждается на платиновом катоде в количествах $98-99\%$, а шестивалентный уран полностью остается в растворе. Этот способ электрохимического разделения индикаторных количеств урана и плутония широко используется в препаративной и аналитической химии этих элементов.

Оригинальность метода заключается в том, что разделение таких близких в химическом и электрохимическом отношении элементов, как уран и плутоний, осуществляется в простейшей электролитической ячейке без разделения катодного и анодного пространств.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАДИОХИМИИ

Разносторонние исследования физико-химических свойств элементов, проводившиеся систематически в Химическом отделе Радиового института, включали и изучение окислительно-восстановительных процессов. Эти исследования были начаты В. Г. Хлопиным с сотрудниками (А. Г. Самарцева, А. М. Гуревич, Л. Е. Кауфман). В 1934 г. были синтезированы соединения двухвалентного полония. В этой работе для установления валентности полония в полученных соединениях был применен метод сокристаллизации, и, таким образом, была впервые показана возможность получения полония в двухвалентном состоянии. Впервые был измерен окислительный потенциал пары $U(IV) - U(VI)$ в сернокислой среде. Разработан новый объемный метод определения урана, основанный на его восстановлении солями трехвалентного титана.

В дальнейшем работы по поиску новых реакций окисления—восстановления радиоактивных элементов проводились школой академика А. А. Гринберга: Ф. М. Филиновым, Ю. Н. Кукушкиным, Е. А. Шапуковым, Б. В. Птицыным, Г. И. Петряком, Л. Е. Никольской, Д. Н. Быховским, В. Е. Вяткиным. В препаративной и аналитической радиохимии А. А. Гринберг был пионером применения озона.

Первые исследования процесса окисления плутония озоном были выполнены еще в 1948 г. В дальнейшем проводились детальные исследования стехиометрии, катализа и кинетики при реакциях окисления актинидов и осколочных элементов озоном. Эти исследования позволили выявить оптимальные условия окисления различных элементов озоном и способствовали широкому его применению в радиохимических исследованиях и препаративной радиохимии. Одновременно были отмечены интересные особенности механизма процессов окисления озоном. В частности, было показано, что для таких актинидных элементов, как плутоний, скорость окисления иона $Pu(IV)$ определяется скоростью его гидролиза. В ходе исследования механизма процесса озонирования была выявлена большая роль промежуточных нестойких соединений, образующихся в таких реакциях. Так, например, в 1970 г. было установлено, что в процессе окисления озоном наряду с окислителями образуются нестойкие восстановители, причем в определенных условиях их влияние на ход процесса

может стать доминирующим. В частности, при концентрации азотной кислоты в растворе ~ 0.2 н. четырехвалентный церий может быть количественно восстановлен путем озонирования. При изменении условий достигается частичное термодинамическое равновесие валентных форм церия, соотношение которых зависит от условий опыта.

Результаты этой последней работы подтверждают вывод о возможности частичных термодинамических равновесий в необратимой полностью системе, к которому пришли ранее Б. П. Никольский, М. В. Посвольский и Л. И. Крылов на основании исследования взаимодействия плутония с перекисью водорода в буферных растворах.

А. А. Гринбергом предложен метод восстановления соединений актинидов ронгалитом. Преимущества этого метода заключаются в весьма низком потенциале ронгалита, быстром протекании реакций восстановления, а также в том, что раствор восстанавливаемого элемента не загрязняется ионами тяжелых металлов. Таким методом были получены оксалаты, фториды и другие соединения четырехвалентного урана. В дальнейших исследованиях была изучена стехиометрия реакции и установлены оптимальные условия восстановления отдельных элементов. В результате этих работ метод восстановления ронгалитом получил широкое применение в радиохимической практике.

Оригинальное направление в исследовании окислительно-восстановительных процессов было развито в работах, которые показали, что лиганд, находящийся во внутренней сфере комплекса, может в некоторых случаях вступать в реакции окисления—восстановления, нехарактерные для данного лиганда в несвязанном состоянии. Так, например, аммиак и некоторые амины, координированные во внутренней сфере комплексов четырехвалентной платины, могут взаимодействовать с хлором, переходя в хлорамины или в дихлорамидную группу. В некоторых случаях, например при высокотемпературном хлорировании комплекса платины с этилендиамином, последний переходит в альдимин. Аналогичные реакции имеют место также при бромировании комплексов платины. Большое внимание в этих работах уделено исследованию механизма реакции восстановления. Показано, что реакции хлорирования аминов в комплексе протекают путем непосредственного взаимодействия гипохлорита с комплексным ионом (ионный механизм).

В последние годы в Радиовом институте наряду с исследованиями процессов окисления урана и плутония проводилось изучение окислительно-восстановительных свойств нептуния. Так, А. А. Чайхорский исследовал диспропорционирование пятивалентного нептуния в концентрированных растворах азотной кислоты и установил условия количественной стабилизации нептуния в заданной валентной форме.

Возрастающая роль процессов экстракции в радиохимии и радиохимической технологии обуславливала необходимость изучения реакций окисления—восстановления радиоактивных элементов в органической фазе.

В Радиевом институте это направление представлено работами В. М. Вдовенко, Д. И. Суглобова и др., которые исследовали восстановление некоторых комплексов уранила в органических средах. В результате этих работ было показано, что восстановление уранила может протекать в органических растворах с разрушением или же с сохранением кислородных связей уранила. К первому типу реакций относятся реакции восстановления трихлоридного комплекса уранила хлоридом титана (III). Эта реакция протекает в ацетонитриле, ацетоне, метане, трибутилфосфате и диметилформамиде с образованием титанила и четырехвалентного урана. По второму типу протекает восстановление триперхлоратного комплекса уранила тридециламином в бензоле или четыреххлористом углеводе. В этом случае продуктом восстановления является полимер, включающий кислородные мостики. Уран в этом полимере является пятивалентным.

В последние годы во всем мире интенсивно изучаются индуцированные реакции окисления—восстановления. Эти реакции характеризуются тем, что взаимодействие двух компонентов вовлекает в нее третий инертный компонент, не реагирующий по отдельности ни с одним из двух первых компонентов. Сущность этого явления, называемого также химической индукцией, заключается в том, что в первичной самопроизвольной реакции образуется промежуточное соединение, весьма нестойкое и активное, которое и вовлекает в реакцию инертный компонент.

Несмотря на большой объем исследований, выполняемых в области индуцированных реакций, для актиноидов реакции такого типа до последнего времени описаны не были. В конце 60-х годов поиски и исследование подобных реакций были предприняты группой сотрудников академика Б. П. Никольского. Работы проводились под руководством М. В. Посвольского, И. И. Цирлиным, Г. С. Марковым, Э. П. Морозовой. В результате этих исследований в 1968 г. была описана группа новых реакций индуцированного окисления плутония, протекающих при восстановлении хромовой кислоты в растворах, содержащих низшие валентные формы плутония. Индуктором, т. е. веществом, вызывающим индуцированную реакцию, может быть в данном случае любой восстановитель, реагирующий с заметной скоростью с хромовой кислотой и не восстанавливающий мгновенно шестивалентный плутоний. Была найдена также группа реакций индуцированного восстановления шестивалентного плутония, протекающего в буферных растворах при взаимодействии перманганат-иона с перекисью водорода, щавелевой кислотой или ионом нитрита.

Особое внимание было уделено детальному изучению факторов, определяющих выход конечных продуктов индуцированной реакции. Исследование показало, что выход индуцированной реакции в первую очередь зависит от природы индуктора (т. е. от скорости реакций индуктора и акцептора с промежуточным соединением). Так, например, при восстановлении хромовой кислоты в азотнокислых растворах искусственным альдегидом легко достигается количественное окисление плутония до шестива-

лентного состояния. При применении в качестве индуктора железа или нитрита выход шестивалентного плутония незначителен.

Существенное влияние на величину выхода индуцированной реакции оказывают также соотношение исходных концентраций индуктора и акцептора и тип кинетической системы, в которой проводится реакция. Экспериментальные исследования, а также расчет, выполненный на ЭВМ для простейшей теоретической модели индуцированной реакции, показали, что в открытой кинетической системе (при постепенном введении раствора индуктора в смесь остальных компонентов реакции) выход конечной формы акцептора всегда выше, чем в закрытой. Таким образом, при применении индуцированных реакций в препаративных целях их целесообразно осуществлять в открытой кинетической системе.

Проведенные исследования показали, что индуцированные реакции, и в частности индуцированное окисление плутония хромовой кислотой, весьма чувствительны к катализу. Незначительные примеси таких элементов, как церий, марганец, медь, могут резко изменять величину выхода шестивалентного плутония. Каталитический эффект обусловлен протеканием дополнительных индуцированных реакций, в которых катализатор выступает как дополнительный акцептор.

При исследовании процессов катализа индуцированных реакций Б. П. Никольским, М. В. Посвольским и И. И. Цирлиным обнаружен не описанный в литературе своеобразный вид катализа, при котором изменение механизма реакции не изменяет ее скорости или выхода. Это явление, названное авторами псевдокатализом, представляет собой крайний случай индуцированной реакции, при которой начальная форма акцептора мгновенно регенерируется за счет обратной реакции с индуктором. Внешне псевдокатализ проявляется в неожиданных резких каталитических эффектах при осуществлении индуцированных реакций в растворах, содержащих примеси.

Описанные в настоящем разделе исследования в области окислительно-восстановительных процессов, выполненные сотрудниками Радиевого института, существенным образом дополнили современные представления в области химии актинидов и других элементов.

ХИМИЯ ОКСИДОВ УРАНА

В 1943 г. в Радиевом институте из оксидов UO_2 и UO_3 при относительно низкой температуре ($< 300^\circ C$) была синтезирована закись-окись урана. Ход реакции синтеза подчинялся уравнению Яндера. Теплота активации была найдена равной 16 ккал./моль.

С этого момента под руководством Ю. М. Толмачева начали проводиться (сперва в малых, а в последние годы — в значительно больших

масштабах) исследования химических и физических свойств окислов урана и для сравнения — окислов других металлов. Эти исследования выполнялись Н. И. Блиновой, Т. А. Ильинской, Г. В. Малининым, Э. А. Москальковой, В. В. Осиповой, Л. П. Родионовой, В. М. Солнцевым, В. Н. Ушатским, Л. В. Ширяевой и В. Б. Ядринцевым.

В 1960 г. при исследовании кинетики растворения закиси-окиси урана в водных растворах серной кислоты в отсутствие окислителей было обнаружено неизвестное до тех пор явление, а именно преимущественный переход шестивалентного урана в раствор в начальной стадии растворения окисла. Растворение совершается в две стадии. Начальное растворение имеет диффузионный характер. Растворение основной массы окисла протекает в кинетической области. Скорость реакции определяется концентрацией недиссоциированной серной кислоты. Зависимость скорости растворения от концентрации H_2SO_4 и температуры описывается уравнением:

$$v = 3.36 \cdot 10^7 [H_2SO_4] \exp\left(-\frac{19400}{RT}\right).$$

Преимущественный переход U (VI) в раствор кислоты ведет к изменению состава окисла, оставшегося к данному моменту реакции нерастворенным. Получаемые при этом предельные составы окислов зависят от условий растворения (главным образом от концентрации H_2SO_4) и являются равновесными. Изменение состава окисла является обратимым. При высоких концентрациях H_2SO_4 в раствор переходит преимущественно U (IV) и окислы меняют свой состав в сторону U_3O_8 .

В результате проведенных экспериментов было установлено, что при неполном растворении U_3O_8 в слабых растворах H_2SO_4 получается новый окисел урана — U_2O_5 , который до этого не был известен в чистом виде, а лишь в смеси с другими окислами урана. Поэтому он был изучен более подробно.

Пятиокись урана имеет гексагональную решетку с параметрами: $a=6.814 \text{ kX}$ и $c=4.118 \text{ kX}$. Гексагональная фаза пятиокиси урана образуется при растворении в кислоте окислов с составами ниже $UO_{2.640}$ и устойчива при температурах не выше 145°C .

При невысоких температурах ($< 100^\circ \text{C}$) U_2O_5 медленно окисляется до $UO_{2.635}$. Скорость окисления мало зависит от давления кислорода ($\approx p_{O_2}^{0.05}$). Кинетика окисления удовлетворительно описывается диффузионным механизмом. Энергия активации диффузии одинакова для процесса окисления в кислороде и в воздухе и равна $16 \pm 3 \text{ ккал./моль}$.

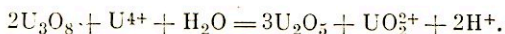
При изучении ИК-спектров различных окислов урана найдено, что колебание с частотой в 961 см^{-1} характерно для решетки U_2O_5 . На основании собственных измерений магнитной восприимчивости U_2O_5 и U_3O_8 и литературных данных о диамагнитной восприимчивости соединений и поляризационном парамагнетизме UO_3 сделаны следующие выводы. Сов-

падение найденного для U_2O_5 значения магнитного момента 1.74 с теоретическим значением 1.73 для одного неспаренного электрона подтвердило предположение, что U_2O_5 является соединением пентавалентного урана. Вхождение в структуру закиси-оксида урана пентавалентного урана и неравноценность атомов урана в этом окисле также получили экспериментальное доказательство.

Показано, что при взаимодействии U_3O_8 с хлорной, азотной и соляной кислотами можно, благодаря реакции преимущественного растворения, получить U_2O_5 . При растворении в фосфорной, борной, уксусной, щавелевой и лимонной кислотах получаются промежуточные между U_3O_8 и U_2O_5 окислы.

Исследовано растворение в серной кислоте кубической фазы U_4O_9 и тетрагональных окислов β - и γ - U_3O_7 . Установлено при этом, что растворение происходит с незначительным изменением химического состава и что другие оксидные фазы не образуются. Найдено, что нижняя граница существования фазы U_4O_9 при $90^\circ C$ проходит вблизи состава $UO_{2.231}$, а фазы β - U_3O_7 — вблизи состава $UO_{2.287}$.

В последние годы были начаты исследования реакционной способности окислов урана, а именно их окислительно-восстановительные реакции, которые раньше практически совсем не изучались. Обнаружено, что U_3O_8 при комнатной температуре быстро восстанавливается водными растворами сульфата U (IV) до U_2O_5 . Реакция протекает по уравнению:

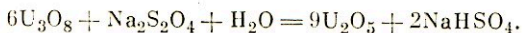


Кинетика реакции хорошо описывается уравнением:

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt,$$

где x — разность кислородных показателей исходного окисла и образовавшегося к моменту времени t ; a — разность показателей исходного и предельного, конечного окисла. Теплота активации для температур между 0 и $40^\circ C$ найдена равной 12 ± 2 ккал./моль.

Водные растворы гидросульфита натрия также достаточно быстро восстанавливают U_3O_8 до U_2O_5 . Реакция идет по уравнению:



Кинетика реакции хорошо описывается уравнением, приведенным для восстановления U_3O_8 растворами U (IV). Теплота активации найдена равной 9.0 ± 1.4 ккал./моль. Исследования окислительно-восстановительных реакций твердых окислов обещают дать интересные результаты и будут продолжаться и расширяться.

В результате исследования природы так называемых гидратов UO_3 — $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, — было установлено, что $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является гидроксидом уранила — $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гидратом гидроксида уранила, $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимость $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20°C была найдена равной $1.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л, причем оказалось, что и в водных растворах это соединение существует в виде гидроксида уранила.

В связи с работами по определению выходов ряда осколков при делении урана нейтронами было проведено исследование процесса выделения Mo^{99} из облученных окислов урана: UO_2 и U_3O_8 . Поставленные для изучения скорости выделения Mo^{99} из облученных окислов при их нагревании эксперименты помогли найти некоторые причины сложного поведения Mo^{99} . Решающее значение при этом, как оказалось, имеют превращения, испытываемые самими оксидами урана: их термическое разложение, изменения в структуре окислов, изменения поверхности, отклонения от стехиометрического состава и т. п. Удаление Mo^{99} из зерен порошков UO_2 и U_3O_8 при их нагревании имеет преимущественно диффузионный характер и большей частью происходит в две стадии с разными теплотами активации (например, 50 и 23 ккал./моль для U_3O_8).

В 1962 г. было начато исследование термического разложения окислов урана и ряда окислов других металлов. Приведенный ниже материал является некоторым обобщением результатов, полученных при изучении разложения окислов U, Pb, Mn, Co и Cr. В этих экспериментах наряду с использованием формально-кинетического метода анализа (определение энергии активации E_a и предэкспоненты A_0 , установление закона разложения) осуществлялась и регистрация атомарного кислорода, появляющегося в реакциях разложения некоторых окислов. Опыты показали, что при протекании реакций диссоциации U_3O_8 , UO_{2+x} , Pb_3O_4 и Co_3O_4 выделяется атомарный и молекулярный кислород (они названы реакциями 1-го типа). При термической диссоциации других окислов выделяется только молекулярный кислород (реакции 2-го типа).

Установлено, что реакциями 2-го типа являются следующие: $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbO}$, $\alpha\text{-UO}_{3-x} \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$, $\beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, $\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ и некоторые другие. Приведенный перечень может быть несколько расширен на основании результатов работ других исследователей. Эксперименты показали, что если реакция термолитического окисла принадлежит к 1-му типу, то она обратима. Если при диссоциации окисла выделяется только молекулярный кислород, то такая реакция является необратимой. Реакциям 1-го типа, протекающим на воздухе, соответствуют большие, чем реакциям 2-го типа, значения E_a и A_0 .

До недавнего времени общепризнанной была следующая схема процесса термолитического разложения твердых окислов: 1) образование атомов кислорода, адсорбированных на границе раздела фаз, 2) молекуляция их, 3) десорбция молекул O_2 и 4) возникновение зародышей новой фазы и их рост. Сопоставление полученных результатов привело к выводу, что механизм реак-

ций термического разложения окислов 2-го типа должен быть отличен от общепринятого. Было высказано предположение, что в этих реакциях молекулярный кислород образуется непосредственно при распаде исходной фазы высшего окисла. Обоснованием этого предположения были опыты по регистрации атомарного кислорода, а также близость значений E_a и теплового эффекта указанных реакций. Показав, что решетку CrO_2 можно трансформировать в решетку Cr_2O_3 , удаляя кислород парами, мы получили кристаллографическое подтверждение предложенной модели. Не противоречит указанной схеме и необратимость реакций термического разложения окислов 2-го типа.

Реакции термической диссоциации 1-го типа сопровождаются выделением атомарного кислорода. Механизм этих реакций, вероятно, близок к общепринятому. В то же время проведенные недавно исследования выявили некоторые весьма интересные обстоятельства.

Как указывалось, реакции термоллиза 1-го типа являются обратимыми. Поэтому для определения истинных значений энергии активации эти реакции необходимо проводить в таких условиях, когда влиянием обратимости на кинетику происходящих в веществе процессов можно пренебречь. Эксперименты по исследованию реакции термического разложения $\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$ в вакууме показали, что ее ход при степенях превращения α от 3—5 до 80—90% хорошо описывается уравнением Авраами—Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_0 t^2).$$

Величина истинной энергии активации оказалась равной 45 ± 15 ккал./моль. Так как для эндотермических реакций строение переходного комплекса близко к строению продуктов реакции, то в случае совпадения схемы указанной реакции с общепризнанной E_a должна быть близкой к тепловому эффекту реакции ($\text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{PbO} + \text{O}$), который равен 80 ккал./г-атом кислорода.

В литературе описаны случаи, когда энергия активации оказывается меньше теплового эффекта реакции. Объяснение этого парадоксального явления для реакций в газовой фазе заключается в том, что получающиеся при сильно эндотермических реакциях продукты «заморожены», т. е. обладают запасом внутренней энергии меньшим, чем средняя внутренняя энергия, которую они имели бы после достижения теплового равновесия в системе. Для гетерогенных реакций термического разложения твердых окислов причина подмеченной закономерности, возможно, и иная. Во всяком случае необходимо более широкое изучение реакций термической диссоциации 1-го типа.

Полученные при описанных выше исследованиях химических и физических свойств окислов урана и ряда других металлов общие результаты и данные говорят о сложности процессов, в которых участвуют твердые вещества. Здесь, как это уже давно установлено, наблюдается, как

правило, зависимость поведения веществ от их предыстории. Совершенно очевидно, что только длительные и детальные исследования поведения и свойств твердых соединений помогут заменить это весьма неопределенное понятие («предыстория») на конкретные параметры, на их определенное сочетание. Представляется вероятным, что такими параметрами могут быть, например, величина поверхности, степень отклонения от стехиометрического состава, природа дефектов в структуре твердых тел, фазовые соотношения и т. п.

В самом начале развития исследований окислов урана возникла необходимость иметь данные по фотохимическим свойствам растворов солей U (IV). Поэтому были изучены спектры поглощения в видимой области растворов хлорида, бромиды и сульфата U (IV) и аммонийной соли уранооксалата. Для каждой соли найдено по 10 полос поглощения. Характер смещения полос при разбавлении позволил высказать предположение о природе носителя поглощения. Таковым для водных растворов солей типа $U^{4+} A_n$ является гидратированный ион U^{4+} , а для раствора $(NH_4)_4 [U(C_2O_4)_4]$, по-видимому, анион $[U(C_2O_4)_3 (H_2O)_2]^{--}$. После этого было проведено исследование фотохимических свойств растворов солей U (IV).

Установлено, что окисление растворов уранооксалата аммония кислородом при освещении видимым светом является чисто фотохимической реакцией. Реакцию ведет возбужденный ион U^{4+} . Одновременно с окислением U (IV) до UO_2^{2+} происходит окисление оксалатных групп в отношении 1 : 1.

Подкисление растворов сульфата и хлорида U (IV) соответственно серной и соляной кислотами приводит к резкому замедлению окисления U^{4+} кислородом, и реакции становятся в основном фотохимическими. Темновые реакции не идут.

ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ В ФИЗИКЕ И ХИМИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

(Исследование диффузии в твердых телах и растворах)

Метод радиоактивных индикаторов открывает широкие возможности для изучения миграционных процессов в растворах и кристаллах, установления форм существования примесей в твердых телах, исследования реакций обмена в гетерогенных системах и т. п. Поэтому не случайно, что использование сначала природных, а затем и искусственных радиоактивных изотопов для решения ряда задач по физике и химии конден-

сированного состояния нашло в Радиовом институте свое применение еще в довоенные годы. Вначале эти работы, выполнявшиеся Б. А. Никитиным и Э. К. Герлингом, были связаны в основном с определением эманулирующей способности минералов и солей, затем в многочисленных исследованиях рассматривались вопросы самодиффузии и миграции растворенных атомов как в твердых телах, так и в водной фазе.

В конце 30-х—начале 40-х годов Д. Г. Алхазовым, А. П. Ратнером и А. П. Муриным был осуществлен цикл теоретических и экспериментальных работ по изучению термической диффузии в водных растворах сильных электролитов. Продолжение этих исследований привело, в частности, к экспериментальному подтверждению закона аддитивности ионных коэффициентов $S_{оре}$ (коэффициент $S_{оре}$ D'/D равен отношению коэффициентов термической и концентрированной диффузии) в разбавленных растворах сильных электролитов. Аддитивность коэффициентов $S_{оре}$ позволяет, зная величину D'/D для группы слабых растворов с общим катионом (или анионом), например группы $CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, и проведя по одному определению для раствора соли аналогичной группы, например Na_2SO_4 , вычислить коэффициенты $S_{оре}$ для всех остальных членов группы, т. е. для $NaNO_3$ и $NaCl$. Этот же закон позволяет рассчитывать парциальные гомогенные термоэде отдельных ионов с точностью до аддитивной постоянной.

Исследования процессов диффузии в твердых телах были распространены на ионные соли, технологически важные полупроводниковые соединения $A_{III}B_V$ и осколочные элементы, образующиеся в окислах урана, облученных в реакторе.

В многочисленных работах, выполненных А. П. Муриным с сотрудниками, подчеркивалась особая важность определения коэффициентов диффузии собственных атомов и примесей для изучения структуры реального кристалла и протекающих в нем процессов. Метод радиоактивных индикаторов является практически единственным для изучения самодиффузии. В сочетании с изучением ионной проводимости этот метод позволяет установить тип разупорядочения кристаллической решетки (по Френкелю или по Шоттки) и выявить механизм миграции ионов в твердом теле. В экспериментах использовались несколько вариантов исследования диффузии и подвижности в электрическом и тепловом поле: поглощение излучения изотопов, диффундирующих внутрь кристалла; измерение активности тонких слоев вещества после диффузии радиоактивных изотопов с поверхности в глубь твердого тела; измерение интегральной активности образцов, находящихся в идеальном контакте; измерение выхода радиоактивных изотопов из глубины кристалла на его поверхность и другие.

В результате исследований были определены коэффициенты диффузии собственных и примесных ионов в кристаллах галогенидов серебра и щелочных металлов, в том числе и под гидростатическим давлением до 10 кбар;

подвижности ряда ионов по вызванному электрическим полем смещению диффузионного «профиля»; растворимости допирующих примесей и т. п.

Уже в первых опытах по диффузии меченых атомов серебра в кристаллах AgBr было обнаружено, что измеренные коэффициенты диффузии значительно меньше рассчитанных из данных измерений подвижности в электрическом поле по общеизвестному уравнению А. Эйнштейна. Объяснение этого эффекта, данное вскоре Бардином и Херингом, вызвало широкий интерес к этому на первый взгляд парадоксальному явлению, обусловленному пространственной корреляцией последовательных «прыжков» меченых атомов в кристаллической решетке. В настоящее время «корреляционным» и родственным им «изотопным» эффектам посвящены буквально сотни работ и ряд фундаментальных монографий.

Исследование диффузии и подвижности меченых ионов примесей (в первую очередь двухвалентных, таких как Ca^{++} , Cd^{++} , Mn^{++} и др.) в ионных кристаллах типа NaCl позволило определить эффективный заряд ряда квазихимических комплексов примесь—вакансия и с помощью сравнительно элементарных соображений в рамках модели «слабой связи» определить время жизни подобных кинетически достаточно устойчивых образований.

В результате исследования термооде в ионных кристаллах и изучения термической диффузии примесных ионов методом радиоактивных индикаторов были вычислены значения ряда параметров термодинамики необратимых процессов в ионных кристаллах («теплоты» диффузии и т. п.).

Отметим еще некоторые конкретные факты как примеры полученных результатов. Было обнаружено, что определенные методом меченых атомов коэффициенты самодиффузии анионов в щелочногалогенидных солях и галогенидов серебра в поликристаллических образцах больше, чем в монокристаллах, при одинаковой температуре. Поэтому можно полагать, что число переноса, например, ионов натрия в поликристаллических образцах хлористого натрия должно быть существенно меньше, чем в монокристалле.

Исследования самодиффузии ионов серебра в смешанных кристаллах $\text{AgBr} + \text{CdBr}_2$ показали, что изотерма самодиффузии серебра соответствует обычным представлениям об образовании твердого раствора замещения, в котором часть ионов серебра замещена ионами кадмия и эквивалентным числом вакансий в катионной части кристаллической решетки, и минимум на изотерме диффузии объясняется квазихимической реакцией «высаливания», а дальнейшее возрастание коэффициента самодиффузии при увеличении концентрации кадмия — увеличением числа вакансий в катионной подрешетке бромида серебра.

Большая серия работ была выполнена по исследованию диффузии радиоактивного изотопа ^{32}P , образовавшегося в кристаллическом KCl при облучении протонами высоких энергий; при этом были определены энер-

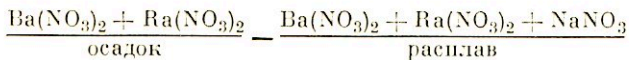
гии диффузии и эффективный заряд ионов фосфора и показано, что выделение радиофосфора на поверхность облученного образца достигается простым прогреванием. Были высказаны определенные предположения о состоянии атомов радиофосфора, «паведенных» ядерными реакциями, и проведено радиохимическое изучение системы KCl (^{32}P).

Диффузия в твердом теле обуславливает ряд физико-химических процессов, таких как реакция в твердой фазе, явление спекания, наконец, в некоторых случаях обмен в системах осадок—раствор и осадок—пар.

Математическая теория диффузионного обмена между твердой фазой и газом или раствором была развита А. Н. Муриным. Полученное оригинальное решение соответствующей задачи теории диффузии и, следовательно, аналогичной задачи теории теплопроводности было найдено позднее независимо К. Вагнером. Теория позволяет определить коэффициенты диффузии обменивающихся изотопных (меченых) или изоморфных ионов и тем самым дает (впервые использованный в совместной работе А. Е. Полесицкого и А. Н. Мурина) критерий установления механизма обмена путем диффузии или перекристаллизации.

Таким образом, была установлена возможность диффузионного обмена в таких изученных экспериментально системах, как $AgX—Ag^+$ (где $X—Cl, Br, I$), $AgX—X_2$ (где $X—Br$ или I). В последнем случае, как показали дополнительные опыты, быстрый обмен в системе твердое тело—газ определяется ускоренной диффузией атомов галогена, растворенных в твердой фазе, а сам обмен, видимо, идет за счет образования неустойчивых полигалогенидов.

Экспериментальные данные по обмену радия в системе



позволили вычислить эффективные значения коэффициентов самодиффузии радия в предположении диффузионного механизма обмена с ионами бария. С другой стороны, коэффициент самодиффузии ионов радия в кристаллах $Ba(NO_3)_2$ был определен по данным прямых диффузионных опытов методом ядер отдачи и оказался на шесть порядков ниже. Отсюда В. Г. Хлопиным, В. Р. Клокман, А. Н. Муриным и В. Д. Нефедовым было сделано заключение о том, что при установлении равновесия по микрокомпоненту процесс диффузии радия в кристаллах $Ba(NO_3)_2$ не играет роли и скорость обмена определяется скоростью перекристаллизации.

Успешное применение метода радиоактивных индикаторов к изучению кинетики простейших атомных процессов в конденсированных системах лишний раз показывает плодотворность хорошо скоординированных совместных усилий химиков и физиков. Такое характерное для Радиевого

института содружество плодотворно не только потому, что физические измерения имеет смысл проводить лишь для химически хорошо определенных систем, но и потому, что химические (физические) свойства системы неразрывно связаны с происходящими в ней физическими (химическими) процессами.

ИСТОЧНИКИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

В Радиевом институте с момента его образования большое внимание уделяется приготовлению различных радиоактивных препаратов для нужд лабораторий института и других научно-исследовательских учреждений АН СССР.

В 1943 г. в институте была организована специальная лаборатория препаративной радиохимии, в которой в течение ряда лет готовились препараты радия, радиотория, полония, радия *D* и др. В то же время в институте проводилась большая работа по выделению радиотория из радиевомезоториевых препаратов и по изготовлению светосоставов.

В этих работах принимали участие В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, А. Е. Полесицкий, Ю. М. Толмачев, Л. В. Комлев, В. М. Пермяков, П. Е. Старик, Э. К. Герлинг, А. А. Грицберг, Г. В. Горшков, М. Н. Ростова, А. Г. Самарцева, Л. М. Хромченко.

В последующие годы, особенно начиная с 1954 г., работы по созданию различных типов источников α -, β -, γ -излучения и нейтронных источников, а также методов их изготовления в Радиевом институте значительно расширились.

Источники радиоактивных излучений, разработанные в Радиевом институте начиная с 1954 г., можно подразделить на 5 основных групп:

1) источники для приборов технологического контроля и снятия за-

радиом статического электричества;

2) источники для калибровки дозиметрической и радиометрической

аппаратуры;

3) образцовые спектрометрические α -, β -, и γ -источники и источники на основе осколков деления;

4) мессбауэровские источники излучений;

5) нейтронные источники.

Основные работы по источникам α -, β -, γ - и нейтронных излучений велись под руководством Д. М. Зива, а затем Г. С. Синицыной. В руководстве многими работами по источникам принимали участие В. М. Венков, А. С. Кривохатский, Л. М. Крижанский, Ю. В. Хольнов, В. В. Федоров. Непосредственными участниками этих работ были Е. А. Волков, И. А. Шестакова, Д. Н. Мясоедов, Ю. В. Мазурек, В. А. Качалов, А. А. Михайлов, А. Ф. Архипов, Л. И. Абрамова, Г. С. Старосотников.

Г. П. Ловцюс, А. Ф. Беляцкий, А. Г. Самарцева, Б. М. Александров, Л. М. Белов, В. М. Пермяков, Г. С. Камашико, О. Г. Феофилов, В. Н. Терин, Ю. А. Корнилов, С. Л. Фаддеев, Б. П. Шестаков, Г. М. Суходолов, В. Ф. Фатеев, В. Г. Недовесов, П. И. Федотов, Ю. С. Егоров, Л. И. Шур, В. Н. Кузьмин.

Источники для приборов технологического контроля и снятия зарядов статического электричества

К источникам этой группы предъявляются особо жесткие требования в отношении их радиационной безопасности. Возможность радиоактивного загрязнения обслуживающего персонала и аппаратуры во время всего периода эксплуатации источников должна быть полностью исключена.

Работы по созданию безопасных в обращении источников α - и β -излучения были начаты в Радиевом институте в 1954 г., когда Д. М. Зивом было предложено в качестве фиксирующего материала для радиоактивных веществ использовать неорганические эмали. На этой основе был разработан метод изготовления источников α - и β -излучения путем сплавления радиоактивного продукта в слой неорганической эмали. Первые источники на основе неорганических эмалей были изготовлены из радия-226 и использованы при создании первого отечественного α -ионизационного манометра.

Дальнейшим развитием этого метода явилась разработка технологии изготовления α - и β -источников для снятия зарядов статического электричества и приборов технологического контроля, пригодной для промышленного выпуска таких источников в больших масштабах. Ю. В. Мазуреком было предложено в качестве защитных покрытий использовать тонкие оксидные пленки, что обеспечило высокую степень надежности источников и их радиационную безопасность.

В 1962 г. по технологии, разработанной в Радиевом институте, производится промышленный выпуск различных типов α - и β -источников на основе неорганических эмалей с защитными тонкими покрытиями из оксидов металлов.

На источники для снятия зарядов статического электричества и метод их изготовления получен патент за границей (Англия, Италия).

Параллельно с разработкой методов изготовления источников на основе неорганических шликерных эмалей проводились исследования по созданию источников с использованием тонкослойных растворных эмалей. Это позволило улучшить выход и спектр излучения изготавливаемых источников.

Начиная с 1961 г. источники для снятия зарядов статического электричества широко внедрялись на различных предприятиях страны.

Были исследованы условия возникновения зарядов статического электричества при производстве объемной пряжи (ф-ка «Веретено»), тонкого и технического сукна (к-т им. Тельмана), прорезиненных тканей (з-д «Красный треугольник»), пластмассовых и керамических пленок (з-ды «Комсомольская правда» и им. 2-й пятилетки) и т. п. Эти работы показали, что использование источников для снятия зарядов статического электричества в народном хозяйстве приносит большой экономический эффект и повышает безопасность работ.

Практическое применение нашли и разработанные в 1969 г. ампулированные γ -источники из америция-241, использующиеся в различных сортировочных устройствах (рудосортировочных машинах, картофелеуборочных комбайнах) и установках рентгенофлуоресцентного анализа.

Источники для калибровки дозиметрической и радиометрической аппаратуры

Потребность в источниках для калибровки радиометрической аппаратуры возникла одновременно с развитием радиохимии.

Первые источники, предназначенные для этой цели, изготавливались в Радиовом институте в 1945—1949 гг. из плутония-239 электрохимическим путем и из полония-210 путем возгонки и электролиза.

Бурное развитие атомной промышленности, широкое использование радиоизотопных методов в научных исследованиях, технике, медицине и сельском хозяйстве, необходимость постоянного контроля за радиоактивностью окружающей среды потребовали создания большого количества радиометрической и дозиметрической аппаратуры различного типа.

В связи с этим стала актуальной проблема промышленного выпуска различных видов градуировочных источников с высоким выходом α -излучения. Ввиду массового использования эти источники должны быть безопасны в обращении, не менять своих характеристик в течение всего времени эксплуатации (6—8 лет), выдерживать значительные перепады температуры и влажности.

В 1964—1966 гг. была разработана и внедрена в производство технология изготовления градуировочных α -источников из плутония-239, урана-234 и урана-238 с площадью активной поверхности от 1 до 160 см² и внешним излучением (2—5) 10^4 α -частиц/сек. · см². Источники удовлетворяют всем требованиям МРТУ и санитарно-гигиеническим требованиям; их промышленный выпуск производится с 1966 г.

В 1965 г. разработан метод изготовления незманирующих α - и β -источников из радия-226 и тория-228 для градуировки аэрозольных радиометров, применяющихся для определения концентрации аэрозолей на урановых и ториевых производствах.

Эти источники получили высокую оценку во Всесоюзном научно-исследовательском институте радиотехнических и физико-технических измерений (ВНИИФТРИ) и позволили создать новые методы определения радиоактивных аэрозолей в воздухе.

Образцовые спектрометрические источники (ОСИ)

Использование спектрометров ядерных излучений в работах, связанных с применением радиоактивных изотопов, позволило существенно повысить уровень исследований. К таким спектрометрам относятся сцинтилляционные γ -спектрометры, полупроводниковые α -, β - и γ -спектрометры и др. Для правильной эксплуатации установки такого рода необходимо калибровать как по эффективности регистрации излучений, так и по шкале энергий. С этой целью необходимо было создать единые для страны образцовые спектрометрические источники. Существенную роль в решении этих вопросов сыграл Радиевый институт.

Образцовые спектрометрические α -источники (ОСАИ)

ОСАИ называется источник α -частиц, основные параметры которого (собственная полуширина α -линий, активность и энергия испускаемых α -частиц) определены с высокой точностью. Характерной величиной, определяющей качество ОСАИ, является полуширина α -линии, связанная с потерями энергии α -частиц в источнике. По этой величине ОСАИ условно разбиваются на 3 категории: I категория ≤ 10 кэВ, II — 10—20 кэВ, III — 20—50 кэВ.

На межведомственном совещании в январе 1965 г. было принято совместное техническое задание на ОСАИ, по которому Радиевым институтом разработаны технология их изготовления и методика определения основных параметров.

Для массового производства ОСАИ был предложен простой и удобный метод, позволяющий прочно фиксировать радиоактивный изотоп (или смесь изотопов) на металлической подложке, заметно не искажая при этом спектра α -излучения источника.

Выделение изотопа на подложке из раствора производилось в виде тонкой пленки гидроокиси или основных солей, которая последующей термической обработкой превращалась в пленку окислов, прочно связанную с подложкой.

По разработанной технологии были изготовлены ОСАИ на основе ^{233}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm , $^{210}\text{Po} + ^{210}\text{Pb}$, ^{244}Cm , ^{226}Ra , ^{228}Th , ^{227}Ac .

ОСАИ из ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{210}Po , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm и ^{233}U имели активность изотопов от 0.1 до 10 мкюри. Для этих изотопов удалось получить источники с полушириной линии, равной 3—7 кэв.

С 1969 г. производится промышленный выпуск ОСАИ с прочнофиксированным слоем радиоактивного вещества. Аттестация выпускаемых ОСАИ производится в Радиовом институте.

В ряде случаев требуются спектрометрические источники с практически нулевой собственной полушириной. В Радиовом институте был разработан метод изготовления таких источников путем напыления радиоактивного вещества на подложку в вакууме.

В 1966 г. была изготовлена первая партия ОСАИ для прецизионных измерений. Полуширина α -линии, определенная с помощью магнитного спектрометра, оказалась ≤ 2 кэв.

В последние годы большое развитие получили методы анализа минерального сырья, продуктов его переработки, почв и других материалов, основанные на применении ядерных реакций типа (α, n) и (α, p) и характеристического рентгеновского излучения (при анализе легких элементов рентгенорадиометрическим методом) и т. п. Для этих целей очень перспективны α -источники на основе ^{238}Pu , ^{210}Po и ^{241}Am . Источники такого назначения из ^{238}Pu и ^{241}Am с максимальной удельной активностью до 100 мкюри/см² для ^{238}Pu и 20 мкюри/см² для ^{241}Am были изготовлены методом впекания (1965—1969).

С 1965 г. начаты работы, которые привели к созданию герметичных, безопасных в обращении α -источников из ^{238}Pu для рентгенорадиометрического анализа, пригодных для промышленной эксплуатации.

С этой целью были исследованы структуры и физико-химические свойства различных оксидных пленочных покрытий и определены оптимальные условия герметизации источников. Проведенные исследования позволили изготовить опытные образцы α -источников с удельной активностью до 10 мкюри/см² и использовать их для комплектации серийно выпускаемой аппаратуры для ядернофизического анализа. Разработана технология изготовления безопасных в обращении α -источников на основе ^{210}Po с удельной активностью до 50 мкюри/см² различной конфигурации на твердой и гибкой основах. Эти источники нашли применение для активационного и рентгенорадиометрического анализов, а также в качестве аппликаторов в медицине.

Образцовые спектрометрические γ -источники (ОСГИ)

В 1966 г. в Радиовом институте была начата разработка технологии изготовления и методов определения основных физических характеристик ОСГИ для калибровки сцинтилляционных γ -спектрометров и γ -спектрометров с полупроводниковым детектором.

Для этих источников необходимо было определить с высокой точностью энергию γ -квантов и число квантов каждой энергии, испускаемых в телесном угле 4π в единицу времени.

В набор ОСГИ были включены изотопы ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{203}Hg , ^{23}Na , ^{137}Cs , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{88}Y , спектр излучения которых охватывает интервал энергий γ -квантов от десятков килоэлектрон-вольт до 2 Мэв.

Для каждого изотопа была разработана с учетом схемы его распада методика определения активности источника, что представляет наиболее важную и трудоемкую часть всей задачи. При этом использовались методы $4\pi\beta$ - γ -совпадений, $4\pi\beta$ - γ -счета и α - K_x -совпадений. Конструкция источника исключает загрязнение аппаратуры, а также не вызывает каких-либо заметных искажений формы линии и углового распределения испускаемых γ -квантов.

В 1968 г. в Радиевом институте была изготовлена опытная партия ОСГИ, которая была аттестована во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева. В том же году наборы ОСГИ внедрены в производство и начат их промышленный выпуск.

Образцовые спектрометрические источники конверсионных электронов (ОСИКЭ)

Разработка технологии изготовления и методов определения основных физических характеристик ОСИКЭ была начата в Радиевом институте в 1969 г. Технология предназначалась для промышленного выпуска ОСИКЭ, поэтому было уделено значительное внимание фиксации радиоактивных изотопов на подложке и герметизации источника.

Тонкие органические металлизированные пленки и тонкие алюминиевые фольги не могли быть использованы в качестве подложек для массового производства источников ввиду их механической непрочности и трудности фиксации на них радиоактивных веществ. Поэтому для изготовления ОСИКЭ были использованы подложки из алюминия и нержавеющей стали толщиной 1—2 мм, т. е. заведомо большей, чем толщина насыщения обратного рассеяния электронов.

Нанесение и фиксация ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{137}Ce и ^{207}Bi , используемых для источников, осуществлялись путем выделения радиоактивного изотопа на подложке в виде тонкой пленки его гидроокиси (или основной соли) с последующим превращением ее в пленку окиси путем термической обработки.

Герметизация источников производилась пленками двуокиси титана толщиной 0.1—0.2 мк, полученными из органических производных титана.

Как показали измерения полуширины линии конверсионных электронов с помощью магнитного β -спектрометра, фиксация радиоактивного изотопа не ухудшает спектрометрических свойств источников. Герметизирующая пленка практически не приводит к расширению линии конверсионных электронов. Собственная полуширина линии конверсионных электронов у источников из ^{109}Cd , герметизированных пленкой в 0,2 мк. не превышала 300—400 эв, что намного лучше требования к полуширине (3—5 кэв), предусмотренного техническим заданием на ОСИКЭ.

Весьма сложной оказалась задача определения активности и интенсивности внешнего потока конверсионных электронов. Это обусловлено трудностью калибровки изотопов, распадающихся путем K -захвата, и недостаточной изученностью величин коэффициентов обратного рассеяния электронов от различных подложек. Был разработан новый метод определения коэффициентов обратного рассеяния от подложек различной толщины, с помощью которого удалось получить необходимые для калибровки ОСИКЭ данные.

В 1971 г. был завершен первый этап разработки ОСИКЭ и изготовлена опытная партия ОСИКЭ из ^{109}Cd , ^{57}Co и ^{137}Cs .

Источники осколков деления

Большой интерес представляет использование спонтанного деления таких изотопов, как кюрий-244 ($\alpha/f \approx 10^7$) и калифорний-252 ($\alpha/f \approx 34$). Следует отметить, что такой вид излучения, как осколки спонтанного деления, вообще не упоминался в литературе об источниках.

В 1966 г. А. С. Кривоухатским было предложено внести источники со спонтанно делящимися изотопами в ГОСТы на источники. В том же году была разработана и изготовлена опытная партия образцовых источников осколков деления (ОИОД) на основе кюрия-244, а в 1969 г. — на основе калифорния-252. Эти источники нашли широкое применение в калибровке делительных камер, твердых трековых детекторов (слюд, стекла и др.), фотоэмульсий, в исследовании радиационных дефектов в минералах и металлах и т. п.

При исследовании распыления веществ осколками деления путем использования мишеней с калифорнием-252 высокой чистоты была выяснена возможность достигнуть высокого выхода самораспыляемых атомов калифорния-252 (до 10^3 — 10^4 атомов на акт деления). Осколками деления можно также распылять такие изотопы, как плутоний-239, америций-241 и другие, нанесенные в виде окисных слоев на подложки. При этом был достигнут выход распыления элементов до 10^3 атомов на осколок. Распыление осколками деления является хорошим препаративным методом приготовления источников высокого качества с тонкими слоями различных изотопов.

Мессбауэровские источники излучения

В 1959 г. в Радиевом институте были начаты работы по изучению эффекта Мессбауэра и его применения в физической химии и в физике молекул и кристаллов.

Одновременно с проводившимися исследованиями был разработан и создан ряд современных спектрометров ядерного гамма-резонанса, а также разработаны методы изготовления и налажен производственный выпуск большой группы мессбауэровских источников излучения и стандартных поглотителей к ним.

Были созданы источники мессбауэровского излучения на основе изотопов железа-57, олова-119, сурьмы-121, теллура, америция-241, ряда редкоземельных элементов и других, введенных в различные кристаллические матрицы. Параметры таких источников (ширина линии, величина эффекта, удельная активность и т. п.) не хуже, а в ряде случаев лучше параметров источников, разработанных за рубежом.

Нейтронные источники

Радиевым институтом внесен большой вклад в разработку малогабаритных нейтронных источников, получивших широкое применение для актинового анализа, нейтронного каротажа и т. п.

С 1945 по 1957 г. в Радиевом институте разрабатывалась технология и изготавливались полоний-бериллиевые нейтронные источники (эта работа была выполнена В. М. Пермяковым с сотрудниками).

С целью увеличения срока службы источников и повышения нейтронного выхода в 1963 г. были изготовлены актиний-бериллиевые нейтронные источники для нейтронного каротажа геологических скважин.

В 1964 г. были созданы нейтронные источники с регулируемым нейтронным выходом. В таких источниках радиоактивное вещество (^{210}Po или ^{227}Ac) надежно закреплено на подложке и герметизировано окисными пленками или металлическими фольгами. Для создания потока нейтронов к подложкам с радиоактивным веществом подводились на определенное расстояние бериллиевые пластины. Поток нейтронов можно было менять от 10^3 до 10^5 нейтр./сек.

В 1970 г. был разработан простой метод изготовления малогабаритных нейтронных источников прессованием смеси окиси америция и металлического бериллия. Кроме того, был изготовлен нейтронный источник на основе калифорния-252, который используется как исследовательский образцовый источник нейтронов спектра нейтронов деления.

РАДИОИЗОТОПЫ В МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Одной из наиболее важных областей применения ядерной энергии является использование ее в биологии и медицине. В Радиевом институте уже в первые годы его существования по инициативе В. Г. Хлопина была создана эманационная установка, которая удовлетворяла потребность в радионе из всех медицинских учреждений Советского Союза.

Начиная с 1922 г. коллектив сотрудников Химического отдела постоянно поддерживал тесную связь со всеми учреждениями, заинтересованными в развитии радиевой промышленности. Для Министерства здравоохранения в отделе периодически проводилась очень кропотливая и сложная работа по развеске и расфасовке в платиновые иглы солей радия, используемых в онкологии. В течение многих лет запросы всех советских медицинских учреждений, занимающихся радиотерапией, удовлетворялись Химическим отделом, который являлся до последнего времени единственным в стране центром по изготовлению жидких радиевых и ториевых эталонов, необходимых для нужд научно-исследовательских, медицинских учреждений и промышленности всего Советского Союза.

В этих работах принимали участие В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, А. Е. Полесицкий, А. П. Ратнер, Ю. М. Толмачев, Л. В. Комлев, М. А. Пасвик, Э. М. Иоффе, В. Р. Клокман, А. А. Мельникова, О. С. Меликова, Л. Я. Атрашенок, Ф. Е. Старик, М. Е. Владимирова и М. М. Шац.

Успехи, достигнутые на рубеже второй половины XX в. в области ядерной физики и молекулярной биологии обусловили проникновение искусственных радионуклидов в медицину, максимально способствовали развитию радиобиологии и дали начало ее новой отрасли — атомной медицине, направленной в основном на реализацию лучевой терапии злокачественных новообразований.

В 1962 г. в Радиевом институте по инициативе, при непосредственном участии и под руководством В. М. Вдовенко и В. Н. Бобровой группой сотрудников (Л. Н. Румянцева, А. Д. Шестаков, С. В. Патокин, Э. Г. Айрапетянц, Л. С. Гордеева, И. И. Ломоносов, А. В. Жарков и О. А. Рысьев) развивается новое направление, суть которого заключается в использовании энергии радионуклидов для терапии рака путем создания радиоактивного противоопухолевого препарата на основе молекулы тропного опухоли соединения. Исследования проводятся совместно с такими медицинскими учреждениями Советского Союза, как Институт экспериментальной и клинической онкологии АМН СССР, Научно-исследовательский институт онкологии им. Н. Н. Петрова МЗ СССР, Институт биофизики МЗ СССР, Научно-исследовательский институт онкологии и медицинской радиологии МЗ БССР, Военно-медицинская академия и др.

Новое направление было активно поддержано Госкомитетом по использованию атомной энергии СССР, и в 1963 г. в Радиевом институте была

организована Лаборатория синтеза меченых биологически активных соединений.

В отличие от внешнего облучения опухоли частицами высоких энергий, радиоактивный препарат может быть подобран так, чтобы он создавал терапевтическую дозу облучения только внутри опухолевых клеток, максимально щадя здоровые ткани и органы. Последнее определяется энергией радионуклида и степенью трюнности молекулы-носителя определенному типу опухоли. С изложенных позиций перспективным направлением в создании радиоактивного препарата является синтез соединения, сочетающего свойства радиосенсибилизатора к излучению включенного в него изотопа со свойствами группы химических веществ, оказывающих цитотоксическое действие на опухолевые клетки. Такой препарат позволил бы достичь двойного действия на раковые клетки — химиотерапевтического и радиационного разрушения, усиленного радиосенсибилизирующей активностью молекулы-носителя.

Трудность создания подобных препаратов не только в выборе молекулы-носителя изотопа в опухолевую ткань, что в значительной степени определяется специфическими особенностями биохимии опухоли, но и в сложности подбора и введения в эту молекулу радионуклидов, обеспечивающих создание в опухоли радиотерапевтической дозы изотопа. Одним из радионуклидов, могущих быть использованными в этих целях, является тритий — радиоактивный изотоп водорода.

Главные положения тритиевой радиотерапии основываются на свойствах этого нуклида, дозное поле которого не превышает размеров клетки. Сравнительно небольшой период полураспада трития ($T=12.26$ лет) обуславливает высокую удельную активность трития — 29.2 кюри/мг атом — и позволяет создать радиоактивные препараты, несущие терапевтическую дозу изотопа (1 мкюри трития, распределенное в 1 г ткани, высвобождает энергию в 292 рада за сутки), что при биологическом периоде полувыведения порядка нескольких дней и отсутствии кумулятивных наклонностей радионуклида делает этот изотоп перспективным для внутритканевой β -терапии опухолей.

Поиск молекулы-носителя трития целесообразно начать среди жизненно важных эндогенных организму соединений, непосредственно связанных с опухолевым метаболизмом, апеллируя к особенностям ферментативного аппарата опухоли. Это во многих случаях исключает проблему токсичности и дает возможность использовать биохимические сдвиги в целях регулирования (подавления или стимулирования) соответствующего процесса для достижения максимальной сорбции вещества в опухоли.

Первыми отечественными радиоактивными противоопухолевыми препаратами, созданными в Радиовом институте, являются нафтидон- 6^3H (2 метил-1,4-нафтогидрохинон дифосфат натрия), нафтидон- $5,6,7^3\text{H}_3$, викасол- 6^3H (2метил-1,4-диоксо-2-нафтагенсульфонат натрия), дофа- $2,5,6^3\text{H}_3$ (3-/3,4-диоксифенил/-аланин) и пирокатехин- $3,3,4,5,6^3\text{H}_4$. В основу

синтеза указанных препаратов положена реакция восстановительного дегалогенирования газообразным тритием соответствующего галоидопроизводного в присутствии катализаторов гидрирования.

Для радиоизотопного сканирования опухолей получен нафтидон-6¹⁵¹ I методом изотопного обмена 6-подпроизводного нафтидона с иодистым натрием, меченным иодом-131; удельная активность препарата 300—400 мкюри/мл.

Радиотерапевтические препараты с тритием имеют удельные активности порядка 100—200 кюри/г и радиохимическую чистоту не ниже 95%. Ввиду этого при хранении даже в течение небольших сроков они подвергаются действию значительных радиационных нагрузок за счет почти полного самопоглощения собственного излучения, что приводит к появлению в препарате радиоактивных продуктов разложения. Соединение трития с удельной активностью порядка 100 кюри/г за сутки поглощает энергию примерно в $3 \cdot 10^7$ рад. Понижение радиохимической чистоты меченого продукта исключает его применение в клинике без предварительной очистки.

Таким образом, задача приготовления радиоактивных противоопухолевых препаратов на основе трития требует выбора оптимальных условий хранения препаратов и разработки препаративных методов очистки их от продуктов радиолиза. Путем изучения радиационной устойчивости тритиевых препаратов в зависимости от агрегатного состояния, рН раствора, индивидуальных свойств растворителя, величины удельной активности, температуры и среды были выбраны оптимальные условия, позволяющие избежать сильного разложения препаратов за счет уменьшения первичных внешних радиационных эффектов и вторичного радиационного разложения.

Особенно эффективным оказалось хранение препаратов при низких температурах (вплоть до -196°C) в ароматических растворителях в отсутствие кислорода. С этой целью создана камера «Сириус», обеспечивающая радиационно безопасное хранение соединений бета- и гамма-излучателей при температуре до -152°C , и разработана методика регенерации нафтидона-5,6,7³H₃ с помощью колоночной ионообменной хроматографии на установке с автоматическим отбором фракций и регистрацией элюата по активности и оптической плотности раствора.

Радиевым институтом совместно с радиологическими отделами НИИ онкологии и медицинской радиологии БССР и Института биофизики МЗ СССР, кафедрой биохимии Военно-медицинской академии и Отделом общей хирургии Института экспериментальной и клинической онкологии АМН СССР проведены исследования противоопухолевой активности нафтидона-5,6,7³H₃ и дофа-2,5,6³H₃, распределения их в животных-опухоленосителях, токсичности и биологического действия препаратов. Оба препарата представлены в Фармакологический комитет МЗ СССР, и получено его разре-

шение на испытание методом регионарной перфузии и внутриартериальной инфузии в онкологических клиниках Советского Союза.

Для обеспечения выхода препаратов в онкологическую практику в Радиевом институте создана уникальная установка для работ с газообразным тритием, обеспечивающая проведение технологического процесса получения высокоактивных препаратов с тритием в радиационно безопасных условиях. Использование установки позволяет выдавать в онкологические клиники стерильный, ампулированный радиоактивный препарат с определенной дозой изотопа.

Другим направлением является разработка методов введения трития в биологически активные соединения — предшественники рибо- и дезоксирибонуклеиновых кислот.

Основные структурные единицы нуклеиновых кислот — нуклеотиды и нуклеозиды — представляют интерес не только с точки зрения изучения биохимических процессов в живой клетке, но также являются потенциальными лекарственными препаратами для химиотерапии различных заболеваний, в том числе и опухолевых.

Для медико-биологических исследований из всех связей водорода в молекуле интерес представляет только стабильная связь углерод—тритий, образующаяся при введении трития в соединение. С этой целью был разработан ряд синтетических методов введения трития в фиксированное положение углерод-водородной связи путем применения реакции восстановительного дегалогенирования соответствующих галоидпроизводных нуклеозидов в присутствии катализаторов (Pd/C, Pd/CaCO₃ и др.). Так были получены все пуриновые нуклеозиды РНК, меченные тритием в восьмом положении молекулы с удельной активностью ~40—60 кюри/г (98% радиохимической чистоты). Нуклеотид аденозин-5-монофосфат-8³H был получен путем непосредственного дегалогенирования тритием в присутствии 5% Pd/C галоиднуклеотида. На способ получения аденозина-8³H и аденозин-5'-монофосфата-8³H получены авторские свидетельства. Среди других разработок, отмеченных авторскими свидетельствами, следует упомянуть синтез канцерогена-3,4-бензпирена-(³H) с удельной активностью 2 кюри/г. Одной из последних разработок является применение энзиматического метода для синтеза аденозин-5'-трифосфата-8³H (АТФ-8³H) с удельной активностью 0.5 кюри/моль 98%-й радиохимической чистоты.

В жизнедеятельности организма молекула АТФ несет функции депо клеточной энергии и источника фосфатных групп для ряда ферментативных процессов. По сравнению с многостадийными методами химического фосфорилирования нуклеозидов метод энзиматического фосфорилирования экономически более перспективен.

Методы получения дофа-2¹⁴C, нафтидона-6³H, нафтидона-5,6,7³H₃, аденозина-8³H, гуанозина-8³H, аденозин-5'-монофосфата-8³H, 3,4-бензпирена (³H) внедрены в производство. Для регистрации мягкого

бетаизлучения трития успешно применяется сцинтилляционный метод. Авторское свидетельство получено на способ введения мелкодисперсных сцинтилляторов в бумажные и тонкослойные хроматограммы, который позволил значительно увеличить эффективность счета мягкого β -излучения трития и открыл возможности для автоматизации процесса измерений.

На метод непосредственной регистрации трития в электрофоретически фракционированных белках путем введения антрацена в агар-агар также получено авторское свидетельство. Предложенный метод сделал доступным использование трития и его соединений при фракционировании белков, широко применяемом в биохимических исследованиях. На основе новых модификаций сцинтилляционного метода, разработанных в Радиевом институте, созданы автоматические сцинтилляционные устройства. Принципиальной особенностью этих устройств является сканирование фотоумножителем бумажных или тонкослойных хроматограмм, перемещающихся вблизи фотокатода ФЭУ. Применение полупроводниковых транзисторов в электронной части устройств обеспечило их компактность и сравнительно высокую эффективность регистрации изотопа. Сцинтилляционная хроматографическая установка (УСХ-1), разработанная Радиевым институтом совместно с СКБ аналитического приборостроения АН СССР, признана авторским изобретением и принята в промышленное производство. Метод «сухого» сцинтиллятора, используемый в установке УСХ-1, обеспечил эффективность регистрации на хроматограмме для трития 10—15% и для углерода-14 50—70%.

В заключение отметим, что создание радиоактивных противоопухолевых препаратов, равно как и методов регистрации радионуклидов в биологических объектах, не только максимально способствует внедрению радиоактивных препаратов в клиническую практику, но открывает также новые возможности использования метода меченых молекул в биологических исследованиях.

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

Наука о ядре атома — ядерная физика — возникла как естественное развитие изучения явления радиоактивности. Напомним некоторые из фактов, относящихся к начальному периоду деятельности физиков Радиевого института.

При организации Радиевого института в 1922 г. с целью всестороннего изучения радиоактивных явлений наряду с Химическим и Минералогическим отделами был создан также Физический отдел, которым до 1939 г., вплоть до своей преждевременной кончины, руководил профессор Л. В. Мысовский. В период с 1939 по 1942 г. научными консультантами отдела являлись профессора П. В. Курчатов и А. И. Алиханов. С 1942 по 1954 г. во главе отдела стоял академик П. И. Лукирский, а с 1955 г. и по настоящее время (1972 г.) заведующим Физическим отделом является профессор Н. А. Перфилов.

В Физическом отделе начинали свою деятельность многие физики, которые сейчас успешно работают в других институтах Советского Союза, например С. Н. Вернов, Н. А. Добротин, М. Г. Мещеряков, И. И. Гуревич, Д. Г. Алхазов, В. П. Желепов и многие другие.

В первое десятилетие существования Радиевого института было уделено особое внимание методам измерения радиоактивных излучений и подготовке специалистов-радиологов. С этой целью при Физическом отделе института был организован практикум по радиоактивным измерениям, где начинающие работу в области радиоактивности могли ознакомиться со всеми известными в то время методами измерений активностей. Практикум вела М. Н. Ростова. Только за период с 1922 по 1933 г. практикум по радиоактивности прошло не менее 300 чел. По инициативе института в 1931 г. при Физическом факультете Ленинградского государственного университета была организована кафедра радиологии для подготовки специалистов физиков-радиологов высшей квалификации (заведующим-

кафедрой был назначен Л. В. Мысовский). Наиболее талантливые студенты-радиологи делали свои дипломные работы в Радиевом институте и по окончании ЛГУ принимались в число аспирантов или сотрудников института. В послевоенные годы Физический отдел непрерывно пополняется специалистами, оканчивающими ЛГУ и в значительной мере физико-механический факультет Ленинградского политехнического института.

В начальный период своей деятельности институт испытывал большую нужду не только в кадрах, но и в научной аппаратуре. Для изготовления приборов при институте были организованы мастерские — механическая, столярная и стеклодувная. Под руководством научного персонала Физического отдела института прежде всего были изготовлены специальные приборы для измерений α -, β - и γ -излучений. Для проведения полевых работ были сконструированы и изготовлены универсальные электроскопы. Этими электроскопами снабжались не только разведочные партии института, но и большое число экспедиций в самых разных частях Советского Союза.

Из оригинальных приборов, созданных в отделе в первые годы становления института, следует прежде всего назвать установку для получения радона из раствора бромистого радия (1925 г.). Аппарат для получения радона системы Л. В. Мысовского впервые в СССР был использован в эманационной лаборатории института, и в течение ряда лет получаемый при помощи этого прибора радон использовался не только для научно-исследовательских работ внутри института (как источник γ -излучения и получения активных осадков радиевого ряда), но и распределялся между различными научными и медицинскими учреждениями Ленинграда и других городов СССР. Такие же приборы для получения радона были установлены затем Радиевым институтом в Московском рентгеновском институте и в Рентгенологическом и радиологическом институте в Ленинграде. С открытием в 1932 г. новой структурной ядерной частицы — нейтрона — радон стал использоваться для получения источников нейтронов ($Rn + Be$), что позволило физикам Радиевого института и других учреждений Ленинграда (в частности, физикам Ленинградского физико-технического института) сразу же включиться в изучение искусственной радиоактивности, возникающей под действием нейтронов, и других проблем нейтронной и ядерной физики.

За годы 1932—1937 в Физическом отделе института по инициативе и под руководством Л. В. Мысовского, при деятельном участии В. Н. Рукавишникова, Д. Г. Алхазова и К. А. Бриземейстера был построен первый в Советском Союзе и Европе ускоритель ионов — циклотрон, на котором в марте—июне 1937 г. был получен первый пучок ускоренных протонов с энергией ~ 3.2 Мэв. Ускоритель является действующим и в настоящее время; при работе на дейтронах имеет энергию ~ 6 Мэв, интенсивность ~ 10 мка.



Профессор
Лев Владимирович
Мысовский
(1888—1939).



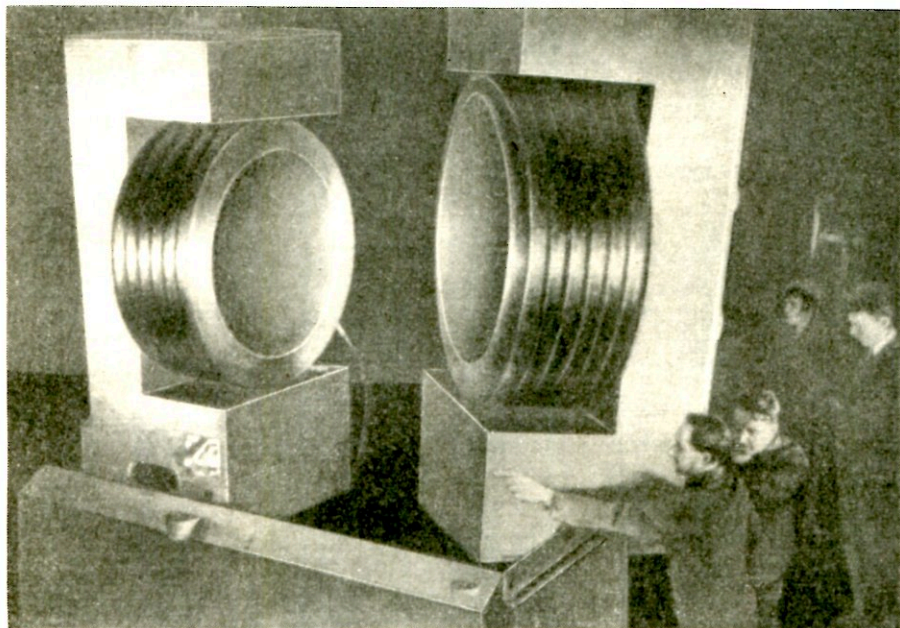
Визит доктора Д. Р. Хойзинга
в Радиовый институт в 1966 г.

Справа налево: доктор Д. Р. Хойзинга, профессор
Н. А. Перфилов, доктор О. В. Ложкин.

Американские физики доктор Д. Р. Хойзинга (*слева*)
доктор П. Даймонд в лаборатории члена-корреспондента
АН СССР Б. С. Дзельенова (*справа*), 1966



Циклотрон Радиевого института имел большое значение не только как первая установка, дающая частицы, ускоренные до больших (для того времени) энергий, но также как образец, послуживший для накопления опыта в строительстве установок подобного типа в будущем уже на значительно большие энергии. На циклотроне Радиевого института получили первый опыт работы на ускорителе подобного типа И. В. Курчатов (быв-



Монтаж магнита циклотрона.

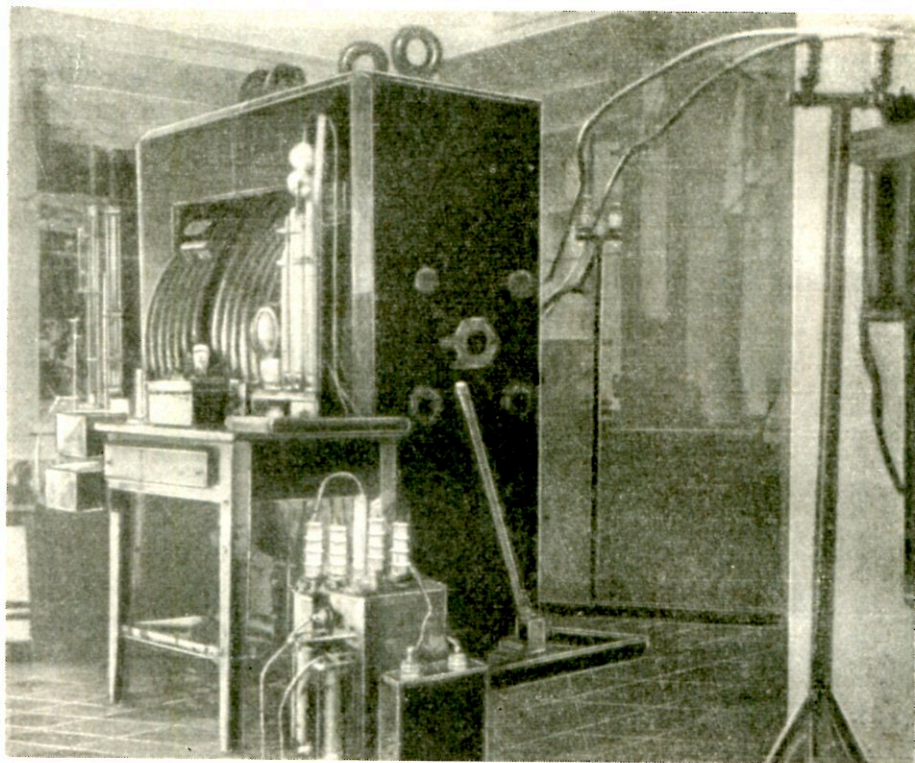
ший консультантом Физического отдела в 1939—1941 гг.), А. И. Алиханов, М. Г. Мещеряков (который ряд лет был заведующим циклотронной лабораторией института), В. П. Дикеленов (также некоторое время бывший сотрудником циклотронной лаборатории).

В настоящее время кроме циклотрона в Физическом отделе имеется действующий электростатический ускоритель типа Ван-де-Граафа на 3—5 Мэв, ускоряющие трубки на 200 и 400 кэв, которые используются в качестве источников нейтронов, образующихся по реакциям $d+d$ и $d+t$.

Исследования взаимодействия частиц высоких энергий (сотни Мэв) с веществом, а также нейтронов, когда требуются интенсивные потоки

частиц, сотрудники института проводят на ускорителях и реакторах других институтов (Дубна, Гатчина, Серпухов и др.).

За годы деятельности института в его лабораториях разработаны многие оригинальные методы и создан ряд необходимых приборов, о которых



Циклотрон в период постройки и проведения первых экспериментов.

будет кратко сказано в разделах, посвященных конкретным физическим исследованиям. Из них особо выделим как наиболее значимый для ядерной физики лишь метод фотоэмульсий для ядерных исследований, который был создан в Радиовом институте.

МЕТОД ФОТОЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При действии ядерных излучений (α , β , γ) на зерна бромистого серебра в фотослое последние получают способность к проявлению, т. е. экспонированная часть фотослоя темнеет. Для изучения α - и β -частиц существенно иметь возможность наблюдать следы отдельных частиц в фотослое. Делались попытки наблюдать следы отдельных α -частиц в обычных фотопластинках, применяющихся для световой фотографии. Однако из-за крупных и неоднородных по размерам зерен бромистого серебра, их малой чувствительности к заряженным частицам и малой концентрации по отношению к весу желатины обычные фотопластинки не могли стать детектором, пригодным для регистрации и изучения заряженных частиц с большой энергией по их следам в фотослое.

В 1925 г. Л. В. Мысовский предложил для регистрации радиоактивных превращений с излучением α -частиц готовить специальные фотопластинки со значительно более толстым слоем эмульсии, в котором пробеги α -частиц, излучаемых известными в то время радиоактивными элементами, могли бы укладываться полностью или в значительной степени. Л. В. Мысовским совместно с П. И. Чижевским были поставлены первые опыты по подбору рецептуры и изготовлению фотопластинок с толщиной слоя до 50 мк и регистрации с их помощью α -частиц от распада RaC' . Результаты их опытов опубликованы в 1927 г., и эту дату следует считать датой рождения метода толстослойных фотопластинок, методу, которому физики обязаны открытием ряда новых частиц из семейства мезонов и гиперонов, расшифровкой их схем распада, открытием антипротона и антинейтрона.

Фотометодом к настоящему времени исследовано великое множество самых различных ядерных реакций, идущих под действием частиц и γ -квантов самых различных энергий — от тепловых нейтронов до протонов и мезонов с энергиями в десятки и сотни мегаэлектрон-вольт, что существенно расширило наши представления о строении вещества.

До 1945 г. в Советском Союзе работы по усовершенствованию фотометода и его применению в физических исследованиях велись исключительно в Физическом отделе Радиевого института. Ведущая роль в этих исследованиях принадлежит А. П. Жданову, Н. А. Перфилову и М. Ю. Мысовской, которые до 1938 г. работали совместно с Л. В. Мысовским или под его руководством. Были проведены обширные методические изыскания по разработке рецептуры и технологии изготовления толстослойных фотопластинок для регистрации заряженных частиц, по повышению чувствительности, улучшению методов проявления и фиксирования, измерению длины следов и их углов по отношению к выбранной системе координат, получению стереофотографий. В работе, опубликованной в 1935 г., на основе применения к фотослою представлений, заимствованных из кинетической теории

АТОМНАЯ „ПУШКА“

КРУПНЫЙ УСПЕХ РАДИЕВОГО ИНСТИТУТА

В лаборатории Радиевого института вчера собралось несколько десятков ленинградских физиков.

Профессор Л. В. Мысовский и старший научный сотрудник В. И. Руквизинников едва успевали отвечать на многочисленные вопросы, посвященные устройству и действию мощной установки для расщепления атомного ядра.

Установка вполне заслуживает названия атомной «пушки». Одни только магниты, изготовленные заводами «Большевик» и «Электросила» имени Кирова, весят свыше 35 тонн — все нагруженного товарного вагона. Между полюсами этого колоссального магнита будет строго регулируемый электромагнитный вихрь.

В медной камере, зажатой между полюсами магнита, мельчайшие частицы атома — протоны — разгоняются вихрем до огромной скорости многих тысяч километров в секунду. Затем они через специальное окошечко выскакивают наружу. В этот момент они превратились в снаряды чудовищной силы, способные расщепить даже ядро атома.

В настоящее время, по подсчетам тов. В. И. Руквизинникова, на всем земном шаре имеется всего пять подобных атомных «пушек». Четы-

ре из них находятся в Америке. Все они меньше советской.

Что может дать установка для расщепления атома, помимо больших научных данных о глубоком внутреннем строении вещества?

Чрезвычайно много. При работе полной мощностью ленинградская установка ежедневно сможет производить по несколько граммов искусственных радиоактивных веществ. Достаточно напомнить, что во всем мире до сих пор добыто всего лишь около 2 килограммов радия, чтобы понять, насколько сразу расширяются возможности советской медицины в борьбе с такими опасными врагами, как рак, злокачественные опухоли и т. д.

Но предварительным сведениям, можно ожидать чрезвычайно интересных результатов и от применения мощных протонных пучков в животноводстве, растениеводстве и т. д. Под воздействием «атомных снарядов» в клетках живого организма, в семенах и т. д. происходят глубокие изменения.

Около двух лет длилось освоение атомной «пушки». Теперь арсенал советской науки пополнился новым мощным орудием для покорения природы человеком.

Л. ИЗРАИЛЕВИЧ.

газов, А. П. Ждановым получена формула, связывающая число проявленных зерен в следе частицы n , длину следа λ и средний размер зерен d в микронах, а также концентрацию ρ бромистого серебра в сухом слое эмульсии ($\text{мг}/\text{см}^2$): $n = k\lambda \frac{\rho}{d}$.

Из формулы следует, что плотность зерен в следах заряженных частиц при заданных γ и d тем выше, чем больше концентрация бромистого серебра в сухом слое. Современные фотоядерные эмульсии имеют весовую концентрацию бромистого серебра до 85% по отношению к весу эмульсии вместо 30—40% в фотослоях для световой фотографии. Проверка формулы показала ее удовлетворительное согласие с экспериментом.

В 20-е годы источником корпускулярных излучений являлись лишь ядра естественных радиоактивных элементов, существующие в природных условиях на нашей планете. Наибольшая энергия α -частиц при распаде продуктов радиоактивных семейств не превышает 9 Мэв; α -частицы такой энергии имеют удельные потери около 0.15 Мэв/мк и проходят расстояние в сухом фотослое около 50 мк. Следовательно, не требовалось очень большой толщины слоя и высокой его чувствительности, чтобы регистрировать события, связанные с изучением радиоактивного распада.

В 30-е годы были открыты новые частицы (нейтроны, мезоны) и созданы первые ускорители, вследствие чего стали интенсивно развиваться исследования в области ядерной физики. Конец десятилетия ознаменовался открытием процесса деления ядер под действием нейтронов, в результате которого человечество впервые получило доступ к мощнейшим источникам ядерной энергии.

Интенсивное развитие исследований в области ядерной физики требовало соответствующего быстрого развития и методов исследований, среди которых значительное место начал занимать и фотометод. В результате многих экспериментов, проведенных в Радиевом институте, технология изготовления толстослойных фотопластинок была значительно усовершенствована. Толщину фотослоя удалось довести до 100—150 мк, а чувствительность позволяла регистрировать частицы с удельными потерями свыше 15—20 кэв/мк. Следовательно, фотослой уже могли надежно регистрировать протоны с энергией 10—15 Мэв и мезоны с энергией 1—2 Мэв.

В 30-е и 40-е годы толстослойные фотопластинки начинают с успехом применять при исследовании взаимодействия космического излучения с веществом, а также процесса деления тяжелых ядер. Именно с их помощью впервые были зарегистрированы мощные ядерные расщепления, происходящие под действием частиц очень высокой энергии, входящих в состав космического излучения.

Для выделения делительных событий на ядрах элементов конца Периодической системы, которые обычно наблюдаются в сопровождении большого фона от α -частиц естественной радиоактивности, в 1941—1945 гг.

был разработан метод химического воздействия на скрытые изображения заряженных частиц в фотослое. Этот метод позволял лишать способности к проявлению следы частиц с меньшими удельными потерями в смешанных потоках (α -частицы, протоны), в то время как следы частиц от многозарядных быстрых ионов (осколков деления) проявлялись нормально. Благодаря этому методу стало возможным достаточно надежно выделять следы осколков при фоне до 10^8 α -частиц на 1 см^2 поверхности фотослоя, что позволило с помощью фотометода уточнить период полураспада спонтанного деления урана, явления, открытого К. А. Петрикаком и Г. Н. Флоровым в Радиовом институте в 1940 г.

Чем выше энергия частицы, тем меньше ее удельные ионизационные потери при торможении, следовательно, тем выше должна быть чувствительность фотослоя. Кроме того, при анализе зарегистрированного в фотослое явления необходимо определить природу каждой частицы, участвующей в ядерной реакции (заряд, массу), и ее энергию по наблюдаемой в микроскоп структуре следа, т. е. по изменению удельной плотности проявленных зерен вдоль следа частицы, изменению ширины следа для частиц с высокими удельными потерями, по плотности следов электронов отдачи, по измерению угла многократного рассеяния. Следовательно, эмульсия, кроме высокой чувствительности, должна обладать хорошей разрешающей способностью (дискриминацией) к частицам различной природы.

Как выяснилось в результате проведенных исследований, дискриминирующая способность фотоэмульсии тем выше, чем выше ее чувствительность и меньше размер зерен. Но размер зерен и их чувствительность являются параметрами-антагонистами. Действительно, чем меньше размер зерна, тем меньшее количество энергии оно получает при прохождении через него заряженной частицы и тем, следовательно, меньше вероятность образования центра проявления. Поэтому создание особо мелкозернистых ядерных фотоэмульсий высокой чувствительности представляло собой очень трудную задачу. Однако в результате многолетних исследований она была решена в Радиовом институте путем проведения эмульсификации при избытке ионов серебра и потенциометрическом контроле в течение всего процесса синтеза эмульсии. При этом был впервые применен способ двойной сенсibilизации эмульсии: солями золота и триэтанол-амином. Синтезирующая таким образом эмульсия с размером микрокристаллов 0.08 мк имела высокую чувствительность к релятивистским электронам.

На основе указанного способа синтеза под руководством Н. А. Перфилова проводились и проводятся исследования тех факторов, которые определяют дисперсность и чувствительность эмульсионных микрокристаллов, а также структуру следов заряженных частиц различной природы при изготовлении и обработке экспонированных фотоматериалов. Такими факторами являются величина концентрации ионов серебра в реакцион-

ной среде, температура среды, состав твердой фазы, присутствие различных сенсibilизаторов, проявляющих веществ и способов воздействия на скрытое изображение.

В настоящее время в Радиевом институте разработаны и изготавливаются особо мелкозернистые фотоэмульсии десяти различных сортов в зависимости от решаемой в эксперименте задачи. Они различаются по чувствительности к регистрации заряженных частиц — от осколочных до релятивистских. При этом сейчас синтезируются достаточно мелкозернистые эмульсии, чувствительные к релятивистским частицам уже без применения триэтанолamina. Изготавливаются фотослои, наполненные свинцом, висмутом, вольфрамом, боратом лития, а также фотослои, где желатина заменена полимером. Замена желатины полимером, веществом, имеющим строго определенный химический состав, должна в совокупности с потенциометрическим контролем процесса синтеза привести к получению фотослоев строго определенного состава и постоянству регистрационных и физико-химических свойств.

В институте велась и ведутся исследования природы скрытого фотографического изображения и механизма его образования в галоидно-серебряных фотоматериалах. Применение метода нейтронного активационного анализа короткоживущего изотопа серебра-108 позволило провести измерение к. п. д. процесса образования скрытого фотографического изображения при действии ядерных заряженных частиц и осколков деления в мелкозернистых ядерных эмульсиях. Тем же методом впервые были измерены размеры центров скрытого изображения, создаваемых электронами, α -частицами и осколками деления в ядерных эмульсиях, и было показано, что средний размер центров скрытого изображения увеличивается с ростом потерь энергии действующих частиц. На основании полученных в этих исследованиях результатов разработан и применен новый двухпотенциальный способ проявления фотослоев, обеспечивающий высокую воспроизводимость результатов и хорошее качество проявленного фотоматериала.

А. П. Жданов с сотрудниками провели исследование механизма сенсibilизирующего действия триэтанолamina на ядерные фотоэмульсии. Они применили указанный выше метод двойной сенсibilизации к крупнозернистым ядерным эмульсиям НИКФИ-Р и эмульсиям собственного изготовления и также получили существенное повышение чувствительности к ионизирующим излучениям. Авторы пришли к выводу, что введение триэтанолamina повышает также и светочувствительность ядерных фотоматериалов, что открывает возможность их применения в ряде других областей науки: в астрономии, оптической спектроскопии и т. д. Был предложен прямой метод измерения чувствительности микрокристаллов эмульсии к ионизирующим излучениям, и впервые получены экспериментальные данные о распределениях микрокристаллов по чувствительности. Порог чувствительности к действию отдельного электрона на микрокри-

сталлы в современных релятивистских эмульсиях составляет, по данным авторов, 170 эв.

В разработке и исследовании фотоэмульсий, кроме упомянутых в тексте сотрудников, ближайшее участие принимали П. Р. Новикова, Е. И. Прокофьева, В. И. Захаров, Н. П. Кочеров, Л. П. Шур, П. М. Кукс, Е. В. Фадина.

ФИЗИКА ДЕЛЕНИЯ ЯДЕР, ФРАГМЕНТАЦИЯ

С получением первых известий об открытии Ганом и Штрассманом нового явления — деления ядер под действием нейтронов — в Физическом отделе развернулись интенсивные исследования процесса деления. Л. В. Мысовский и А. П. Жданов впервые применили для этой цели толстослойные фотопластинки. Н. А. Перфилов наблюдал единичные акты деления в камере Вильсона пониженного давления. К. А. Петряк с помощью ионизационной камеры, соединенной с линейным усилителем, изучал удельные ионизационные потери энергии быстрых многозарядных ионов — осколков деления. Н. Ф. Волков совместно с В. Г. Хлопиным и М. А. Пасвик-Хлопиной радиохимическим методом получили первые результаты по выходам радиоактивных цепочек — продуктов деления. Остановимся несколько подробнее на двух работах того периода.

К. А. Петряк и Г. Н. Флеров, изучая процесс деления урана, в редких случаях в отсутствие источника нейтронов наблюдали ионизационные импульсы, по величине подобные импульсам, появляющимся при делении под действием нейтронов. По совету П. В. Курчатова, они обстоятельно исследовали возможные источники появления этих импульсов, которые могли явиться, во-первых, просто аппаратным эффектом, во-вторых, результатом воздействия на уран нейтронов космического излучения и, в-третьих, результатом спонтанного деления ядер урана. Для того чтобы увеличить вероятность наблюдения, они сконструировали многослойную ионизационную камеру, провели опыты по защите ионизационной камеры от возможных посторонних источников нейтронов и в результате доказали, что ядра урана делятся спонтанно с периодом полураспада порядка 10^{16} лет.

Это открытие имело большое значение для дальнейшего развития ядерной физики. Оно дало начало целому новому направлению исследований и сыграло значительную роль в понимании строения ядра и природы ядерных сил.

В то же время (1939—1940 гг.) Н. А. Перфиловым был проведен эксперимент по измерению отношения заряда к массе методом отклонения в магнитном поле для наиболее вероятного многозарядного иона из продуктов деления ядер урана под действием нейтронов, замедленных парафином. Для этого в прибор над слоем окиси урана помещалась толстослойная фо-

топластинка. Две узкие щели выделяли эффективную площадь препарата урана, с которой частицы могли попасть на фотопластинку. Прибор после создания достаточного вакуума помещался между полюсами магнита циклотрона на обод ускорительной камеры для облучения нейтронами от реакции $d+Li$. Замедлялись нейтроны парафином, окружающим прибор. В этих условиях при работе циклотрона осколки — продукты деления — отклонялись магнитным полем циклотрона. Положение неотклоненного пучка фиксировалось по следам α -частиц в отсутствие магнитного поля. Среднее значение заряда, отвечающее наиболее вероятным продуктам деления, получилось равным $(20 \pm 5)e$, где e — заряд электрона. Этот эксперимент предшествовал теоретической работе Н. Бора (N. Bohr, Phys. Rev., 59, 270, 1940) по оценке эффективного заряда осколков.

В послевоенные годы всестороннее исследование процесса деления ядер было развернуто в ряде лабораторий Физического отдела. Остановимся кратко на основных полученных результатах.

Деление спонтанное и при низких энергиях возбуждения

Основными характеристиками процесса деления являются периоды полураспада, сечение, энергетические, массовые и зарядовые распределения продуктов, число мгновенных нейтронов и других частиц, сопровождающих деление. Знание этих величин, кроме возможного промышленного значения при использовании атомной энергии, необходимо для понимания механизма деления и создания теории.

К. А. Петряк, М. А. Бак, А. С. Кривохатский с сотрудниками, используя ионизационные методы, провели точные измерения периодов спонтанного деления ряда изотопов урана, плутония, америция и юрия. По мере получения и радиохимической очистки тех или иных изотопов трансурановых элементов ими проводились определения ядерно-физических констант этих изотопов. Так, были измерены сечения деления для ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{244}Am , ^{243}Cm , ^{245}Cm , сечения захвата для ^{241}Am с образованием основного и изомерного состояния ^{242}Am . Для ряда изотопов были измерены резонансные интегралы деления и захвата, причем некоторые из них получены впервые.

В опытах с америцием была изучена схема распада образующихся при нейтронном облучении ^{242}Am и ^{242m}Am , найдены отношения числа β -распадов к числу K -захватов, измерен с большой точностью период β -распада основного состояния ^{242}Am четырьмя независимыми способами: а) по уменьшению числа деления ^{242}Am , б) по увеличению α -активности образующегося ^{242}Cm , в) по уменьшению β -активности ^{242}Am , г) по уменьшению интенсивности рентгеновского излучения при K -захвате ^{242}Am .

Поскольку в настоящее время трансурановые элементы получают в основном при облучении в реакторе тех или иных стартовых изотопов, были проведены расчеты накопления трансурановых элементов вплоть до $Z=98$. При этом было показано, что для каждого промежуточного изотопа существует оптимальный режим облучения, т. е. максимальный выход реализуется при определенном времени облучения и определенном потоке нейтронов.

Детально был рассмотрен петлевой вариант получения некоторых изотопов с непрерывным отбором конечного продукта (например, ^{249}Bk при облучении ^{244}Cm).

При длительных облучениях стартовых материалов весьма существенно знать величину нейтронного потока, в котором производится облучение. В связи с этим некоторые известные методы измерения потоков (например, по активации золота) были усовершенствованы и разработаны новые, оригинальные способы. К числу последних можно отнести метод определения величины нейтронного потока по увеличению α -активности мишени с нептунием-237 за счет накопившегося ^{238}Pu . Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с общеизвестными: он достаточно прост, не требует промежуточных химических операций, измерения имеют относительный характер, а именно: в эксперименте измеряется либо отношение α -активностей мишени, до и после облучения, либо отношение площадей α -пиков ^{238}Pu и ^{237}Np . Точность измерения нейтронных потоков в диапазоне 10^{13} — 10^{15} нейтр./см² · сек. составляет 4%.

В настоящее время продолжают работы по изучению ядерно-физических констант далеких трансурановых элементов, в частности ставятся опыты по измерению γ для ^{252}Cf с повышенной точностью, по определению выхода запаздывающих нейтронов при делении ^{252}Cf .

С целью более детального изучения отдельных каналов деления весьма перспективными являются опыты по взаимодействию нейтронов различных энергий с ориентированными ядрами. Были поставлены опыты по созданию мишеней, содержащих выстроенные ядра. Мишень готовилась путем изоморфной сокристаллизации ^{237}Np , ^{233}U , ^{239}Pu на поверхности уранил-рубидиевого нитрата с последующим охлаждением до сверхнизких температур. Степень ориентации при $t=0,05^\circ\text{K}$ составляла $\sim 20\%$. В настоящее время изучено пространственное распределение α -частиц ^{237}Np , ^{233}U , ^{239}Pu в диапазоне температур $0,3$ — $0,5^\circ\text{K}$. В результате анализа полученных данных определены коэффициенты, характеризующие угловое распределение α -частиц. Оценены постоянные квадрупольного взаимодействия для комплекса уранила $^{233}\text{U O}_2^{++}$, рассчитаны удельные веса α -переходов с разным угловым моментом для ^{237}Np и ^{233}U .

Начиная с 1947 г. в институте под руководством Н. А. Перфилова проводятся исследования деления с испусканием длиннопробежных заряженных частиц фотографическим методом, а позднее, под руководством К. А. Петряка, — и ионизационными методами. Обнаружено тройное

деление ядер под действием быстрых нейтронов и при спонтанном делении, и измерены вероятности этого процесса для большого числа делящихся ядер. Получено угловое распределение α -частиц относительно осколков, энергетические распределения всех трех частиц, изучены нейтроны γ -кванты и KX -лучи тройного деления, подтвержден сложный состав частиц, наблюдаены важные корреляции для понимания механизма деления, а также отмечена близость всех характеристик тройного деления к характеристикам двойного деления, что дает основание считать тройное деление существенным источником информации о процессе двойного деления.

Была создана установка, позволяющая ионизационным методом изучать многие параметры в одном акте деления, с помощью которой осуществлены трехпараметровые измерения спонтанного деления юрия-244. В этих измерениях для каждого акта спонтанного деления фиксировались кинетические энергии парных осколков и число мгновенных нейтронов. В результате обработки данных на ЭВМ были впервые получены контурные диаграммы распределений числа вторичных нейтронов относительно кинетических энергий парных осколков, суммарных кинетических энергий и масс осколков, масс и кинетических энергий для фиксированного числа мгновенных нейтронов. Путем анализа контурных диаграмм определены энергии, затрачиваемые на излучение нейтронов, и энергии возбуждения осколков, связанные с вылетом нейтронов, в зависимости от отношения масс осколков. При анализе полученных распределений выведено большое число корреляций и зависимостей между различными характеристиками процесса деления. В частности, обнаружено, что для фиксированного числа мгновенных нейтронов и выделенного отношения масс дисперсия распределений кинетической энергии резко уменьшается по сравнению с дисперсией распределения суммарной кинетической энергии и составляет величину порядка 1—2 Мэв.

В процессе изучения радиоактивности дочерних продуктов деления был также поставлен вопрос о более глубоком рассмотрении отдельных звеньев в некоторых цепочках распадов возбужденных осколков, в частности об изучении эмиссии запаздывающих нейтронов. В ходе экспериментов были впервые измерены вероятности испускания запаздывающих нейтронов для идентифицированных предшественников галогенов и выходы запаздывающих нейтронов, испускаемых этими предшественниками. Было обнаружено, что если при тепловом делении подавляющее большинство запаздывающих нейтронов возникает из предшественников галогенов, то при делении на нейтронах с энергией 14 Мэв количество запаздывающих нейтронов от этих осколочных элементов заметно уменьшается и составляет 20—30% от общего количества. Последнее свидетельствует о том, что при делении с большими энергиями возбуждения появляются какие-то новые источники запаздывающих нейтронов, характер которых остается неясным.

Как известно, с ростом энергии возбуждения делящегося ядра изменяется кривая распределения осколков по массам. Изучение суммарной кинетической энергии осколков в зависимости от массового отношения при делении ^{232}Th , ^{233}U , ^{235}U и ^{238}U нейтронами 14 Мэв показало, что энергия симметричных осколков значительно выше, чем при делении тепловыми нейтронами.

Большой цикл исследований процесса деления выполнен А. Н. Протопоповым с сотрудниками. Эти авторы опубликовали ряд работ по исследованию тонкой структуры в выходах при делении тяжелых ядер. Под тонкой структурой в данном случае имеется в виду обнаруженное Гибсоном и другими периодическое увеличение выходов (с периодичностью ~ 5 массовых единиц) тяжелых осколков при фиксированном значении кинетической энергии легкого осколка, когда эта энергия превышает 100 Мэв.

Было изучено влияние энергии возбуждения ядра перед делением на стабильность тонкой структуры выходов осколков. Как было найдено, при делении тепловыми нейтронами уменьшение кинетической энергии легкого осколка на 10—12 Мэв приводит к полному исчезновению структуры. Можно было ожидать, что увеличение энергии нейтронов, вызывающих деление, до 15 Мэв также приведет к полному ее исчезновению. Измерения показали, однако, что структура, хотя и не столь четко выраженная, сохраняется. Тщательные исследования структуры выходов осколков деления ^{235}U тепловыми нейтронами показали, что статистическая модель деления, по крайней мере с используемыми в настоящее время параметрами, не дает согласия расчетных и экспериментальных выходов.

Из этих работ следует также, что исчезновение тонкой структуры выходов по мере уменьшения кинетической энергии легкого осколка от 112 до 100 Мэв связано, видимо, не с увеличением при этом энергии возбуждения осколков, а с изменением характера ее зависимости от массового числа осколков при изменении кинетической энергии легкого осколка. Было показано также, что структура в выходах осколков наиболее четко проявляется для случаев деления четно-нечетных ядер-мишеней, в то время как для деления нечетно-нечетных ядер-мишеней она не проявляется ни при каких значениях кинетической энергии легких осколков.

В 1955 г. было начато изучение характеристик мгновенных нейтронов деления. Были выполнены исследования по определению изменения среднего числа нейтронов при делении ^{235}U и ^{233}U нейтронами с энергией 14.8 Мэв по сравнению с делением тепловыми нейтронами. Несколько позднее (1959 г.) был начат цикл работ по изучению механизма эмиссии нейтронов деления. Эти работы проводились на спектрометре нейтронов деления по времени пролета, разработанном и созданном в лаборатории. Спектрометр имел в то время лучшие в СССР характеристики среди приборов подобного класса.

В 1961 г. была освоена методика определения энергии осколков по времени пролета. В 1962 г. впервые в СССР отечественный полупроводни-

ковый кремниевый счетчик был использован в качестве «быстрого» детектора осколков и получено разрешающее время меньше 3 нсек. Для детектирования осколков были также разработаны газовые сцинтилляционные счетчики различных типов.

В работах, выполненных в 1961—1962 гг., измерены энергетические распределения и интенсивности нейтронов для разных углов их вылета, корреляции этих распределений с массой и скоростью осколков. Установлено, что при делении ^{235}U тепловыми нейтронами спектр нейтронов систематически смягчается с увеличением угла, а интенсивность нейтронов падает. Для получения спектра нейтронов в системе центра масс производились одновременные измерения скорости осколка и скорости нейтрона, вылетающего из него. Путем анализа двумерных распределений получены данные о спектрах нейтронов в системе центра масс для легкого и тяжелого осколков.

Поскольку большой угловой момент осколков должен приводить к анизотропии распределения нейтронов в системе центра масс и зависимости энергетического спектра от угла вылета нейтрона, была выполнена работа по определению величины углового момента по величине анизотропии углового распределения γ -лучей деления. Из этих данных вычислена величина анизотропии нейтронов в системе центра масс ($\sim 2\%$).

Результаты выполненных работ показали, что подавляющая часть (не менее 80—90%) нейтронов при делении ^{235}U тепловыми нейтронами испускается в процессе изотропного испарения из возбужденных осколков, движущихся с полными скоростями. Однако при этом наблюдались некоторые отклонения. Под углом 90° интенсивность нейтронов оказалась примерно на 20% выше, чем это следует из оценок. Фаллер указал (Phys. Rev., 126, 684, 1962), что нейтроны могут испускаться в момент деления за счет неадиабатического изменения ядерного потенциала, если время деления менее $5 \cdot 10^{-22}$ сек. Поскольку величина такого эффекта вполне может быть связана с формой ядра в момент деления, в 1967 г. была выполнена работа по определению зависимости величины анизотропии испускания нейтронов от полной кинетической энергии осколков. Результаты работы показали, что число нейтронов, испускаемых по дополнительному механизму, растет с увеличением полной кинетической энергии осколков, что может быть связано с эффектом роста величины ядерного взаимодействия между осколками в момент деления. Проводятся дальнейшие исследования в этом направлении, которые могут дать ценную информацию о динамике деления ядра.

С целью дополнительной проверки правильности выводов статистической модели испарения нейтронов из осколков выполнены измерения спектров нейтронов спонтанного деления ^{244}Cm и ^{242}Cm . В этой работе был разработан метод измерения спектров энергии по времени пролета для препаратов трансурановых элементов, имеющих большой вес и значительную α -активность. Показано, что согласие с расчетом удовлетворительное.

Одна из существенных особенностей процесса деления — связь направлений вылета осколков с направлением вызывающих деление частиц или γ -квантов, т. е. анизотропия углового распределения осколков, которая проявляется во всех случаях, когда вызывающая деление частица вносит в ядро отличный от нуля орбитальный угловой момент.

Открытие угловой анизотропии потребовало пересмотра старых представлений о механизме процесса деления. Основа для новых представлений была найдена в обобщенной модели ядра. Ввиду большого значения этого вопроса в 1959—1961 гг. и позднее был проведен ряд экспериментов, в которых установлено, что ядра с большим параметром Z^2/A (Z — заряд ядра, A — массовое число) имеют меньшую анизотропию. Предсказание теории о влиянии спина ядра-мишени на степень анизотропии не выявлено. Установлена связь анизотропии с параметром Z^2/A , и дана термодинамическая интерпретация этой связи, которая трактуется как результат зависимости анизотропии от эффективной температуры, а последняя — от величины Z^2/A составного ядра. Чем больше Z^2/A , тем выше температура ядер в седловой точке, тем меньше анизотропия.

С 1948 по 1960 г. в Радиевом институте был выполнен большой цикл работ по определению выходов ряда избранных осколков при делении ядер ^{235}U , ^{238}U и ^{239}Pu нейтронами деления и нейтронами с энергией 14.6 Мэв. Определялись выходы следующих осколков: ^{89}Sr , ^{91}Sr , ^{95}Zr , ^{97}Zr , ^{99}Mo , ^{101}Mo , ^{102}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{111}Ag , ^{113}Ag , ^{115}Cd , ^{131}I и ^{140}Ba .

Работа выполнена большим коллективом сотрудников под руководством К. А. Петрика, Ю. М. Толмачева, А. Н. Протопопова, Б. С. Дженелова, В. Н. Ушатского, Д. М. Зива и Г. В. Горшкова.

Для нахождения выхода какого-либо осколка необходимо зарегистрировать число актов деления в веществе, облучаемом определенным потоком нейтронов, затем выделить этот осколок и подсчитать число ядер. При определении относительных выходов (например, по отношению к выходу ^{99}Mo) исключается определение числа актов деления.

Источником нейтронов деления служила пластина урана, обогащенного ураном-235, помещенная в тепловую колонну тяжеловодного реактора АН СССР. Нейтроны с энергией в 14.6 Мэв получались по реакции $^3\text{H} (d, n)^4\text{He}$ на ускорительной трубке с напряжением в 170 кв, причем во время облучения поток нейтронов на образце поддерживался равным $5 \cdot 10^8$ нейтр./сек. (с точностью в 10—15%).

Вид делящегося вещества и весовые количества его варьировались в зависимости от ставящейся задачи в каждом данном опыте. Уран-235 и 238 облучались в виде U_3O_8 , UO_3 и иногда в виде $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Навески менялись от 1 до 30 г. Плутоний-239 всегда облучался в виде PuO_2 в количествах от 0.3 до 1 г. При облучении принимались соответствующие меры по защите облучаемых мишеней с делящимся веществом от рассеянных медленных нейтронов.

Выделение осколков из облученных веществ производилось радиохимическим путем с применением метода изотопного разведения. После выделения изучаемого изотопа с введенным носителем из раствора облученного вещества производилась очистка от других активных изотопов и макропримесей посторонних веществ. Образцы для измерений β -активности приготавливались из негигроскопических, весовых форм соединений данного элемента. Такими веществами были, например, ZrO_2 , $BaCrO_4$, $AgCl$, $PbMoO_4$ и т. п. Измерения абсолютной β -активности препаратов, содержащих осколки, производились на стандартных установках с торцевыми счетчиками, проградуированными по эталонам. Эталоном служили препараты изучаемого осколка, нанесенные на тонкие коллоидные пленки. Абсолютная β -активность эталонных препаратов проверялась на 4π -счетчике или на торцевом счетчике (с толщиной окна, равной 0.005 ± 0.001 мг/см²).

Значения абсолютных выходов осколков, приведенные в таблице, представляют собой кумулятивные выходы, т. е. выходы, включающие в себя количества изотопа, как непосредственно образовавшегося при делении, так и образовавшегося в результате β -распада предшественников по цепочке.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы.

1. Во всех трех случаях деления ядер ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu кривые имеют сходный характер. Известно, что некоторой характеристикой распределения может служить соотношение вероятностей максимального и минимального выходов осколков в зависимости от массового числа делящегося изотопа и энергии нейтронов, вызывающих деление, т. е. так называемое отношение пика к впадине на двугорбой кривой. Из данных, приведенных в таблице, видно, что отношение пика к впадине уменьшается с увеличением массового числа делящегося ядра. При делении нейтронами с энергией 14.6 Мэв это отношение для ^{235}U , ^{238}U и ^{239}Pu равно соответственно 6.4, 4.8 и 3.6. С ростом энергии нейтронов наблюдается уменьшение этого отношения.

2. Во всех трех случаях кривые имеют сходный характер. При делении ^{235}U обнаружен пик тонкой структуры в области масс 97—99, дополнительный к структуре на тяжелом пике, обнаруженном ранее. Этот факт, подтвержденный в дальнейших экспериментах, выполненных с более высокой точностью теми же авторами, свидетельствует, что осколки с замкнутыми ядерными оболочками образуются преимущественно в самом процессе деления, а не в последовательных процессах.

Более подробное описание техники экспериментов, полученных результатов и выводов содержится в статьях в журнале «Атомная энергия» (1958, т. 5, кн. 2, стр. 130; 1959, т. 6, вып. 5, стр. 577) и в сборниках «Радиохимический анализ продуктов делений» (М.—Л., 1960) и «Нейтронная физика» (М., 1961).

Продукт деления	Массовое число	Период полураспада	Выход при делении		
			^{235}U	^{238}U	^{239}Pu

Деление реакторными нейтронами

Sr	89	53 дня	5.6 ± 0.4	3.7 ± 0.3	1.8 ± 0.2
Zr	95	65 дней	7.7 ± 0.6	6.5 ± 0.6	5.3 ± 0.5
Mo	99	67.2 часа	6.4 ± 0.4	6.6 ± 0.4	5.5 ± 0.4
Ag	111	7.6 дня	0.031 ± 0.002	0.094 ± 0.008	0.45 ± 0.03
Cd	115	2.33 »	0.22 ± 0.002	0.042 ± 0.004	0.098 ± 0.008
Ba	140	12.8 »	6.0 ± 0.05	6.7 ± 0.5	4.9 ± 0.4
Ru	103	39.8 »	3.2 ± 0.6	—	5.7 ± 1.0
Ru	106	1 год	0.71 ± 0.12	—	4.6 ± 0.8

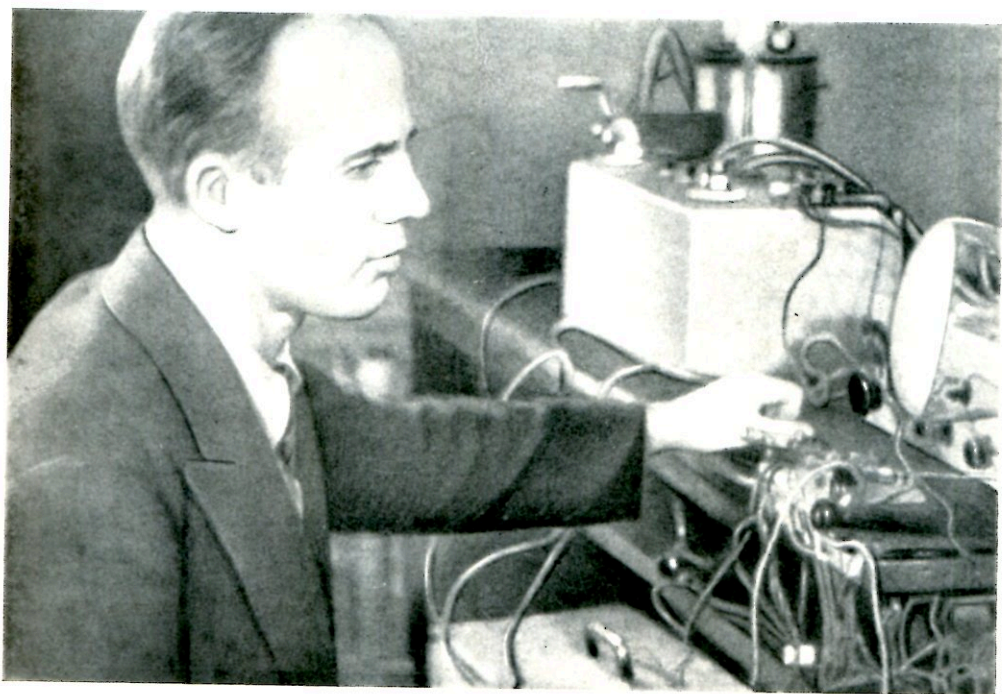
Деление нейтронами с энергией 14.6 Мэв

Sr	89	53 дня	0.86 ± 0.04	0.55 ± 0.03	0.44 ± 0.02
Sr	91	9.7 часа	0.96 ± 0.07	0.65 ± 0.05	0.49 ± 0.03
Zr	95	65 дней	0.97 ± 0.04	0.93 ± 0.04	—
Zr	97	17 час.	1.16 ± 0.05	1.02 ± 0.05	0.96 ± 0.04
Mo	99	67.2 »	1.00	1.00	1.00
Mo	101	14.6 мин.	—	0.99 ± 0.04	—
Mo	102	11 »	—	0.71 ± 0.08	—
Ru	105	4.5 часа	0.28 ± 0.02	0.39 ± 0.03	—
Ag	111	7.6 дня	0.22 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.34 ± 0.02
Ag	113	5.3 часа	0.22 ± 0.02	0.16 ± 0.01	—
Cd	115	2.33 дня	0.21 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.28 ± 0.02
I	131	8.14 »	0.81 ± 0.05	0.91 ± 0.05	—
Ba	140	12.8 »	0.86 ± 0.04	0.80 ± 0.04	0.64 ± 0.03

Основными исполнителями этого исследования являлись Ю. М. Артемьев, Л. И. Абрамова, А. Н. Аполлонова, М. И. Бак, Н. И. Блинова, М. В. Блинов, С. С. Бугорков, Н. А. Власов, Р. В. Венедиктова, Л. И. Геденов, Л. В. Драпчинский, Т. А. Ильинская, Р. Б. Иванов, Н. Т. Крисюк, В. Б. Кольчев, Н. М. Казаринов, М. И. Кузнецов, Э. А. Москалькова, Л. З. Малкин, Ю. А. Немилев, В. В. Осипова, А. К. Пермьякова, Н. А. Павлова, Д. К. Попов, Ю. Г. Петров, Л. П. Родионова, А. Г. Самарцева, Г. С. Синецкая, С. М. Соловьев, В. М. Солицев, А. Н. Силантьев, А. М. Соколов, В. В. Смирнов, А. В. Сорокина, Л. П. Чернышева, Н. С. Шиманская, Б. М. Ширяев, Л. В. Ширяева, В. Б. Ядринцев, В. А. Яковлев, Г. В. Яковлева, М. И. Якунин.

Необходимо отметить, что работа выполнялась при постоянной поддержке и дружеской критике со стороны академиков В. Г. Хлопина и И. В. Курчатова.

Этой же группой изучалось распределение осколков деления урана под действием нейтронов по зарядам. Получены значения частных выходов



Г. Н. Флёрв и К. А. Петржак (вверху), открывшие спонтанное деление урана.



Член-корреспондент АН СССР В. М. Вдовенко (*слева*) и председатель Комиссии по атомной энергии США доктор Гленн Сиборг в музее В. Г. Хлопина.

десяти изотопов из разных цепочек распада, в том числе полностью исследованы цепочки с $A=138$ и 139 . Показано, что распределение заряда в одной цепочке подчиняется закону Гаусса. По сравнению с тепловым делением происходит смещение всех распределений в сторону образования стабильных осколков. Однако значения Z , полученные для исследованных цепочек, не всегда совпадают с рассчитанными по существующим гипотезам (например, для цепочки 138).

В настоящее время заканчивается большой цикл работ по определению массовых распределений осколков деления ^{241}Pu и ^{241}Am , причем особое внимание уделяется выходам осколков деления из группы редких земель.

Деление ряда изотопов урана и тория дейтонами изучали Ю. А. Немиллов с сотрудниками. В результате изучения характеристик деления, вызванного глубоко подбарьерными дейтонами, было показано, что ^{232}Th и ^{238}U делятся практически только после захвата дейтона целиком, в то время как деление ^{235}U и ^{233}U происходит преимущественно в результате реакций срыва.

С помощью полупроводниковых детекторов подробно исследовались кинетические энергии парных осколков деления. Измерена зависимость кинетической энергии осколков E_k от параметров делящегося ядра, при этом показано, что зависимость $E_k(Z^2/A)$ различна для различных масс осколков и характер ее может меняться с изменением энергии возбуждения. Определено изменение средних кинетических энергий и дисперсий энергий осколков заданных масс с ростом возбуждения делящегося ядра. Изучены формы распределения кинетической энергии осколков при заданных отношениях масс, при этом для некоторых отношений обнаружена заметная асимметрия. Показано, что все изученные закономерности можно объяснить в рамках гипотезы двух типов деления, если под симметричным типом понимать обычное «жидкокапельное» деление, а под асимметричным деление с проявлением оболочечных эффектов.

В последние годы велось систематическое исследование характеристик деления ^{226}Ra , о котором ранее имелись лишь очень скудные данные. Впервые была получена подробная кривая зависимости сечения деления радия от энергии нейтронов и изучена угловая анизотропия осколков.

В последние годы развивается также новый перспективный метод определения первичного заряда осколков по их характеристическому излучению. Измерены спектры и определены выходы K -серии рентгеновских лучей при делении тепловыми нейтронами ^{233}U и ^{235}U . Экспериментальные данные позволили сделать вывод о важной роли оболочечных эффектов в осколках для выходов излучения и распределения ядерного заряда. Решающее влияние оболочек в формировании многих свойств ядра, в том числе кинетической энергии и нейтронной эмиссии осколков, отмечалось и в более ранних работах. Применение в методе рентгеновских лучей новой прецизионной техники — охлаждаемых Si (Li)-детек-

торов в сочетании с полевыми транзисторами в качестве входного элемента усилительного тракта — позволяет добиться высокого разрешения, при котором надежно разделяются соседние по заряду осколки. Это открывает широкие возможности для недоступного ранее изучения различных корреляций свойств осколков с их первичным зарядом, как например кинетической энергии осколков, мгновенных нейтронов, γ -лучей деления, конверсионных электронов. Такие корреляционные эксперименты представляют большой интерес не только для понимания самого процесса деления, но и для изучения структуры уникальных, нейтронно-избыточных ядер, каковыми являются осколки деления.

В исследованиях спонтанного деления и деления при низких энергиях возбуждения, кроме упомянутых в тексте сотрудников, большое участие принимали В. И. Матвиенко, В. П. Эйсмонт, С. М. Соловьев, З. И. Соловьева, Ю. Ф. Романов, С. С. Коваленко, И. Д. Алхазов, О. И. Косточкин, В. И. Шпаков, И. А. Баранов, Ю. А. Селицкий, В. Г. Богданов.

Деление ядер при высоких энергиях возбуждения

Для понимания механизма деления ядер необходимо изучить процесс деления не только ядер конца Периодической системы, для которых барьер деления мал, но и более легких ядер, которые из-за большого барьера могут делиться лишь при взаимодействии частиц или γ -квантов высокой энергии. Пуск ускорителя в Дубне позволил сотрудникам Физического отдела Радиевого института в 1950 г. поставить эксперименты по изучению взаимодействия протонов высоких энергий с ядрами. При этом одной из задач исследования явилось изучение реакций деления с использованием фото- и радиохимических методов. Отметим кратко основные из полученных результатов.

Деление ядер π^- -мезонами. Под руководством Н. А. Перфилова производилось изучение взаимодействия π^- -мезонов с тяжелыми ядрами методом толстослойных эмульсий. Толстослойные фотопластинки с введенным в фотослой ураном, свинцом и вольфрамом в специальной кассете облучались π^- -мезонами. Выделяемые магнитным полем мезоны определенных энергий до попадания в фотослой тормозились клиновидным фильтром до такой энергии, что большинство их заканчивало свой пробег в фотослое и, следовательно, с большей вероятностью могло взаимодействовать с ядрами тяжелых элементов, введенных в фотослой. После облучения и проявления фотопластинки просматривались под микроскопом. На деление указывали такие следы, у которых в конце следа шона наблюдались расходящиеся приблизительно в противоположных направлениях следы многозарядных частиц типа осколков деления.

В результате проведенных опытов, кроме впервые наблюдаемого деления тяжелых ядер при захвате ими отрицательных пионов (одновременно деление ядер урана отрицательными пионами было наблюдаемо И. М. Франком и Г. В. Беловицким), были определены вероятности деления для ядер U, Вi и W и высказаны суждения о механизме процесса как о таком явлении, когда взаимодействие пиона происходит с двумя ядерными нуклонами, принимающими на себя энергию массы пиона. Следовательно, деление при захвате мезона ядром сводится к делению под действием пары нуклонов с энергиями около 70 Мэв каждый.

Деление ядер протонами высоких энергий. При действии на ядра частиц с энергиями в сотни Мэв имеет место столкновение частиц с отдельными нуклонами ядра, вследствие чего появляется каскад частиц высоких энергий, направленных преимущественно вперед, и возбужденное ядро-остаток, которое переходит в основное состояние путем испарения частиц и излучения γ -квантов. При энергии возбуждения, большей порога для деления, в процессе разрядки возбуждения может произойти деление ядра. Вероятность деления определяется соотношением между ширинами частичной и делительной, которые, каждая в отдельности, являются функциями энергий возбуждения. Эти явления изучались Н. А. Перфиловым с сотрудниками.

Было показано, что делительные события при наблюдении их в фотослое отличаются от расщеплений (в которых излучаются в основном лишь протоны и α -частицы) наличием следов двух многозарядных пионов, разлетающихся под углом, близким к 180° . Исследуемые элементы (U, Вi, Рb, W) вводились в фотослой особыми, разработанными для этой цели способами. Количество введенного элемента всегда было достаточным, чтобы можно было пренебречь ошибкой, связанной с наблюдением делений атомов серебра и брома, составляющих фотослой.

При просмотре замечено, что треки осколков деления ядер быстрыми протонами часто направлены не точно противоположно друг другу, а составляют между собой некоторый угол меньше 180° , вершина которого, как правило, направлена в сторону падающего пучка. Такое отклонение направления полета осколков вызвано передачей ядру мишени импульса бомбардирующим протоном. Появление подобных «угловых» делений, во-первых, свидетельствует о том, что время жизни возбужденного ядра относительно его деления много меньше времени его полета, составляющего, согласно формуле Бора (Н. Б о р. Прохождение атомных частиц через вещество. ИЛ, 1950), величину порядка 10^{-13} сек., во-вторых, позволяет по величине угла оценить энергию возбуждения ядра-остатка, что впервые было подмечено В. И. Остроумовым.

Действительно, если предположить, что: а) действующая частица пересекает ядро с потерей импульса, но без изменения направления, б) каскадные частицы не вносят импульса, перпендикулярного направлению пучка действующих частиц, и в) процесс испарения не изменяет

величины импульса вследствие изотропного распределения частиц испарения, то энергия возбуждения ядра определится потерей кинетической энергии первичной частицей:

$$E^* = E_0 - E_k - Q,$$

где E_0 — начальная энергия частицы, E_k — энергия после взаимодействия, Q — энергия связи каскадных частиц. E_k может быть выражена через продольный импульс, передаваемый ядру в каскаде, который определяется или по углу между осколками в методе фотоэмульсий, или из отношения числа осколков в передней и задней полусферах, как в фото-, так и в радиохимическом методах, где получаются усредненные значения.

Однако в действительности каскадные частицы вылетают преимущественно под углом к направлению первичной частицы, и энергия, уносимая ими, больше, чем определенная при сделанных выше предположениях. Следовательно, вычисленная энергия возбуждения получалась несколько завышенной. Позднее А. Н. Мурин с сотрудниками воспользовался расчетом каскада по методу Монте-Карло и получил зависимость продольной составляющей импульса от энергии возбуждения для нескольких энергий первичных протонов, что позволило точнее определять энергию возбуждения.

С помощью фотометода еще на ранней стадии исследований (1950—1954 гг.) Н. А. Перфиловым с сотрудниками было изучено деление урана, висмута и вольфрама протонами 460 и 660 Мэв. Определены сечения деления, средние энергии возбуждения делящихся ядер, вычисленные по совокупности индивидуальных событий, установлена связь между числом протонов и α -частиц, сопровождающих деление, и энергией возбуждения, найдены угловые распределения осколков и распределения отношений пробегов легкого и тяжелого осколков в фотослое при разных энергиях возбуждения. Отношение пробегов в общих чертах отражает соответствующие отношения масс. Получилось, что с наибольшей вероятностью для всех трех ядер отношения пробегов группируются около значения, близкого к единице, т. е. деление урана, висмута и вольфрама под действием протонов высоких энергий происходит с преимущественным выходом осколков приблизительно равных масс, и что с увеличением энергии возбуждения делящихся ядер распределение по массам расширяется за счет более асимметричных делений. Позднее было дано количественное представление формы массового распределения.

На основании анализа энергетических и угловых спектров заряженных частиц, сопровождающих деление, были сделаны определенные заключения о моменте (во времени) деления, т. е. о соотношении между частичной шириной Γ_c и делительной Γ_f в процессе перехода ядра из возбужденного состояния в основное.

В дальнейшем исследовании реакций деления ядер велось в направлении уточнения ранее полученных результатов при энергиях до 660 Мэв

ядер U, Bi, W, а также, с появлением соответствующих ускорителей, при энергиях 1, 3 и 9 Бэв. Кроме того, большое внимание было уделено изучению возможности деления такого сравнительно легкого элемента, как серебро, где трудно различимы два отличных по механизму процесса — деление и фрагментация.

Полученные сотрудниками Радиевого института и другими лабораториями, как Советского Союза, так и зарубежными, экспериментальные данные по сечениям деления протонами были систематизированы в работе Н. А. Перфилова с помощью эмпирической зависимости между делимостью σ_f/σ_{Σ} (где σ_{Σ} — полное сечение неупругого взаимодействия) и параметром Z^2/A :

$$\ln(\sigma_f/\sigma_{\Sigma}) = a(Z^2/A - b).$$

Параметры a и b для протонов равны соответственно 0.6824 и 35.25.

При делении ядер многозарядными ионами связь между делимостью и параметром Z^2/A представляется подобным же выражением, но с коэффициентами a и b , равными 0.455 и 34.43 вследствие значительно больших сечений деления для тех же компаунд-ядер, что, по-видимому, связано с влиянием значительного углового момента, вносимого в ядро.

Следовательно, для выяснения всех сторон механизма деления ядер, особенно сравнительно легких, необходимы исследования реакций деления под действием многозарядных ионов. Такие работы в настоящее время ведутся физиками Радиевого института на ускорителях Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Под руководством А. Н. Мурина были проведены работы, в которых для изучения выходов продуктов деления тяжелых ядер применили метод масс-спектрометрии в сочетании с ионизационными методами. Результатом работ в этом направлении было обнаружение тонкой структуры в массовой кривой выходов продуктов деления плутония-239, связанной с влиянием оболочечных эффектов на механизм деления. В дальнейшем при исследовании с помощью вышеупомянутых методов реакций деления и отщепления было открыто около 10 новых радиоактивных изотопов диспрозия и осмия.

Применение радиохимического метода дало возможность изучить в начале 50-х годов взаимодействие протонов с энергиями 480 и 660 Мэв с рядом элементов. Были выделены и идентифицированы продукты деления ядерных реакций изотопов меди, лантана и висмута. Эти продукты являются результатом глубокого отщепления для первых двух элементов, а для висмута результатом отщепления и деления. Обнаружены новые радиоактивные изотопы, в частности Ce ($T=2.2$ дня), Cs ($T=2.5$ мин.) Pt ($T=10.3$ дня). Оценена средняя энергия возбуждения для всей совокупности взаимодействующих ядер висмута, отношение величин сечения отщепления к сечению деления для энергий 480 и 660 Мэв, распределение по массам продуктов деления; при этом найдено, что с увеличением энер-

гии падающих частиц распределение по массам уширяется за счет появления более асимметричных делений. Подобный же результат, как уже отмечалось, был получен и с применением фотометода, где суждение о массовом распределении выводится из рассмотрения распределения по пробегам.

В дальнейших исследованиях основное внимание уделялось изучению продуктов расщепления ядер висмута и тантала, изучению цепей радиоактивных превращений при переходе радиоактивных ядер в область стабильных изотопов, установлению массовых чисел новых изотопов, а также анализу спектроскопических свойств нейтронно-дефицитных ядер-остатков в реакциях отщепления.

Кроме упомянутых выше, в работах по исследованию реакций деления при высоких энергиях возбуждения большое участие принимали Н. С. Иванова, О. В. Ложкин, В. П. Шапов, А. И. Обухов, В. С. Быченков, Б. Н. Беляев, Л. М. Крижанский, Н. Е. Титов, Г. Р. Рик, И. И. Пьянов, О. Е. Шигаев, Э. Г. Ткаченко.

Фрагментация

При взаимодействии частиц высоких энергий с ядрами среди продуктов ядерных реакций, в основном являющихся нейтронами и изотопами водорода и гелия, наблюдаются частицы с большими зарядами и массами ($Z \geq 3$), которые принято называть фрагментами, а само явление их образования — фрагментацией. Фрагменты могут иметь значительные по величине заряд и массу. Например, с помощью радиохимических методов наблюдают появление радиоактивных изотопов натрия. В фотослое след такого фрагмента будет похожим на след осколка при делении ядер из группы элементов между вольфрамом и серебром. Однако механизм появления фрагмента, вероятно, существенно отличен от механизма деления, если иметь в виду механизм деления ядер конца Периодической системы элементов Менделеева.

Совокупность экспериментальных данных, полученных в Радиовом институте и рядом исследователей других организаций, позволила сделать вывод, что в процессах, ответственных за явление фрагментации, возможно образование любых изотопов легких ядер, среди которых могут присутствовать и неизвестные в настоящее время изотопы. Так, среди продуктов фрагментации впервые был экспериментально обнаружен самый тяжелый изотоп гелия ${}^8\text{He}$ (О. В. Ложкин, А. А. Римский-Корсаков, 1961 г.).

Всестороннее изучение явления фрагментации представляет существенный интерес для понимания многих вопросов, связанных с природой взаимодействия частиц высоких энергий с ядрами, со структурой ядра, с процессами размножения при торможении частиц высоких энергий в плотной среде.

Явление фрагментации при высоких энергиях падающих частиц представляет собой яркий пример процессов, в которых проявляется свойство

нуклонов образовывать ассоциации. В отличие от других известных процессов, в которых обнаруживаются корреляции нуклонов в ядрах (реакции типа p, pd и $p, p\alpha$, захват π - и K -мезонов ядрами и др.), в явлении фрагментации мы сталкиваемся, по-видимому, с вопросом о многонуклонных ассоциациях в ядере материи.

В Физическом отделе Радиевого института выполнен большой цикл исследований, посвященных изучению этого явления. Достаточно полная картина существа проблемы представлена в монографии трех авторов (Н. А. Перфилов, О. В. Ложкин, В. И. Остроумов. Ядерные реакции под действием частиц высоких энергий. Изд-во АН СССР, 1962) и в обзорах, один из которых был доложен на Международной конференции по структуре ядра в Женеве (1963 г.).

Пожалуй, впервые было указано на появление многозарядных частиц в ядерных реакциях расщепления под действием космических лучей в работе И. И. Гуревича, А. П. Жданова и А. Н. Филиппова, выполненной в Радиевом институте и опубликованной в 1938 г. С вводом в действие ускорителей Дубны под руководством Н. А. Перфилова были начаты обстоятельные исследования ядерных реакций этого типа. Несколько позднее ряд работ по изучению взаимодействия протонов с энергией 660 Мэв с легкими ядрами с целью выяснения механизма взаимодействия и наблюдения гиперфрагментов был выполнен сотрудниками А. П. Жданова. В наибольшем числе работ при этом использовался фотометод, а в последние годы — также и современная электроника в сочетании с полупроводниковыми детекторами (метод измерения полной кинетической энергии частиц E с помощью «толстого» детектора и доли энергии ΔE , теряемой при прохождении «тонкого» детектора), дающие возможность достаточно надежно определять распределения фрагментов по массам и зарядам.

Решение указанной задачи потребовало создания полупроводниковых детекторов типа dE/dx с высоким энергетическим разрешением. Технология изготовления таких детекторов была разработана в Радиевом институте В. В. Авдейчиковым и О. В. Ложкиным. В настоящее время возможно изготовление детекторов типа dE/dx большой площади и любой толщины (начиная с 3 мк и кончая толщиной, ограничиваемой сопротивлением кремния) с предельно возможным энергетическим разрешением на прохождение и с высоким энергетическим разрешением на поглощение (около 20 кэв для энергии α -частиц 5 Мэв). Как показали экспериментальные исследования, с помощью данных детекторов возможно разделение изотопов вплоть до Ne, а с применением магнитного поля разделяются и изотопы Ar.

Для работы с телескопом полупроводниковых детекторов dE/dx и E в Радиевом институте было создано электронное устройство с логическим цифровым блоком для вычисления массы и энергии частиц $f(M) = (E + c\Delta E)^{0.73} \Delta E$ и $E = E_{\text{полн}} + \Delta E$, позволившее получать распределение продуктов реакции по массам в широком диапазоне энергий частиц-продуктов.

Явление фрагментации исследовалось под действием протонов с энергиями от 0.1 до 9 Гэв.* В качестве мишеней брались ядра С, N, O, AgBr (фотоэмульсия), а также Be, C, Al, V, Ag, Ta, Au, Pb, Bi, Th и U в виде фольг, причем уран вводился в фотослой пропитыванием в водном растворе или в виде крупинки окиси. При просмотре фотослоев, пропитанных ураном, отбирались случаи фрагментации с сопутствующим делением ядра.

В эксперименте определялись сечения, зависимость от энергии возбуждения (по числу сопутствующих «черных» лучей в звезде), угловое, энергетическое и зарядовое распределения фрагментов, различные корреляции характеристик ядерных расщеплений с фрагментами.

В экспериментах, проведенных в Радиевом институте, впервые были установлены многие характерные черты данного явления, как например независимость зарядовых распределений фрагментов от энергии падающих протонов, от числа фрагментов в расщеплении, от угла испускания и передаваемой ядру энергии. Обнаружены зависимость анизотропии углового распределения фрагментов от энергии падающих протонов и независимость ее от *A*-мишени, а также независимость дисперсий энергетических спектров фрагментов от *A*-мишени и связь их с энергией падающих протонов, существование нескольких типов угловых корреляций между двумя фрагментами в одном расщеплении при общей независимости остальных характеристик обоих фрагментов и ряд других особенностей фрагментации на тяжелых ядрах.

При изучении быстрых фрагментов, образующихся при взаимодействии протонов большой энергии с легкими ядрами, впервые было установлено, что в реакциях типа (*p*, 2*p*) ядрам-остаткам могут передаваться импульсы порядка 1000 Мэв/с и что существует сильная асимметрия в сечениях образования зеркальных ядер ${}^8\text{Li}$ и ${}^8\text{B}$ из ${}^{12}\text{C}$. Было найдено, что дифференциальные энергетические спектры и угловые распределения ${}^8\text{Li}$ из ${}^9\text{Be}$ и ${}^{12}\text{C}$ подобны друг другу в области высоких энергий ${}^8\text{Li}$.

Наблюдаемые особенности в образовании фрагментов позволили развить новые представления о природе процессов, приводящих к образованию фрагментов, — так называемую кластерную модель фрагментации, учитывающую упругие и неупругие каналы взаимодействий быстрых частиц с внутриядерными кластерами.

Для выяснения механизма появления фрагментов в ядерных реакциях при взаимодействии ядер с частицами высоких энергий полученные результаты анализировались в предположениях: а) возникновения в процессе развития разветвленного ядерного каскада, б) испарения при высоких энергиях возбуждения ядра остатка после прохождения каскада,

* Конкретные опыты ставились при энергиях 0.1, 0.35, 0.46, 0.56, 0.66, 0.93 (ускоритель в Бирмингеме), 2, 3, 6 и 9 Гэв.

в) квазиупругих столкновений с ядерными подструктурами, г) появления фрагментов как остатка от реакции с протонами подструктуры с некоторым импульсным распределением внутри ядра, простирающимся в область достаточно высоких значений импульсов.

Полученные результаты показывают, что в настоящее время при отсутствии точной теории нельзя, по-видимому, ограничиться каким-либо единственным механизмом фрагментации, а приходится допускать возможность образования фрагментов в различных процессах, сопровождающих неупругое взаимодействие частиц высокой энергии с ядрами.

Большое число работ было выполнено в Радиевом институте по исследованию сравнительно простых реакций на легких ядрах под действием частиц высоких энергий: реакций квазиупругого выбивания нуклонов (например, ${}^6\text{Be} (p, 2p) {}^5\text{Li}$, ${}^4\text{He} (p, pn) {}^3\text{He}$) и кластеров (например, ${}^{12}\text{C} (p, p\alpha) {}^8\text{Be}$), которые анализировались в рамках полюсного механизма в импульсном приближении.

Исследования ядерных реакций деления и явления фрагментации, а также изучение «простых» реакций на легких ядрах, проведенные в Физическом отделе Радиевого института в совокупности с работами других лабораторий в Советском Союзе и за границей, явились экспериментальной основой современных представлений о протекании ядерных реакций на частицах с энергиями в сотни мегаэлектрон-вольт.

Непосредственными участниками этих работ, кроме уже упоминавшихся в тексте, были Ю. П. Яковлев, П. А. Горичев, П. И. Федотов, В. Н. Кузьмин, Р. М. Яковлев, З. С. Хохлова, Ф. Г. Лепехин, В. И. Богатин, В. К. Сусленко.

α -, β -, и γ -спектроскопия и структура ядер

До 1963 г. ряд работ по спектроскопии и структуре ядра был выполнен под руководством А. И. Мурина, наличие радиохимиков в группе которого позволило разработать методы выделения без носителей, необходимых для исследования радиоактивных изотопов.

Исследования по α -, β - и γ -спектроскопии ядер получили свое развитие в Радиевом институте начиная с 1945 г., когда это направление было возглавлено Б. С. Джелеповым. За прошедшие годы им и его сотрудниками проделана очень большая работа как по созданию соответствующих приборов, так и по получению с их помощью характеристик α -, β -, γ -распада многих радиоактивных ядер.

Б. С. Джелепову и его сотрудникам трижды удавалось создавать приборы, не имевшие равных в мире по некоторым своим качествам. Новые приборы открывали широкие возможности для экспериментальных работ, и не только перед лабораторией, создавшей прибор, но и перед всеми другими родственными по тематике исследователями. Поэтому сотрудники,

создавшие такие приборы, могут не только гордиться результатами своих собственных измерений, но и видеть свой вклад в работы других исследователей, пользовавшихся приборами, построенными по образцу действующих в Радиевом институте.

Магнитная γ -спектрометрия. Первым прибором из трех упомянутых был магнитный спектрометр для γ -лучей. Он был сделан к 1948 г. и получил название «РИТРОН» (по первым буквам Радиевского института). В то время еще не было α -спектрометров, которые передавали бы правильно линейчатый спектр γ -лучей (если не считать парного спектрометра Б. С. Джелепова (1938 г.) и метода камеры Вильсона Д. В. Скобельцына). В ритроне магнитному анализу подвергаются электроны отдачи, выбитые γ -квантами из тонкой мишени. Теория комптон-эффекта — одна из наиболее точных и достоверных теорий. Поэтому при помощи ритрона можно было уверенно определять не только энергии, но и интенсивности γ -линий. Разрешающая способность спектрометра (около 5%) позволяла легко разделять линии, сливавшиеся в спектрах, снятых на сцинтилляционных спектрометрах.

В дальнейшем была улучшена фокусировка ритрона и введен ряд усовершенствований. В 1953 г. на основе ритрона был создан прибор, получивший название «элотрон» (эло — электрон отдачи), на котором было выполнено много исследований γ -спектров. Элотрон давал значительно лучшие γ -спектры, чем люминесцентные спектрометры, хотя и проигрывал им по светосиле. Работы на нем были прекращены, когда появились Ge-Li-спектрометры.

Спектрометры типа элотрон были построены во ВНИИМе, в ЛФТИ, в ОИЯИ. На спектрометре, построенном в ЛФТИ и установленном около реактора, была проведена совместная работа по исследованию ^{152}Eu , интересная тем, что в ней применялись источники с активностью до 500 кюри.

Магнитная α -спектрометрия. В 1949—1955 гг. появились β -спектрометры с улучшенной фокусировкой (кэтрон в ЛГУ, спектрометр типа $\pi\sqrt{2}$ в Швеции). Было очевидно, что технику уточнения фокусировки можно перенести и в α -спектрометрию. Первая работа в СССР в этом направлении была сделана Л. Л. Гольдиным, но построенный им прибор имел малую светосилу.

К 1956 г. в Радиевом институте возникла необходимость количественно определять ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu в смесях. Для того чтобы сделать это по α -спектрам нужен был хороший спектрометр. Это явилось стимулом к созданию светосильного магнитного α -спектрометра типа $\pi\sqrt{2}$, построенного в 1959 г., на котором удалось получить разрешающую способность 0.11% при светосиле 0.21% (самая высокая светосила среди приборов этого класса). Высокая светосила прибора позволила сделать на нем ряд исследований тонкой структуры α -спектров различных веществ: ^{233}U , ^{239}Pu , ^{225}Ac , ^{241}Pu , $^{243,244}\text{Cm}$, $^{245,246}\text{Cm}$, ^{221}Fr , ^{217}At . Альфа-спектрометр Ра-

дниевого института продолжает эксплуатироваться и теперь — иногда для изучения α -спектров, иногда для определения изотопного состава препаратов. В последнее время проводятся исследования α -спектров изотопов аста с помощью магнитного спектрометра такого же типа, построенного в Дубне.

Магнитная β -спектрометрия. В 1952 г. был создан β -спектрометр типа «кэatron» с разрешающей способностью $\sim 0.5\%$. Прибор был не очень светосильным, и измерений на нем было сделано немного. Активно эксплуатироваться прибор начал в 1957 г., когда стали проводиться работы с нейтронно-дефицитными изотопами. Инициаторами этих работ были А. Н. Мурин и Б. К. Преображенский. Последний разработал весьма совершенную методику хроматографического разделения редких земель, благодаря чему физики получили в руки исключительно тонкие («безносительные») препараты для β -спектроскопии. Работы на кэатроне возглавил К. Я. Громов, и они успешно велись несколько лет, пока не появились приборы с лучшей разрешающей способностью.

В начале 1969 г. начал эксплуатироваться шестизазорный β -спектрометр типа «Апельсин». Хотя он обладает невысокой разрешающей способностью ($\sim 1.5\%$) и светосилой ($\sim -2\%$), однако из-за двукратной фокусировки электронов отличается очень низким фоном (~ 4 совпадения в час). Вследствие этого на нем можно изучать β -спектры таких слабых препаратов, которые нельзя изучать на любых других β -спектрометрах.

В создании спектрометрических приборов участвовали сотрудники Б. С. Джелепова: В. Г. Чумин, Р. Б. Иванов, В. Г. Недовесов.

Гамма-спектроскопия на Ge-Li-детекторах. Создание Ge-Li-спектрометров открыло новые возможности для изучения γ -спектров, в частности стало реальным изучение с хорошей разрешающей способностью γ -спектров относительно слабых препаратов, в том числе изучение спектров радиоактивных веществ, имеющих небольшой выход при ядерных реакциях на высоких энергиях. В Радиевом институте соответствующей техники не было. Поэтому было признано разумным провести эти работы совместно с ЛЯП ОИЯИ в Дубне, где такие приборы есть.

Результатом этих совместных усилий было изучение γ -спектров следующих изотопов: ^{143}Ce , ^{147}Nd , ^{124}Sb , ^{225}Ac , ^{66}Ga , ^{67}Ga , ^{72}Ga , ^{70}As , ^{71}As , ^{72}As , ^{76}Br , ^{77}Br , ^{82}Rb , ^{83}Rb , ^{122}Sb , ^{81}Rb , ^{84}Rb , ^{86}Rb , ^{63}Cs , ^{66}Cs , ^{67}Cs , ^{74}Br , ^{221}Fr , ^{217}At , $^{203-206}\text{Bi}$.

Три предыдущих раздела были посвящены α -, β - и γ -спектроскопии: приборам, измерениям и полученным сведениям. Возникает вопрос, как эти сведения применяются для выяснения структуры ядра, свойств его уровней. На этот вопрос следует ответить так: отдельный факт, добытый экспериментаторами (γ -линия или β -спектр), конечно, не меняет представления о ядре и не может, как правило, помочь в развитии теории ядра. Но совокупность сведений по ядерной спектроскопии дает приблизительно половину информации, вторую половину дают ядерные реакции. Группой

Б. С. Джелепова в Радиовом институте опубликовано около 160 работ по спектроскопии ядер. Вместе с исследователями других лабораторий они внесли ценный вклад в понимание структуры многих ядер. Если попытаться выделить среди них представляющие наибольший интерес, на которые можно было бы сослаться в этом кратком обзоре, то, на наш взгляд, здесь можно отметить следующие.

В области γ -спектроскопии обстоятельно исследованы изотопы ^{110}Ag , $^{122-124}\text{Sb}$, $^{152-156}\text{Eu}$.

В области β -спектроскопии — ^{140}Ba , ^{140}La . Исследованы многие нейтронно-дефицитные изотопы редких земель.

В области α -спектроскопии изучены спектры ^{225}Ac и изотопов кюрия.

Работы велись в течение многих лет, и время от времени в лаборатории производятся новые исследования этих изотопов. Результатом являлось, как правило, создание схемы распада данного изотопа, определение квантовых характеристик возбужденных состояний ядер и переходов между уровнями.

Основное направление исследований в области спектроскопии ядер, производившихся под руководством Г. В. Горшкова, было связано с изучением закономерностей электронного захвата — процесса, конкурирующего с позитронным распадом ядра при энергиях перехода, превышающих 1 Мэв.

С помощью специально созданного для этой цели комплекса приборов были измерены соотношения вероятностей L - и K -захвата ^{134}Ce , ^{140}Nd , ^{159}Dy , ^{157}Tb , ^{155}Er , определены выходы флуоресценции Ta и Xe. Методами сцинтилляционной спектрометрии были определены также величины разветвления K/β^+ для семи разрешенных гамма-теллеровских переходов в ^{48}V , ^{58}Co , ^{134}La , ^{139}Pr , ^{140}Pr , ^{141}Nd , ^{143}Sm . Сравнение экспериментальных значений K/β^+ с теоретическими привело к заключению, что примесь тензорного взаимодействия к аксиальному не должна превышать 2—3%.

Методом $4\pi\beta\gamma$ -совпадений, впервые примененным для измерения абсолютного входа γ -квантов, были определены значения этого выхода для изотопов ^{99}Mo , ^{140}Ba , ^{144}Ce , ^{155}Eu . С помощью сцинтилляционных спектрометров, пропорционального счетчика и полупроводниковых детекторов измерены интенсивности и энергии отдельных γ -линий изотопов ^{171}Lu , ^{139}Pr , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{134}La , ^{140}Pr , ^{141}Nd , ^{143}Sm , трансурановых изотопов ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{243}Am и обнаружено много ранее неизвестных γ -линий, более точно измерены значения периодов полураспада и граничных энергий β^+ -спектров. Полученные данные использовались для уточнения схем распада и спиновых характеристик уровней соответствующих ядер.

Ю. А. Немилев в 1947 г. предложил метод, в котором использовались фильтры клиновидной формы для торможения заряженных частиц. Этот метод позволял с хорошей для того времени точностью сравнительно быстро обследовать энергетические и угловые распределения протонов, образующихся в реакциях типа (d, p) . В результате проведенного цикла исследо-

ваний Ю. А. Немиловым и его сотрудниками было впервые показано в 1949 г., т. е. еще до появления первых теоретических работ Батлера (1951 г.), что реакции с дейтонами на всех ядрах протекают без образования составного ядра, т. е., как теперь говорят, прямым механизмом. Были определены основные общие характеристики ядерных реакций, как то: преимущественная направленность продуктов реакции вперед при высокой энергии дейтонов и в направлении, противоположном движению падающих дейтонов, при их энергии ниже высоты потенциального барьера ядра мишени. В этих же опытах получена обширная новая информация об энергиях реакций и уровнях возбуждения ядер.

Несколько позже были выполнены исследования и по количественной оценке вкладов прямых процессов и связанных с образованием составного ядра при реакциях типа (d, p) . В дальнейшем усилия были направлены на разработку метода магнитного анализа продуктов ядерных реакций, вывод пучка циклотрона, повышение стабильности и автоматизации его управления. Был разработан, изготовлен и запущен в 1959 г. многоугловой магнитный анализатор продуктов ядерных реакций. За границей подобные приборы начали появляться на несколько лет позднее.

Многоугловой магнитный анализ позволяет получать угловые распределения продуктов ядерных реакций значительно быстрее, чем обычные одноугловые приборы, и, что самое главное, при этом исключаются все ошибки, возникающие за счет изменения состояния мишени (в частности, выгорания материала мишени) в процессе ее облучения пучком первичных частиц. С этим прибором было предпринято систематическое изучение реакций типа (d, p) на ядрах со средними массовыми числами, сначала с использованием пучка циклотрона, а затем — электростатического ускорителя.

В результате этих исследований получена большая информация о возбужденных состояниях ядер, обнаружено свыше 220 неизвестных ранее уровней, для более чем 100 из них определены моменты количества движения, переносимые нейтроном в реакциях типа (d, p) , и для 200 уровней определены приведенные ширины. Обработка этого материала позволила выяснить степень отклонения последовательности заполнения нейтронных оболочек от схемы Майера и возможность объяснения этих отклонений учетом парных корреляций. Были обнаружены уровни, которые по своей природе следует отнести к 0^+ -аналогам, т. е. такие, которые по характеристикам совпадают с нижними одночастичными состояниями, но отстоят от них на величину возбуждения 0^+ -уровня остова ядра.

В последнее время обнаружено новое интересное явление, заключающееся в том, что интенсивность переходов на высокие уровни возбуждения конечного ядра, соответствующие захвату нейтрона в реакциях (d, p) в слабосвязанное состояние, оказывается значительно выше, чем можно ожидать из расчетов по методу искаженных волн при разумных значениях параметров оптического потенциала. Причины этого явления изучаются.

Проводились также работы по изучению реакций типа (d, α) . Измерения угловых распределений и интенсивностей групп α -частиц различных энергий производились на циклотронном пучке с помощью полупроводниковых детекторов. Основными результатами этих исследований является выяснение механизма взаимодействия дейтонов с ядрами в области энергий около 6 Мэв и, в частности, обнаружение факта, что на α -частичных ядрах эти реакции протекают преимущественно по прямому механизму, в то время как на всех других превалирует механизм образования составного ядра. Изучались также нарушения запрета по изотопическому спину для образования некоторых конечных состояний в реакциях (d, α) получены указания на то, что наиболее вероятной их причиной является переход налетающего дейтона в возбужденное состояние под воздействием кулоновских сил.

Велись исследования поляризации частиц при рассеянии и реакциях срыва (d, n) . В этом цикле работ изучена поляризация протонов с энергией 3 Мэв при упругом рассеянии; впервые изучались и были получены основные характеристики поляризации дейтонов при упругом рассеянии. Изучалась поляризация ряда групп нейтронов, образующихся в реакциях типа (d, n) для нескольких ядер, и обнаружена общность поляризационных характеристик для процессов, при которых протон передает одинаковые моменты количества движения конечному ядру.

Приведенные в этом параграфе работы выполнялись при ближайшем участии М. Л. Орбели, Н. А. Власова, Ю. В. Хольнова, В. П. Приходцевой, Н. Н. Жуковского, Р. Б. Иванова, В. Г. Недовесова, В. Г. Чумина, Н. С. Шиманской, О. Г. Григорьева, А. Н. Силантьева, В. Ф. Литвина, Л. И. Геденова, Б. Л. Фунштейна, К. И. Жеребцовой.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ДОЗИМЕТРИИ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

С 1952 г. в институте ведутся исследования в области научных основ дозиметрии β -, γ -излучений. Эти работы были начаты и руководились К. К. Аглинцевым (1905—1964 гг.) — крупным ученым в области дозиметрии и метрологии ионизирующих излучений. На основе современных методов ядерной спектроскопии исследовались вопросы, связанные с теорией ионизации в полости и количественной стороной механизма регистрации γ -излучения с помощью ионизационных камер, счетных трубок и фотопленок. Исследования пространственных и энергетических распределений вторичных электронов, выбиваемых из различных материалов γ -излучением ^{60}Co и ^{137}Cs , позволили количественно охарактеризовать эффективность разных детекторов γ -излучения, проследить процесс формиро-

вания электронного равновесия в стенках детекторов и сделать выводы относительно применимости принципа Брегга—Грея к измерениям поглощенной дозы излучения наперетковыми ионизационными камерами.

Исследования по фотографическому действию рентгеновского и γ -излучений, включающие экспериментальное определение чувствительности фотоматериалов к моноэнергетическим электронам разной энергии, позволили получить результаты, важные для фотодозиметрии и радиографии. С целью уточнения характеристик процесса взаимодействия γ -излучения с веществом с помощью разработанной спектрометрической методики детально изучались угловые распределения фотоэлектронов, испускаемых в элементарном акте взаимодействия.

Были изучены вариации угловых распределений фотоэлектронов в зависимости от атомного номера Z материалов, получены значения сечений фотоэффекта, и установлено, что вопреки теории Заутера число электронов, испущенных вперед, не равно нулю. В области дозиметрии β -излучения были изучены формы действующих электронных спектров в полях различных β -излучателей и установлен простой и важный эмпирический закон постоянства значения поглощенной дозы на одну β -частицу для β -спектра данной граничной энергии. Эти исследования позволили разработать важную для медицинской радиологии систему облучения электронами и градуировки β -дозиметров.

Дальнейшие исследования по дозиметрии квантового ионизирующего излучения проводились под руководством В. В. Смирнова в области энергии квантов ниже 0.5 Мэв. На основе спектроскопических методов исследовались характеристики (угловые распределения, спектры и выход) вторичных электронов, выбиваемых из различных материалов под действием γ -излучения ^{198}Au , ^{170}Tm и рентгеновского излучения. Полученные результаты сопоставлялись с характеристиками вторичных электронов, рассчитанными с помощью электронной цифровой вычислительной машины по методу Монте-Карло.

Проведенные исследования позволили расширить сделанные ранее выводы относительно эффективности детекторов излучения и получить новые результаты для области более низких энергий квантового излучения, которые нашли практическое применение в радиационной технике. В развитии теории ионизации в полости с точки зрения учета вклада, вносимого в ионизацию вторичными электронами обратно-рассеянными стенками полости, исследовались характеристики процесса обратного рассеяния электронов различной энергии от материалов разного атомного номера Z . С помощью спектрометрических методов определялись спектры и угловые распределения обратно-рассеянных электронов в области энергий от 1.5 Мэв до нескольких килоэлектрон-вольт и находились значения коэффициентов обратного рассеяния электронов от разных материалов для различных энергий и направлений вылета.

Основными исполнителями проведенных работ являлись В. В. Смирнов, В. П. Касаткин, В. В. Митрофанов, А. А. Римский-Корсаков, М. Н. Чубаров, А. В. Малышенков.

ДРУГИЕ РАБОТЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОТДЕЛА

В предыдущих главах нами кратко освещены исследования по ядерной физике нескольких лабораторий Радиевого института, продолжающих в тех же или близких направлениях работать в настоящее время.

Для полноты представления о деятельности физиков Радиевого института в области ядерной физики и близко соприкасающихся направлений следует отметить некоторые примечательные работы, в свое время выполненные в институте и не отмеченные в предыдущих главах.

В 1925 г. Л. В. Мысовским совместно с Л. Г. Тувимом было начато обстоятельное изучение космического излучения. В те годы само существование излучения, приходящего из космического пространства, еще подвергалось сомнению. Наличие ионизационного эффекта на поверхности Земли и изменения интенсивности его с высотой пытались объяснить исключительно земными радиоактивными источниками γ -излучения. Поэтому очень большое значение имели опыты, поставленные на Онежском озере, для изучения коэффициента ослабления излучения на различных глубинах (до 10 м). Полученные ими данные указали на существенное уменьшение коэффициента ослабления в воде по сравнению с его величинами для всех радиоактивных земных γ -источников. Полученные результаты этих измерений, проведенных почти одновременно и независимо от аналогичных измерений коэффициента ослабления Милликемом и Камероном (до глубины 18 м), послужили основанием для окончательного утверждения о существовании внешнего по отношению к Земле источника космического излучения.

В последующие годы Л. В. Мысовский и Л. Г. Тувим получили значения коэффициента ослабления для различных географических точек Советского Союза и исследовали направленность космического излучения. Используя в своих опытах в качестве ослабляющего фильтра, в частности, водонапорную башню Ленинградского политехнического института, они показали, что во всех исследованных случаях излучение экранируется водным столбом, т. е. идет сверху вниз, и, значит, источник излучения находится над поверхностью Земли.

В 1928 г. вышла в свет первая в Советском Союзе монография о космическом излучении, написанная Л. В. Мысовским.

Определенный вклад в изучение спектрального состава космических лучей был внесен А. Б. Вериги, который измерял ослабление космического излучения различными толщинами воздуха, воды, стали, а также интенсивность излучения в стратосфере при полете на стратостате СССР 1-бис.

С. Н. Вернов свои первые исследования о свойствах космического излучения опубликовал, будучи сотрудником Физического отдела Радиового института.

Попытка теоретически осмыслить ядерные процессы была сделана Г. А. Гамовым, принимавшим в то время участие в исследованиях, ведущихся в институте, и опубликована им в виде монографии под названием «Строение атомного ядра и радиоактивность» (Госиздат, 1932).

А. П. Жданов при помощи толстослойных пластинок провел широкое исследование тех ядерных расщеплений, которые вызываются космическими лучами. В опытах на больших высотах был найден случай грандиозного ливня, состоящего из большого числа частиц, выходящих из одной точки. Этот ливень явился результатом расщепления ядра частицей космического излучения.

В 1942 г. М. Ю. Мысовская, А. П. Жданов и Н. А. Перфилов наблюдали аномально большое число расщеплений подобного типа, что, по-видимому, связано с временным увеличением интенсивности той компоненты космического излучения, которой мы обязаны наличием ядерных расщеплений.

Особо следует отметить исследования по излучению β -частиц радиоактивного брома в камере Вильсона (1935 г.). Б. В. Курчатову, П. В. Курчатову, Л. В. Мысовскому и Л. И. Русинову в этих опытах впервые удалось показать наличие у брома, облученного тепловыми нейтронами, трех периодов полураспада, хотя, как известно, бром имеет только два изотопа. Дальнейшее изучение этого вопроса привело к установлению нового явления — ядерной изомерии среди искусственных радиоактивных ядер.

В 1945 г. П. И. Лукирским и Н. А. Перфиловым (по идее П. И. Лукирского) была оценена масса мезона следующим способом. Среди расщеплений, вызванных космическим излучением в фотослое, отбирались такие, для которых суммарный импульс по заряженным частицам приблизительно уравнивался. Предполагалось, что такие безымпulsive звезды могли быть результатом расщепления легких ядер, входящих в фотослой, за счет энергии, освобождающейся при аннигиляции массы медленного отрицательного мезона. Следовательно, определяя величину освобожденной энергии в подобных расщеплениях, можно было определить массу мезона. Значение массы получалось равным приблизительно 200 электронным массам из пятнадцати расщеплений и около 140 электронным массам из четверных, т. е., как оказалось впоследствии, меньше действительного значения массы π^- -мезона. В настоящее время нам известно, что π^- -мезон при захвате ядром передает свою энергию, образуящуюся за счет аннигиляции массы покоя, двум ядерным нуклонам, которые затем уже лишь в некоторых случаях могут произвести расщепление ядра-остатка (образование звезды). В 1945 г. наши эмульсии не могли регистрировать очень быстрые частицы, и ясно, что оценка массы по звездным расщеплениям должна была привести к заниженному значению, хотя по идее метод был своевременен и оригинален.

В течение 1948—1953 гг. П. И. Лукирским, А. П. Ждановым и Ю. Г. Дегтяревым опубликована работа, выполненная методом толстослойных пластинок, в которой впервые описано наблюдение ядерного расщепления мезоном с массой около 1220 электронных масс.

В 1943—1946 гг. М. Г. Мещеряков с сотрудниками методом толстослойных пластинок исследовал изотопный состав гелия различного происхождения. Резонансный пучок ионов излучаемого изотопа гелия в циклотроне направлялся под малым углом на фотослой. Длина пробега ядра гелия в фотослое однозначно определяла его массу. Число же треков в фотопластинке давало содержание данного изотопа. Установлено, что содержание гелия с массой 3 изменяется в зависимости от его происхождения. Так, гелий воздушного происхождения содержит в 10 раз больше ^3He , чем гелий из скважин. Если же выделить этот газ из уранинита, где гелий только радиоактивного происхождения (α -частицы), то в этом случае не наблюдается ни одного следа ^3He , а это означает, что если содержание гелия с массой 3 в гелии из скважин составляет 10^{-8} , то содержание ^3He в минерале уранините меньше 10^{-13} . Исследования с ^3He показали полное отсутствие этого изотопа в гелии любого происхождения: его содержание меньше 10^{-14} .

Изучение следов ^3He в фотопластинках показало, что в редких случаях наблюдаются изломы треков, сопровождающиеся значительным увеличением пробега частицы, т. е. каким-то дополнительным увеличением энергии. Эти случаи П. И. Лукирский, М. Г. Мещеряков и Т. И. Хренина истолковали как ядерную реакцию типа $A^m (^3\text{He}, ^4\text{He}) A^{m-1}$.

Из работ того же направления, по изучению изотопного состава элементов, отметим исследования, проведенные уже в 1954 г., по сравнительному определению изотопного состава урана метеоритов и Земли (К. А. Петряк, И. Н. Семенюшкин). Активационным методом доказано, что изотопный состав изученных метеоритов и Земли одинаков.

Под руководством Г. В. Горшкова сотрудниками Н. С. Шиманской, С. П. Хормушко, О. С. Цветковым разработаны:

а) метод анализа по сопутствующим излучениям смешанных запаяющих препаратов радия, мезотория и радиотория;

б) калориметрический метод исследования радиоактивных веществ и измерения активностей радиоактивных препаратов;

в) люминесцентный метод измерения α -активностей и нейтронных потоков. Изучены интенсивности вторичных γ -лучей в объемных радиоактивных источниках и вторичных γ -лучей в неактивных материалах, экранирующих точечные и объемные радиоактивные источники. Произведена количественная оценка вторичных лучей в том и другом случаях. Оценено нейтронное излучение горных пород, обусловленное как реакцией (d, n), так и спонтанным испусканием нейтронов при делении урана. Экспериментально изучены две модели нейтронного каротажа буровых скважин: 1) использующие измерение замедленных породами быстрых нейтронов, испускаемых искусственным источником, помещенным в при-

бор, и 2) использующие вторичные γ -лучи, образуемые в окружающих прибор породах нейтронами, выходящими из искусственного источника.

К. А. Петряком с сотрудниками (М. А. Бак, М. П. Якунин, В. А. Яковлев, Б. А. Ферсман) разработаны: а) прецизионное измерение α -активных препаратов и α -спектров; б) методы определения абсолютного числа нейтронов, испускаемых радиоактивными источниками.

В лаборатории Ю. А. Немилова в 50-е годы проводились исследования и научно-организационные мероприятия, имеющие целью развитие у нас в стране сцинтилляционной методики (А. Н. Писаревский) и ее внедрения в ядерную физику. Для этого изучались характеристики и физические процессы, протекающие в фотоумножителях и сцинтиллирующих материалах, а также проводились одни из первых исследований ядерных процессов с этой новой для того времени методикой.

В Физическом отделе, также по предложению Л. В. Мысовского, еще до 1926 г. были поставлены первые в Советском Союзе исследования по γ -дефектоскопии деталей машин и отливок. Исследования в этом направлении велись и в последующие годы. И. И. Гуревичем, А. П. Ждановым и Я. К. Рощиным разработаны основы γ -дефектоскопии с применением фотопленок и толстослойных фотопластинок. Этим методом оказалось возможным определять как величину дефекта в металлических изделиях, так и глубину его залегания и местоположение. Разработанный метод был использован для просвечивания γ -лучами различных металлических и железобетонных изделий. Этот метод в настоящее время широко применяется в промышленности.

В заключение следует заметить, что данный обзор является попыткой лишь краткого изложения деятельности физиков Радиевого института за период его существования. Основное внимание уделено тем исследованиям из области ядерной физики, которые завершились существенными результатами, получившими широкую известность в кругах специалистов в Советском Союзе и за рубежом.

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Большое значение в научной деятельности Радиевого института имели геохимические исследования, охватившие широкий круг вопросов, связанных с радиоактивностью Земли как планеты и геологического тела, в котором на протяжении миллиардов лет протекают спонтанные ядерные процессы.

Проблемы радиогеологии первостепенной научной важности были выдвинуты основателем Радиевого института академиком В. И. Вернадским в число основных направлений исследований Геохимического отдела. Среди них главнейшими являются: 1) геохимия радиоактивных элементов, 2) радиогенная энергия в геологическом развитии Земли, 3) ядерная геохронология (определение геологического возраста по атомному распаду). Позднее к этим основным проблемам прибавились новые, связанные с изотопными методами исследования земного и космического вещества и с изучением геохимии техногенных радиоактивных изотопов в биосфере.

В тематике геохимического отдела можно выделить большие циклы исследований, последовательно сменявшие друг друга или развивавшиеся одновременно при участии сотрудников всех отделов Института.

Эти исследования охватили изучение радиоактивности горных пород и рудных месторождений, природных вод и газов и сопровождалась разработкой новых методов анализа и аппаратуры.

В послевоенные годы доминирующее значение приобрели проблемы ядерной геохронологии и изотопной геологии, в развитии которых Радиевому институту принадлежит ведущее место.

Начиная с 20-х годов большое внимание уделялось изучению рудной базы радиоактивных элементов. Это направление и в настоящее время является одним из главных.

Начало этим работам положено деятельностью Радиевых экспедиций Академии наук 1911—1914 гг. Они были продолжены после Октябрьской революции в 1918—1924 гг. В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом.

Д. И. Щербаковым, В. Г. Хлопиным, К. А. Ненадкевичем. В них приняли участие и многие видные геологи, минералоги и химики, — представители других учреждений. В результате было дано обоснование промышленного значения уранового оруднения Средней Азии, из которого к 1922 г. В. Г. Хлопин получил первые препараты советского радия.

Были разработаны принципы и методы поисков радиоактивных элементов и переработки урановых руд, изложенные в серии выпусков Трудов по изучению радия и радиоактивных руд.

В 30-х годах геохимические исследования были значительно расширены, что потребовало создания специализированных лабораторий и привлечения новых кадров молодых ученых, работавших под руководством И. Е. Старика, Л. В. Комлева, В. М. Пермякова и Э. К. Герлинга, а позже также Д. С. Николаева, А. Я. Крылова, Ю. В. Кузнецова и Л. И. Гедеонова.

Научное руководство Геохимическим отделом с 1922 по 1934 г. осуществлялось В. И. Вернадским, с 1934 по 1937 г. — В. Г. Хлопиным, с 1938 по 1962 г. — И. Е. Стариком.

Позднее геохимические лаборатории вошли в состав Химического отдела, сохранив за собой научные направления широкого геохимического профиля.

ГЕОХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разработка методов определения радиоактивных и радиогенных изотопов в природных образованиях

Успешное проведение исследований в области геохимии естественных радиоактивных и радиогенных изотопов в большой степени обуславливается наличием надежных методов определения этих изотопов в природных образованиях.

С самого начала развития работ по геохимии радиоактивных изотопов большое внимание уделялось разработке методических вопросов, особенно методам радиохимического анализа природных образований.

В 30-е годы в связи с изучением радиоактивности вод нефтяных месторождений была разработана методика определения радия в водах подобного типа (В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, Л. В. Комлев).

Для изучения радиоактивности пород и минералов И. Е. Старик и Л. В. Комлев с сотрудниками разработали оригинальные методы определения в природных объектах изотопов радия, тория и актиния, необходимых для радиохимического анализа минералов и пород любого состава.

В 1932 г. И. Е. Стариком (независимо от Хевеши) был предложен метод изотопного разбавления для определения малых количеств свинца с применением радиоактивного изотопа свинца RaD . Метод изотопного разбав-

ления в виде его многочисленных модификаций в настоящее время является одним из основных методов радиохимического анализа и нашел весьма широкое распространение.

В 1936 г. были разработаны компенсационные одноститные электрометры, позволяющие значительно увеличить чувствительность определения изотопов радия и тория, был предложен вакуумный метод определения радия и создана необходимая для этого аппаратура.

В послевоенный период под руководством И. Е. Старика был разработан ряд методик, позволяющих определять микроколичества радиоактивных элементов в природных образованиях. К ним относятся: полярографические методы определения урана с предварительным его выделением; вариант люминесцентного метода определения урана без предварительного выделения (путем сплавления в перл); карбонатный метод отделения микроколичеств урана (до 10^{-8} г) от железа; метод выделения малых количеств урана из метеоритов; метод определения плутония в природных образованиях; пирохимический метод выделения свинца из любых природных образований, основанный на возгонке свинца в токе водорода при 1200°C .

В связи с развитием исследований в области геохимии естественных радиоэлементов в океане создан ряд оригинальных методов радиохимического анализа. Особенностью подобных методик является необходимость выделения изотопов из больших навесок, обусловленная исключительно низкими концентрациями определяемых изотопов. К числу таких методик относится методика определения изотопов тория (^{230}Th и ^{232}Th) в морских осадках и железомарганцевых конкрециях, обеспечивающая выделение изотопов тория из навески в несколько десятков граммов без носителей и очистку от неизотопных α -излучателей, входящих в естественные ряды распада. Методика основана на применении методов соосаждения с гидроокисью железа, оксалата кальция и ионного обмена на катионитах.

Для определения ^{231}Pa в морских осадках была разработана методика радиохимической очистки и выделения этого изотопа без носителей, основанная на соосаждении протактиния с двуокисью марганца с последующей экстракцией диизобутилкетонем (диизобутилкарбинолом).

Для получения надежной информации о геохимическом поведении естественных радиоактивных изотопов, а также для целей датирования морских осадков с помощью неравновесных методов необходимо производить одновременное определение сразу нескольких изотопов, связанных между собой либо генетически (например, ^{238}U с ^{230}Th и ^{226}Ra , ^{235}U с ^{231}Pa), либо полной (^{230}Th и ^{232}Th) или частичной (^{230}Th и ^{231}Pa) общностью химических свойств. Таким образом, для разработки радиохимических основ неравновесных методов датирования океанических и морских осадков следует производить определение в них ^{230}Th , ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra и ^{238}U . Поскольку в подавляющем большинстве случаев количество анализируе-

мого материала строго ограничено, то определение каждого указанного изотопа из отдельных навесок становится невозможным и требуется методика, позволяющая определять содержание всех этих изотопов из одной и той же навески осадков или взвесей. Подобная методика была разработана (Ю. В. Кузнецов и др.) и успешно применялась при радиохимическом анализе илов и взвесей в Радиовом институте и в других учреждениях нашей страны.

Особенностью методики является то, что она предусматривает эффективное удаление кремнекислоты (спекание с фтористым аммонием) и последующее практически полное удаление ионов фтора, мешающих радиохимической очистке изотопов тория и протактиния. Последнее обеспечивается при помощи оригинального приема, состоящего в обработке осадка фторидов сухой щавелевой кислотой при нагревании, концентрировании изотопов тория и протактиния на оксалате кальция и сплавлении оксалата (окиси) кальция с тиосульфатом.

Для определения естественных радиоактивных изотопов в природных водах (и, в частности, в таких сложных объектах, какими являются морские воды и воды лиманов, содержащие значительные количества солей) были разработаны специальные методы концентрирования их из больших объемов.

Для выделения изотопов тория применялось их соосаждение с гидроксидом железа. Особое внимание уделялось смещению изотопов тория с добавленным радиоактивным индикатором ^{234}Th . Для одновременного выделения изотопов радия из больших объемов природных вод (200—500 л) на холоду было применено соосаждение изотопов радия с сульфатом бария, причем в качестве коллектора использовался осадок гидроксидов железа, получаемый в растворе после образования твердой фазы BaSO_4 . Ускорение коагуляции и осаждения гидроксидов, содержащей сульфат бария (радия), достигалось добавлением крахмала в качестве флокулянта.

Были разработаны методы выделения изотопов тория (^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Th), радия (^{226}Ra , ^{228}Ra) и урана из концентратов в форме, необходимой для аналитического их определения.

Для определения малых количеств радона в природных водах был разработан прямой метод определения с помощью предварительного концентрирования на активированном угле. Этот метод был использован также для определения радия в водах с содержанием $n \cdot (10^{-13} - 10^{-11}) \text{ г/л}$ без предварительного выделения.

Для датирования слюд и полевых шпатов рубидий-стронциевым методом были разработаны изотопно-спектральные методы определения стронция и рубидия. Содержание стронция и его изотопный состав определялись спектрально-изотопным путем по интенсивности компонент сверхтонкой структуры с использованием интерферометра Фабри—Перо. Спектр стронция возбуждался в разрядной трубке с никелевым полым катодом в атмосфере неона. Определение рубидия производилось на пла-

менном спектрофотометре с использованием водородно-воздушного пламени.

Работы по исследованию возможности применения изохронных методов датирования древнейших пород вызвали необходимость в чувствительных и точных методах определения свинца, урана и тория в породах.

Для определения содержания в породах микрограммовых количеств свинца был разработан экстракционно-радиометрический, субстехиометрический метод, который включал в себя разложение образцов смесью плавиковой и щавелевой кислот, выделение свинца при экстракции ДЭДТК из кислой среды хлороформом и конечное субстехиометрическое определение с использованием дефицита дитизона.

При разработке экстракционно-радиометрического метода определения урана были расширены границы применимости субстехиометрического варианта метода изотопного разбавления. Метод включает разложение образцов смесью плавиковой и щавелевой кислот, отделение урана двукратной эфирной экстракцией и конечное определение по калибровочному графику зависимости субстехиометрически выделяемой части урана от его содержания и процента выделения.

В самое последнее время для определения микрограммовых количеств тория был разработан аналогичный метод, при этом была показана перспективность применения синергизма для субстехиометрических методов определения.

Радиоактивные элементы в горных породах

К 30-м годам относится начало работ по изучению геохимии радиоактивных элементов в горных породах и рудных месторождениях. Эти исследования были начаты в Радиевом институте по инициативе В. И. Вернадского Л. В. Комлевым (1930) для создания методики и принципов составления карты радиоактивности поверхности нашей планеты. Создание такой карты мыслилось в масштабе международного сотрудничества в целях точного количественного учета радиогенной энергии в энергетическом балансе Земли.

В рамках отдельной страны материалы по радиоактивности горных пород и другим проявлениям радиоактивности могут быть использованы как основа для прогнозирования и рациональных поисков промышленных месторождений радиоактивных руд, для оценки металлоносности отдельных рудных районов. Эти работы впервые позволили вскрыть общие закономерности распределения радиоактивных элементов в ходе формирования сложных магматических комплексов кислых гранитоидов и развития подвижных зон земной коры. Были установлены характерные особенности региональной геохимии урана и тория для Кавказа, Урала, Средней Азии, Кольского полуострова. При этом особое внимание было обращено на важ-

ное геохимическое значение отношения тория к урану в горных породах как индикатора условий кристаллизации и интенсивности процессов геохимической дифференциации элементов. Главное внимание было уделено изучению кислых и щелочных пород, играющих важную роль в геохимии радиоактивных элементов при формировании земной коры.

Были установлены широкие пределы вариаций содержания урана и тория в горных породах. По материалам, охватившим свыше 50 крупных гранитных интрузий и десятки магматических комплексов разного геологического возраста, были рассчитаны кларки радиоактивных элементов для гранитных пород, нефелиновых сиенитов и кларки литосферы в целом.

Была разработана схема геохимической классификации гранитоидов в отношении содержания радиоактивных элементов в зависимости от общего процесса развития геосинклинальных подвижных зон земной коры. Установлено, что наиболее обогащенные ураном породы встречаются главным образом среди жильных и малых интрузий заключительных фаз формирования магматических комплексов.

Позднее детальному регионально-геохимическому изучению в отношении радиоактивных элементов были подвергнуты граниты, мигматиты, кристаллические сланцы и гнейсы Украинского докембрия, где на протяжении ряда лет (1948—1960 гг.) проводились геохимические и возрастные исследования под руководством Л. В. Комлева большой группой ученых (М. С. Филиппов, К. К. Жиров, С. И. Данилевич, В. Г. Савоненков, К. С. Иванова). Была выявлена важная роль акцессорных минералов редких земель, циркония и титана в распределении урана и тория, а также связь характерных типов ториево-редкоземельной акцессорной минерализации — ортитовой, монацитовой, торитовой — с гранитоидами, находящимися в прогрессирующих стадиях обогащения торием. Отмечена роль состояния остаточного рассеяния и гидротермального поствагматического изменения пород для развития рудного процесса урана.

Одновременно с горными породами изучались пегматитовые жилы в целях установления характерных особенностей минералообразования.

Так, для пегматитового поля Северной Карелии было установлено отсутствие заметного обогащения ураном и торием в расплаве пегматитовых жил. Минералообразование U, Th, TR, Zr происходило в них путем концентрации элементов за счет глубокой очистки кварц-полевошпатовых силикатных масс.

Изучение щелочных пород и пегматитовых жил величайших в мире массивов нефелиновых сиенитов Хибинских и Ловозерских тундр привело к установлению сопряженной миграции урана и тория в условиях магматической и пегматитовой кристаллизации.

Интересные в геохимическом отношении материалы были получены при изучении редкометалльных пермских гранитов Центрального Казахстана и позднекаледонских гранитов Северного Казахстана.

А. Я. Крыловым и Л. Я. Атрашенок были проведены большие работы по изучению радиоактивности изверженных, метаморфических и осадочных пород, а также акцессорных минералов в ряде крупных регионов.

В 1945—1946 гг. впервые были исследованы породы Алтая.

В 1947—1960 гг. был организован ряд экспедиций и проведены лабораторные работы для изучения обширных территорий Тянь-Шаня, результаты которых опубликованы в десяти статьях.

В 1960—1970 гг. в содружестве с работниками Института геологии Арктики и Антарктики изучена радиоактивность горных пород Антарктиды.

На основании всех этих исследований установлены следующие закономерности в распределении урана и тория в гранитоидах.

1. В процессе общего геохимического развития данной петрографической провинции наблюдается прогрессирующий во времени привнос урана и тория с гранитными интрузиями, вследствие чего интрузии более поздних циклов и фаз и осадочные породы послеинтрузивных периодов более радиоактивны.

2. В пределах гранитных интрузий обычно наблюдается зональность в распределении урана и тория. В процессе гранитизации в аутометаморфическую и постмагматические стадии уран проникает в вышележащие породы и дает повышенные концентрации в зоне эндоконтакта.

3. В процессе становления плутона уран подвижнее тория. Это доказывается анализом зонального распределения торий-урановых отношений, изменением коэффициентов вариаций и содержанием урана в акцессорных минералах.

4. Применением метода выщелачивания показано присутствие в гранитах нескольких форм урана: малоподвижных — сингенетических — и более подвижных — эпигенетических (постмагматических).

5. Прямым определением урана установлена большая радиоактивность акцессорных минералов поздних этапов образования.

6. Впервые найден собственно урановый акцессорный минерал — титанит урана — в гранитах Алтая (1945 г.).

7. Прямыми определениями доказано наличие радиоактивного равновесия в ряду уран—радий в изверженных породах и смещение его в сторону обогащения радием в обломочных породах, и особенно в современных морских осадках.

8. На примере Антарктиды показана самобытность геохимического развития отдельных регионов континента. В каждой геосинклинальной зоне наблюдаются отмеченные выше закономерности независимо от ее возраста.

В последние годы работы этого направления в Радиевом институте несколько сократились, но они явились исходными для ряда исследователей, работающих в других организациях.

Радиоактивные изотопы в природных водах и морских отложениях

Большое место в геохимических исследованиях, проводившихся в институте, занимают вопросы геохимии радиоактивных изотопов в природных водах (минеральных, нефтяных, поверхностных, морских и океанических).

В конце 20-х—начале 30-х годов эти вопросы нашли широкое отражение в монографии В. И. Вернадского, посвященной природным водам, в которой был сконцентрирован огромный фактический материал и сформулированы геохимические обобщения о структуре гидросферы.

В 1927—1933 гг. под руководством В. Г. Хлопина, при участии Б. А. Никитина, Л. В. Комлева, А. А. Черепенникова, В. В. Чердынцева, Л. В. Мысовского, В. И. Баранова были проведены исследования по изучению пластовых вод и минеральных радоновых источников.

В 1932 г. было проведено изучение термальных радоновых источников центрального Тянь-Шаня (хр. Терской-Алатау). В те же годы началось изучение радиоактивности минеральных вод Мацесты.

В 1927 г. Л. П. Богоявленским и А. А. Черепенниковым было установлено содержание радия в водах Ухтинского нефтяного месторождения. Позднее в ухтинских водах был обнаружен ^{228}Ra , ^{224}Ra (MThI и ThX).

Интерес к нефтяным водам, как возможному источнику радия, был настолько велик, что по инициативе В. И. Вернадского и В. Г. Хлопина было решено продолжить исследования, охватив ими все нефтяные районы Советского Союза.

В этих работах, продолжавшихся с 1930 по 1933 г., приняли участие практически все сотрудники Геохимического и Химического отделов Радиевого института, а также представители ряда других учреждений.

Изучение пластовых вод нефтяных месторождений Бакинского и Южно-Дагестанского районов позволило установить связь содержания радия с бессульфатными водами вполне определенного хлорнатро-кальциевого типа, характерными для пластовых вод некоторых горизонтов нефтяных месторождений.

По аналогии с Ухтой в этих водах установлено присутствие повышенных количеств изотопов радия ториевого ряда ^{228}Ra и ^{224}Ra и практически полное отсутствие урана (1933).

В 1933 г. были проведены экспериментальные исследования по выщелачиванию радия и его изотопов из осадочных пород растворами различного состава. Была показана возможность извлечения радия и его изотопов из обычных горных пород при воздействии на них водами определенного химического состава, благоприятствующего образованию природных стабильных растворов радия. Эти представления полностью подтвердились всеми дальнейшими исследованиями и являются в настоящее время общепринятыми. Именно таков генезис радия и мезотория в ухтинских водах.

В 1939 и 1940 гг. были выполнены большие экспериментальные и полевые (региональные) исследования радиоактивности вод и пород района кавказских минеральных вод, возглавлявшиеся И. Е. Стариком. В работах участвовала большая группа научных сотрудников Радиового института (Д. С. Николаев, Е. С. Щепотьева, В. В. Чердынцев, Ф. Е. Старик, О. С. Меликова).

В результате проведенного исследования были разработаны теоретические вопросы первичной миграции радиоэлементов, предложен механизм миграции радиоэлементов, в основу которого положены процессы растворения, выщелачивания и эманирования. При региональном исследовании выявлен ряд новых радоно-радиевых источников, установлены вероятные причины их происхождения и даны обширные сведения по радиоактивности вод и пород всего района кавказских минеральных вод.

Установлены детальное геологическое строение и стадияльная история образования уникальной структуры Горячей горы и всей области развития радоновых и радиеносных вод Пятигорска.

Было показано, что термальные воды обогащаются изотопами радия при циркуляции по трахиллпаритам, слагающим лакколиты кавказских минеральных вод. В зоне, где серные термы переходят из травертинов Горячей горы на фильтрацию по глинистым делювиальным породам, содержание радия в водах резко уменьшается за счет адсорбции глинистыми отложениями.

Установлено, что максимальные концентрации радона приурочены к четвертичным глинисто-обломочным делювиальным отложениям, содержащим прослой брекчии и травертина. В природных условиях концентрация радона в водах определяется тремя основными факторами: концентрацией радия в породах, коэффициентом эманирования пород и временем соприкосновения активизирующих пород с водой. Анализ генезиса радоновых вод позволил обобщить их происхождение в форме генетической классификации радоно-радиевых вод.

Позднее, в послевоенные годы (1947—1955 гг.), была предпринята работа по изучению распространенности урана в природных водах. Этот вопрос, поставленный еще В. И. Вернадским, имеет большое геохимическое значение для выяснения законов миграции урана в зоне гипергенеза, где происходит формирование крупнейших скоплений урана в виде месторождений осадочного типа.

Изучение ураноносности природных вод, проведенное под руководством И. Е. Старика, а затем Д. С. Николаева, при участии О. С. Меликовой, Ф. Е. Старик, Л. Я. Атрашенок, В. В. Жировой, Л. Б. Колядина, А. Я. Крылова, М. М. Шац, М. Н. Недбай, охватило практически все крупнейшие реки и другие водоемы Советского Союза и дало ценнейший материал для установления основных закономерностей миграции урана

в водной среде и ее зависимости от характера процессов выветривания горных пород и климатической зональности.

Были установлены большие вариации содержания урана в водах и его накопление в ряде бессточных водоемов аридных областей.

С середины 50-х годов проводятся интенсивные исследования геохимии естественных радиоактивных изотопов в морях под руководством И. Е. Старика, а затем Д. С. Николаева сотрудниками Ю. В. Кузнецовым, К. Ф. Лазаревым, С. М. Гращенко, В. К. Легиным, Л. Б. Колядиным, В. М. Дрожжиным, З. Н. Симоняк, А. Н. Елизаровой, Е. И. Ефимовой.

Были проведены работы по изучению форм нахождения урана в морских водах. Путем использования методов изучения физико-химического состояния радиоэлементов в растворах было показано, что преобладающей формой нахождения урана в морской воде является уранилкарбонатный комплексный анион.

В те же годы был выполнен цикл работ по геохимии естественных радиоэлементов (^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Th) в бассейнах Черного и Азовского морей, в том числе в прилежащих лиманах и основных реках.

В результате проведения этих работ были впервые получены данные по содержанию указанных изотопов в водах и осадках этих бассейнов.

Полученные данные позволили в 1956 г. впервые составить геохимический баланс естественных радиоактивных изотопов в бассейнах Черного и Азовского морей. Было показано, что специфические условия в Черном море приводят к гораздо меньшему времени пребывания изотопов в воде по сравнению с океаническими водами (в 115—170 раз).

В результате рассмотрения геохимического баланса ^{230}Th и ^{232}Th в Черном море было установлено, что время пребывания ^{232}Th в водах этого бассейна в 6 раз меньше его пребывания в водах океана.

Скорость поступления ^{230}Th в осадки Черного моря почти в 10 раз больше скорости поступления его на дно океана.

Время пребывания ^{230}Th в воде Черного моря в 6 раз больше времени пребывания ^{232}Th . Наблюдаемое явление может быть связано с тем, что торий-232 приурочен к терригенным составляющим, а торий-230 сорбирован на мелкодисперсных взвесьях и коллоидных составляющих.

Интересно установление факта отклонения от равновесия соотношения изотопов урана ^{238}U и ^{234}U в водах и осадках Черного и Азовского морей.

Несомненный интерес для геохимии естественных радиоактивных изотопов в морях и океанах имели исследования, направленные на изучение пространственного и вертикального распределения ^{230}Th , ^{232}Th , ^{238}U и ^{226}Ra в морских водах.

В результате выполнения этих работ были получены первые данные по содержанию ^{230}Th и ^{232}Th в водах открытого океана.

В 1967 г. было предпринято кругосветное плавание на научно-исследовательском судне «Михаил Ломоносов». Собранные во время этой экспедиции материалы позволили исследовать в широком масштабе геохимию

^{232}Th , ^{230}Th , ^{238}U и ^{226}Ra в водах Мирового океана. Так, было найдено, что средняя концентрация ^{226}Ra и ^{238}U в водах Атлантического океана выше, чем в водах Тихого океана, а повышение концентрации ^{226}Ra с глубиной воды в Тихом океане прослеживается более отчетливо, чем в Атлантическом.

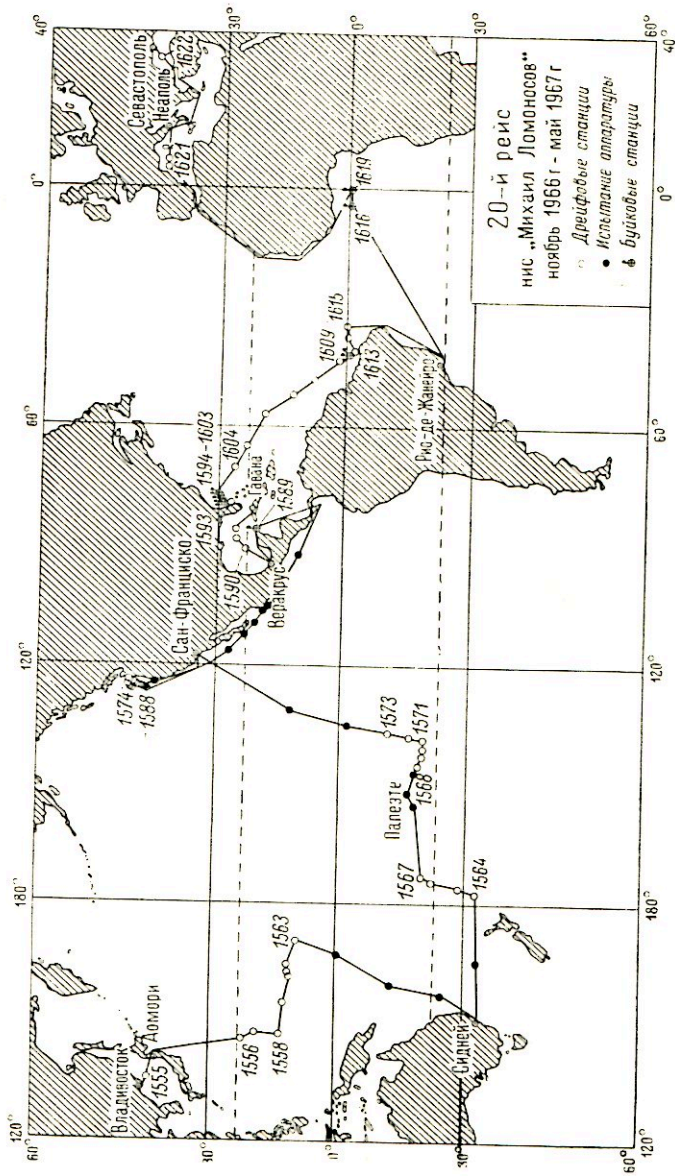
Под руководством И. Е. Старика, а затем Ю. В. Кузнецова в конце 50-х годов были начаты широкие исследования естественной радиоактивности океанических и морских осадков и взвесей. Эти исследования были направлены на выявление закономерностей распределения изотопов в осадках различных районов Мирового океана, различающихся условиями осадконакопления, на изучение форм существования радиоактивных изотопов в океанических и морских водах и осадках и изучение механизмов их поступления на дно.

От проводившихся ранее исследования отличались комплексностью, поскольку изучение геохимического поведения радиоактивных изотопов, связанный друг с другом генетически или общностью химических свойств, осуществлялось с использованием методов, позволяющих выполнять одновременные определения изотопов тория, урана, радия и протактиния из одной и той же навески.

В 1955—1957 гг. были получены первые данные по вертикальному распределению в осадках Индийского и Тихого океанов одновременно нескольких изотопов — ^{230}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{238}U . Важнейшим геохимическим выводом из этих работ явилось установление различий в вертикальном распределении иония и тория, что позволило выдвинуть и в дальнейшем экспериментально обосновать гипотезу о различии форм существования в водах и осадках ^{230}Th и ^{232}Th на примере осадков из Северного Ледовитого океана, Охотского, Берингова, Черного, Азовского и Каспийского морей. Большое значение для понимания геохимии изотопов радия и тория в океане имеет установление факта существования радиоактивного равновесия между радием и инием в вертикальном разрезе глубоководных океанических осадков, что опровергает гипотезу, развиваемую рядом иностранных ученых о широкой миграции радия и иония в этих осадках.

Для обоснования иониево-протактиниевого метода особую важность имели данные по совместному вертикальному распределению ^{230}Th и ^{231}Pa в различных типах океанических осадков. Выявленная в результате этих исследований полная симбатность в вертикальных профилях иония и протактиния экспериментально подтвердила гипотезу об идентичности механизмов поступления иония и протактиния в осадки.

В начале 60-х годов проводятся глубокие комплексные радиохимические исследования поведения изотопов тория, урана, радия и протактиния в системе океанические воды—взвеси—поверхностные пробы осадков—колонки осадков с использованием образцов, отобранных из одних и тех же представительных районов океана. Особенностью этих работ являлось их выполнение на материалах, в которых предварительно были исследованы



Маршрут одной из морских экспедиций, в которой группа сотрудников Радиового института занималась изучением радиоактивности внешней среды.

их химический состав, гранулометрия, минералогия, биофауна и т. д., что позволило получить более детальную информацию о механизмах поступления изотопов в осадки по сравнению с более ранними работами в этом направлении. При этом необходимо подчеркнуть плодотворное длительное сотрудничество Радиового института с Институтом океанологии АН СССР. Важным результатом этих работ явилось получение первых данных по содержанию ^{231}Pa в водах открытого океана.

Радиохимическое изучение взвесей из Индийского океана привело к получению первых данных по содержанию ^{230}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{238}U во взвешенной фазе океанических вод, представляющей собой начальную стадию формирования осадков. Было установлено, что радиоактивное равновесие во взвесах в урановом ряду нарушено; по эффективности вхождения во взвеси изотопы располагаются в такой последовательности: $^{230}\text{Th} > ^{226}\text{Ra} > ^{238}\text{U}$. В поверхностных пробах океанических осадков, отобранных непосредственно под взвесями, нарушение радиоактивного равновесия выражено еще более ярко, чем во взвесах, и наблюдается не только для уранового, но и для актиноуранового ряда.

Совместное радиохимическое исследование взвесей, осадков с поверхности и колонок осадков, отобранных в одном и том же районе океана (Ю. В. Кузнецов, В. К. Легин, Э. П. Симоняк, А. Н. Елизарова), позволило впервые изучить механизм поступления изотопов из воды в осадки в динамике. Опорными данными для изучения этого механизма явились исследования пространственного распределения во взвесах из поверхностных вод ^{230}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra и ^{238}U , результаты исследования пространственного распределения в поверхностном слое океанических осадков ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U , исследование вертикального распределения в осадках ^{230}Th , ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra , ^{238}U , результаты исследования распределения ^{232}Th и ^{230}U по отдельным фракциям океанических осадков, результаты определения подвижности ^{230}Th , ^{232}Th и ^{238}U в различных типах океанических и морских осадков, результаты исследования процесса извлечения ^{230}Th и ^{226}Ra из морских вод методом моделирования.

Информация о механизме поступления ^{230}Th , ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra и ^{238}U в океанические осадки и взвеси была получена при изучении корреляционных зависимостей между распределением во взвесах, осадках и колонках указанных радиоактивных изотопов и компонентов их химического, гранулометрического и минералогического состава.

Было установлено, что во взвесах, осадках и колонках осадков распределение ^{230}Th и ^{231}Pa связано прямолинейной зависимостью с распределением железа, марганца, органического углерода, фосфора, в то время как для ^{232}Th подобные зависимости не характерны, но наблюдаются явные прямые связи ^{232}Th с распределением в этих материалах компонентов — показателей терригенности: титаном, обломочным железом, силикатным кремнеземом, тяжелыми терригенными минералами (сфеном, цирконом, монацитом и т. п.).

Для урана в случае шельфовых осадков установлена прямая связь с содержанием в них обломочного железа, титана, тяжелых терригенных минералов; в глубоководных осадках наблюдаются прямые связи между распределением урана, органического углерода и фосфора.

Данные по абсолютному возрасту исследованных поверхностных слоев океанических осадков в сочетании с данными по содержанию в этих осадках ^{230}Th и ^{238}U впервые позволили вычислить концентрации в поверхностных осадках ^{226}Ra , непосредственно осажденного из воды, что открыло возможность изучения механизма прямого поступления радия в осадки. Исследование корреляционных зависимостей между распределением непосредственно осажденного радия в осадках и распределением в них компонентов химического и гранулометрического состава не выявило четких зависимостей, но позволило установить очевидную прямую связь между содержанием ^{226}Ra и величиной катионообменной емкости осадков.

Изучение распределения иония, тория и урана по отдельным фракциям осадков не только подтвердило различие в геохимическом поведении иония и тория в океане, но доказало также широкий размах миграции тория и урана в океане в составе терригенных материалов.

Кроме того, был выполнен цикл работ по изучению сорбционного поведения радиоактивных изотопов в системе морская вода—взвесь—осадки.

Проведение всего комплекса указанных выше исследований позволило сформулировать основные представления о механизмах, лежащих в основе поступления ^{230}Th , ^{232}Th , ^{231}Pa , ^{226}Ra и ^{238}U в океанические осадки. Так, было установлено следующее.

1. Механизмы поступления в океанические осадки ^{230}Th и ^{232}Th существенно различны, а ^{230}Th и ^{231}Pa — идентичны.

2. В основе поступления ^{230}Th и ^{231}Pa на океаническое дно лежат процессы сорбционного извлечения их тонкодисперсными фракциями взвесей (прежде всего коллоидными ступками гидроокисей железа и марганца), а также биологическая экстракция ^{230}Th и ^{231}Pa протоплазмой планктонных организмов в зоне фотосинтеза.

3. Механизм поступления ^{232}Th в осадки связан с разносом и распределением в океане материалов терригенного происхождения.

4. В основе механизма поступления урана в глубоководные океанические осадки лежит экстракция его из воды мертвым органическим веществом.

5. Ведущим процессом при удалении радия из воды является катионообменное извлечение его глинистыми минералами взвесей и осадков.

Представления о механизмах поступления изотопов в океанические осадки были проверены при радиохимическом изучении осадков, поднятых в Охотском, Беринговом, Черном, Азовском и Каспийском морях. При этом был подтвержден ряд закономерностей, установленных для типичных океанических бассейнов, но в то же время выявлены специфические закономерности для отдельных водоемов.

Гелиеность природных газов

Одним из наиболее ранних является широкий цикл работ по изучению гелиености природных газов, начатых в 1924 г. под руководством В. Г. Хлопина. Благодаря участию в этих работах Б. А. Никитина, Э. К. Герлинга, П. И. Толмачева и других были не только получены важные в геохимическом отношении аналитические данные по составу природных газов, но и разработаны более точные аналитические методы и сконструированы новые типы газовой аппаратуры, получившие широкое признание.

В. Г. Хлопиным были опубликованы первые руководства по анализу природных газов, включая и редкие компоненты. На протяжении ряда лет В. Г. Хлопин был главным консультантом Союзгелиогазразведки.

Особое значение имели работы Б. А. Никитина, открывшего новый класс молекулярных соединений благородных газов, и Э. К. Герлинга — крупнейшего специалиста в области тонких методов газового анализа. Э. К. Герлингом были изучены факторы, влияющие на сохранность гелия в минералах, и дано обоснование возможности использования гелиевого метода для определения возраста минералов с плотнейшей кристаллической упаковкой. Было установлено различное состояние гелия в кристаллической решетке, характеризующееся различными значениями энергии активации. Таким образом, был предложен физико-химический критерий для оценки степени сохранности газовых компонентов в структуре минералов, доступный экспериментальной проверке.

РАДИОГЕННАЯ ЭНЕРГИЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ЗЕМЛИ

Самопроизвольное выделение энергии при радиоактивном распаде, впервые установленное в 1903 г. П. Кюри и Л. Лабордом, и одновременное открытие широкого распространения радиоактивных элементов во всех породах земной коры позволили Э. Резерфорду в 1904 г. высказать предположение о важнейшем планетарном значении этого явления в геологическом развитии Земли.

Систематические экспериментальные исследования Р. Стретта и Дж. Джели (1906—1911) по радиоактивности земных материалов привели к разработке новой теории магматических циклов, в которой впервые в качестве основного источника энергии геологических процессов рассматривалась ядерная энергия радиоактивных превращений, поддерживающая тепловой режим Земли.

Все последующие исследования не только подтвердили важнейшую планетарную роль радиогенной энергии, но и позволили обосновать современное представление о Земле как о постоянно действующем атомном реакторе, в котором ежегодно распадаются десятки тысяч тонн радиоактивных изотопов урана, тория, радия и других элементов, рассеянных в породах земной коры и мантии Земли.

В. И. Вернадский в 1909 г. присутствовал на докладе Диколи о роли радиоактивного тепла в геологическом развитии Земли в Дублине. Позднее, вспоминая о том огромном впечатлении, которое на него произвел доклад, он писал: «Мне Диколи тогда открыл глаза!». Именно к тому времени относится возникновение одной из главнейших радиогеологических проблем «радиогенная энергия в энергетике Земли». В. И. Вернадский со свойственной ему научной прозорливостью развил идею о необходимости создания карты радиоактивности для количественного учета радиогенной энергии в различных по геологическому строению блоках земной коры. Позднее, уже в 30-х годах, в Радиевом институте были поставлены систематические исследования радиоактивности горных пород (Л. В. Комлев).

В статьях «Радиоактивность и новые проблемы геологии» (1932) и «О некоторых очередных проблемах радиогеологии» (1935) и, наконец, в докладе на XVII Международном геологическом конгрессе в Москве (1937) «О значении радиологии для современной геологии» В. И. Вернадский сформулировал конкретные задачи для дальнейшего изучения и развития радиогеологических проблем. Было подчеркнуто непостоянство источника радиогенной энергии Земли в ходе геологического времени, и рассмотрены характерные особенности термодинамических условий на ранних этапах геологического развития планеты.

В докладе В. Г. Хлопина «Радиоактивность и тепловой режим Земли» (1937) были приведены количественные расчеты радиогенной энергии геосфер и Земли в целом в настоящее время и в далеком прошлом, вычисленные на основе существовавших тогда констант распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{87}Rb , ^{40}K . Было показано, что в ранние эпохи существования Земли общая сумма радиогенной энергии была во много раз больше, чем в современную эпоху. С. И. Данилевич (1952) выполнил новые расчеты радиогенной энергии на основе более точных констант распада и получил меньшие значения для суммарного теплового эффекта, но общий характер явления остался прежним. Количество радиоактивных изотопов в Земле 4,5 млрд лет тому назад было для ^{238}U в 2 раза больше, для ^{235}U — в 70 раз и для ^{40}K в 10 раз больше, чем в настоящее время. Кроме того, за счет уже распавшихся полностью радиоактивных изотопов других элементов поток радиогенной энергии Земли был значительно более интенсивным. Именно этими особенностями теплового поля Земли можно объяснить развитие глобальных процессов метаморфизма, ультраметаморфизма и магматизма в раннем докембрии всех континентов.

В 1942—1943 гг. В. В. Белоусов предложил новую геотектоническую радиомиграционную гипотезу, в основу которой был положен процесс центробежной миграции химических элементов, включая и радиоактивные элементы. В качестве основного источника энергии геотектонических процессов была принята энергия радиоактивного распада, вызывающая изменения термического режима глубинных геосфер и фазового состояния вещества.

К сожалению, исследования, связанные с изучением вопросов геодинамики, ограничены трудностью, точнее невозможностью, непосредственного измерения радиоактивности материалов мантии Земли, совершенно необходимого для точного количественного учета радиогенной энергии в общем энергетическом балансе нашей планеты. Именно поэтому особую важность приобрело изучение радиоактивности космического вещества — железных и каменных метеоритов — как аналога веществ глубинных геосфер.

ЯДЕРНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ

Возраст горных пород

Развитие ядерных методов определения возраста геологических образований в нашей стране теснейшим образом связано с Радиевым институтом, где впервые В. И. Вернадским и В. Г. Хлопиным было начато изучение основных вопросов радиогеологических проблем.

В Радиевом институте были значительно усовершенствованы старые классические методы — гелиевый и свинцовый — и разработаны основные принципы новых методов — аргонного и ксенонового.

В Радиевом институте были подготовлены основные кадры специалистов по ядерной геохронологии — И. Е. Старик, Э. К. Герлинг, В. И. Баранов, Л. В. Комлев, В. В. Чердынцев, К. К. Жиров, Н. И. Полевая, Э. В. Соболевич, А. Я. Крылов, С. И. Данилевич, М. С. Филиппов, Ю. В. Кузнецов, И. М. Горохов, Ю. И. Силин, Х. А. Ареланов, Г. В. Авдзейко, — развивающие геохронологические исследования в ряде крупнейших научно-исследовательских центров страны по всем направлениям.

В качестве руководящего центра в области геохронологических исследований в СССР в 1932 г. была создана при Геологическом отделении АН СССР Комиссия по определению абсолютного возраста геологических формаций под председательством В. И. Вернадского.

Были организованы специальные исследования по разработке и совершенствованию методов и проведению возрастных определений для ряда геологических образований, представлявших особый интерес.

К XVII сессии Международного геологического конгресса в Москве в 1937 г. были выполнены работы по изучению возраста древнейших пег-

матитовых жил Западного Беломорья, для которых, по предварительным данным К. А. Ненадкевича (1925) и А. Н. Лабунцова (1926), по свинцовому методу для акцессорных уранинита и монацита были получены значения возраста 1850—2000 млн лет, долгое время считавшиеся наиболее древними.

В докладах В. Г. Хлопина с сотрудниками были изложены материалы первого цикла проведенных геохронологических исследований на территории СССР с использованием гелиевого и свинцового методов.

Особый интерес вызвали результаты большой серии новых возрастных определений для различных радиоактивных минералов, подтверждавших возраст пегматитовых жил. В. Г. Хлопиным был впервые использован кислородный метод Лэна, основанный на процессе радиохимического окисления урана в уранините, который показал возраст уранинита, близкий к определенному свинцовым методом.

Дополнительным доказательством реальности возраста уранинитов, рассчитанного по валовому свинцу без изотопного анализа, явились результаты геохимического изучения пегматитового поля Западного Беломорья, проведенного Л. В. Комлевым с сотрудниками в 1936 г.

Впоследствии эти результаты были подтверждены большой серией новых определений возраста уранинитов с первыми в Советском Союзе определениями изотопного состава свинца (И. Е. Старик с сотрудниками).

В своем вступительном докладе на XVII сессии Международного геологического конгресса В. И. Вернадский обратил особое внимание на необходимость выявления и изучения древнейших участков материков и существование древнейших уровней метаморфизма. По его предложению, была организована Международная комиссия по возрасту, заместителем председателя которой он был избран.

В довоенный период наибольшее распространение имели определения возраста по гелиевому методу с использованием ряда минералов с плотнейшей кристаллической упаковкой, важная роль которой для полной сохранности радиогенного гелия была изучена и показана в работах Э. К. Герлинга.

Для крупнейших в мире щелочных интрузий Кольского п-ва — Хибинских и Ловозерских тундр — гелиевым методом по лопаритам были получены цифры возраста 290—300 млн лет, позднее подтвержденные аргонным и свинцово-изотопным методами.

По минералу knobite из группы перовскита ультраосновных щелочных интрузий Африканды и других (Кольский п-в) гелиевый метод показал возраст 400—450 млн лет. Для минерала хлопинита из Забайкалья был получен возраст 140—150 млн лет.

Позднее (1945—1948 гг.) гелиевым методом вполне реальные цифры возраста были получены и для других минералов с плотнейшей упаковкой — по магнетитам и гранатам для Горного Алтая и Тянь-Шаня и по монацитам из редкометальных пермских гранитов Казахстана,

для которых позднее были получены возрастные данные другими методами (свинцово-изотопным, аргоновым, стронциевым) 285—300 млн лет. Таким образом, была доказана возможность использования гелиевого метода для датирования геологических образований.

Широкий региональный размах геохронологических исследований характерен для послевоенных лет. Особенно способствовало такому развитию появление в лабораториях отечественных масс-спектрометров, позволивших проводить изотопный анализ свинца и аргона. Открытие в 1947—1948 гг. образования радиогенного изотопа аргона ^{40}Ar в решетках калийсодержащих минералов явилось важным успехом В. Г. Хлопина и Э. К. Герлинга.

В 1951—1952 гг. Э. К. Герлингом были сделаны первые расчеты константы K -захвата с использованием «геохимического» метода по возрасту других парагенетически связанных минералов, определенному другими точными методами. Значение константы λ_K (6.1 ± 1.2) $\cdot 10^{-11}$ в год оказалось резко отличающимся от данных других авторов и весьма близко к уточненному современному значению.

Возможность использования для возрастных определений широко распространенных породообразующих минералов типа полевых шпатов, слюд и пород в целом и простота методики аргонного метода способствовали его дальнейшему развитию. Именно это обстоятельство привело к весьма быстрому и широкому использованию аргонного метода для практических целей геологического картирования и к созданию целой сети возрастных лабораторий в СССР. Основная роль в разработке и внедрении аргонного метода принадлежит Э. К. Герлингу.

Начиная с 1951 г. работы по ядерной геохронологии по инициативе Радиевого института получили широкое распространение.

В институте проводились большие исследования методического плана под общим руководством И. Е. Старика (Ф. Е. Старик, О. С. Меликова, К. Ф. Лазарев, Е. П. Петряев, А. Н. Елизарова, В. М. Александрук, А. Я. Крылов, Ю. И. Силин, Э. В. Собонович, С. М. Гращенко, Л. Я. Атрашенок).

С 1951 г. начались обширные региональные работы по определению абсолютного возраста пород в важнейших районах Советского Союза, Антарктиды и дна морей и океанов. Для сбора материалов было организовано несколько десятков экспедиций как сухопутных, так и морских. В результате исследований получены первые данные о возрасте пород ряда регионов.

Работы на Украине и в Казахстане проводились под руководством Л. В. Комлева (С. И. Данилевич, К. С. Иванова, В. Г. Савоненков, М. С. Филиппов, А. Д. Михалевская, Г. Н. Кучина, Н. Ф. Крюкова). Другая группа исследователей под руководством А. Я. Крылова (Ю. И. Силин, Л. Я. Атрашенок, Г. В. Авдзейко, Я. Н. Цовбун, О. А. Аляпышев) провела определение возраста пород Средней Азии, Антаркти-

ды, Таймыра, Анабарского щита, Шпицбергена, Алтая, а также донных пород Черного и Средиземного морей и различных районов Мирового океана.

Украина. Обширные геохронологические работы были проведены в 1951—1960 гг. при изучении возраста докембрийских формаций, для которых ранее выполненные регионально-геохимические исследования показали широкое развитие акцессорных радиоактивных минералов (монопита, циркона, оргита и др.). Это дало возможность одновременного использования свинцового-изотопного и аргонового методов для получения более надежных цифр геологического возраста. Результаты возрастного изучения украинского докембрия сыграли важную роль в разработке современной схемы стратиграфического расчленения докембрия и в уточнении истории развития магматизма на территории Украины.

Впервые для Украины работами Радиевого института были установлены древнейшие катархейские геологические формации с возрастом 3000—3200 млн лет, что было подтверждено и стронциевым методом. Было показано широкое развитие на Украине метаморфических геологических формаций и магматических комплексов, возраст которых порядка 1800—2000 млн лет (Кировоградский комплекс).

Казахстан. Изучение возраста пермских редкометальных гранитных интрузий Центрального Казахстана с использованием свинцово-изотопного, аргонового, гелиевого и стронциевого методов, давших вполне согласующиеся возрастны значения 285—300 млн лет, позволило с полным основанием поставить вопрос о необходимости пересмотра существовавшей ранее шкалы возраста для палеозоя и значительно удревнить границу между пермью и карбоном.

Геохронологические исследования в Казахстане охватили широкую территорию Северного Казахстана — область классического развития позднекаледонского магматизма с наложенными более поздними процессами верхнепалеозойской тектоно-магматической активизации.

Средняя Азия. С 1953 по 1963 г. проводились исследования пород всех структурных зон Средней Азии, и, хотя большинство определений было выполнено аргоновым методом по породе целиком (что дает заниженные значения), все же удалось установить интересные закономерности, которые были подтверждены более поздними уточняющими работами. В результате этих исследований было установлено следующее.

1. **Метаморфизм и складкообразование, ведущие к консолидации** данного участка земной коры, заканчиваются раньше, чем последние циклы и фазы затухающей интрузивной деятельности. Единство возраста метаморфических пород и гранитоидов главного интрузивного цикла позволяет установить единые крупные тектоно-магматические зоны определенного возраста.

2. Для всех трех зон Средней Азии (Северный Тянь-Шань, Южный Тянь-Шань и Памир) наблюдается точное совпадение тектоно-магматиче-

ских циклов во времени. В их интенсивности наблюдается определенная последовательность, выраженная постепенным перемещением тектоно-магматических циклов с севера на юг. Время затухания тектоно-магматической активности в северной зоне является временем активизации ее в соседней, южной, зоне. Происходит постепенная волнообразная миграция очага активности.

3. Для всей Средней Азии в настоящее время отмечается одиннадцать тектоно-магматических циклов, выделяемых по абсолютному возрасту пород 540, 460, 370, 355, 290, 270, 250, 85, 35, 20, 10 млн лет. Возраст циклов, выделяемых для Средней Азии, хорошо согласуется с имеющимися тектоническими схемами. Подобные же возрастные значения тектоно-магматических циклов получают для многих районов мира. В частности, весьма близки гистограммы, построенные для Урала и Тянь-Шаня. Это хорошо подтверждает единство развития во времени всей Урало-Тяньшанской геосинклинали.

Антарктида. До недавнего времени о геологическом строении Антарктиды почти ничего не было известно. Только с 1956 г. начались экспедиционные исследования этого материка советскими геологами. Начиная с 1959 г. в Радиовом институте производились определения абсолютного возраста пород Антарктиды, доставленных геологами Института геологии Арктики. Эти данные в значительной мере помогли понять геологическое строение материка и легли в основу его возрастного расчленения. Всего было выполнено около 300 определений возраста, что составляет более половины всех данных, полученных в различных лабораториях мира.

Помимо определения возраста коренных пород, впервые был определен абсолютный возраст материалов, слагающих айсберговые осадки и моренные отложения. На основании этих данных был установлен преобладающий возраст подледных пород (98% Антарктиды покрыто льдом) — 500 млн лет. В 1970 г. А. Я. Крыловым дана схема геохронологического расчленения пород Антарктиды. Выделены следующие возрастные группы: 3000, 1800—2000, 1500—1560, 1000—1300, 820—900, 600—800, 440—570, 360—380, 220—260, 160—200, 90—120, 30—55, 0—10 млн лет. Возрастные группы Антарктиды хорошо увязываются с глобальными тектоно-магматическими циклами.

Таймыр. Было установлено, что основные тектоно-магматические события здесь датируются возрастом 250—280 млн лет, что заставило по-новому рассмотреть геологию этого интересного отдаленного района.

Шпицберген. В 1964 г. впервые были опубликованы данные по возрасту пород о. Шпицберген. Здесь был установлен каледонский возраст пород 375—530 млн лет, хорошо согласующийся с возрастом пород северной Норвегии, с которыми породы Шпицбергена составляют единую тектоно-магматическую зону.

Анабарский щит. Возраст пород Анабарского щита — «древнего темени Азии» — был впервые определен в 1962 г. как свинцовым, так и

аргоновым методами. Установлены две возрастные группы пород: 1) 2300—2500 млн лет — время регионального метаморфизма; 2) 1800—2200 млн лет — время гранитизации и мигматизации. Это хорошо согласуется с возрастом многих древних щитов земного шара.

Дно морей и океанов. В последние годы в связи с развитием техники исследований и выявлением возможности добычи ряда полезных ископаемых с морского дна стала бурно развиваться морская геология.

При изучении коренных пород океанического дна методы ядерной геохронологии имеют первостепенное значение для решения крупнейших вопросов планетарной геологии (дрейф континентов, рифовые зоны и перестройка морского дна, вулканизм и т. п.).

В Радиевом институте с 1965 г. начались первые в Советском Союзе работы по определению абсолютного возраста коренных пород дна океанов и океанических островов. В 1966 г. опубликована первая работа о возрасте базальтов дна Индийского океана. Установлено, что он оказался равным 55—60 млн лет. Затем были исследованы базальты океанических островов и донные породы Тихого и Атлантического океанов. Порода древнее юрского возраста (150 млн лет) не обнаружено, что указывает на сравнительную молодость дна океанов.

Алтай. Возраст полиметаллических месторождений Алтая был определен в 1961 г. аргоновым методом по околорудным серицитам, сопутствующим оруденению. Оказалось, что месторождения Зырянской группы имеют возраст 250—280 млн лет, а Лениногорской — 310 млн лет.

Как отмечалось выше, наряду с региональными геохронологическими исследованиями в Радиевом институте проводились большие исследования методического плана.

Развитие радиоактивных методов определения возраста потребовало изучения законов миграции тех элементов, по которым производится вычисление возраста, и установления критериев пригодности исследуемых образцов. В этом направлении развивались работы по изучению свинцового, гелиевого и аргонового методов.

В качестве критерия применимости свинцового метода И. Е. Старик в 1930 г. предложил рассматривать степень выщелачивания различных радиоэлементов из природных образований, а также их эманлирующую способность. Он исходил из того положения, что родоначальники радиоактивных рядов — уран и торий — входят в кристаллическую решетку минерала. Продукты радиоактивного распада, по-видимому, находятся в ином положении и должны обладать большей подвижностью и миграционной способностью. В соответствии с этим предложено разграничить понятия выщелачивания и растворения: выщелачивание — переход в раствор какого-либо элемента из минерала без нарушения целостности его кристаллической решетки и однородности; растворение — переход в раствор всех элементов, входящих в состав минерала. Проведенные работы по выщелачиванию, как ранние, так и более поздние, подтвердили

эти положения. Полученные экспериментальные данные показали, что родоначальники естественных рядов обычно выщелачиваются меньше, чем продукты их распада.

Для выяснения вопроса о влиянии эманлирующей способности на результаты определения возраста был проведен ряд исследований, которые показали, что коэффициент эманлирующей способности варьирует в очень широких пределах.

Результаты исследований показали, что эманирование из минералов — процесс не поверхностный, а объемный. Диффузия в самой кристаллической решетке практически невозможна, и поэтому естественно предположить, что диффузия происходит по нарушениям кристалла, по пронизывающим кристаллы капиллярам.

Результаты экспериментальных исследований по выщелачиванию и эманированию различных минералов дают возможность характеризовать сравнительную подвижность различных радиоэлементов и тем самым оценить возможную и относительную их потерю из минерала, а следовательно, и влияние на определение возраста.

Повышение в послевоенные годы чувствительности и точности аналитических определений свинца, урана и тория позволило провести более детальные работы по определению возраста пород и исследовать закономерности, определяющие вариации изотопного состава свинца пород, а также оценить возможность изохронного датирования пород по содержащимся в них изотопам свинца и урана.

Возраст генетически связанных образцов породы может быть вычислен либо по соотношению урана, тория и изотопов свинца, накопившихся за время их существования, либо по изотопному составу первичного свинца, вошедшего в породу в момент ее образования. Были предложены методы вычисления изохрон, позволяющие проводить вычисление возраста по независимым изотопным отношениям для образцов пород, не подвергшихся за время их существования повторным процессам метаморфизма.

Также были предложены методы вычисления возраста и времени метаморфизма для серии тех образцов, которые за время своего существования подвергались однократному метаморфизму.

Определение содержания изотопов свинца и урана в серии генетически связанных образцов пород Украинского, Балтийского и Алданского кристаллических щитов, геохронологически хорошо охарактеризованных, позволило провести сопоставление данных изохронных методов датирования с данными других методов. Это сопоставление показало, что изохронное датирование дает надежные результаты при определении абсолютного возраста древних образцов.

Большое значение для оценки возрастов пород и минералов, полученных гелиевым и аргоновым методами, имеет разработанный Э. К. Герлингом прием определения теплот диффузии этих газов и снятия темпе-

ратурных кривых, позволяющих определить положение газов в кристаллических структурах.

По геохронологии опубликовано несколько сот статей сотрудников института в ведущих журналах Советского Союза.

Ряд работ был доложен на международных конгрессах. Ежегодно сотрудники института выступают с докладами по геохронологии на годовых сессиях Комиссии по определению абсолютного возраста геологических формаций при АН СССР. Эта Комиссия с 1951 по 1962 гг. возглавлялась И. Е. Стариком, постоянными ее членами являются Л. В. Комлев, А. Я. Крылов, Э. В. Соболевич, Ю. В. Кузнецов.

В Советском Союзе в 1960 и 1964 гг. была опубликована отечественная геохронологическая шкала в абсолютном летосчислении, в разработке которой активное участие принимали сотрудники института (И. Е. Старик, Л. В. Комлев, А. Я. Крылов). Изданная в 1961 г. монография И. Е. Старика «Ядерная геохронология» является важным пособием по методике геохронологических работ. Она подводит итог многолетним работам автора и его сотрудников и широко используется специалистами.

Радиевый институт на протяжении многих лет был организатором и научным руководящим центром Советского Союза по работам, связанным с определением возраста пород радиоактивными методами.

В институте были проделаны большие работы по совершенствованию приборов и методов анализа.

Палеогеография и морская геология

Общезвестно, что одним из основных условий получения правильных значений возраста пород или минералов, определенного методами ядерной геохронологии, является хорошая сохранность исследуемых объектов. Однако в конечных продуктах разрушения пород и минералов — шлихах и терригенных зернах песков и илов — благодаря естественному отбору сохраняются и отсортировываются наиболее свежие частицы аксессуарных и породообразующих минералов, сохранивших первичные «возрастные» соотношения радиоактивных элементов. Это обстоятельство позволяет применить методы ядерной геохронологии к илам, пескам и шлиховым минералам россыпей.

Это новое направление предложено и разработано в Радиевом институте под руководством А. Я. Крылова (Ю. И. Силин, Л. Я. Атрашенко, Г. В. Авдзейко, Я. М. Цовбун, П. В. Барановская, О. А. Аляпышев). В 1947 г. был впервые определен возраст шлихового монацита гелиевым методом. Затем монацит из россыпей неоднократно использовался для определения возраста гелиевым и свинцовым методами. Хорошие результаты были также получены по определению возраста гелиевым методом

россыпных магнетитов. Было показано, что магнетиты россыпей даже более пригодны для определения возраста, чем многие магнетиты коренных месторождений.

Наиболее широкое применение метод «частиц, меченных возрастом», имеет при использовании калий-аргонового варианта определения возраста. Калийсодержащие минералы распространены всюду в любой породе, содержащей терригенные примеси, и поэтому для исследований пригодны все песчаники, многие типы глин и илов. В Радиевом институте был детально разработан и обоснован этот вариант метода. Первая работа этого направления была доложена в 1956 г., а затем было опубликовано и доложено более тридцати работ, в том числе и на международных конгрессах.

Для обоснования метода были исследованы многие типы пород различных этапов выветривания. Были изучены коры выветривания различных климатических зон от Антарктиды и северных районов Советского Союза до тропиков.

Совместно с геологами Института океанологии АН СССР и Института геологии Арктики были проведены широкие исследования возраста морских илов Черного, Средиземного и окраинных морей Северного Ледовитого океана, а также многочисленные определения возраста илов различных частей Мирового океана, собранных в кругосветной морской экспедиции.

На примере Черного моря была показана хорошая сходимость абсолютного возраста пород различных участков областей сноса бассейна с возрастом терригенных минералов рек, прорезающих эти участки.

В Средиземном море была четко очерчена зона разноса золотого материала Сахары, зона выноса нильского ила, распространенность вулканического материала.

Была показана применимость метода частиц, меченных возрастом, для решения таких задач морской геологии, как дальность переноса частиц различной размерности реками, дальность вдольберегового перемещения пляжевых отложений, определение источника питания осадочным материалом данного участка морского дна, определение ореола выноса терригенных частиц от устьев рек, дальность переноса песчано-илистого материала морскими течениями и, наконец, выявление терригенно-возрастных провинций с частицами, мечеными определенным возрастом.

Решение перечисленных задач имеет значение не только для геологии, но и для прогнозирования переноса радиоактивных и иных загрязнений, адсорбированных на взвешенных в воде частицах. Последнее весьма актуально, поскольку большинство загрязнений действительно адсорбируется илистыми частицами.

Рассматриваемый метод имеет приложение в палеогеографии и при определении возраста исчезнувших или недоступных пород (подледные

зоны Антарктиды и Гренландии), а также при изучении древних морских отложений.

Интересные данные получены при изучении палеогеографии нефтеносной продуктивной толщи Бакинского района. Волжские пески, меченные более древним возрастом (400—500 млн лет), чем пески Кавказского сноса (100—200 млн лет), определены в продуктивной свите Апшерона. Следовательно, устье Волги в Апшеронское время было вблизи современного г. Баку. С помощью этого метода изучена палеогеография еще ряда областей (Средняя Азия, Земля Франца Иосифа, ледниковые отложения севера Русской платформы.)

Морские осадки и четвертичные отложения

Глубоководные осадки океанов и морей представляют собой один из самых надежных объектов для изучения четвертичной истории Земли.

С середины 50-х годов в институте проводятся работы по изучению основ неравновесных методов определения скорости седиментации и абсолютного возраста океанических и морских осадков — иониевого, протактиниево-иониевого, иониево-торниевого, радий-иониевого — и их практическому применению. До 1962 г. эти работы проводились под руководством И. Е. Старика, а с 1963 г. — под руководством Ю. В. Кузнецова, при участии В. К. Легина, Э. П. Симонок, А. Н. Елизаровой.

Изучение основ неравновесных методов датирования морских и океанических осадков было вызвано необходимостью доказать справедливость некоторых теоретических предпосылок, лежащих в основе методов. Так, в случае иониевого метода необходимо было доказать реальность такой его теоретической предпосылки, как требование отсутствия миграции ^{230}Th в осадках; нужно было выяснить причины часто наблюдавшихся отклонений хода экспериментальных кривых распределения иония от теоретических; требовала доказательств гипотеза, лежащая в основе иониево-торниевого метода, — идентичность форм нахождения ^{230}Th и ^{232}Th в морских водах и осадках; требовала обоснования главная предпосылка протактиниево-иониевого метода — идентичность механизмов поступления ^{231}Pa и ^{230}Th в осадки; нужно было доказать реальность важнейшей предпосылки радиево-иониевого метода — отсутствие миграции радия в вертикальном разрезе осадков.

Для решения всех перечисленных выше проблем были детально исследованы формы нахождения упомянутых изотопов в океанических осадках и взвесах, а также механизмы их поступления в осадки. Такие исследования, естественно, как и само применение неравновесных методов, не могли быть выполнены без соответствующих методик определения изотопов в морских осадках и взвесах. Работы, проведенные в этом направ-



Член-корреспондент АН СССР
Поспѳ Евсеевич
Старик
(1902—1964).



Академики В. И. Вернадский (слева) и А. Е. Ферман.

лении, изложены в соответствующих разделах данного сборника. Наиболее важные для обоснования неравновесных методов результаты представлены ниже.

Из анализа многочисленных данных по вертикальному распределению ^{230}Th и ^{226}Ra в океанических осадках основных типов было установлено, что ^{230}Th и ^{226}Ra находятся в осадках (в пределах точности их определения) в состоянии радиоактивного равновесия. Из этих данных следует, что, если миграция иония и имеет место, то она крайне медленная и не может оказать существенного влияния на вертикальное распределение иония в осадках, не испытывающих глубоких диагенетических преобразований.

Для объяснения причин нарушения нормального хода иониевых кривых был использован установленный факт, что концентраторами иония в процессе его поступления в осадки являются Fe, Mn, P и $C_{\text{орг}}$. Путем пересчета содержаний иония в отдельных горизонтах на содержание в них суммы Fe, Mn, $C_{\text{орг}}$, P удалось провести удовлетворительную нормализацию кривых вертикального распределения ^{230}Th , т. е. привести нерегулярные кривые к кривым, близким к теоретическим (экспонентам). Разработка метода нормализации принципиально расширила возможности иониевого метода датирования: если ранее с помощью иониевого метода удавалось получить, как правило, лишь среднюю скорость седиментации, то применение нормализации открывает возможности определять абсолютный возраст отдельных горизонтов осадков.

Всем комплексом выполненных исследований показана несостоятельность основной предпосылки иониево-ториевого метода датирования — требования идентичности форм нахождения и механизма поступления ^{230}Th и ^{232}Th в океанические осадки.

Исследования механизмов поступления ^{231}Pa и ^{230}Th полностью подтверждают реальность основной предпосылки протактиниево-иониевого метода — идентичность механизма поступления ^{231}Pa и ^{230}Th в глубоководные океанические осадки. В настоящее время протактиниево-иониевый метод можно рассматривать как один из наиболее обоснованных и надежных методов ядерной геохронологии осадков, который позволяет датировать любые горизонты осадков моложе 250 000 лет. Показана практическая возможность применения метода поставки (Ф. Косци) для ориентировочной оценки современных скоростей седиментации.

Рассмотренные методы датирования были использованы для определения скорости седиментации в различных морях и океанах. При помощи иониевого метода определены скорости седиментации осадков Индийского, Тихого, Северного Ледовитого океанов, Охотского и Берингова морей. Протактиниево-иониевый метод был применен для определения абсолютного возраста и скоростей седиментации глубоководных красных глин, поднятых в центральных районах Индийского и Тихого океанов. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными при помощи радио-

углеродного и иониевого методов (в варианте с нормализацией кривых). При помощи метода поставки (Ф. Косци) получены многочисленные данные по скорости современной седиментации осадков в Индийском и Тихом океанах.

При помощи радио-иониевого метода в 1959 г. была впервые определена абсолютная скорость седиментации в различных районах Черного моря и дана оценка времени существования сероводородного заражения. Этим же методом определена абсолютная скорость седиментации в Азовском и в Каспийском морях.

С целью изучения возможности датирования железо-марганцевых конкреций, отобранных в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах, а также в некоторых морях и озерах (Д. С. Николаев, Е. П. Ефимова), было выполнено их радиохимическое исследование, в результате которого оценено время роста конкреций.

Большую ценность для ядерной геохронологии четвертичных отложений представляет разработанная в институте в 50-е годы сцинтилляционная методика определения радиоуглерода в природных объектах (И. Е. Старик, Х. В. Протопопов, Х. А. Арсланов, А. П. Жарков, С. В. Бутомо). Эта методика, основанная на выделении радиоуглерода из природных образцов в виде сцинтилляционно чистого бензола и этилбензола, позволила увеличить количество радиоуглерода, вводимого в состав жидкого сцинтиллятора и существенно расширить пределы датирования.

При помощи разработанного метода произведено датирование ряда образцов послеледниковых и межледниковых отложений северо-западной части СССР. Радиоуглеродный метод был применен для датирования океанических осадков и привел к получению надежных результатов, хорошо согласующихся с данными других методов (иониевого, радио-иониевого и протактиниево-иониевого).

Метеоритное вещество

Познание закономерностей развития Земли теснейшим образом связано с исследованием космического вещества — метеоритов и, возможно, тектитов.

Широкие исследования распространенности урана, свинца и изотопного состава свинца в различных классах метеоритов и тектитов проводились в Радиовом институте с 1953 г. под руководством И. Е. Старика с сотрудниками: Э. В. Собоновичем, М. М. Шац и А. В. Ловцюс, Г. П. Ловцюс. Как было показано, содержание урана в железных метеоритах составляло $n \cdot 10^{-9}$ г/г; содержание свинца в железных и каменных метеоритах варьировало в пределах $n(10^{-7} - 10^{-5})$ г/г.

И. Е. Стариком, К. А. Петраком, М. А. Баком и М. М. Шац определен изотопный состав урана, выделенного из метеоритов. Он оказался идентичным изотопному составу земного урана.

К началу исследований в Радиевом институте изотопный состав свинца, определенный Патерсоном лишь в двух железных метеоритах, был распространен на все железные метеориты. Анализ 14 метеоритов привел к заключению, что первичный свинец с изотопным составом $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=9.4$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=10.3$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=29.2$ присущ 5 метеоритам. В остальных метеоритах был обнаружен ранее неизвестный и резко отличный изотопный состав свинца: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=16.8-18.41$, $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=15.2-16.1$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.3-39$. Помимо этого, оказалось, что в пределах одного и того же метеорита металлическая фаза и троилитные включения могут содержать свинец, относящийся к различным группам метеоритов.

Изохронно-свинцовый метод позволил рассчитать, что I и II группы железных метеоритов имеют различное происхождение. С помощью уравнения изохрон было оценено время консолидации метеоритного вещества в зависимости от предполагаемого времени его дифференциации. Для I группы железных метеоритов оно менялось от 4.8 до 3.5 млрд лет, а для II группы — от 3.9 до 2.5 млрд лет. Установление времени дифференциации изохронно-свинцовым методом проводилось на 9 каменных метеоритах. В качестве исходного принималось предположение, что металлическая и силикатная фазы разрывались в пределах единого родительского тела. Возраст каменных метеоритов и, следовательно, время отделения от металлической фазы, составлял 4.4—4.5 млрд лет. Было показано, что не все хондриты генетически связаны с железными метеоритами I группы. Факты несоответствия изохронных возрастов железных метеоритов их модельным возрастам и изохронным возрастам каменных метеоритов противоречили существовавшей гипотезе происхождения метеоритов, и в 1964 г. была предложена схема эволюции метеоритного вещества, рассматривающая возможность происхождения метеоритов в пределах как солнечной, так и досолнечной систем.

Исследование содержания урана, свинца и тория в тектитах показало, что распространенность в них этих элементов соответственно равна $(1.6-2.7) \cdot 10^{-6}$, $(1.2-9) \cdot 10^{-6}$ и $(2.6-1.8) \cdot 10^{-5}$ г/г. Изотопный состав свинца тектитов несколько менее радиогенен по сравнению с современным земным свинцом осадочных образований. Отношения Pb/U и Pb/Th варьировали в широких пределах при сравнительном постоянстве изотопного состава свинца тектитов, что свидетельствует о их недавнем происхождении. Обработка данных, полученных изохронно-свинцовым методом, также подтвердила их «нулевой» возраст.

Предположение о земном происхождении тектитов из осадочных или изверженных пород встречается ряд возражений. Более вероятна кометная теория происхождения этих тел или образование их в результате переплавления пород в момент удара кометы о землю; в этом случае тектиты должны содержать как земное, так и кометное вещество.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В конце 40-х годов в Радиовом институте под руководством И. Е. Старика, Ю. М. Толмачева, В. П. Шведова, Ю. А. Немилова и Г. В. Горшкова были начаты исследования искусственной радиоактивности внешней среды.

Первоначальной побудительной причиной послужило распространение радиоактивных продуктов ядерных испытаний по всему миру, необходимость оценить и предотвратить появившуюся угрозу тяжелых биологических последствий для всего живого на земле. В дальнейшем, по мере развития и усовершенствования методов обнаружения и измерения радиоактивности различных объектов, наметилось и другое направление — использование присутствующих в природных средах искусственных и естественных радиоактивных меток для познания геохимических, биологических, биогеохимических и геофизических процессов, происходящих на земле. При этом оказалось возможным изучать как крупномасштабные, так и локальные процессы.

Больших усилий на первом этапе потребовала разработка радиохимических методик. Решение этой задачи было трудным потому, что концентрация изучаемых радиоактивных примесей оказалась по крайней мере на порядок ниже всего, с чем ранее имела дело радиохимия. Так, в воздухе понадобилось определить концентрации β -излучателей порядка 10^{-15} — 10^{-14} кюри/ m^3 , в воде — 10^{-14} — 10^{-13} кюри/л. Специфичным был и подлежащий анализу материал: от проб атмосферных аэрозолей до образцов пищевых продуктов. Весьма различен был состав макрокомпонентов проб, подлежащих анализу. Самым неприятным было такое положение, когда в пробе присутствовало большое количество какого-нибудь балластного элемента, близкого по химическим свойствам к определяемому, например кальция при определении стронция, калия при определении цезия и т. п.

Применительно к анализу фильтровых проб пылевой компоненты воздуха сотрудниками Л. П. Абрамовой, Н. П. Блиновой, Р. В. Венедиктовой, Э. А. Москальковой, В. В. Осиповой, Л. П. Родионовой, В. Н. Ушатским, Л. П. Чернышевой, И. Т. Крисюк, М. И. Кузнецовым под общим руководством Ю. М. Толмачева были разработаны многочисленные радиохимические методики, опубликованные в сборнике «Радиохимический анализ продуктов деления» (1960).

При этом широко использовался метод изотопного разбавления с применением в качестве носителей как радиоактивных изотопов, так и природных элементов. Метод изотопного разбавления впервые был предложен в 1932 г. И. Е. Стариком (независимо от Хевеши) для определения малых количеств свинца с применением радиоактивного изотопа свинца RaD в качестве индикатора, по которому радиометрически определялось количество выделенного свинца.

Главным достоинством метода изотопного разбавления является то, что при его использовании нет необходимости в количественном выделении элемента (изотопа) при определении его содержания в исследуемых образцах, поскольку процент выделения носителя равен проценту выделения исследуемого изотопа. Однако последнее верно только при условии равновесного обмена между ионами носителя и исследуемого изотопа. Для обеспечения этого обмена часто необходимо проведение соответствующих химических операций, например окислительно-восстановительных. Так, при определении содержания радиоактивных изотопов мода в продуктах деления в качестве носителя обычно вводят подистый калий. В этом случае обмен между носителем и радиоактивным изотопом мода будет обеспечен при введении хлорноватистоокислого натрия в исследуемый щелочной раствор. При этом все формы ионов мода окисляются до высшей степени, т. е. до периодат-ионов.

Разработанные методы позволили определять содержание таких радиоактивных изотопов, как изотопы молибдена с массовыми числами 99, 101, 102, церия-95 и 97, стронция-89, 90, 91, рутения-103 и 106, палладия-112, кальция-45, сурьмы-125, теллура-132, мода-132, кобальта-55, мышьяка-74, бария-139 и 140, серебра-111, золота-196 и 198, таллия-202, урана-237, полония-210, кадмия-115. Основой большинства упомянутых методов определения содержания радиоактивных изотопов было осаждение. Однако для выделения и радиохимической очистки таких изотопов, как уран-237 и мод-132, использовалась также и экстракция, а для выделения полония-210 и мышьяка-74 — возгонка и электрохимическое выделение, и т. д.

Дальнейшим развитием радиохимических методов выделения отдельных радиоактивных элементов и изотопов в радиохимически чистом состоянии явилось создание электролитических, электромиграционных, хроматографических методов. Успешному их использованию для химико-аналитических целей способствовало то обстоятельство, что они позволяли иногда отказаться от введения носителей, которые часто затрудняют радиометрические измерения выделенных вместе с ними исследуемых радиоактивных изотопов. Выходы радиоактивных изотопов при выделении их из исследуемых растворов, например, методами хроматографии, близки к 100% вследствие того, что при этом используется одна-две простейшие операции. Достоинствами методов является также и то, что с их помощью можно быстро выполнить количественные разделения радиоактивных элементов, находящихся в исследуемых растворах в следовых количествах. При этом хроматографические и электромиграционные методы позволяют разделять даже очень близкие по свойствам элементы, например редкоземельные или актинидные. Так, с использованием ионообменных смол было выполнено разделение радиоактивных изотопов редкоземельных элементов, выделенных из продуктов деления урана и плутония.

Особое место в развитии радиохимического анализа занял цикл работ, направленных на комбинирование наиболее выгодных и скоростных приемов радиохимии для экспрессного анализа различных радиоактивных смесей. Наиболее отработаны методы с применением электромиграции на этапе разделения редких земель и актинидов. Радиохимические операции сочетаются с измерениями β - и α -активности выделенных препаратов и снятием α - и β -спектров. В итоге достигается высокая степень очистки выделенного препарата от постороннего радиоактивного вещества. Так, например, коэффициент очистки препаратов редких земель от суммы продуктов деления составляет по активности 10^6 . Преимущество этого метода заключается в быстроте выполнения разделений элементов.

В электромиграционном методе разделения используется различие в подвижности ионов различных элементов в растворе, к которому приложено электрическое поле. Разделение смеси ионизированных веществ методом электромиграции возможно при условии, если разделяемые ионы различаются либо по величине заряда, либо по величине подвижности ионов. Эффективное разделение близких по свойствам элементов происходит в присутствии комплексообразующих веществ. Неодинаковая устойчивость комплексных ионов и является причиной появления различий в величине заряда, а следовательно, и скорости миграции ионов разделяемых элементов.

С помощью удачно сконструированной аппаратуры для электромиграционного разделения с пористым наполнителем (кварцевый порошок) и трилоном Б, лимонной кислотой и другими лигандами в качестве электролитов удалось осуществить разделение ряда радиоактивных элементов методом непрерывного электрофореза. При этом разделение редкоземельной группы осколков деления урана осуществлялось всего за 1,5 часа. (Из других примеров можно назвать разделение продуктов распада актиния-227, смеси, состоящей из цезия, таллия, бария и редкоземельных изотопов, продуктов взаимодействия тяжелых ионов — неона-22, аргона-40, кислорода-16, углерода-12 с ураном).

Развитие электролитических методов выделения различных радиоактивных элементов и изотопов, находящихся в растворах в следовых количествах, с аналитическими целями и с целями приготовления «тонких» слоев из исследуемых радиоактивных элементов обеспечило выполнение достаточно точных радиометрических измерений. Были разработаны методы электролитического выделения редкоземельных элементов, урана, нептуния, плутония и трансплутониевых элементов, на катоды-подложки из платины, титана, нержавеющей стали из слабых растворов.

На первом этапе радиохимические исследования выполнялись под руководством В. П. Шведова группой сотрудников: В. К. Виноградовой, М. И. Жилкиной, Л. П. Ивановой, Т. П. Макаровой, Н. А. Сусоровой;

в дальнейшем радиохимические работы в области исследования загрязнений окружающей среды наряду с упомянутыми выше сотрудниками ведут А. В. Степанов, С. П. Росянов, А. М. Максимова, И. Н. Максимов.

Все эти методы были применены для анализа фильтровых проб, отобранных при изучении состава глобальных выпадений. Фильтровые пробы имеют достаточно сложную композицию, поэтому при анализе возникают дополнительные задачи очистки радиоактивных изотопов от макрокомпонентов этих проб (Si, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P и др.), а также точного определения содержания в пробах элементов, которые в ходе анализа добавляются как носители. Выделение каждого β -активного изотопа завершается получением соединений, являющихся весовой формой данного элемента в количестве не менее 40 мг, из которых готовятся мишени для измерений β -активности. Чистота полученных препаратов контролируется измерениями на γ -спектрометре и по периоду полураспада, а в ряде случаев — на β -спектрометре, по поглощению β -частиц в фольгах различной толщины и дополняется измерениями на $^4\pi$ -м счетчике и на установках β - и γ -совпадений.

Методические поиски сопровождают всю работу по изучению радиоактивности внешней среды. По мере усовершенствования методик возросла их чувствительность, что в свою очередь позволило обратиться к определению радиоактивных примесей при ультрамалых концентрациях. Благодаря этому расширился «ассортимент» определяемых в объектах внешней среды радионуклидов.

Одновременно началось интенсивное изучение физических аспектов распространения радиоактивных примесей в окружающей среде. Были сделаны публикации по итогам работы. В 1956 г. опубликован и передан в Научный Комитет ООН сборник под редакцией В. П. Шведова «Влияние нуклидов деления на биосферу». В 1957 г. в журнале «Атомная энергия» была помещена статья Л. П. Гедеонова «Радиоактивное загрязнение атмосферы». Эти работы были первыми обобщениями проведенных исследований и послужили программой работ на несколько последующих лет.

Особо следует отметить итоговую за первые пять лет наблюдений в зоне Ленинграда работу В. П. Шведова и Л. П. Гедеонова, вошедшую в изданный И. В. Курчатовым сборник «Советские ученые об опасности испытаний ядерного оружия». Всего за время с 1953 по 1963 г. было опубликовано более 25 работ сотрудников Радиового института по радиоактивным загрязнениям внешней среды.

Все выполненные за указанный период работы получили завершение в монографии «Радиоактивные загрязнения внешней среды», вышедшей в 1963 г. Книга эта была первой в нашей стране работой по указанному направлению и положила начало целой цепи крупных обобщающих публикаций и специальных руководств.

Самым значительным итогом большой, развернутой во всем мире работы по изучению глобальных радиоактивных загрязнений явилось заключение Московского договора 1963 г. о запрещении ядерных испытаний в трех средах. Исследователями Радиевого института внесен значительный вклад в научное обоснование этого международного акта.

Дальнейшими исследованиями по изучению искусственной радиоактивности внешней среды с 1963 г. в Радиевом институте руководит Л. И. Геденков. Результаты работ, выполненных с 1963 по 1971 г., отражены более чем в 50 публикациях. Большой интерес к явлениям распространения радиоактивных примесей в окружающей среде проявил В. М. Вдовенко. С 1964 г. он непосредственно участвует в исследованиях и вносит значительный вклад в дело определения основных направлений исследования, обобщения результатов и их широкой научной интерпретации. Итогом его участия в работе явилось изложение общих начал и принципов, а также главных задач проблемы в разделе «Радиохимия внешней среды» в его книге «Современная радиохимия», вышедшей в 1970 г.

Выполнение исследований в новой области предъявило особые требования не только к чисто химической стороне дела, но и к технике измерений радиоактивности. С развитием методов гамма-спектрометрии стало возможным применить ее к анализу состава радиоактивных смесей при низком уровне активности образцов. Выполненные исследования позволили уже в 1959 г. прогнозировать дозу облучения, получаемую населением от радиоактивных выпадений. Дальнейшие работы привели к созданию остроумных методических приемов в области радиометрии, в особенности в сцинтилляционной бета-спектрометрии.

Применение радиометрических методов к анализу проб объектов внешней среды позволило развить оперативные методики определения содержания ряда радионуклидов без радиохимического анализа. Результатом явилось поставленное непрерывное наблюдение за концентрацией некоторых радионуклидов в приземном воздухе на протяжении 12 лет. Очень плодотворным оказалось применение качественного и количественного гамма-спектрометрического анализа при отработке радиохимических методик и при измерении радиоактивности проб.

Хорошая методическая вооруженность сотрудников, занятых изучением радиоактивности внешней среды, привела к широкому развертыванию исследований.

В 1953 г. в Зеленогорске (недалеко от Ленинграда) институтом была создана научно-методическая станция, в задачу которой входило изучение выпадения радиоактивных веществ на земную поверхность.

С 1957 г. эпизодически, а с 1959 г. непрерывно там же производится улавливание аэрозолей из приземного слоя воздуха с последующим определением концентрации цезия-137, рутения-106, церия-144, циркония-95, бериллия-7, а также других более короткоживущих радионуклидов.

Ведется учет накопления выпавших радионуклидов на земной поверхности. Определяется реальный запас удержанных почвой стронция-90 и цезия-137. Проведено несколько серий анализов лесной и травянистой растительности. В годы особо повышенного выпадения продуктов ядерных взрывов проведено обследование некоторых водоемов и речной системы Северо-Запада европейской части страны.

Систематическое определение концентрации стронция-90 и цезия-137 в воде океанов и морей ведется с 1959 г. Стремление познать закономерности процессов обмена веществ в атмосфере и формировании физических полей в Мировом океане побудило изучать одновременно с водной средой и атмосферу над океаном.

Наблюдения за содержанием суммы радиоактивных продуктов деления и отдельных радионуклидов в приземном слое воздуха привели к установлению вполне определенных закономерностей, которым подчинены изменения уровня радиоактивности со временем. Выявлен годичный ход концентрации цезия-137, рутения-106, церия-144, и установлено, что в среднем максимум приходится на конец мая, а по мере удаления от этого срока концентрация закономерно снижается. Это наблюдение подтвердилось и для космогенного радионуклида, бериллия-7.

Накоплено много наблюдений и высказано несколько гипотез, относящихся к процессу выведения радиоактивной примеси из атмосферы. Так, например, показано, что отмечаемый повсеместно экспоненциальный закон убывания годичных максимумов концентрации свидетельствует об одинаковом механизме выхода из стратосферы в тропосферу различных радионуклидов, связанных со стратосферными аэрозолями.

На протяжении многих лет определяется концентрация различных радиоактивных примесей в воде атмосферных осадков. Это исследование сочетается с изучением форм нахождения радиоактивных нуклидов в выпадающих осадках. Ведется наблюдение и за сухим выпадением. Своеобразная «бухгалтерия», в которой учитываются только поступление из атмосферы и радиоактивный распад, дает на любой момент количество того или иного радионуклида, которое должно было бы быть на земной поверхности, если бы не имело место частичное устранение выпавшего вещества под влиянием природных процессов. Интенсивность выпадения и величина кумулятивного запаса являются важными характеристиками радиоактивного выпадения. Получаемые данные неоднократно представлялись в качестве материалов Советской делегации в Научном комитете ООН по действию атомной радиации; соответствующие отчеты являются материалами ООН.

При изучении дальнейшего поведения выпавших на почву из атмосферы радиоактивных примесей, т. е. реального запаса их в поверхностном слое почв, распределения по глубине, вымывания и стока с водами, найдено, что особенности поведения нуклидов в почве определяются как фор-

мами нахождения этих нуклидов в выпадающем из атмосферы материале, так и свойствами почв. В Ленинградской области близ Зеленогорска на 1970 г. содержится ~ 40 мкюри/км² стронция-90 и ~ 80 мкюри/км² цезия-137.

Изучалась доза дополнительного облучения, сверх природного уровня, которому подвергается индивидуум вследствие отложения на землю выпавших из атмосферы радиоактивных продуктов. Были предложены методы экспериментального определения действующего запаса и способ расчета мощности дозы, а также определена доза за 30-летний период. Исследованы свойства γ -излучения суммы продуктов деления, и установлена количественная связь между β -активностью этой суммы и интенсивностью ее γ -излучения.

Было уделено значительное внимание вопросам миграции выпавших радиоактивных продуктов из почвы в растения. Рассмотрены и проверены радиохимическими определениями пути загрязнения травяной и лесной растительности в условиях глобального радиоактивного выпадения. Переход радиоактивных веществ из воздуха, дождевой воды и из почвы в листья, стебли, корни и плоды растений есть начало миграции этих веществ по пищевой цепи.

На первых этапах работы в Радиевом институте производились анализы пищевых продуктов: картофеля, зерна, мяса, молока. Важным результатом этих анализов было, с одной стороны, выполнение радиологического контроля, а с другой — выдача первых методик для анализов на широкой массовой основе. В дальнейшем, с развертыванием повсеместного радиологического контроля, функции радиологической службы были переданы ведомственным организациям, а в Радиевом институте продолжалась лишь методическая работа по анализу отдельных звеньев пищевых цепей.

Наряду с необходимостью изучения глобального радиоактивного загрязнения различных объектов с развитием использования атомной энергии возникла и другая задача: изучить и предотвратить радиоактивное загрязнение вследствие сброса радиоактивных отходов. В связи с этим потребовалось изучать радиоактивное загрязнение гидросферы.

С 1961 по 1966 г. проводилось наблюдение за источниками водоснабжения в г. Зеленогорске и за водопроводной водой Ленинграда. По одному, а то и по два раза в год производились экспедиционные обследования водной системы Северо-Запада европейской территории страны, включая реки Неву, Волхов, Свирь и Ладожское озеро. Выявлен вклад стронция-90 и калия-40 в суммарную β -активность, и прослежены изменения уровня радиоактивного загрязнения вод.

Начиная с 1959 г. ведется изучение радиоактивного загрязнения морской среды. Предложена новая методика, позволяющая определять в одной и той же пробе морской воды, содержащей 3.5% солей, одновременно три радионуклида: стронций-90, цезий-137, церий-144, что явилось значи-

тельным шагом вперед по сравнению с практиковавшимся ранее отдельным определением каждого нуклида с отбором отдельных проб. Если учесть, что объем каждой пробы достигает 200 л и отбор их производится с больших глубин, становится особенно ощутимым существенный выигрыш во времени и в затрачиваемых средствах, полученный благодаря новой методике.

Работы по изучению радиоактивного загрязнения океанов и морей ведутся совместно с Морским гидрофизическим институтом АН УССР и Институтом океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР в экспедициях на борту научно-исследовательских судов этих институтов.

К настоящему времени неоднократно обследованы Атлантический и Тихий океаны, проведены исследования в Индийском океане, во многих морях. Доставляемые из океанических рейсов пробы обрабатываются в лаборатории. Разрабатываются методы выполнения анализов на борту судна.

Результаты анализа более 700 проб, взятых в разное время и в разных точках Мирового океана, позволили не только охарактеризовать радиационную обстановку, но и выявить тенденции и закономерности распространения радиоактивной примеси в океане. Обобщения результатов многих экспедиций были выполнены в докладах В. М. Вдовенко, Л. И. Геденова и других ученых на крупных международных форумах, таких, например, как III и IV Международные Женевские конференции по мирному использованию атомной энергии, Международный симпозиум 1970 г. по гидрогеохимии и биогеохимии в Токио и др. Результаты планомерного обследования наиболее угрожаемых регионов показали, что уже в 1967 г. существовало несколько районов в океане, где наблюдались техногенные пятна повышенной концентрации радионуклидов в морской воде от поверхности до самого дна. Наиболее изучены зона выхода вод р. Колумбии в Тихом океане и район Ирландского моря. Сильное радиоактивное загрязнение наблюдается в Северном и Балтийском морях.

Возникшая и осознанная за последние годы ситуация угрозы окружающей среде со стороны хозяйственной и иной деятельности человека в масштабах всего мира потребовала усиления мер по охране внешней среды и природных ресурсов. В деятельности Радиового института по исследованию радиоактивных загрязнений окружающей среды наметилось стремление не только исследовать уровни загрязнения или устанавливать закономерности миграции радиоактивных примесей во внешней среде, но и изыскивать меры предотвращения радиоактивного загрязнения. Потребовались лабораторные и полевые эксперименты, большой объем расчетов и составление прогнозов.

Новые требования встают и перед методической частью работ по изучению радиоактивности внешней среды. Успешно развиваются современные методы спектрометрического исследования радиоактивных излучений

в применении к объектам внешней среды. Разрабатываются усовершенствованные скоростные методы радиохимического анализа. При исследовании жидких сред очень перспективен метод извлечения определяемых радиоэлементов с помощью селективных сорбентов.

С 1953 г., т. е. с момента возникновения проблемы изучения радиоактивных загрязнений биосферы, все физические и геофизические ее аспекты под руководством Л. И. Геденова решались В. А. Блиновым, З. Г. Гритченко, Г. В. Яковлевой, Е. П. Анкудиновым, а позднее В. М. Гавриловым, Н. В. Скирдой, Л. Н. Сысоевой, В. М. Флегонтовым.

Сохранение и улучшение внешней среды и правильное использование природных ресурсов — задача настоящего и будущего времени, и в достижении этой цели — смысл дальнейшей работы большой группы сотрудников Радиового института.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящий обзор научных исследований в области радиохимии, ядерной физики и геохимии, посвященный 50-летию Радиевого института, не смог, естественно, охватить весь комплекс вопросов, касающихся выхода работ в народное хозяйство. Со времени своего основания Радиевый институт находится в центре разработок научных основ и технологии радиевой и атомной промышленности, а затем — ядерной энергетики. Возрастающая роль последней в развитии народного хозяйства предопределяет круг проблем, являющихся стержнем научной деятельности Института. Естественно, что фронт теоретических изысканий шире подготовки конкретных технологических решений. Тем не менее многогранные фундаментальные исследования, проводимые коллективом Института, находят применение в самых разнообразных областях практики. Представляет интерес остановиться на некоторых из таких исследований.

Одним из основных исторически сложившихся научных направлений Радиевого института в области радиохимии являются исследования процессов соосаждения радиоэлементов с осадками различной химической природы. Результаты этих исследований легли в основу создания отечественной радиевой промышленности в Советском Союзе.

Разработанный в Радиевом институте метод изотопного разбавления, используемый при определении содержания многих радиоактивных изотопов, получил широкое распространение в химико-аналитической практике многих научно-исследовательских учреждений.

То же следует сказать о методах, хроматографии, электромиграции и радиопотенциометрии, которые применяются в практике разделения и определения содержания целого ряда радиоактивных изотопов.

В работах Института в области ионного обмена и хроматографии большое внимание было уделено развитию теории ионного обмена и применению его для различных целей. Распространение теории на сульфокатиониты, содержащие разное количество поперечной сшивки, привело

к разработке метода, позволяющего при определенных условиях измерять заряд поглощаемого иона.

Существенные результаты дало применение ионного обмена для изучения комплексообразования в растворах. Разработанный для этой цели оригинальный метод позволяет определить области существования различных комплексов, образующихся в растворах, константы их образования, наличие процессов полимеризации.

Очень эффективными оказались методы хроматографического разделения и выделения редкоземельных и трансурановых элементов, разработанных в Радиевом институте. Все эти работы нашли широкое применение в различных областях теоретической и практической радиохимии.

Особого упоминания заслуживают развиваемые в последнее время методы расщепительной хроматографии, с помощью которых производится быстрое и количественное разделение близких по химическим свойствам микро- и макрокомпонентов из сложных по составу химических смесей.

Глубокие, систематические исследования внесли существенный вклад как в развитие теории экстракционных процессов, так и в их практическое применение. На основе этих исследований создана технологическая схема регенерации тепловыделяющих элементов атомных электростанций.

Детальное изучение физико-химических свойств урана и трансурановых элементов привело к установлению закономерностей между способностью к комплексообразованию и свойствами экстрагентов.

Большую роль в радиохимических исследованиях, проводимых в Радиевом институте, сыграло использование искусственных радиоактивных изотопов, получаемых на единственном в то время в Европе циклотроне Института. Метод изотопного обмена в 1939 г. впервые был применен для изучения комплексных соединений. Эти работы Радиевского института дали возможность изучить равноценность связей, кинетику и механизмы реагирования лигандов в координационной сфере комплексов платиновых и некоторых других металлов, являющихся удобными моделями для изучения общих закономерностей координационной химии. Результаты радиохимических исследований легли в основу углубленного понимания теоретических вопросов химии комплексных соединений, имеющих также большое практическое значение.

В лабораториях института ведутся поиски и разработки технологии изготовления источников ионизирующего излучения, которые все шире применяются в различных отраслях народного хозяйства и исследовательских институтах. Источники излучения используются в приборах, предназначенных для технического контроля, для регулировки процессов, для автоматической дозировки сыпучих и жидких материалов, для непрерывного контроля и регулировки толщины ленты бумаги, металлических фольг, стального листового проката. Значительное применение нашли источники α - и β -излучения для снятия зарядов статического электри-

чества, возникающих в процессе производства в текстильной, химической, деревообрабатывающей и других отраслях промышленности.

Новой и интересной областью научных работ института являются радиобиологические и радиотерапевтические исследования. Прежде всего здесь следует отметить как наиболее перспективные и существенные разработку сцинтилляционной хроматографической установки УСХ-1, которая уже внедрена в серийное производство, радиоактивных противоопухолевых препаратов нафтидона-5,6,7³H и ДОФА-2,5,6³H, на испытание которых в онкологических клиниках Советского Союза получено разрешение Фармакологического комитета МЗ СССР. В настоящее время ведется работа по дальнейшему улучшению качества радиоактивных медицинских препаратов, повышению их удельной активности, радиохимической и радионуклидной чистоты, по созданию новых оригинальных лечебных препаратов.

В результате научной деятельности Радиевого института был создан ряд монографий, сборников и руководств, которые сыграли и продолжают играть важную роль в воспитании советских радиохимиков (радиохимия, ядерная геохронология — И. Е. Старик; химия урана и трансурановых элементов, современная радиохимия — В. М. Вдовенко; введение в химию комплексных соединений — А. И. Гринберг; радиоактивные индикаторы и их применение — А. П. Ратнер, радиохимический анализ продуктов деления — сборник статей под редакцией Ю. М. Толмачева и др.).

Физический отдел института также предложил ряд методических и научных разработок, имеющих большое практическое значение. Так, развитый еще в 20-е годы метод ядерных эмульсий широко используется ныне не только в исследованиях по ядерной физике, но и в большом числе других научных и прикладных областей: в биологии, в медицине, в металлургии, в электронной промышленности. Несколько типов особо мелкозернистых ядерных эмульсий внедрено в производство.

Циклотрон, построенный в Радиевом институте в 30-е годы, был первым ускорителем в Европе. На циклотроне Радиевого института получили опыт работы будущие специалисты, создавшие в конце 40-х годов мощный современный ускоритель (М. Г. Мещеряков, В. П. Дзелепов).

Большое распространение получили развитые в Институте методы α - β - γ -спектрометрии, которые в течение значительного промежутка времени оставались одними из наиболее совершенных в стране и послужили основой для создания многих действующих приборов.

Широко используются в физических исследованиях в ряде институтов страны и внедрены в производство полупроводниковые детекторы типа dE/dx , технология изготовления которых была развита в Радиевом институте. Разработаны и внедрены в производство технология изготовления и методы определения основных физических характеристик образцовых спектрометрических α -источников различных категорий, применяемых в настоящее время в народном хозяйстве и научных исследованиях.

Внедряются в производство и технология изготовления, и методы измерения характеристик спектрометрических β - и γ -источников.

Народно-хозяйственное значение имеют разработки методов анализа смесей радиоактивных препаратов, которые позволяют определять активности применяемых радиоактивных изотопов до 10^{-7} от активности основного изотопа, разработка новых методов измерения нейтронных потоков и различных радиоактивных излучений.

В связи с полетами управляемых космических аппаратов и необходимостью решения вопросов защиты от космического излучения большое практическое значение в последнее время приобрели исследования неупругих ядерных взаимодействий частиц высоких энергий, проводимые в Радиевом институте.

Традиционным направлением в деятельности Радиевого института являются геохимические исследования. Основы геохимии радиоактивных элементов были заложены В. И. Вернадским. Эти работы и сегодня являются руководящим пособием для всех геохимиков. Экспериментальные и полевые работы по геохимии радиоактивных элементов, проводимые в Радиевом институте, тесно связаны с поисками и добычей полезных ископаемых. Здесь вклад Радиевого института, особенно на первых этапах исследований, весьма значителен.

Руководящую роль сыграл Институт в разработке и внедрении методов ядерной геохронологии в практику геологических работ. Практически методы ядерной геохронологии были разработаны в Радиевом институте. Здесь же были подготовлены основные кадры геохронологов. В настоящее время методы ядерной геохронологии широко используются при геологическом картировании и поисках полезных ископаемых.

В Радиевом институте начаты и успешно продолжаются работы по геохимическому изучению морей и океанов. Это направление сейчас приобрело особо важное значение в мировой науке в связи с коренными вопросами строения земли, поисками ресурсов питания и борьбой с глобальным заражением океанов радиоактивными и прочими загрязнениями.

Таким образом, слегка перефразируя выражение Ломоносова, можно сказать: далеко простирает радиохимия руки свои в дела человеческие, а приведенные выше примеры дают представление о стремлении коллектива Радиевого института внести свой вклад в созидательную деятельность советского народа. В этой общей работе объединились усилия всех сотрудников Института, поэтому настоящий обзор научных исследований хочется закончить словами благодарности в адрес младших научных сотрудников и лаборантов, которые своим неустанным трудом способствовали развитию всех научных направлений Радиевого института.

Большая заслуга в налаживании научно-организационной работы института по составлению планов и отчетов научных исследований, по организации и контролю аспирантской учебы, своевременному и четкому проведению защит диссертационных работ принадлежит ученому



А. А. Гринберг, Г. С. Горюнин, Г. В. Горшков, Л. В. Комлев.



Проба воды, взятая с глубины 500 м с помощью батометра
(Тихий океан, район экватора).

секретарю И. М. Цариковской и ее помощнице А. С. Балясниковой. С 1963 г. в Институте успешно функционирует отдел научно-технической и патентной информации, которым с большим умением руководит Е. И. Ильенко. В организации и развитии работ этого отдела активное участие принимает Г. А. Куманева. Успешно работает также патентная группа Института, возглавляемая П. М. Коноваловым. Большую работу по организации международных связей проводит А. В. Рыжова с группой сотрудников.

Созданная в 50-е годы служба дозиметрии и техники безопасности смогла поставить на строго научную основу работу по охране здоровья сотрудников и принять непосредственное участие в оздоровлении условий труда и в постановке ряда научных экспериментов (А. И. Кетов, К. К. Аглинцев, Г. В. Горшков, В. М. Кодюков, В. И. Кацапов, О. П. Григорьев, В. А. Соколов, Е. А. Бурдынская, О. П. Роговский, А. А. Чугунов и др.).

В течение многих лет свою энергию, профессиональные знания и чуткость отдавали людям работники медпункта: врачи Г. С. Горюшин, М. С. Евдокимова, М. П. Бадалова, В. И. Гилянова, медсестры Р. И. Аляпышева, В. М. Марченко, А. Т. Яшина, — бдительно неся службу на страже здоровья сотрудников Института.

Наши достижения в научной работе просто немислимы без участия в ней технических служб, ныне возглавляемых главным инженером Института В. П. Касаткиным.

В последнее десятилетие эти службы претерпели как количественные, так и качественные изменения: из отдела вспомогательно-производственных служб они трансформировались в одно из основных научно-технических подразделений, возглавляемых кандидатами наук.

Много изобретательности и умения в изготовление уникального опытного оборудования, приборов и изделий вложили механики экспериментальных мастерских электроцеха, службы контрольно-измерительных приборов и отдела главного механика: Р. Р. Романов, Н. А. Краев, Е. П. Горшков, О. Д. Михайлов, П. Г. Колгушкин, С. Ф. Яковлев, В. Н. Кескенец, А. М. Соколов, Н. А. Медведев, Ф. С. Шишканов, П. А. Прусаков, В. П. Зернов, А. А. Касаткин, В. В. Андреев и многие другие.

Здесь следует вспомнить и труженников административно-хозяйственных служб, которые активно способствовали успешной научной работе. Это и главный бухгалтер Л. Я. Белик, и главный инженер А. А. Ланской, и и. о. главного инженера Ю. Г. Петров, и зав. библиотекой О. М. Александровская, и зав. канцелярией А. М. Ланцова, и инженер по комплектации М. А. Морозова, и хранитель радиевого фонда М. Л. Шретер, и референт Н. Д. Новикова, и товаровед М. Я. Зимица, и кочегар Е. А. Воробьев, и шоферы А. З. Сивчик и А. Н. Скоробогатов, и уборщицы М. В. Шатера, А. В. Курбакова, Е. Т. Такаева и многие, многие другие. Их честный и самоотверженный труд является ценным вкладом в научные достижения Института, отмечающего свое пятидесятилетие.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Предисловие (В. М. Вдовенко)	5
Введение (И. Д. Морозов)	7
Краткий очерк истории развития радиевого дела в России (В. Г. Хлопин)	11

РА Д И О Х И М И Я

Растворимость солей и осадительные процессы в радиохимии	23
Распределение радиоактивных веществ между твердой кристаллической и жидкой фазами	26
Распределение радиоактивных веществ между твердой фазой и расплавами солей	39
Распределение радиоактивных веществ между газовой и твердой фазами	46
Молекулярные соединения благородных газов (клатраты)	46
Адсорбция р. б. г. твердыми поглотителями	50
Фиксация р. б. г. на твердых носителях	50
Радон	51
Распределение радиоактивных веществ между двумя жидкими фазами и комплексообразование в неводных растворах	51
Простые эфиры и кетоны	52
Хелаты	57
Амины	57
Фосфорорганические экстрагенты	65
Состояние радиоактивных элементов в растворах	74
Химия комплексных соединений в водных растворах	92
Ионный обмен и хроматография	110
Повообменное поведение элементов на ионитах различной структуры и теория ионного обмена	110
Хроматографические методы разделения	115
Применение ионного обмена для изучения состояния радиоэлементов в растворе	116
Сорбция некоторых радиоэлементов на неорганических сорбентах	122
Воздействие излучения на повообменные материалы	123
Электрoхимия радиоактивных элементов	124

Окислительно-восстановительные процессы в радиохимии	132
Химия окислов урана	135
Изотопные методы в физике и химии конденсированного состояния. Исследования диффузии в твердых телах и растворах)	140
Источники радиоактивных излучений	144
Источники для приборов технологического контроля и снятия зарядов статического электричества	145
Источники для калибровки дозиметрической и радиометрической аппаратуры	146
Образцовые спектрометрические источники (ОСИ)	147
Образцовые спектрометрические α -источники (ОСАИ)	147
Образцовые спектрометрические γ -источники (ОСГИ)	148
Образцовые спектрометрические источники конверсионных электронов (ОСИКЭ)	149
Источники осколков деления	150
Мессбауэровские источники излучения	151
Нейтронные источники	151
Радиоизотопы в медико-биологических исследованиях	152

Я Д Е Р Н А Я Ф И З И К А

Метод фотоэмульсий для ядерных исследований	163
Физика деления ядер, фрагментация	168
Деление спонтанное и при низких энергиях возбуждения	169
Деление ядер при высоких энергиях возбуждения	178
Фрагментация	182
α -, β -, γ -спектроскопия и структура ядер	185
Научные основы дозиметрии позиционирующих излучений	190
Другие работы Физического отдела	192

Г Е О Х И М И Ч Е С К И Е И С С Л Е Д О В А Н И Я

Геохимия радиоактивных элементов	200
Разработка методов определения радиоактивных и радиогенных изотопов в природных образованиях	200
Радиоактивные элементы в горных породах	203
Радиоактивные изотопы в природных водах и морских отложениях	206
Гелиеносность природных газов	213
Радиогенная энергия и геологическое развитие Земли	213
Ядерная геохронология	215
Возраст горных пород	215
Палеогеография и морская геология	222
Морские осадки и четвертичные отложения	224
Метеоритное вещество	226
Исследование радиоактивных загрязнений окружающей среды	228
З а к л ю ч е н и е	237

РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В. Г. ХЛОПИНА
К 50-ЛЕТИЮ СО ДНЯ ОСНОВАНИЯ

Утверждено к печати

Радиевым институтом имени В. Г. Хлопина

Редактор издательства Э. О. Травицкая

Художник Д. А. Андреев

Технический редактор Р. А. Кондратьева

Корректоры К. И. Видре, Л. Б. Лисой и В. А. Пузиков

Сдано в набор 26/XI 1971 г. Подписано к печати
6 I 1972 г. Формат бумаги $70 \times 90^{1/16}$. Бу-
мага № 2. Печ. л. $15^{3/4} + 12$ вкл. ($1^{1/2}$ печ. л.) =
=19,59 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 17,18. Изд. № 5105.

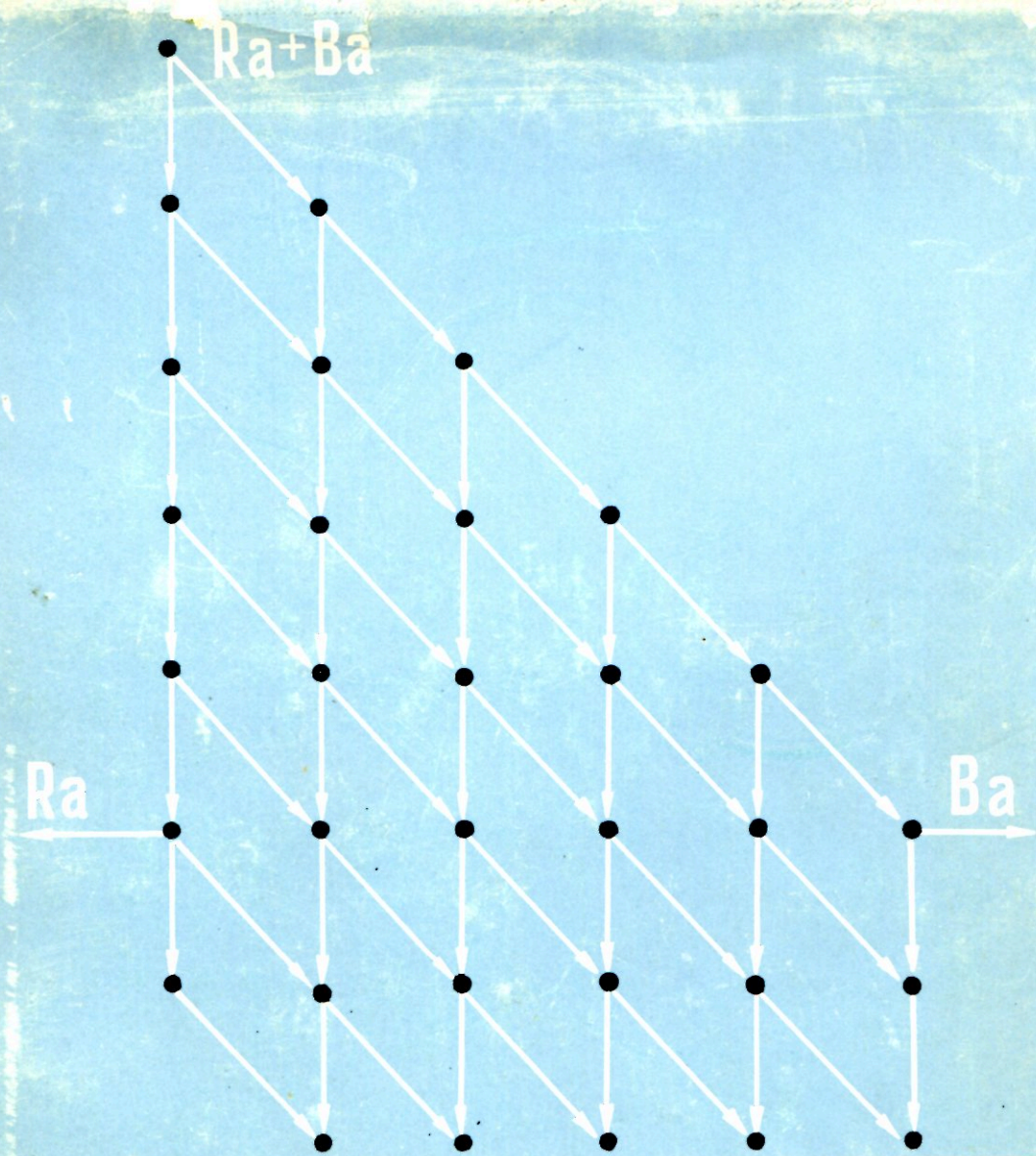
Тип. зак. № 682. М-09313. Тираж 2000.

Цена 1 р. 75 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука».

199034, Ленинград, 9 линия, д. 12



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

