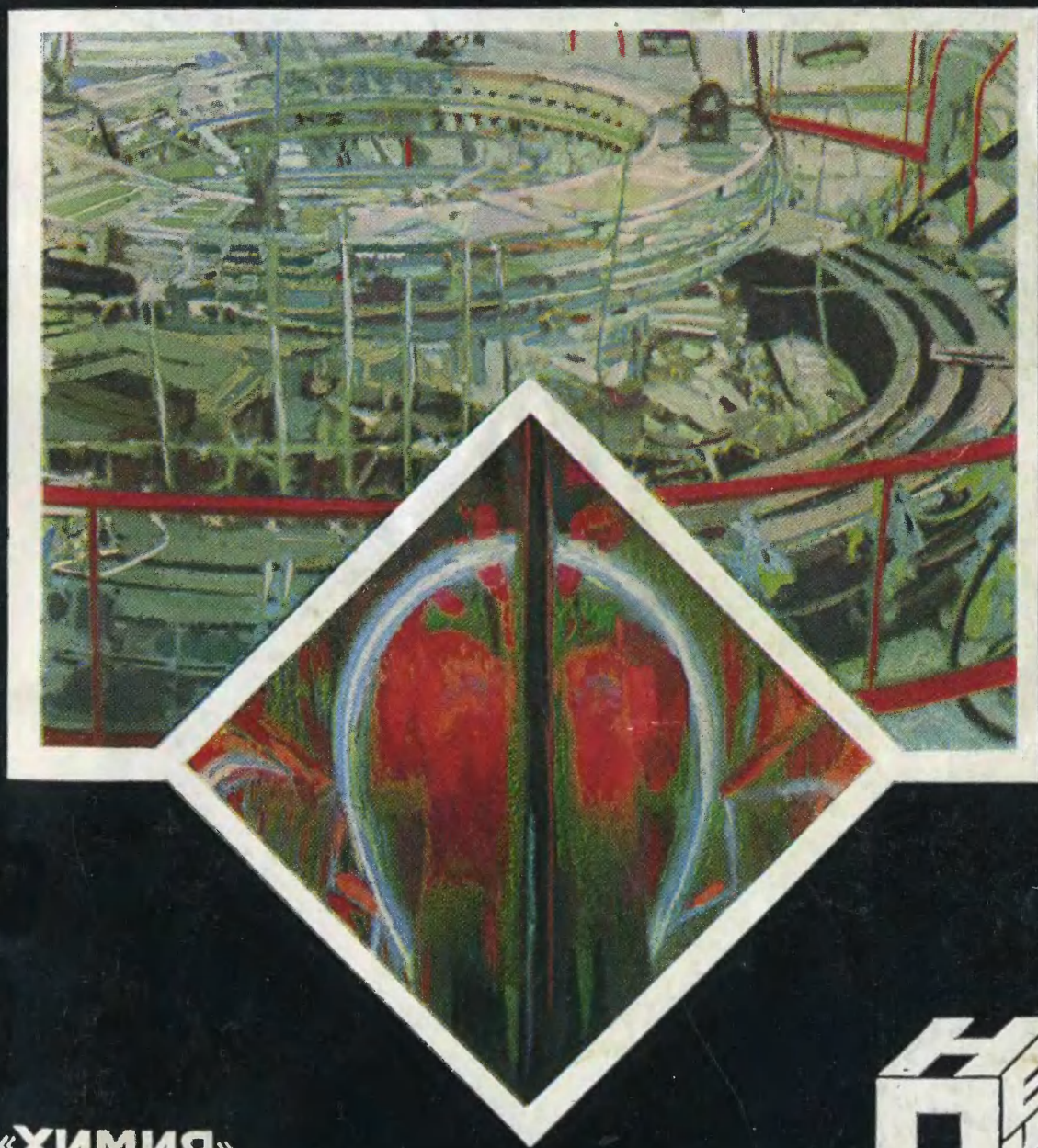


Ан. Н. НЕСМЕЯНОВ

Прошлое и настоящее радиохимии



«ХИМИЯ»

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА



НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА

АН.Н. НЕСМЕЯНОВ

Прошлое и настоящее радиохимии



ЛЕНИНГРАД „ХИМИЯ” ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ • 1985

Несмеянов Ан. Н.

Н 553 Прошлое и настоящее радиохимии.— Л.: Химия, 1985.— 168 с., ил.— (Научно-популярная библиотека школьника).

В популярной форме рассказана история учения о радиоактивности и зарождения сравнительно новой области химии — радиохимии. Описано значение радиохимии при изучении ядерных превращений, открытии искусственной радиоактивности, получении новых химических элементов. Даются сведения о поведении ультрамалых концентраций радиоактивных веществ в различных процессах, об образовании радиоактивных атомов и их особенностях, о химии ядерного горючего, радиохимии процесса на атомных электростанциях, о получении радионуклидов, о методе радиоактивных индикаторов, о перспективах развития радиохимии. Рассмотрены экологические проблемы атомной энергетики.

Рассчитана на преподавателей, студентов, школьников старших классов и всех тех, кто интересуется химией.

Н $\frac{1805000000-022}{050(01)-85}$ 22—85

540

Рецензент — докт. хим. наук проф.
Д. Н. Суглобов

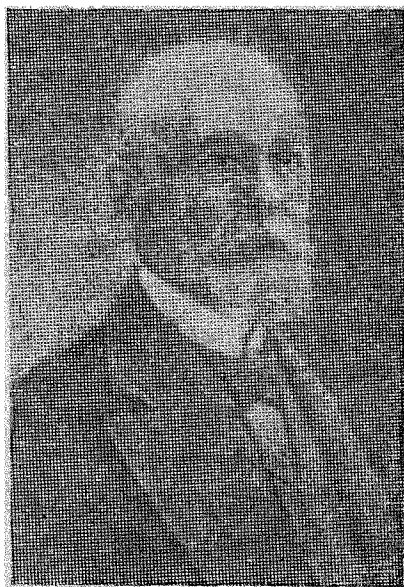


ЗАРОЖДЕНИЕ РАДИОХИМИИ

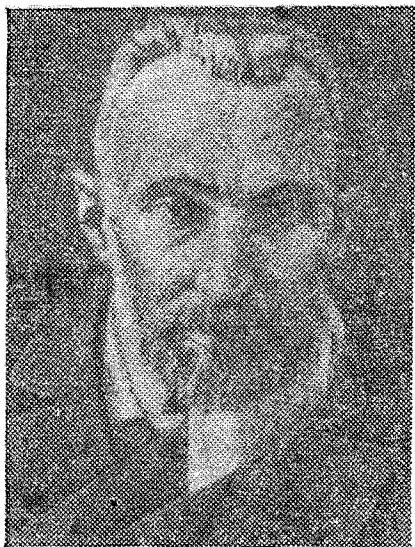
Первые шаги

Все началось с работ Марии Склодовской-Кюри и ее мужа Пьера Кюри, которых заинтересовала природа открытых в 1896 году Анри Беккерелем урановых лучей. Они нашли, что плотность потока излучения, испускаемая веществами, в состав которых входит уран, пропорциональна его содержанию в веществе. В дальнейшем работы различных ученых показали, что на плотность потока излучения не влияют внешние воздействия — нагревание и охлаждение, высокое и низкое давление, электрическое и магнитное поле и т. д. Супругами Кюри были исследованы десятки веществ, не содержащих урана. Они нашли, что только вещества, содержащие торий, обладают излучением, подобным урану. Независимо от супругов Кюри, к аналогичным результатам пришел немецкий ученый Г. Шмидт. Обнаруженное свойство атомов урана и тория, а именно атомам этих элементов ученые приписали наличие уранового излучения, супруги Кюри назвали *радиоактивностью*.

Дальнейшие исследования минералов урана показали, что урановая смолка и хальколит обладают большей радиоактивностью



А. Беккерель.



П. и М. Кюри.

(бóльшей плотностью потока излучения), чем даже оксид U_3O_8 , полученный из металлического урана. Это позволило предположить, что в минералах урана содержится еще какой-то носитель радиоактивности. В поисках этого носителя и зародились первые методы радиохимии, зародился новый раздел химии — *радиохимия*.

В начальный период развития этот раздел был назван учением о радиоактивности и включал как химию, так и физику явлений, связанных с радиоактивностью. В дальнейшем это учение породило два новых раздела науки — *ядерную физику и радиохимию*.

Что же особенного было в поисках носителя радиоактивности в минералах урана, предпринятых супругами Кюри, что привело к формированию новой области химии? Во-первых, для наблюдения за поведением (местонахождением) носителя радиоактивности П. Кюри был сконструирован электроскоп — прибор, который фиксирует степень ионизации воздуха под действием радиоактивного излучения. Во-вторых, проводя разделение элементов, находящихся в урановой руде, пришлось разработать новый метод выделения «невесомых» количеств элемента — *метод носителей*.

М. Кюри воспользовалась открытием Митчерлиха (1819 год), — *изоморфизмом*¹. Проводя химический анализ растворенной урановой руды, она искала носитель радиоактивности во фракциях элементов, выделяемых

¹ Способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы (изоморфные смеси).

в осадок, полагая, что этот носитель окажется во фракции со сходным элементом (*метод изоморфных носителей*). В результате она обнаружила, что два осадка — осадок сульфата бария и осадок сульфида висмута — радиоактивны.

18 июля 1898 года супруги Кюри сообщили об открытии нового радиоактивного элемента — *полония*, названного в честь родины М. Кюри — Польши, а 26 декабря М. Кюри и Ж. Бемон — об открытии второго радиоактивного элемента — радия.

В работах по выделению радия М. Кюри шла от «невесомого» к весоному, применяя метод носителей и разрабатывая тем самым *метод концентрирования радиоактивного элемента*. Для разделения носителя и соосажденного с ним радиоактивного элемента был применен *метод дробной кристаллизации*. В этом методе при разделении смеси двух элементов, в нашем случае радия и бария, из раствора урановой руды радий выделялся в осадок с барием в качестве носителя в виде сульфатов. Затем сульфаты переводили в хлориды, раствор хлоридов упаривали так, что из него выделялась в осадок $\frac{1}{3}$ хлорида бария, находящегося в растворе. При этом вместе с барием в осадок, как оказалось, переходило $\frac{2}{3}$ радия. Если осадок растворить, а затем снова высадить $\frac{1}{3}$ хлорида бария, то концентрация радия в хлориде будет в четыре раза больше, чем в первоначальном растворе.

Строя схему так, как это показано на рис. 1, можно в конечном итоге получить практически чистый радий. Эту титаническую работу по выделению радия из больших масс урановой руды и проделала М. Кюри, сначала сконцентрировав радий во фракции бария, а затем отделив радий от бария.

Супруги Кюри не стали извлекать из

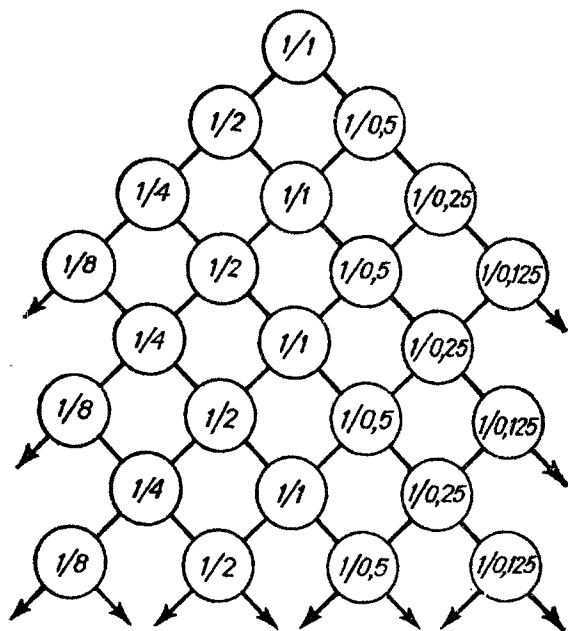


Рис. 1. Схема дробной кристаллизации хлоридов бария-радия. Первоначальное соотношение компонентов 1 : 1

Цифры в числителе относятся к радю, в знаменателе — к барю.

своих открытий материальные выгоды, не взяли патента, а опубликовали результаты исследований. В связи с этим область радиоактивности стала доступной ученым различных стран, и они начали изучать препараты радия и превращения, в них происходящие.

В течение последующих 15 лет было открыто большое число новых радиоактивных элементов, накоплены сведения по их химическим свойствам, характеру излучения и превращению одних элементов в другие.

Каскад открытий

В 1899 году сотрудник М. Кюри А. Дебьерн открыл в отходах от переработки урановых руд новый радиоактивный элемент — *актиний*.

В открытии актиния также было использовано выделение нового радиоактивного элемента путем осаждения носителя радиоактивности из раствора урановой руды с редкоземельными элементами после удаления полония и радия. Однако, как стало ясно из последующих работ, новый элемент был обнаружен не по собственному излучению, а по излучению продуктов его распада, которые, в отличие от актиния-227, имеющего β -излучение малой энергии, обладают α -излучением. Прибор, употребленный А. Дебьерном, не мог регистрировать малый поток β -излучения, но регистрировал α -излучение продуктов распада актиния-227.

Независимо от А. Дебьерна, в 1900 году немецкий химик Ф. Гизель также нашел, что в осадке гидроксидов редкоземельных элементов, полученном из кислого раствора урановой руды, содержится радиоактивный элемент. Ф. Гизель считал, что им открыт новый радиоактивный элемент, который он назвал эманием. Впоследствии было доказано, что актиний и эманий один и тот же химический элемент.

В 1899 году М. Кюри обнаружила, что воздух вокруг соединений радия становится проводником электрического тока, а в 1900 году немецкий химик Э. Дорн сообщил об открытии им нового газообразного радиоактивного элемента, выделяющегося из препаратов радия. Он назвал этот элемент *радоном*. В том же году в Англии Э. Резерфорд и Р. Оуэнс установили, что торий выделяет радиоактивный газ, который они называли эманацией (*торон*). Несколько позже А. Дебьерн и независимо от него Ф. Гизель, исследуя актиний, показали, что из него также выделяется радиоактивный газ.

радий. В том же году канадец Дж. Мак-Леннон установил, что в результате радиоактивных превращений радия образуется стабильный радий-Г (RaG), а О. Ган и Л. Майтнер нашли конечный продукт превращения тория — стабильный торий-Д (ThD).

В 1911 году К. Фаянс определил, что радиоактивное превращение RaC идет двумя путями: с образованием радия-С' (RaC') и радия-С'' (RaC''). В том же году русский ученый Г. Н. Антонов в лаборатории Резерфорда по кривой распада UX нашел, что в нем имеется радиоактивная примесь — элемент, который он назвал уран-У (UY). В 1913 году Ф. Содди и немецкий ученый О. Гёринг обнаружили в продуктах распада урана уран-Х₂ (UX₂), названный брeвием, а англичане Э. Марсден и Р. Вильсон — двойственность распада тория-С на торий-С'' (ThC'') и торий-Д (ThD). Г. Мак-Кой и Ш. Виоль в США исследовали химические свойства радиоактивных элементов — продуктов распада тория. Далее, О. Ган и Л. Майтнер и независимо от них Ф. Содди и Дж. Кренстон выделили из урановых руд новый радиоактивный элемент протактиний (Pa) — предшественник актиния.

Число вновь открытых радиоактивных элементов катастрофически увеличивалось, что противоречило периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Большинству из них не было места в этой системе. В то же время, как мы видели, накапливались сведения о превращениях одних радиоактивных элементов в другие, об их взаимосвязи. Все эти открытия новых элементов проводились по проторенной М. Кюри дорожке — методом носителей.

Радиоактивные элементы в периодической системе

В 1913 году Ф. Содди и К. Фаянс устанавливают *правило сдвига*: радиоактивный элемент при испускании α -частиц перемещается в периодической системе Д. И. Менделеева на две клетки влево, т. е. порядковый номер продукта его превращения становится на две единицы меньше, а при испускании β -частиц — увеличивается на единицу, т. е. из него получается следующий по порядковому номеру элемент. Аналогичные выводы были сделаны в 1909 году А. Камероном и в 1913 году А. Расселем в Англии. На основании этого правила радиоактивные элементы можно было попытаться разместить в периодической системе. Установление этого правила стало возможным, в частности, благодаря работам В. Рамзая, в которых он определил, что образование нитона из радия сопровождается накоплением гелия. Таким образом В. Рамзай определил природу α -излучения радия: он нашел, что α -частицы — это за-

ряженные атомы гелия. В 1913 году Ф. Содди опубликовал схему превращения одних радиоактивных элементов в другие и сделал попытку разместить их в периодической системе элементов. Надо иметь в виду, что в то время еще не была известна ядерная модель атома, поэтому исследования превращений радиоактивных элементов существенно влияли на понимание его природы.

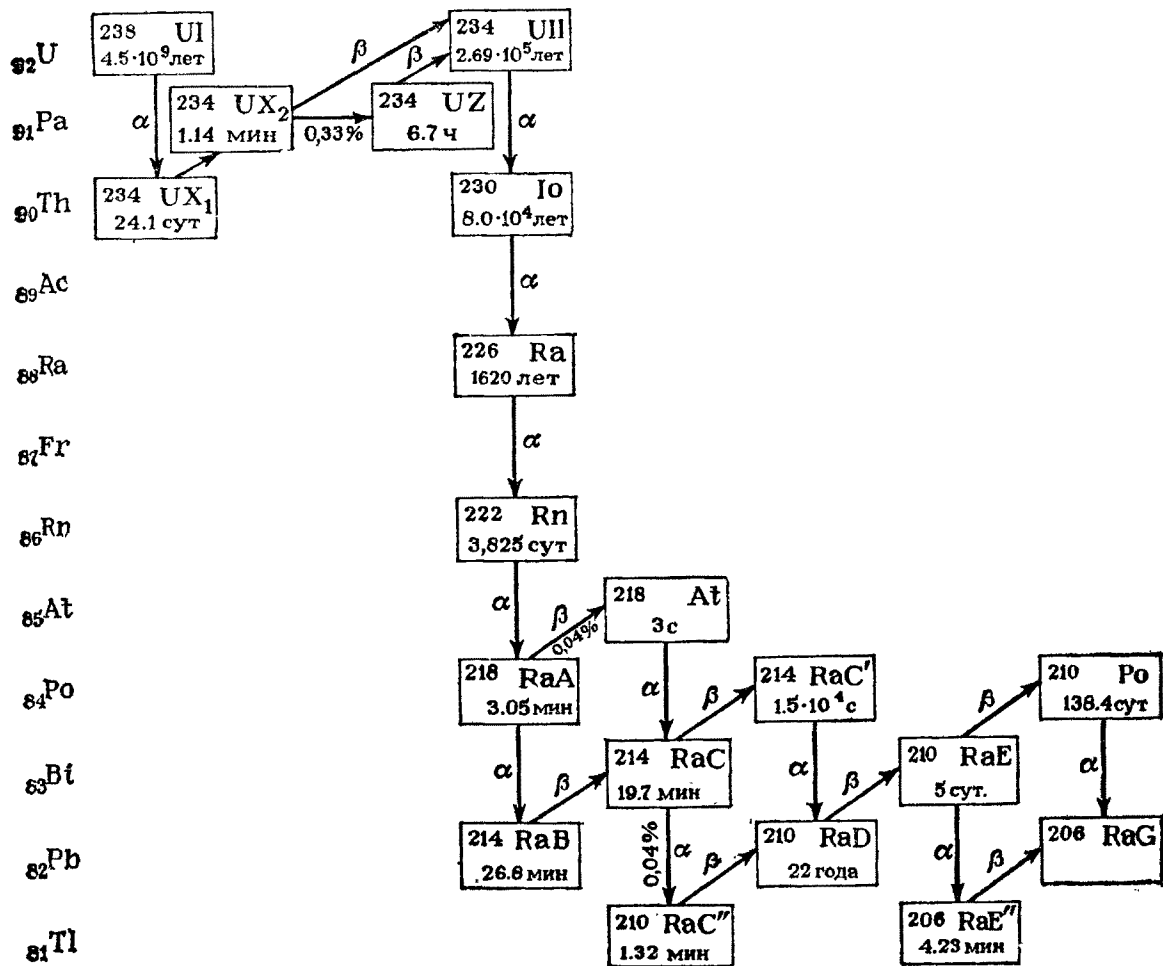


Ф. Содди.

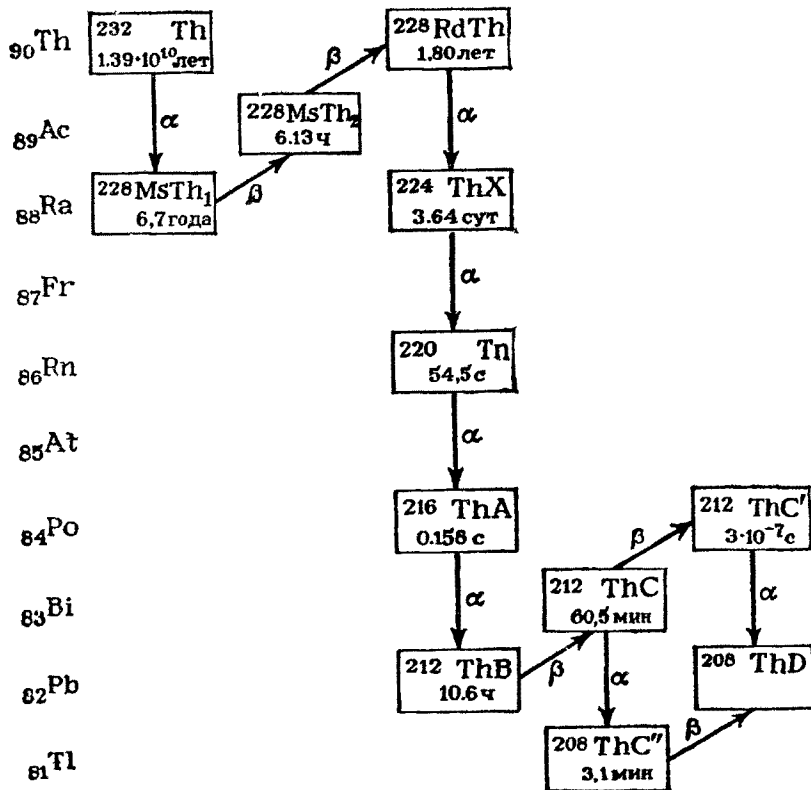
При изучении химии вновь открытых элементов было обнаружено, что многие из них неотделимы друг от друга. Так, в 1909 году шведские ученые Д. Стремгольм и Т. Сведберг показали это на примере тория-Х, актиния-Х и радия, с одной стороны, иония, урана-Х₁ и тория, с другой стороны. Метод, примененный для доказательства этого явления, основывался на изоморфизме. Отделить один радиоактивный элемент от другого соосаждением не удавалось, а попытки дробной кристаллизации не приводили к обогащению фракций одним из разделяемых элементов. К аналогичным результатам пришел немецкий химик Б. Китмен, который показал, что уран-Х₁, ионий и торий не могут быть разделены химически. В 1913 году англичанин А. Флек установил химическую тождественность радия-А с полонием, тория-Д и актиния-Д с таллием, актиния-В со свинцом.

После открытия большого числа радиоактивных элементов и формулирования правила сдвига стало ясно, что многие радиоактивные элементы претендуют на одно и то же место в периодической системе. В 1913 году Ф. Содди ввел понятие *изотопии*. Элемент данного порядкового номера может иметь разновидности атомов, обладающих различными физическими характеристиками, различной скоростью распада и различным излучением. В том же году Д. Томсон нашел, что элемент неон имеет атомы различной массы. Теперь мы знаем, что изотопия широко распространена в природе, что можно искусственно получать радиоактивные изотопы практически любого элемента, что атомы изотопов имеют одинаковый заряд ядра, но разную массу, что

РЯД УРАНА – РАДИЯ



РЯД ТОРИЯ



РЯД АКТИНОУРАНА

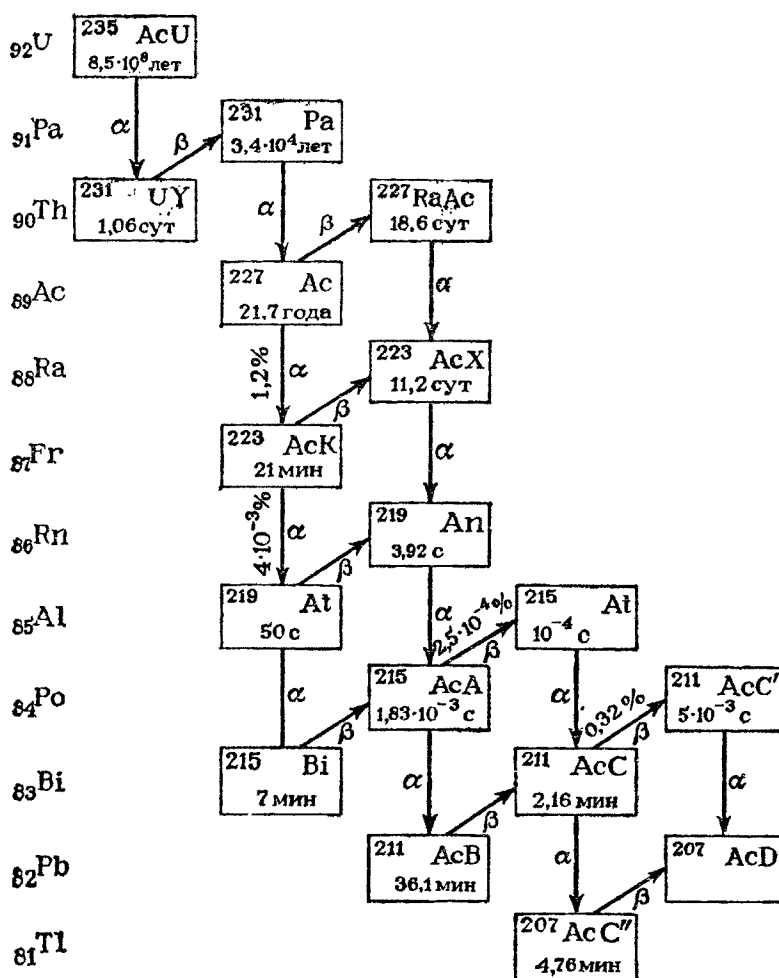


Рис. 2. Радиоактивные семейства.

у радиоактивных элементов могут быть разные радиоактивные свойства.

В разработке вопроса систематики вновь открытых элементов и их размещения в периодической системе была разрешена и альтернатива, заложенная в идеях Дальтона и Прюта, — элемент состоит из атомов одинаковой, но не обязательно целночисленной атомной массы или представляет смесь атомов различной целночисленной массы. Эта альтернатива была решена однозначно в пользу последнего представления — представления Прюта.

Понятие изотопии позволило найти место в периодической системе всем вновь открытым радиоактивным элементам. В дальнейшем все эти элементы удалось связать в три семейства: урана (^{238}U), тория (^{232}Th) и актиноурана (^{235}U)¹ (рис. 2).

¹ Здесь и в дальнейшем индекс вверху слева при символе элемента указывает массовое число изотопа.

Какие же методы исследования применялись в ранний период развития учения о радиоактивности?

Основой поисков новых радиоактивных элементов служило их излучение — сигнал, подаваемый элементом при радиоактивном распаде. Отделение «невесомых» количеств элемента и установление его химической природы проводили соосаждением со сходным элементом — носителем, а затем отделяли радиоактивный элемент от носителя дробной кристаллизацией. Кроме того, для идентификации природы нового элемента применяли определение характера и энергии излучения, а также скорости распада.

Для элементов, выделенных в количествах, достаточных для спектрального анализа, применяли идентификацию по оптическим спектрам.

Появление термина «радиохимия»

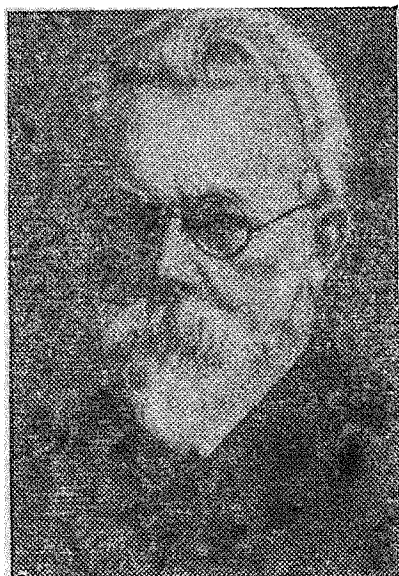
Этот термин был впервые введен английским химиком А. Камероном в 1910 году. А. Камерон определял радиохимию как раздел науки, изучающий природу и свойства радиоактивных элементов и продуктов их распада. В 1911 году Ф. Содди дал радиохимии аналогичное определение. Как следует из истории развития радиохимии, определения А. Камерона и Ф. Содди отвечали уровню ее развития в то время. Несколько позднее немецкий радиохимик Ф. Панег определил радиохимию как химию веществ, исследующихся по их излучению. Эта формулировка хотя и отвечала методу обнаружения радиоактивных элементов, однако не отражала предмета радиохимии даже того времени.

В 50-е годы Н. Е. Стариком была предложена такая формулировка: «Радиохимия есть область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов.

Характерной особенностью радиохимии является то, что она изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества и имеет собственные методы исследования». Эта формулировка охватывает скорее раздел так называемой общей или классической радиохимии, но не затрагивает многих современных ее проблем.

Ученые об открытии радиоактивности

Известные ученые Л. А. Чугаев, Н. А. Умов, Н. Д. Зелинский, Н. А. Каблуков, Н. А. Шилов, А. П. Сабанеев и другие придавали большое значение исследованиям радиоактивности. А. П. Ланжевен, Ф. Жолио-Кюри, А. Эйнштейн считали даже, что открытие радиоактивности можно сравнить по значению с открытием огня доисторическим человеком.



В. И. Вернадский.

В 1910 году в записке «О необходимости исследований радиоактивных минералов Российской империи» В. И. Вернадский писал: «По мере того как мы углубляемся в явления радиоактивности, их значение становится для нас все более важным... Мы сознаем неизбежность колоссальных изменений условий человеческого существования, если только человек овладеет радиоактивными явлениями, хотя бы в той мере, в какой он овладел силой пара и электричества... Здесь характер открывающихся перед человеком возможностей в случае даже своего частичного осуществления должен самым могущественным образом отразиться на общественной и государственной жизни».

Сейчас мы видим насколько справедливы были слова В. И. Вернадского.

Исследования радиоактивности русскими учеными

Не только В. И. Вернадский высоко оценивал значение исследований радиоактивности, но и многие другие русские ученые — современники супругов Кюри.

Уже в 1896 году профессора военно-медицинской академии Н. Г. Егоров и Л. А. Гершуни воспроизвели опыты А. Беккереля. В 1900 году профессор Петербургского университета Н. Н. Боргман, подтверждая работы М. Кюри, нашел прямую зависимость уранового излучения от содержания урана или тория в изучаемых объектах. В том же году профессор Московского университета А. П. Соколов разработал и ныне используемый метод определения радия

по выделяющемуся радону. Далее А. П. Соколов, Н. А. Умов, Н. Н. Боргман, Е. С. Бурскер, В. А. Бородовский, Н. А. Орлов и ряд других ученых начали изучение радиоактивности отечественных минералов, минеральных вод, грязей и атмосферы, а В. И. Вернадский организовал систематическое исследование этих вопросов.

Русских ученых интересовала и природа радиоактивных излучений, их действие на окружающие вещества. В 1897 году Н. И. Боргман установил, что урановые лучи вызывают термолюминисценцию.

В 1903 году профессор Московского университета Н. А. Умов пишет об атоме как носителе энергии, Н. Н. Бекетов высказывает мысль о том, что энергия, обуславливающая радиоактивный распад, берется из внутренних запасов атома. Ф. Н. Медриксон, И. А. Гезеус, Н. Н. Георгиевский изучают тепловое действие радиоактивного распада радия, свойства радона и, подтверждая работы В. Рамзая и Ф. Содди, находят в продуктах распада радона гелий. В 1910 году В. К. Лебединский и Н. А. Леонтьев устанавливают сходство между ультрафиолетовыми и γ -лучами, а Н. Д. Зелинский изучает действие α -лучей радия на циклогексан, исследует образование прототипа нефти. Еще раньше А. В. Пель и И. Р. Тарханов занимаются вопросом о влиянии лучей радия на органические вещества.

Параллельно идет изучение химии и превращения радиоактивных элементов. В 1897—1908 годах А. Г. Мельников и Л. В. Писаржевский получают надурановую кислоту, С. Лордкипанидзе — фторнадурановую кислоту, Л. А. Чугаев и Н. А. Орлов — галогениды, сульфаты и оксалаты урана в степени окисления четыре. А. М. Васильев синтезирует гидрат нитрата уранила, а Г. Н. Антонов открывает уран-У и идентифицирует продукты распада радия-Д.

Не остается без внимания русских ученых в ранний период развития учения о радиоактивности и ее прикладное значение. С. В. Гольдберг и Е. С. Лондон в 1903 году применяют радон в медицинских целях, М. Жуковский изучает влияние лучей радия на мозг.

Зарождение метода радиоактивных индикаторов

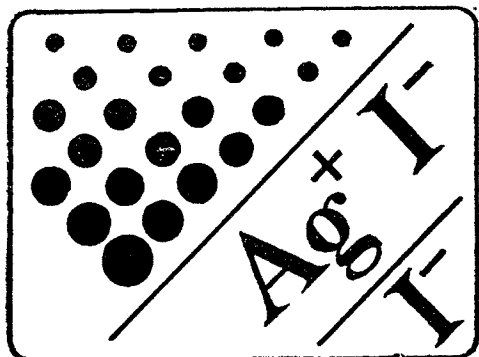
В 1913 году, когда стал доступен для использования радиоактивный изотоп свинца радий-Д (^{210}Pb), получающийся при распаде радона-222 (см. рис. 2), Г. Хевеши и Ф. Панет применили его для определения растворимости труднорастворимых соединений свинца. Для этой цели подлежащее исследованию соединение получали осаждением его из раствора в присутствии радия-Д. Определяли на опыте радиоактивность (поток излучения) растворенного в единице объема или массы раствора вещества и сравнивали ее с радиоактивностью единицы массы вещества, взятого для исследования.

Тем самым был создан *метод радиоактивных индикаторов*, получивший в дальнейших работах ученых различных стран широкое развитие. Уже в 1917 году Вл. И. Спицын применил метод радиоактивных индикаторов для определения растворимости малорастворимых соединений тория, используя в качестве индикатора изотоп тория — уран- X_1 , а Л. С. Коловрат-Червинский в 1912 году установил связь превращений твердых веществ, содержащих радий, со скоростью выделения ими эманации. Эти работы предшествовали работам О. Гана по эманационному методу изучения превращений в твердых веществах.

Немецким химиком А. Эренбергом радионуклиды¹ в 1914 году были применены для количественного химического анализа.

В серии этих работ вырисовывается одно из направлений прикладной радиохимии — применение радионуклидов для исследования свойств веществ, их анализа, превращений и др.

¹ Радионуклид — радиоактивный изотоп какого-либо элемента, характеризующийся определенным составом ядра,



РАДИОХИМИЯ ШАГАЕТ ВПЕРЕД

Адсорбция радионуклидов на ионных кристаллах

Методы соосаждения играли решающую роль в открытии радиоактивных элементов и определении их химической природы. Следующим шагом было установление сначала качественных, а затем и количественных закономерностей этого явления.

В 1920 году О. Ган разграничил два вида соосаждения — истинное и адсорбционное. Но еще до появления работ О. Гана К. Фаянсом и Ф. Панетом было сформулировано правило, которое гласило: *Радиоактивный элемент, находящийся в растворе в виде катиона, тем сильнее адсорбируется выделяющимся или заранее образованным осадком, чем меньше растворимо соединение, которое он образует с анионом осадка.* Это правило было подтверждено экспериментальными данными по адсорбции катиона изотопа свинца ThB^{2+} на малорастворимых солях серебра, однако

оно не было универсальным. Так, ThB^{2+} не адсорбировался на малорастворимых галогенидах ртути несмотря на то, что галогениды свинца также малорастворимы.

Подход О. Гана к явлению адсорбции радионуклидов на поверхности кристаллов более обоснован. Он взял за основу заряд поверхности кристалла. Знак заряда этого кристалла зависит от условий его образования: если осадок получается при избытке катиона осадителя, то заряд его поверхности положителен; наоборот, осадок, полученный при



О. Ган.

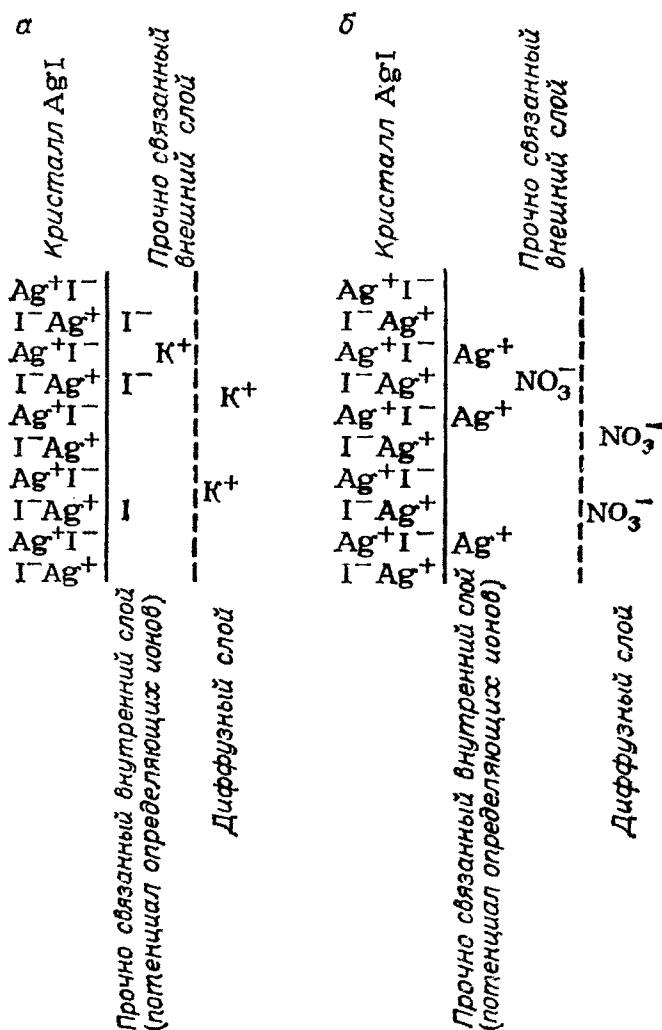


Рис. 3. Образование двойного слоя ионов на поверхности кристаллов:

а — кристалла AgI получен при избытке ионов иода; *б* — кристалла AgI получен при избытке ионов серебра.

избытке аниона осадителя, становится отрицательным. По правилу Гана радиоактивный элемент адсорбируется на полярных кристаллах в том случае, если поверхность кристалла имеет знак заряда, противоположный знаку заряда иона радиоактивного элемента. При этом адсорбция идет тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано соединение радиоактивного элемента с противоположно заряженными ионами решетки кристалла. Однако и это правило имело ряд исключений.

Впоследствии адсорбция радионуклидов на ионных кристаллах была рассмотрена А. П. Ратнером с использованием представлений Фервея и Кольтгофа о двойном электрическом слое, образующемся в растворе на поверхности кристалла.

Поверхность кристалла содержит повышенное против стехиометрического количество того иона, который в растворе находится в избытке, и заряжается соответственно знаку заряда этого иона. Вблизи поверхности выстраивается слой ионов противоположного знака. Так, при осаждении иодида серебра из раствора избытком ионов иода поверхность кристаллов заряжается отрицательно, а вторичный слой противоионов содержит положительно заряженные ионы серебра. При избытке ионов серебра, напротив, поверхность заряжается положительно, а вторичный слой содержит отрицательно заряженные ионы иода (рис. 3). Если в растворе содержатся изоморфные ионы радионуклида, то и они могут участвовать в построении двойного слоя. Количество адсорбированных собственных ионов кристалла или посторонних изоморфных ионов пропорционально логарифму их концентрации в растворе.

Описанное явление А. П. Ратнер назвал *первичной потенциалобразующей адсорбцией*. Кроме того, посторонние ионы могут проникать в поверхностный слой кристалла в результате ионного обмена. Для этого они должны быть, как установлено В. Г. Хлопиным, изоморфны собственным ионам кристалла. Этот вид адсорбции А. П. Ратнер назвал *первичной обменной адсорбцией*, так как она регулируется обменом ионов между поверхностью кристалла и раствором. Из закона Хлопина, о котором будет рассказано ниже, видно, что отношение количества радионуклида (микрокомпонента), адсорбированного на поверхности кристалла, к его

количеству в растворе прямо пропорционально поверхности кристалла и обратно пропорционально концентрации собственных ионов кристалла (макрокомпонента) в растворе. Кроме того, количество радионуклида, адсорбированного из раствора данного состава на единице поверхности осадка, при постоянной концентрации макрокомпонента прямо пропорционально концентрации радионуклида. Во внешней обкладке двойного электрического слоя на поверхности кристалла происходит адсорбция любых



А. П. Ратнер.

ионов со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности кристалла. Этот вид адсорбции А. П. Ратнер назвал *вторичной обменной адсорбцией*; она зависит от концентрации потенциалобразующих ионов (собственных ионов кристалла) и посторонних ионов, конкурирующих с ионами радионуклида во вторичной обкладке двойного слоя.

Радионуклиды, находящиеся в растворе в микроконцентрациях, могут быть выделены с осаждающимся или заранее образованным осадком, и таким путем отделены от других радионуклидов.

Все эти данные, полученные в результате работ ряда советских и иностранных ученых, обобщены и систематизированы А. П. Ратнером. Эти работы оказались важным этапом в развитии радиохимии.

Истинное соосаждение радионуклидов

Вернемся к явлению истинного, или изоморфного, соосаждения. Основной признак, отличающий истинное соосаждение от адсорбционного, — постоянство коэффициента распределения радионуклида (микрокомпонента) между раствором и кристаллами в случае истинного соосаждения и отсутствие этого постоянства при адсорбционном соосаждении. Это стало ясно в результате работ В. Г. Хлопина с учениками.

Работы по исследованию процессов соосаждения в 20-е годы проводились параллельно в СССР В. Г. Хлопиным и в Германии О. Ганом. О. Ган установил два правила соосаждения, об одном из которых — адсорбционном — мы уже говорили. Второе формулируется так: *Радиоактивный элемент или другой химический элемент, находящийся в следах (микроэлемент), переходит из раствора в твердую фазу лишь в том случае, если он может принимать участие в построении кристаллической решетки макрокомпонента, т.е. микрокомпонент с анионом твердой фазы образует соединение, кристаллизующееся изоморфно соответствующим соединениям макрокомпонента.*

Независимо от О. Гана, В. Г. Хлопиным было установлено аналогичное правило. Кроме того, им был выведен количественный закон распределения



В. Г. Хлопин.

микроконцентраций радиоактивных элементов между кристаллами и раствором: *Если два вещества являются изоморфными или изодиморфными и концентрация одного из них мала, то распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянной температуре и давлении характеризуется постоянной величиной и не зависит от количественного соотношения фаз. Этот закон (закон Хлопина) соблюдается при термодинамическом равновесии и, следовательно, при равномерном распределении микрокомпонента в кри-*

сталлах макрокомпонента. Однако в опытах О. Гана распределение микрокомпонента получалось неравномерным. Кристалл представлял как бы луковицу, в которой послойно, от центра к периферии, изменялась концентрация микрокомпонента. Г. Дернер и В. Госкинс для этого случая вывели следующее соотношение: *частное от деления логарифма отношения концентраций микрокомпонента в растворе до и после кристаллизации на логарифм отношения концентраций макрокомпонента до и после кристаллизации есть величина постоянная.*

Однако, если закон Хлопина выполняется только при термодинамически равновесном состоянии микрокомпонента в системе, то и правило Дернера — Госкинса лишь предельный случай; оно осуществляется на практике только тогда, когда идет медленное упаривание насыщенного раствора макрокомпонента в присутствии микрокомпонента, причем в процессе упаривания устанавливается равновесие между каждым вновь отлагающимся слоем кристалла и раствором.

Более общие соотношения найдены сравнительно недавно в процессе изучения кинетики соосаждения, кинетики образования зародышей, роста кристаллов и их перекристаллизации (И. В. Мелихов и др.).

В 50-е годы В. Г. Хлопин и В. Р. Клокман, изучая распределение микрокомпонента между расплавом и твердой фазой, обнаружили, что такие системы подчиняются закону Хлопина — в них устанавливается термодинамическое равновесие. К таким же выводам пришел

Б. А. Никитин, исследуя распределение радона между газовой фазой, содержащей сернистый ангидрид и сероводород, и клатратными соединениями, образующимися при взаимодействии этих газов с фенолом, толуолом и водой. Распределение радона также подчиняется закону Хлопина.

Нельзя обойти молчанием и термодинамическую теорию соосаждения А. П. Ратнера. Эта теория устанавливает соотношение коэффициента распределения микрокомпонента между фазами по закону Хлопина и истинной константы фракционирования, учитывающей коэффициенты активности веществ, распределяющихся между фазами.

Изоморфизм и соосаждение

Как мы видели, истинное соосаждение возможно в том случае, когда микрокомпонент образует с макрокомпонентом смешанные кристаллы. В опытах В. Г. Хлопина и О. Гана это были кристаллы, в которых катион радионуклида замещал в решетке кристалла катион макрокомпонента. Только при больших концентрациях второго компонента в некоторых системах достигалась такая его концентрация, после которой кристалл переставал быть однородным и распадался на две фазы (явление *изодиморфизма*).

Однако образование смешанных кристаллов возможно и по другому механизму: атомы второго компонента могут занимать пустоты в решетке первого. Этот вид изоморфизма (*изоморфизм второго рода*) практически не играет роли в образовании смешанных кристаллов из раствора и осуществляется главным образом в сплавах металлов. Возможно также образование смешанных кристаллов путем замещения в решетке катиона на катион более высокой степени окисления; при этом избыточные анионы занимают пустоты, имеющиеся в решетке кристалла. Так, фторид иттрия образует смешанные кристаллы с фторидом кальция, причем иттрий замещает в решетке фторида кальция кальций, а третий атом фтора заполняет пустоты.

Кроме смешанных кристаллов, образующихся при осаждении из раствора, известны еще два вида — так называемые *гриммовские* и *аномальные* смешанные кристаллы. Такие кристаллы образуются при отсутствии

химического сходства соосаждающихся элементов или разницы в степени их окисления.

По правилам Гримма — Гольдшмидта возможно образование смешанных кристаллов в случае, если сумма зарядов катионов и анионов обоих компонентов одинакова, например, $\text{Ba}^{2+}\text{S}^{6+}\text{O}_4^{8-}$ и $\text{K}^{1+}\text{Mn}^{7+}\text{O}_4^{8-}$. При образовании гриммовских кристаллов наблюдается нижняя граница смешиваемости. Лишь при определенной концентрации микрокомпонента начинается образование смешанных кристаллов; при этом микрокомпонент образует вкрапления своих кристаллов в решетке макрокомпонента.

При изучении явлений соосаждения были обнаружены системы, в которых наблюдалась либо нижняя, либо верхняя граница концентрации микрокомпонента в кристаллах, до или после которой распределение микрокомпонента подчиняется закону Хлопина (Б. А. Никитин). Как стало известно впоследствии, таких систем много и они играют существенную роль в радиохимии. В этих системах, при отсутствии сходства соосаждающихся элементов по химическим свойствам и степени окисления, происходит соосаждение, на основании чего могут быть сделаны неправильные выводы о природе радиоактивного элемента или степени его окисления. Было, например, установлено, что распределение микрокомпонента в системах $\text{AmO}_2^+ - \text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и $\text{Pu}^{4+} - \text{K}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ или $\text{La}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ подчиняется закону Хлопина, причем образуются аномальные смешанные кристаллы. Аномальные кристаллы образуют и такие несхожие по свойствам соединения, как MnCl_2 и NH_4Cl .

Внутренняя адсорбция

Как было показано О. Ганом, распределение микрокомпонента по всему объему твердой фазы возможно в ряде случаев при отсутствии изоморфизма и признаков, необходимых для образования гриммовских и аномальных смешанных кристаллов. Так, изотоп радия Th-X соосаждается с хроматами щелочноземельных металлов.

В. Г. Хлопиным и М. С. Меркуловой установлено, что такие системы имеют определенный коэффициент распределения — микрокомпонент в процессе кристаллизации равномерно распределяется по внутренним поверхностям осадка. Основой соосаждения является ад-

сорбция, которую принято называть *внутренней адсорбцией*. Однако для внутренней адсорбции характерно изменение коэффициента распределения микрокомпонента в присутствии многозарядных ионов и зависимость его от концентрации.

Соосаждение как метод идентификации химической природы радионуклидов

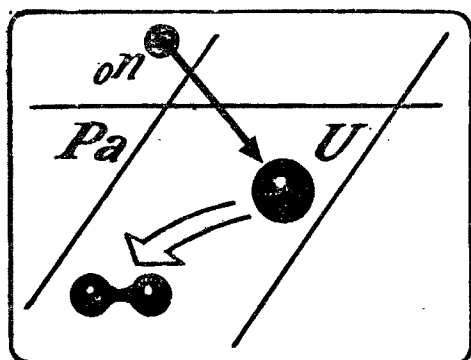
Из сказанного выше следует, что явление соосаждения, изученное, главным образом, в работах В. Г. Хлопина и О. Гана, процесс сложный. Распределение микрокомпонента между твердой фазой и раствором зависит от условий соосаждения, кинетики процесса и может происходить в отсутствие химического сходства соосаждающихся элементов.

Для установления природы радионуклида необходимо наличие изоморфизма или изодиморфизма соединения этого нуклида с соответствующим носителем. В условиях достижения термодинамического равновесия между фазами показателем изоморфных или изодиморфных отношений служит независимость коэффициента распределения радионуклида от присутствия некоторых многозарядных ионов и концентрации микрокомпонента. Только при соблюдении этих условий можно быть уверенным, что соосаждающийся с макрокомпонентом радионуклид является его изотопом или химическим аналогом и имеет ту же степень окисления.

Таким образом, в результате всестороннего изучения процессов соосаждения радиохимия получила метод обнаружения и установления химической природы радионуклидов, находящихся в микроконцентрациях.

Следует обратить внимание на практическую сторону работ по соосаждению в СССР. В 1921 году В. Г. Хлопиным и М. А. Пасвик был получен первый русский препарат радия. При этом в основу работы было положено соосаждение радия с барием и дробная кристаллизация сначала хлоридов, а затем бромидов радия.

Радиохимия в СССР стала развиваться все шире. В 1922 году был организован Радиевый институт Академии Наук СССР, директором которого был назначен В. И. Вернадский, а его заместителем и заведующим химическим отделом — В. Г. Хлопин.



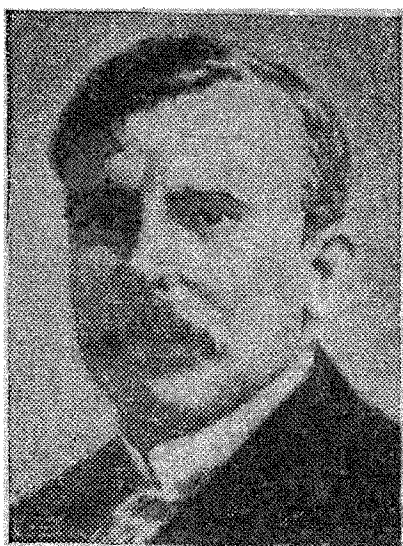
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И РАДИОХИМИЯ

Первые ядерные реакции

Излучение радиоактивных элементов все шире применяется в различных областях науки и практики.

В 1919 году Э. Резерфорд подвергает воздействию α -лучей азот и при этом обнаруживает превращение его в изотоп кислорода с массой 17 и атом водорода, а в 1932 году английские ученые Дж. Кокрофт и Э. Уолтон облучают литий протонами на созданном ими ускорителе заряженных частиц. При этом литий превращается в два атома гелия. В том же году, в результате работ ряда исследователей — В. Бете, Г. Беккера, Ф. Жолио-Кюри — английским ученым Дж. Чедвиком был открыт нейтрон.

Открытия Э. Резерфорда, Дж. Кокрофта, Э. Уолтона и Дж. Чедвика привели к мысли о строении ядра атома из нейтронов и протонов. Д. Д. Иваненко и, независимо от него, В. Гайзенберг предложили протонно-нейтронную модель строения ядра атома.

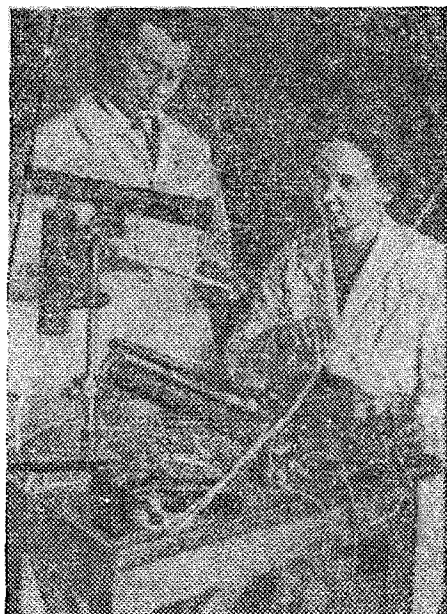


Э. Резерфорд.

Открытие искусственной радиоактивности

Следующим важным этапом в серии открытий ядерной физики были работы Ф. и И. Жолио-Кюри, которые подвергли облучению α -частицами радиоактивных элементов алюминий, магний и бор. Они нашли, что в результате облучения эти элементы становятся радиоактивными, причем радио-

активность их быстро падает в соответствии с законом радиоактивного распада. Ученые должны были, как и супруги Кюри, заняться поисками носителя радиоактивности. И снова метод носителей сыграл решающую роль. Алюминий был растворен в азотной кислоте, к раствору в качестве носителя добавлен фосфат натрия и в осадок выделена нерастворимая соль фосфорной кислоты. В этом осадке оказались все радиоактивные атомы, образовавшиеся в алюминии. Обогащения носителем радиоактивности при повторном осаждении не происходило. Объяснение этому явлению было единственным. Под действием α -частиц в алюминии образовывался радиоактивный изотоп фосфора, который с изотопным носителем — фосфатом выпадал в осадок. Стало возможно записать ядерную реакцию образования радиоактивного фосфора¹:



Ф. и И. Жолио-Кюри.



Аналогичные опыты с магнием и бором привели к обнаружению радиоактивных изотопов кремния и азота, которые выделялись из раствора облученного материала в осадок с изотопными носителями.

В этих работах Ф. и И. Жолио-Кюри была открыта *искусственная радиоактивность*. Этому должны были предшествовать исследования по превращению элементов Э. Резерфорда, Дж. Кокрофта и Э. Уолтона, открытие нейтрона, ядерной модели атома и протонно-нейтронного строения ядра. Но все же главное — это опыт предшествующих лет развития радиохимии. Именно метод соосаждения сыграл решающую роль в объяснении результатов открытий Ф. и И. Жолио-Кюри.

¹ Здесь и в дальнейшем индекс внизу слева при символе элемента указывает заряд ядра; n — нейтрон.

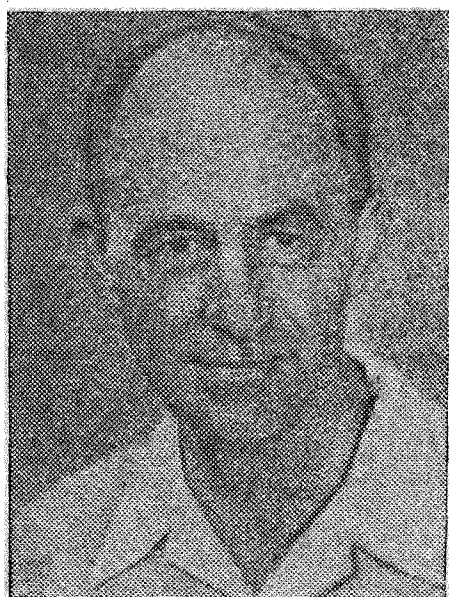
В действие вступает нейтрон

Сначала ядерными снарядами для превращения элементов служили заряженные частицы — α -частицы радиоактивных элементов и ускоренные протоны. После открытия нейтрона и установления строения ядра атома стало ясно, что нейтроны могут проникнуть в ядро атома, так как они не имеют заряда. Воспользовавшись этим обстоятельством итальянский физик Э. Ферми предпринял в Римском университете опыты по облучению различных элементов нейтронами. В качестве источника он использовал ампулы с бериллием, в которых находился радон. В ампулах при действии α -частиц радона на бериллий по ядерной реакции

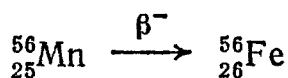
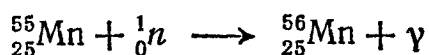


образовывались нейтроны.

При облучении химических элементов нейтронами в опытах Э. Ферми образовывались радиоактивные элементы, которые нельзя было отделить от взятого для облучения вещества (материнского) методом носителей. Был сделан вывод — при облучении образуются радиоактивные изотопы облучаемых элементов. Например, при облучении марганца получается его радиоактивный изотоп с массой 56, период полураспада которого равен 2,56 ч; этот изотоп испускает ядерные электроны — β -частицы. Следовательно:



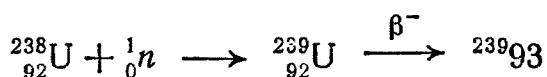
Э. Ферми.



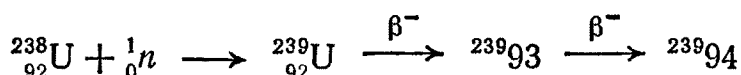
Важным был факт, что любой радиоактивный изотоп, получающийся при облучении нейтронами, испускал β -частицы и, следовательно, при его распаде по правилу сдвига образовывался изотоп элемента, следующего за ним в периодической системе.

Естественно возникал вопрос: что получается при облу-

чении последнего в то время известного элемента периодической системы — урана? Может быть элемент № 93?



Работа, проведенная Э. Ферми, дала неожиданный результат. В облученном уране был найден не один носитель радиоактивности, а четыре с периодами полураспада 10 с, 40 с, 13 мин и 90 мин. Носители радиоактивности с периодами полураспада 13 и 90 мин сосаждались с диоксидом марганца. Полагая, что идет следующая цепочка превращений



Э. Ферми считал выделенными элементы № 93 (аузоний Ao) и № 94 (гасперний Hs). Метод идентификации этих элементов в опытах Э. Ферми не выдерживал критики. С диоксидом марганца могли выделяться путем адсорбции многие другие элементы.

Опыты Э. Ферми по облучению урана нейтронами повторили О. Ган, Л. Майтнер и Ф. Штрассман, принимая гипотезу об образовании элементов № 93 и 94 правильной. Считая эти элементы аналогами элементов VII и VIII групп периодической системы, они записали следующую возможную схему

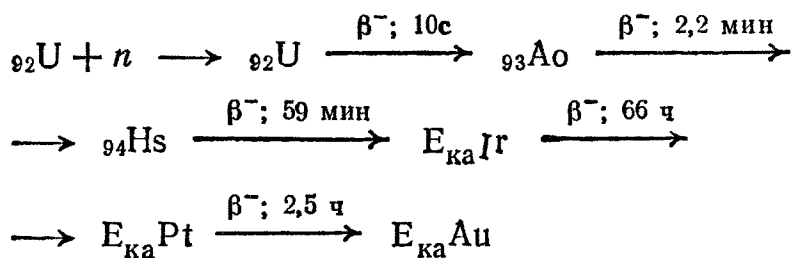


Схема эта подтверждалась некоторыми доказательствами, но однозначный результат получен не был. Попытки разобраться в результатах, получаемых при облучении урана нейтронами, в 1938 году предприняли Ф. Жолио-Кюри и югославский радиохимик П. Савич. Они, как и Э. Ферми, полагали, что образующийся из полученного в результате облучения урана при β -распаде изотоп элемента № 93 должен обладать свойствами элементов подгруппы марганца VII группы периодической системы. Однако попытки выделения элемента № 93 как аналога марганца и рения не увенчались успехом.

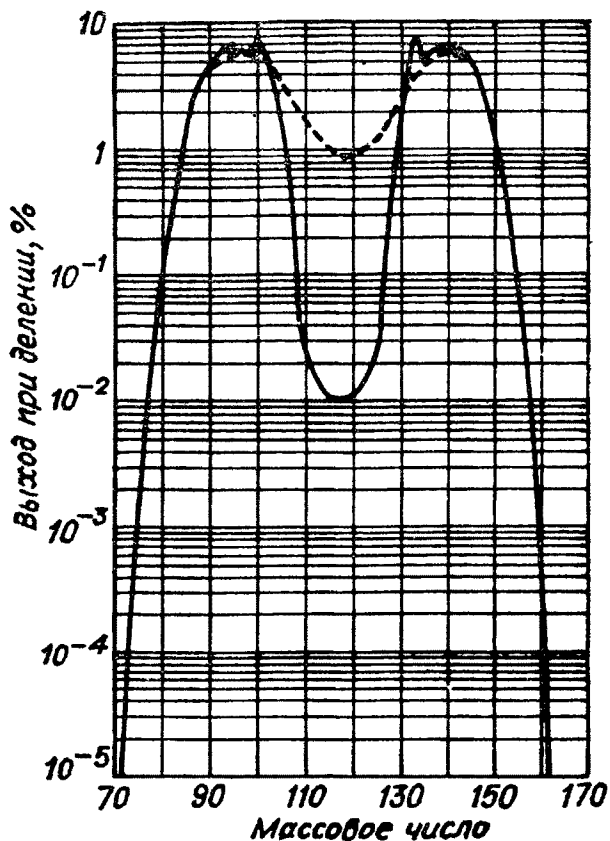


Рис. 4. Кривая распределения по массам продуктов деления урана-235 медленными нейтронами.

Деление ядер урана

Продолжая в 1938 году исследовать продукты облучения урана нейтронами, О. Ган и Ф. Штрассман для установления природы получающихся элементов также применили метод носителей. Ими был получен на первый взгляд странный результат. Во фракциях, осажденных с лантаном и барием, обнаруживалась радиоактивность. Были по-

пытки объяснить это образованием изотопов актиния и радия в результате ступенчатого распада ^{239}U или ^{236}U . Однако эти объяснения были не убедительны. Радиоактивность не менялась при дробной кристаллизации солей бария в условиях, в которых добавленный к раствору осадка радий отделялся от бария.

Правильным было единственное объяснение: продукты облучения урана содержат радиоактивные изотопы лантана и бария. Но как же получаются из урана изотопы элементов, масса атомов которых почти вдвое меньше массы атомов урана? Тогда О. Ган и Л. Майтнер выдвинули гипотезу о делении ядер урана под действием нейтронов. Теоретически такое деление было возможно, причем осколки ядра должны были быть изотопами элементов середины периодической системы. Осколки должны были также иметь избыток нейтронов против того, который известен для стабильных изотопов соответствующих элементов. Иначе говоря, эти осколки должны быть неустойчивы — радиоактивны и должны испускать β -частицы.

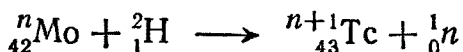
В дальнейшем гипотеза о делении ядер урана была подтверждена многочисленными опытами, а Л. Майтнер и О. Фриш дали теоретическое обоснование процесса

деления. Радиохимический анализ методом носителей объяснил многое. Позже его дополнил анализ с помощью *хроматографии*. Благодаря этим методам стали известны все изотопы — продукты деления и продукты их радиоактивного распада. При делении сумма зарядов ядер продуктов деления равна заряду ядра атома урана (рис. 4).

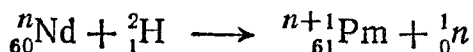
Хочется еще раз подчеркнуть, что большие успехи ядерной физики тесно связаны с успехами радиохимии, в первую очередь с методом носителей. Но уже в этот период на сцену выходит новый метод радиохимического анализа — *хроматография*, сыгравшая исключительно важную роль в развитии радиохимии.

Новые радиоактивные элементы

Работы Дж. Кокрофта и Э. Уолтона по превращению элементов под действием протонов и последующие работы, в которых радиоактивные изотопы получались с помощью заряженных частиц, ускоренных в циклотроне, были продолжены в 1907 году К. Перье и Э. Сегре в США. Они облучили ионами тяжелого водорода — дейтерия, ускоренными в циклотроне, молибден. В результате ядерной реакции был получен радиоактивный изотоп неизвестного до этого элемента № 43. Он был назван технецием (искусственным):



В 1938 году при облучении неодима дейтронами М. Пул и Л. Квил в США получили ранее не известный элемент № 61:

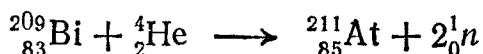


Однако в этих опытах элемент не был выделен химически. Только в 1945 году его изотоп с массовым числом 147 был получен из продуктов деления урана Дж. Маринским, Л. Глендепиным и Ч. Кориэллом и назван прометием в честь мифологического титана Прометея, подарившего людям огонь. Название говорит о том, что этот элемент был получен в результате овладения новым

видом энергии — энергией ядерного деления. Развивая эту аналогию, хотелось бы напомнить, что и огонь, и ядерная энергия — силы не только благие, но и опасные (недаром Зевс так тяжко наказал Прометея).

Прометий был получен из продуктов деления хроматографически на катионите после выделения методом соосаждения фракции лантаноидов, к семейству которых он принадлежит.

В 1940 году Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре в калифорнийском университете получили изотоп еще одного элемента облучением висмута ускоренными в циклотроне α -частицами:



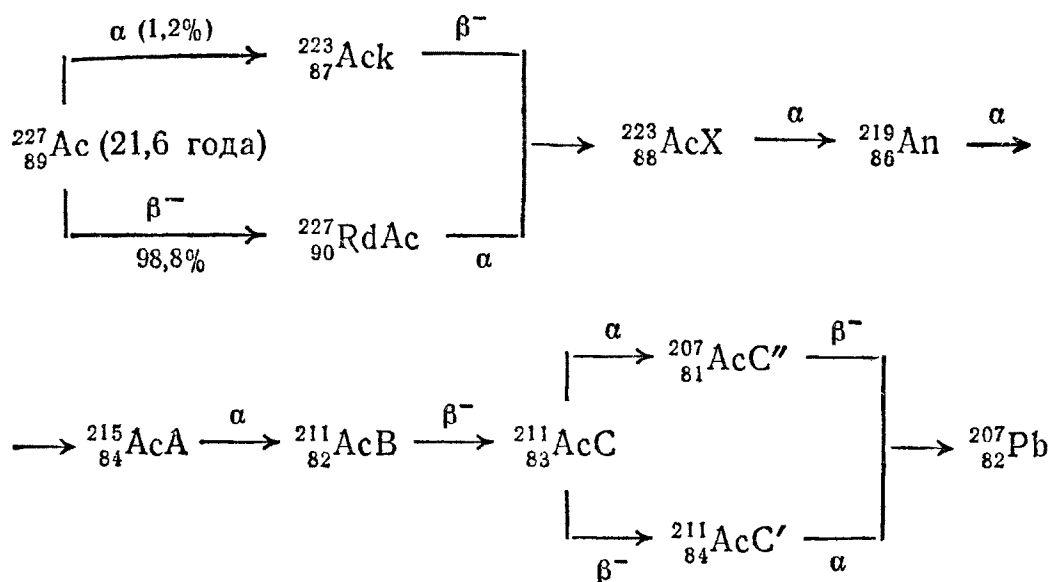
Новый элемент был назван в 1947 году астатом, что значит нестабильный. Наличие короткоживущих изотопов в радиоактивных семействах было в 1943 году установлено австрийскими химиками Б. Карлик и Т. Барнет. Впоследствии было доказано, что технеций, прометий и астат, по правилу Маттауха, не могут иметь стабильных изотопов. Астат — легколетучий элемент, поэтому его отделение от продуктов распада радона, а затем и висмута, было проведено возгонкой.

Следует остановиться на открытии элемента № 87. Из периодической системы было ясно, что этот элемент должен быть аналогом цезия. Поэтому его искали как возможного спутника в рудах, обогащая элементом № 87 соединения цезия дробной кристаллизацией. Эти опыты привели к ошибочным результатам.

Ученица М. Кюри М. Перей обратила внимание на продукты распада в семействах радиоактивных элементов. Можно было ожидать, что элемент № 87 будет продуктом α -распада элемента № 89 (актиний) или β -распада элемента № 86 (радон). Немецкие ученые Р. Майер, Г. Гесс и Ф. Панет обнаружили α -излучение у препаратов актиния-227, однако приписали его другому радиоактивному элементу — протактинию. Второй изотоп актиния в семействе тория — мезоторий-2 не обладал α -излучением. Не было найдено β -излучения и у изотопов радона, находящихся в семействах радиоактивных элементов.

В 1939 году, проанализировав возможный путь образования элемента № 87 из актиния-227, М. Перей про-

вела радиохимический анализ:



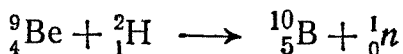
Актиний был очищен от продуктов распада. Сначала из раствора соосаждением с гидроксидом церия(IV) были удалены изотоп тория — радиоактиний (RdAc) и изотоп таллия — актиний-С'' (AcC''). Затем с сульфидом свинца соосаждались изотопы свинца — актиний-В (AcB), висмута — актиний-С (AcC), полония — актиний-А (AcA) и актиний-С' (AcC'). Далее актиний из оставшегося раствора соосаждался с гидроксидом лантана в присутствии хлорида бария, который удерживал в растворе изотоп радия — актиний-Х (AcX).

В чистом препарате актиния нарастание β -излучения происходило по законам радиоактивных превращений с периодом полураспада около 20 мин. Затем осадок гидроксида лантана, содержащий актиний, был переведен в раствор. Из него был удален изотоп радия актиний-Х соосаждением с карбонатом бария. Образующийся из AcX изотоп радона — актинон удалялся кипячением. В растворе могли оставаться только ионы щелочных металлов. Раствор был упарен досуха. Остаток обладал β -излучением с периодом полураспада 21 мин. Для проверки М. Перей из раствора, содержащего β -излучающий изотоп с периодом полураспада 21 мин, выделила его соосаждением с перхлоратом цезия.

В этих опытах М. Перей доказала образование из актиния-227 при его α -распаде нового радиоактивного элемента, который был назван францием.

Трансурановые элементы

В 1940 году Э. Мак-Миллан продолжил работы по облучению урана нейтронами. Для этой цели был использован циклотрон калифорнийского университета. В циклотроне ускорялись ионы тяжелого водорода — дейтерия. Пучок дейтронов направлялся на бериллиевую пластинку, в которой возникали нейтроны:



Нейтроны действовали на оксид урана, в котором происходили ядерные реакции. Их результатом могли быть ранее открытый процесс деления ядер атомов урана и образования урана-239 с последующим его β -распадом в элемент № 93. Все это связано с явлением отдачи. При делении ядра урана два осколка разлетаются в разные стороны с большой скоростью; то же происходит при захвате ядром урана нейтрона. Возбужденное ядро урана последовательно испускает γ -квант и β -частицу. Эти процессы подобны выстрелу из орудия, когда ядра атомов урана-239, элемента № 93 или осколок деления получают импульс отдачи. Тем самым из слоя облученного оксида урана выстреливаются осколки деления.

Э. Мак-Миллан поставил на пути ядер отдачи папиросную бумагу. При этом оказалось, что осколки деления проникают через ряд слоев бумаги, а в первых слоях накапливаются носители радиоактивности с периодами полураспада 23 мин и 2,3 сут. Так как импульс отдачи ядер урана и продукта его β -распада много меньше импульса отдачи осколков деления, то носителями радиоактивности в первых слоях бумаги могли быть уран-239 и продукт его β -распада — изотоп элемента № 93.

Деление ядер урана происходит под действием медленных нейтронов. Э. Мак-Миллан поставил на пути нейтронов, падающих на оксид урана, кадмиевую фольгу. В этом опыте, как и в предыдущем, были обнаружены носители радиоактивности с периодом полураспада 23 мин и 2,3 сут, а число осколков деления резко уменьшилось. Еще из опытов О. Гана, Л. Майтнер и Ф. Штрассмана было известно, что с периодом полураспада 23 мин распадается уран-239. Естественно было приписать период полураспада 2,3 сут продукту распада урана-239 — элементу с порядковым номером 93. Этот

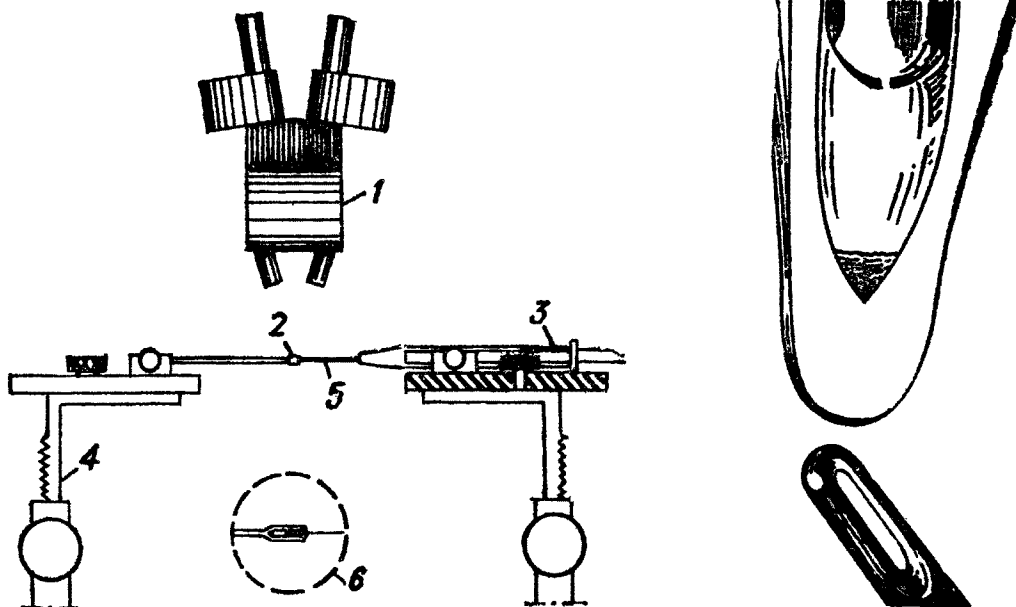


Рис. 5. Установка для изучения химии плутония ультрамикрохимическими методами:

1 — микроскоп; 2 — микрон; 3 — шприц; 4 — микроманипулятор; 5 — микропипетка; 6 — поле зрения.

Рис. 6. Осадок гидроксида америция в сравнении с кончиком швейной иглы.

элемент был назван Э. Мак-Милланом нептунием в соответствии с расположением планет солнечной системы — Уран, Нептун, Плутон.

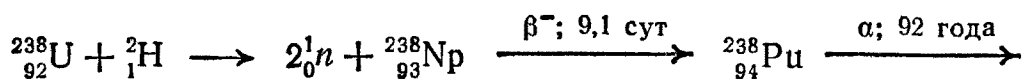
С позиций ядерной физики приведенные выше опыты были доказательством образования изотопа элемента № 93, период полураспада которого 2,3 сут, причем распад происходит с излучением β -частиц. Однако необходимы были доказательства природы элемента с позиций химии. К исследованиям Э. Мак-Миллана присоединился П. Эйбельсон. В результате их работы, проводившейся с применением метода соосаждения, было доказано, что новый элемент не сходен по химическим свойствам с рением, а близок к урану. Ими был разработан *лантанофторидный метод разделения* урана и нептуния. Для этой цели нептуний, содержащийся в смеси с ураном в степени окисления шесть, восстанавливался до нептуния(IV) и соосаждался с фторидом лантана. Метод носителей и в открытии нептуния сыграл важную роль. Но, как мы видели, к определению природы элемента по его соосаждению необходимо относиться осторожно. Поэтому было желательно перейти к опытам с более высокими концентрациями.

Работами Р. А. Кирка и А. А. Бенедетти-Пичлера был создан метод *ультрамикрохимии*. Было изготовлено спе-

циальное оборудование — посуда вместимостью в сотни миллилитра, микроманипуляторы и т. п. (рис. 5 и 6). В такой посуде удалось получить концентрации соединений нептуния порядка 0,1 г/л. Работа с этой аппаратурой проводилась на предметном столике микроскопа. Все операции с растворами осуществлялись микроманипуляторами. В дальнейшем метод ультрамикрoхимии сыграл решающую роль в быстрой разработке основ химии и технологии получения следующего за нептунием элемента — плутония.

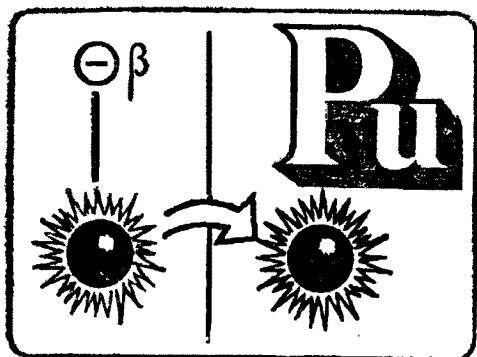
В опытах Э. Мак-Миллана и П. Эйбельсона были получены гидроксид и диоксид нептуния(IV). Открытый при облучении урана изотоп нептуния претерпевает β -распад, следовательно, из него должен получаться изотоп следующего элемента — элемента № 94 периодической системы. Однако обнаружить его оказалось делом сложным. Поэтому ученые пошли другим путем.

В 1940 году Г. Сиборг, Э. Мак-Миллан, Дж. Кеннеди и А. Уолл получили изотоп элемента № 94 с массовым числом 238 бомбардировкой урана в циклотроне дейтронами:



В первых опытах с плутонием-238 его выделяли методом носителей. При этом было установлено его химическое сходство с ураном и нептунием. Затем химию плутония-238 стали изучать микрохимическими методами на микрограммовых количествах, полученных на циклотроне. Лишь после работ с плутонием-238 удалось установить, что распад нептуния-239 действительно приводит к образованию долгоживущего изотопа плутония-239.

Мы видели, что в 30-х годах были сделаны важные открытия, связанные с получением искусственно-радиоактивных изотопов и новых радиоактивных элементов. В этих открытиях решающую роль сыграли методы радиохимии — методы носителей, хроматографии и ультрамикрoхимии.



РАДИОХИМИЯ И АТОМНОЕ ОРУЖИЕ

Цепной процесс деления урана

К началу 40-х годов физики установили, что ядра урана-235 и плутония-239 делятся на два осколка и испускают еще 2—3 нейтрона, которые могут быть захвачены другими ядрами урана-235 или плутония-239. Последние при делении также испускают по 2—3 нейтрона, т. е. в принципе можно осуществить цепной процесс деления ядер. Впервые о возможности цепного процесса деления ядер урана заявили в 1940 году советские ученые Я. Б. Зельдович и Ю. Б. Харитон. Расчеты показали, что для реализации цепного процесса деления необходимо иметь делящийся материал большой изотопной и химической чистоты, причем масса его должна превышать определенную — так называемую *критическую*. В этом случае нейтроны, испускаемые делящимся ядром, не поглощаются ядрами атомов примесей и достаточная для осуществления цепного процесса часть их не выходит за пределы делящегося материала. Если их потеря не слишком велика и более

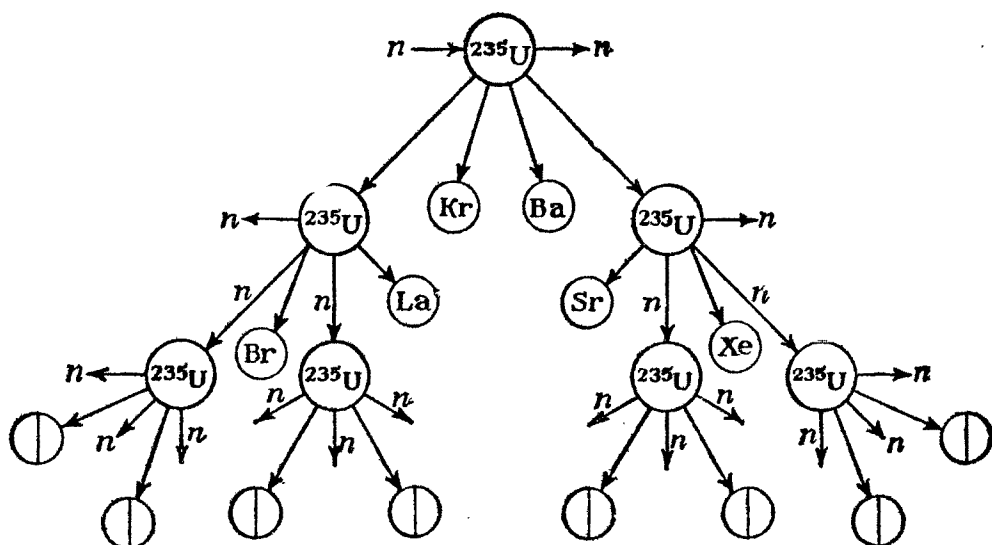


Рис. 7. Схема цепного процесса деления ядер.

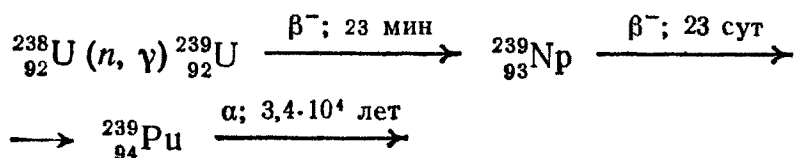
одного нейтрона идет на деление последующих ядер, то начинается цепное деление (рис. 7). Такие расчеты были проведены американскими физиками-ядерщиками и, независимо от них, упомянутыми выше советскими учеными.

Чтобы перейти от расчетов к практике нужно было выделить из изотопной смеси урана его изотоп уран-235 или получить килограммовые количества изотопа нового искусственно-радиоактивного элемента плутония-239. Мы не будем касаться вопроса разделения изотопов урана, так как это лишь косвенно относится к радиохимии. Для получения плутония-239 необходимо было разработать специальную технологию.

Приход фашистов к власти привел к бегству из Германии и других Европейских государств многих знаменитых ученых. А. Эйнштейн, Н. Бор, Э. Ферми, Л. Сциллард и другие обосновались в Англии и в США. Плеяда этих ученых начала работы по созданию цепного процесса деления.

Было установлено, что деление ядер урана-235 осуществляется с большей вероятностью медленными нейтронами. Замедление нейтронов происходит наиболее эффективно при столкновении их с ядрами легких атомов, таких, как водород, дейтерий, углерод и т. п.

В 1942 году Э. Ферми с сотрудниками удалось осуществить на практике цепную реакцию деления. Был построен первый ядерный реактор, в котором делящимся материалом являлся уран-235 естественный изотоп урана, а замедлителем нейтронов служил графит. В таком реакторе идут параллельно два процесса: замедленные нейтроны захватываются ураном-235, ядро которого делится, а быстрые нейтроны реагируют с ураном-238, причем происходит образование плутония-239:



В ядерном реакторе по мере его работы расходовался уран-235 и накапливался плутоний-239. Однако концентрация последнего в уране была мала и перед учеными встала задача постройки реакторов для накопления в них достаточных количеств плутония-239 и выделения его из облученного урана. Задача сложная, потому что надо было не просто выделить «невесомые» количества

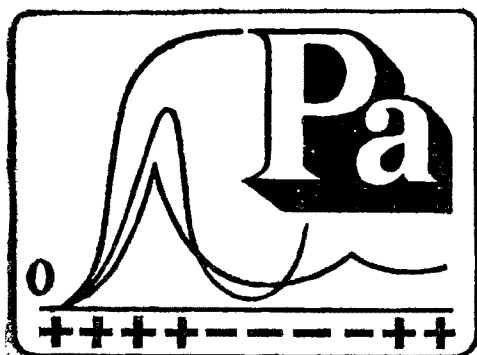
плутония-239, а получить его килограммовые количества, надо было разработать технологию получения изотопа элемента, химические свойства которого еще не были изучены.

Получение плутония-239

Американские ученые стремились как можно быстрее получить достаточные количества урана-235 и плутония-239, полагая, что этот материал будет иметь необычайную взрывную силу, так как при делении ядер выделяется огромная энергия — около 200 МэВ на один акт деления. Необходимо было опередить возможного соперника — ученых, оставшихся в фашистской Германии.

В США учеными был избран следующий путь. Они получили микрограммовые количества плутония-238 облучением урана в циклотроне дейтронами. Разработка технологии выделения плутония из урана проводилась с применением описанной выше ультрамикрохимической методики. Переход от микрограммов к килограммам, проектирование заводов и их строительство осуществляли, исходя из результатов ультрамикрохимических опытов. В 1945 году в США было получено достаточное количество плутония-239 и урана-235 для создания, испытания и применения ядерного оружия.

Как видно, в разработке технологии получения ядерного горючего (взрывчатого материала) на этом этапе развития радиохимии основную роль сыграла ультрамикрохимия, но самые первые технологические разработки были связаны с процессами соосаждения. Однако в последующих разработках главная роль принадлежит процессам экстракции.



ЧЕМ ЗАНИМАЕТСЯ РАДИОХИМИЯ

**Предмет,
объекты исследования
и методы радиохимии**

В дальнейшем мы не будем придерживаться хронологии открытий, связанных с становлением радиохимии, как самостоятельной области химии, а остановимся на развитии отдельных ее разделов.

Радиохимия — область науки, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ и их физико-химические свойства, ядерные превращения и сопутствующие им химические процессы.

Можно наметить четыре основных раздела радиохимии: общую радиохимию, химию радиоактивных элементов, химию ядерных превращений и прикладную радиохимию.

Объекты исследования радиохимии — радиоактивные вещества. Такие вещества содержат радионуклиды, которые характеризуются ограниченным временем существования и свойственным им излучением. Вследствие этого радиоактивные вещества неустойчивы, что создает специфические особенности для методов исследования в радиохимии.

Физико-химические свойства радионуклидов и включающих их радиоактивных веществ практически одинаковы с нерадиоактивными аналогами — их отличает только ядерное излучение радионуклидов. Часто мы имеем дело со смесями радиоактивных и нерадиоактивных молекул в веществе при малых концентрациях первых. Если вещество содержит только радиоактивный изотоп данного элемента, то его радиоактивность велика и такое вещество претерпевает химические превращения под действием собственного излучения — происходит авторадиилиз. Авторадиилизу подвержены (хотя и в меньшей степени) и вещества, представляющие смесь радиоактивных и нерадиоактивных молекул. Особен-

ностью объектов радиохимии часто является малая концентрация радионуклидов в объектах исследования. Это также создает специфические особенности для методов исследования в радиохимии.

Радиоактивное излучение позволяет проводить качественное и количественное определение радионуклидов, входящих в состав объектов исследования. Методы измерения радиоактивности высокочувствительны, позволяют иметь дело с количествами вещества, недоступными в других областях исследований. С помощью тривиальных в радиохимической практике приборов (счетчик Гейгера — Мюллера, сцинтилляционный счетчик и др.) можно, например, определить 10^{-10} — 10^{-15} г радия-226, 10^{-17} г фосфора-32 и т. п. Специфические методы позволяют определять даже отдельные атомы.

Так как радиоактивное излучение в неконтролируемых дозах вредно для людей, особенно при попадании радиоактивных веществ внутрь организма, то в радиохимии применяется особая техника безопасности — защитные экраны, ограничение времени контакта с излучением, работа на расстоянии с помощью дистанционных манипуляторов, работа при изолировании радиоактивных веществ в герметичных боксах или в вытяжных шкафах с хорошей вентиляцией.

Общая (классическая) радиохимия

В общей радиохимии изучаются физико-химические закономерности поведения радионуклидов в ультразвукованных системах. Сюда относятся изучение состояния радионуклидов в ультрамалых концентрациях в растворах, газах и твердых веществах, закономерности распределения их между фазами в процессах осаждения, адсорбции, электрохимических процессах и изотопном обмене.

Радиоактивные элементы, кроме урана и тория, в природе встречаются как продукты их распада. Концентрация продуктов распада ничтожно мала и не превышает равновесную, определяемую по закону радиоактивного равновесия. На 1 г урана приходится (в г):

Po	Rn	Ra	Ac	Pa
$8,2 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$

Искусственно-радиоактивные изотопы радиоактивных и нерадиоактивных элементов получаются в результате ядерных реакций, осуществляемых в ядерном реакторе или ускорителях заряженных частиц. Их концентрация в облучаемой мишени также очень мала. При облучении, например, в ядерном реакторе потоком медленных нейтронов 10^{12} нейтронов на 1 см^2 за 1 с в течение 10 сут 1 г того или иного элемента образуется приблизительно $6 \cdot 10^{-9} \text{ г } ^{32}\text{P}$, $4 \cdot 10^{-9} \text{ г } ^{35}\text{S}$, $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ г } ^{82}\text{Br}$, $1 \cdot 10^{-8} \text{ г } ^{99}\text{Mo}$.

Облучение в циклотроне также приводит к малым концентрациям радиоактивных изотопов в исходной мишени. Так, облучение в циклотроне дейтронами с энергией 30 МэВ при токе 1 мА в 1 г элемента мишени в течение 1 ч дает $4 \cdot 10^{-11} \text{ г } ^{59}\text{Fe}$, $3 \cdot 10^{-10} \text{ г } ^{64}\text{Cu}$, $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ г } ^{65}\text{Zn}$, $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ г } ^{86}\text{Rb}$. При переведении в раствор получают растворы ультрамалых концентраций.

Мы уже говорили, что в производстве ядерного горючего плутоний-239 получается в больших количествах. Обогащение — концентрирование его происходит экстракционным или другими методами после длительного облучения (месяцы для реакторов с большой плотностью потока нейтронов). Выход осколков деления при этом также велик. Но опять-таки первоначальная концентрация их в уране мала.

Поведение радионуклидов, возможности их концентрирования и выделения из ультраразбавленных систем, миграция в природе, в частности в гидросфере и биосфере Земли, целиком зависят от их состояния в растворе. В связи с этим проводится изучение состояния радионуклидов в ультраразбавленных системах.

Состояние радионуклидов в ультрамикрoконцентрациях

Состояние радионуклидов в растворах. Под этим подразумевается дисперсность частиц, содержащих радионуклид — *истинно растворенное* (ионно-дисперсное, молекулярно-дисперсное) или *коллоидное* состояние. Для ионно-дисперсного состояния изучается состав ионов. Все это относится, главным образом, к ультраразбавленным системам, которые образуют радионуклиды в растворах.

Дисперсность радиоактивных изотопов в ультраразбавленных растворах изучалась уже в первые годы

после открытия радиоактивности. В 1912 году Ф. Панет провел анализ нейтральных растворов нитратов полония-210 (RaF), висмута-210 (RaE) и свинца-210 (RaD). Он обнаружил, что RaD проникает сквозь полупроницаемую мембрану, а RaF и RaE задерживаются ею. При подщелачивании раствора задерживается и RaD .



И. Е. Старик.

Аналогичные результаты были получены с помощью электрофореза Т. Годлевским. В опытах Т. Годлевского при электролизе RaE выделялся одновременно на обоих электродах. Следовательно, RaE и RaF образуют коллоидные растворы и в нейтральной, и в щелочной среде, а RaD только в щелочной. При этом коллоидные частицы RaE имеют как положительный, так и отрицательный заряд.

В дальнейших исследованиях было установлено, что при ультрамалых концентрациях порядка 10^{-9} моль/л многие радионуклиды могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Зависит это в первую очередь от кислотности среды. Образование коллоидных растворов радионуклидами, по Ф. Панету, происходит в результате гидролиза, т. е. образуются коллоидные гидроксиды. Однако образование коллоидов наблюдается иногда при таких концентрациях радионуклида, при которых не достигается произведение растворимости соответствующих гидроксидов. По Т. Годлевскому, радионуклиды в ультрамалых концентрациях коллоидов образуются в результате появления заряженных частиц при радиоактивном распаде, вокруг которых и происходит агрегация коллоидных частиц.

М. Кюри и Р. Зигмонди выдвинули гипотезу об образовании псевдоколлоидов, которые являются результатом адсорбции радионуклидов на коллоидных или более крупных частицах загрязнений. Последние всегда присутствуют в растворе. Растворение радионуклидов в воде, специально очищенной от загрязнений фильтрованием и центрифугированием, показало справедливость этой гипотезы. В очищенной воде доля радионуклида падает, но всегда остается некоторая часть его в виде

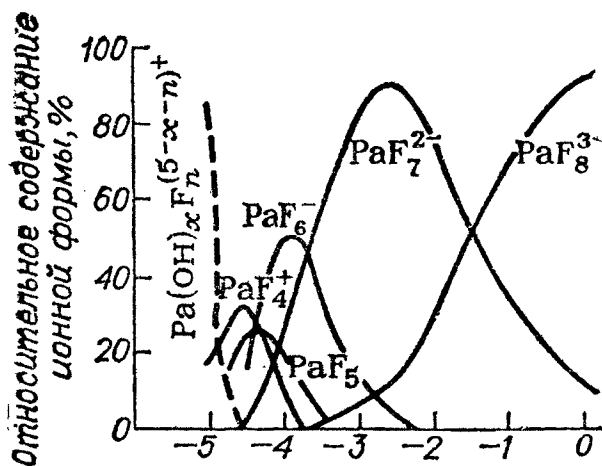


Рис. 8. Зависимость содержания ионных форм протактиния во фторидных растворах разной кислотности от концентрации ионов фтора.

коллоида. В противоречии с рассматриваемой гипотезой находится тот факт, что pH , при котором образуется коллоид, не совпадает с pH , наиболее благоприятным для адсорбции.

И. Е. Стариком было показано, что радионуклиды в ультраразбавленных растворах могут в ряде случаев образовывать истинные и псевдоколлоидные растворы одновременно. На образование того или иного вида коллоидов влияет кислотность среды, растворенные вещества, дающие с радионуклидом малорастворимые или комплексные ионы, растворитель, время и другие факторы.

В настоящее время существенными являются исследования состояния радионуклидов в морской среде, поскольку миграция их в океане зависит от состояния в растворе. Такие исследования были проведены Вл. И. Спицыным, В. В. Громовым, а также Ан. Н. Несмеяновым с сотрудниками.

Методы, которыми пользуется радиохимия для обнаружения коллоидных частиц, общеприняты. Это — диализ, седиментация, центрифугирование, ультрафильтрация, адсорбция-десорбция, электролиз, автордиография. Контроль за содержанием радионуклида в разделенных фракциях ведется по радиоактивности.

При исследовании ионного состояния применяются электрохимические методы, описанный выше метод носителей и многочисленные методы определения состава комплексных



Рис. 9. Зависимость состояния протактиния-233 при концентрации $\approx 10^{-12}$ моль/л от pH раствора:

1 — адсорбция на кварцевом стекле; 2 — осаждение при центрифугировании; 3 — задерживание на целлофановом фильтре.

ионов. Для этой цели изучают, например, распределение данного элемента между водой и органическим растворителем в отсутствие комплексообразователя и при разных его концентрациях. По полученным данным рассчитывают ступенчатые константы устойчивости комплексных соединений, а из них — долю закомплексованного иона (рис. 8). Расчет ведут по тривиальным формулам, которые здесь не приводятся. Только комплексное исследование состояния радионуклида в ультраразбавленном растворе может дать правильные результаты (рис. 9).

Состояние радионуклидов в газовой фазе. Знать состояние ультрамикроконцентраций радионуклидов важно не только для растворов, но и для газовых систем. Действительно, при распаде радона радионуклиды — продукты распада радона — имеют заряд, благодаря которому образуют аэрозоли. Это явление было установлено еще в 1906 году М. Кюри. Аэрозоли осаждаются под действием силы тяжести. С. Шемье показал, что на фотопластинке, экспонированной в воздухе, содержащем радон, появляются звездообразные среды, которые получаются при α -распаде радионуклидов, входящих в один агрегат. Аэрозоли, образуемые продуктами распада радона, можно отделить центрифугированием или фильтрованием и наблюдать в ультрамикроскоп.

Радионуклиды могут попадать в атмосферу разными путями — не только при α -распаде радона. Радионуклиды выбрасываются в атмосферу при ядерных взрывах, при проведении химических операций (дробление, выпаривание) с веществами их содержащими, в результате ядерных реакций частиц, входящих в состав космических лучей. При этом образуются главным образом углерод-14 и тритий. В результате явления отдачи при радиоактивном распаде радионуклиды отрываются от поверхности вещества при хранении их препаратов. Особенно интенсивен этот процесс для α -излучателей, таких, например, как полоний-210, плутоний-239, америций-241 и др. В этих случаях в атмосферу поступают целые агрегаты вещества.

Как и в растворах, радионуклиды, попадающие в атмосферу, могут находиться в молекулярно-дисперсном состоянии и в виде аэрозолей. Это важно знать для безопасного обращения с радионуклидами при их производстве и использовании, а также для разработки методов обезвреживания атмосферы.

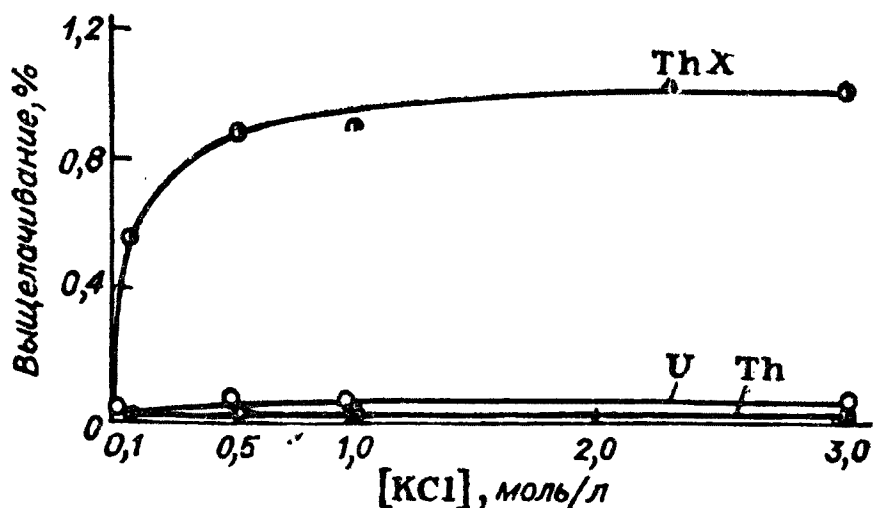


Рис. 10. Выщелачивание урана, тория и тория-Х (радия-224) из ториевой руды — моноцита хлоридом калия.

Методы исследования состояния радионуклидов в газовой фазе аналогичны методам, применяемым для растворов.

Состояние радионуклидов в твердом веществе. Радионуклиды в твердой фазе могут входить в решетку твердого тела или находиться в междоузлиях. С этим связана геохимия радиоактивных элементов и их миграция в природе. В минералах урана и тория уран-238, уран-235 и торий-232 находятся в узлах решетки, а продукты их распада — изотопы радия, полония, актиния, протактиния и другие — в междоузлиях. При разрушении (выветривании) минералов дочерние продукты распада урана и тория легко вымываются и мигрируют. Так, например, радий образует самостоятельные отложения и находится в минеральных водах и грязях.

При облучении твердых веществ с целью получения искусственных радионуклидов, последние могут занимать места в узлах решетки облучаемого вещества или в междоузлиях. Выделение таких радионуклидов зависит от их состояния.

Для исследования состояния радионуклидов в твердом теле применяют растворение или выщелачивание их (рис. 10) из измельченного вещества с последующим использованием метода носителей или других методов определения степеней окисления радионуклида. Однако эти методы не всегда надежны, так как в процессе растворения может идти не контролируемое взаимодействие с растворителем. Так, при облучении перманганата калия нейтронами получающийся радионуклид — марганец-56 — после растворения оказывается распределен-

ным между выделяемым с носителем осадком диоксида марганца и перманганатом калия. Однако при растворении облученного нейтронами перманганата калия в нем, как показали исследования, образуется ряд заряженных фрагментов — осколков молекулы перманганата. При растворении они вступают с водой с окислительно-восстановительные реакции и искажают картину состояния марганца-56 в твердом теле.

Единственный метод, позволяющий судить о состоянии радионуклидов в твердом теле, — это метод ядерного γ -резонанса, основанный на эффекте Мессбауэра. Мы не будем рассматривать этот метод, скажем лишь, что он дает возможность определить электронное окружение и степень окисления радионуклида, излучающего *мессбауэровский γ -квант*. К сожалению, сравнительно немногие радионуклиды испускают такие кванты, вследствие чего метод этот имеет ограниченное применение.

В заключение следует сказать, что для современной радиохимии применение ранее разработанных и разработка новых методов исследования состояния радионуклидов остаются важной задачей.

Межфазное распределение радионуклидов

Рассматривая исторические вехи становления радиохимии как самостоятельного раздела науки, мы много говорили о роли процессов соосаждения в открытии радиоактивных элементов, об открытии изотопии и месте открытых радиоактивных элементов в периодической системе. Говорили мы и о правилах Гана адсорбционного и истинного соосаждения и законе Хлопина распределения микроконцентраций радионуклидов между раствором (расплавом, газом) и кристаллами, о постоянстве коэффициента распределения при равновесии кристалл — раствор (расплав, газ).

Была упомянута теория Ратнера, дающая более глубокое понимание процессов термодинамически равновесного распределения. По этой теории для постоянства отношения концентраций радионуклида между фазами необходим не только изоморфизм, но использование в расчетах не концентраций, а коэффициентов термодинамической активности при условии обязательного

достижения термодинамического равновесия между раствором и всей массой кристаллов.

Для этой цели, как было показано в работах В. Г. Хлопина с сотрудниками, кристаллизацию макрокомпонента следует проводить в присутствии в растворе микрокомпонента (радионуклида) из пересыщенного раствора при энергичном перемешивании, когда образуется много центров кристаллизации и выпадают мелкие кристаллы. В условиях многократной перекристаллизации осадка макрокомпонента достигается состояние равновесия между кристаллической и жидкой фазами. При больших скоростях перемешивания скорость установления равновесия кристалл — раствор, как было показано И. В. Мелиховым с сотрудниками, увеличивается на несколько порядков. Однако и в этих условиях равновесие не всегда достигается.

При медленном выпаривании насыщенного раствора макрокомпонента, содержащего микрокомпонент, равновесие устанавливается между каждым вновь отлагающимся слоем кристалла и раствором. Если отношение концентраций макро- и микрокомпонентов не равно единице, то получается «луковичный» кристалл, в котором от центра к периферии концентрация микрокомпонента падает ($\lambda > 1$) или растет ($\lambda < 1$) в зависимости от значения коэффициента распределения λ . Распределение подчиняется соотношению Дернера — Госкинса.

Распределение радионуклида (микрокомпонента) в кристаллах макрокомпонента (носителя), как было установлено в работах И. В. Мелихова и других исследователей, зависит не только от того, является ли соосаждение истинным или адсорбционным, но только от рода смешанных кристаллов, но и от скорости и условий образования осадка, скорости перемещения радионуклида из объема раствора к поверхности кристалла, отношения скорости его перехода через поверхность раздела фаз к скорости диффузии в твердом веществе. При различных соотношениях этих скоростей получаются различные виды распределения радионуклида в твердой фазе. Предельными случаями являются равномерное распределение по закону Хлопина или распределение в соответствии с уравнением Дернера — Госкинса.

Чтобы идентифицировать радионуклиды по соосаждению, необходимо опытным путем определить род образующихся смешанных кристаллов. Кристаллы, образованные как результат изоморфизма первого рода и

изодиморфизма, отличаются от гриммовских и аномальных смешанных кристаллов отсутствием у первых нижней границы смешиваемости.

Для отличия изоморфного соосаждения от адсорбционного можно воспользоваться рядом признаков. При адсорбционном соосаждении, в отличие от изоморфного, равновесие между раствором и кристаллами устанавливается быстро, при перекристаллизации с образованием более крупных кристаллов коэффициент распределения падает. На адсорбционное соосаждение влияет знак заряда поверхности кристаллов, а коэффициент распределения уменьшается в присутствии посторонних многозарядных ионов.

Адсорбция радионуклидов

Адсорбция радионуклидов на ионных кристаллах. Закономерности адсорбционного соосаждения радионуклидов были сформулированы О. Ганом, а классификация адсорбции на ионных кристаллах дана А. П. Ратнером. Ниже мы остановимся на способах разграничения отдельных видов адсорбции на ионных кристаллах.

Первичная адсорбция ионов на кристаллических осадках связана с вхождением избыточных ионов в поверхностный слой решетки кристалла. К адсорбции способны только изоморфные ионы, поэтому на ее величину не влияют посторонние неизоморфные ионы, но влияет присутствие других изоморфных ионов. В результате вторичной адсорбции образуется приповерхностный слой ионов, заряженных противоположно поверхности. На этот процесс влияют любые ионы в растворе, особенно многозарядные.

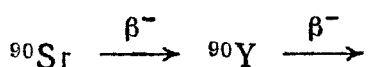
Первичная адсорбция отличается от вторичной по характеру зависимости ее величины от концентрации собственных ионов кристалла. В первом случае адсорбированная доля обратно пропорциональна концентрации собственных ионов кристалла, во втором случае адсорбированная доля является степенной функцией логарифма концентрации потенциалопределяющих собственных ионов кристалла.

Адсорбция радионуклидов на ионных кристаллах применяется для их выделения и удаления из растворов, а также при определении поверхности кристаллов.

Адсорбция радионуклидов на других материалах. Для радиохимии важна адсорбция радионуклидов на различных материалах. Она особенно существенна при микроконцентрациях радионуклидов, которые могут быть потеряны в процессе работы в результате адсорбции на стенках посуды, на загрязнениях, на фильтрах и т. п. Поэтому было проведено изучение адсорбции радионуклидов на стекле, мелкокристаллических осадках, гидроксидах металлов, силикагеле, алюмокремниевом геле, суспензиях, коллоидах, угле, бумажных фильтрах и ряде других материалов.

В слабокислых растворах бромида радия при его концентрации $5 \cdot 10^{-9}$ г/мл степень адсорбции на стекле доходит до 70 %. Адсорбция на стекле полония при концентрации порядка 10^{-10} — 10^{-11} г/мл из нейтрального раствора составляет 21 %, а при фильтровании через бумажный фильтр поглощение равно 50 %. Благодаря этому, например, при первом определении растворимости сульфата радия была допущена большая ошибка, так как насыщенный раствор фильтровали через бумажный фильтр.

Большое значение в радиохимии приобрела адсорбция радионуклидов на гидроксидах металлов. При осаждении, например, гидроксида железа из раствора, содержащего радионуклиды стронция-90 и иттрия-90, последний переходит в осадок, отделяясь от материнского стронция. Отделение от гидроксида железа проводится растворением осадка в соляной кислоте и извлечением железа экстракцией диэтиловым эфиром:



Этот метод широко применяется в практике получения радионуклидов.

Ионообменная адсорбция. Ионный обмен на природных и искусственных ионитах играет большую роль в радиохимии. Он основан на распределении ионов между раствором и твердой фазой — ионитом. Это распределение подчиняется уравнению Никольского, которое базируется на законе действующих масс.

Ионный обмен применяется при получении радионуклидов (для выделения их из облученных мишеней) при разделении сложных смесей радионуклидов, например продуктов деления урана или глубокого расщепления атомов в результате бомбардировки веществ протонами

высокой энергии на синхрофазотроне, при разделении близких по свойствам радионуклидов лантоноидов и актиноидов, для идентификации радионуклидов. Ионный обмен в настоящее время широко используется в атомной технике для очистки от радионуклидов вод 1-го контура АЭС, сбросных вод АЭС и радиохимических заводов, при разделении продуктов деления и выделении радионуклидов из облученных мишеней. Он широко используется также в практике получения дочерних короткоживущих радионуклидов из долгоживущих материнских, адсорбированных на ионитах.

Новые процессы выделения радионуклидов — вот современные проблемы радиохимии в этой области.

Электрохимия радионуклидов

Ультразабавленные растворы и закон Нернста. Электрохимия радионуклидов, как и распределение их между фазами, вначале была областью классической (общей) радиохимии — она была электрохимией ультразабавленных растворов радиоактивных элементов.

При электроосаждении радиоактивных элементов из ультразабавленных растворов только часть поверхности электрода покрывается осаждающимся элементом и поэтому основной закон электрохимии — закон Нернста — соблюдается лишь в отдельных случаях. Электродный потенциал на границе раздела электрод — раствор пропорционален логарифму отношения термодинамических активностей ионов металла в растворе и осажденного металла. Последняя величина для случая осаднения металла на собственную поверхность постоянна, а для поверхности электрода, лишь частично покрытой металлом, переменна и зависит от доли поверхности электрода, покрытой металлом, и материала электрода. Если энергии адсорбции ионов радиоактивного элемента на инородном материале электрода и в решетке осаждающегося металла одинаковы, то термодинамическая активность осажденного металла постоянна. При отсутствии равенства этих величин для осаднения металла необходим больший или меньший потенциал, чем следующий из закона Нернста.

Таким образом, для ультразабавленных растворов закон Нернста может соблюдаться или не соблюдаться и расчет потенциала выделения радиоактивного элемента

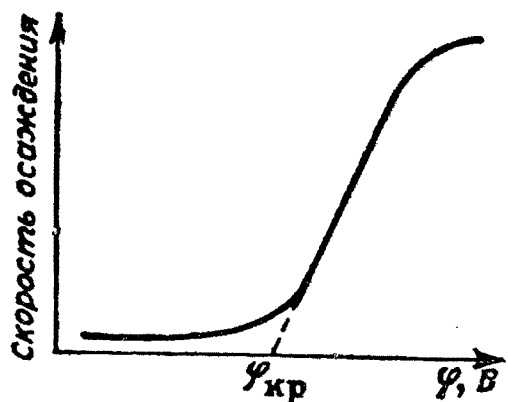


Рис. 11. Кривая осаждения радиоактивного элемента.

нельзя сделать для одной концентрации, исходя из опытного его значения при другой концентрации. В связи с этим были проведены исследования, имеющие целью найти форму выражения закона Нернста, отвечающую переходу от ультра-разбавленных растворов к обычным. Соответствующие уравнения были предложены рядом ученых.

Для ультраразбавленных растворов электрохимические процессы осложняются образованием радиоколлоидов, адсорбцией радионуклидов на стенках сосудов и электродах, взаимодействием ионов радиоактивного элемента с растворителем и другими ионами. В растворах больших концентраций начинается воздействие собственного излучения радионуклида на растворитель, на состояние самого радионуклида и на электрод.

Потенциал выделения радионуклидов. При ультра-малых концентрациях ток обмена между осажденным на электроде радиоактивным элементом и его ионами в растворе значительно меньше, чем ток обмена других растворенных веществ, например адсорбированного на электроде и растворенного кислорода. Потенциал электрода поэтому является суммарным и потенциал выделения радиоактивного элемента не может быть определен снятием поляризационной кривой плотность тока — напряжение.

Г. Хевеши и Ф. Панет разработали метод, в котором изучалась зависимость скорости осаждения радионуклида от приложенного напряжения. Экстраполяцией кривой на ось абсцисс находили *критический потенциал* —

потенциал осаждения радионуклида (рис. 11). При работе по этому методу приходилось через определенный промежуток времени

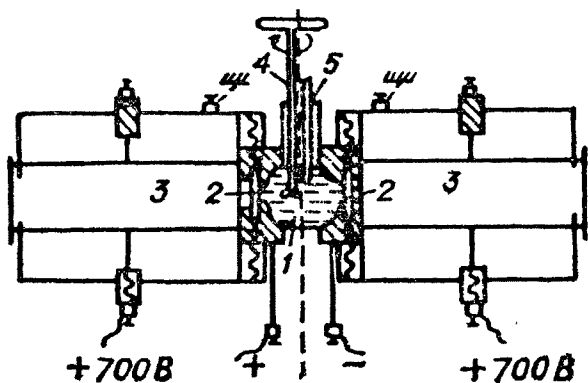


Рис. 12. Прибор Жолио-Кюри: 1 — стеклянная ячейка; 2 — золотая фольга; 3 — ионизационные камеры; 4 — мешалка; 5 — электролитический ключ.

Рис. 13. Зависимость скорости осаждения (растворения) радионуклида от потенциала электрода.

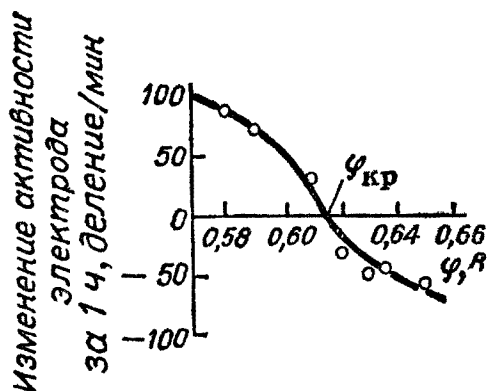
вынимать электрод, на котором осаждался радиоактивный элемент, промывать его, измерять радиоактивность, затем опускать его снова в раствор и повторять опыт при другом напряжении.

Ф. Жолио-Кюри разработал прибор, в котором регистрация радиоактивности радионуклида, осажденного на электроде, проводилась без изъятия электрода (рис. 12). Метод снятия кривой осаждения радионуклида вследствие экстраполяции давал малую точность.

Д. М. Зивом и Г. С. Синициной было предложено снимать две ветви кривой — кривую осаждения и кривую растворения осажденного радионуклида. Соединение двух ветвей при пересечении с осью абсцисс давало потенциал осаждения с удовлетворительной точностью (рис. 13). Дальнейшее усовершенствование метода Б. П. Никольским, Г. С. Синициной и Д. М. Зивом связано с применением более совершенных приемов создания устойчивых потенциалов на электродах.

Практические приложения электрохимии. Электрохимические методы позволили определять знак заряда ионов радионуклида в сильно разбавленных растворах по направлению его перемещения при наложении постоянного напряжения. Заряд иона находят, исходя из значений коэффициента диффузии иона в растворе и его подвижности. Значение заряда пропорционально отношению к его коэффициенту диффузии. В бесконечно разбавленном растворе при 18°C величина заряда равна частному от деления 1,25 на коэффициент диффузии. Из экспериментальных данных по коэффициентам диффузии можно рассчитать заряд иона, но не степень окисления элемента. При условии подчинения раствора радионуклида уравнению Нернста заряд иона можно найти из зависимости электродного потенциала от концентрации радионуклида в растворе по тангенсу угла наклона прямой в координатах потенциал электрода — логарифм концентрации.

Если в раствор, содержащий радионуклид, ввести вещество, с которым он вступает в реакцию, то скорость



осаждения радионуклида изменяется в зависимости от потенциала электрода, что указывает на протекание химической реакции.

Электрохимические методы нашли широкое применение для выделения и очистки радионуклидов. В момент образования в результате ядерной реакции или при радиоактивном распаде радионуклиды в ряде случаев приобретают заряд и могут быть выделены в электрическом поле. Продукты распада эманаций, например, имеют положительный заряд и в электрическом поле выделяются на катоде. Радионуклид бром-80, образующийся из ядерного изомера брома-80 m , в броморганических соединениях имеет положительный заряд и осаждается на катоде.

Для выделения радионуклидов применяется также электрохимическое осаждение на менее благородном металле. Уже давно было показано, что полоний выделяется на меди, железе и никеле, а в присутствии ионов хлора (1 н. HCl), которые понижают потенциал серебра с 0,80 до 0,22 В, а палладия с 0,83 до 0,64 В, на серебре и палладии. Потенциалы выделения полония $Po^{4+} + 4e \rightarrow Po$ и $Po^{2+} + 2e \rightarrow Po$ в солянокислой среде соответственно равны 0,78 и 0,65 В. Радионуклид висмута RaF осаждается на никеле. Указанные методы позволяют выделять радионуклиды без носителя и без примеси нерадиоактивного изотопа.

Наиболее распространенным электрохимическим методом стало *электролитическое разделение*, которое можно проводить с носителем и без носителя. Условия электролитического выделения элементов и их разделения хорошо известны. Однако для электролиза из ультраразбавленных растворов необходимо более высокое напряжение, чем для растворов обычных концентраций. Потенциал выделения меди из раствора сульфата меди с концентрацией 10^{-5} моль/л на 0,15 В выше, чем из одномолярного раствора. Повышение напряжения на электродах может привести к выделению из раствора сопутствующего макрокомпонента. Предотвращение выделения макрокомпонента в ряде случаев достигается добавлением веществ, образующих с ним комплексные соединения. Таким образом, для ультрамикроразбавлений необходима разработка условий электролитического отделения радионуклида от сопутствующего макрокомпонента — материала облученной мишени, в которой образовался радионуклид.

В настоящее время электрохимия радиоактивных элементов, несмотря на определенные трудности, начала использовать растворы значительных концентраций как для целей их выделения, так и для изучения свойств элементов и получения соединений различной валентности.

Изотопный обмен

К разделу общей радиохимии следует отнести и изотопный обмен, который может быть исследован только с применением изотопов. Изотопный обмен — явление, имеющее особое значение для радиохимии.

Изотопным обменом называется перераспределение атомов изотопов данного элемента внутри молекулы, между различными молекулами или фазами, которое не ведет к другим изменениям качественного и количественного молекулярного состава системы.

Предсказание о возможности изотопного обмена было сделано в 1886 году Д. И. Менделеевым: «В состоянии химической неизменности уже существует обмен между однородными атомами разнородных частиц... Если даны две частицы AB_1 и AB , то A из первой может переходить во вторую частицу и обратно». Первые наблюдения за процессом изотопного обмена были сделаны в 1920 году Г. Хевеши и Л. Цейхместером на примере обмена свинцом между твердым хлоридом и раствором нитрата свинца, в одном из которых первоначально содержался в качестве индикатора радиоактивный изотоп свинца RaD .

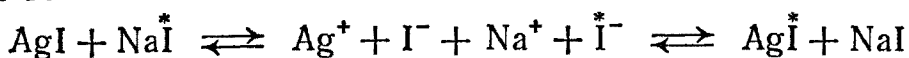
Открытие естественной радиоактивности позволило применить для изучения изотопного обмена радионуклиды ряда элементов. В 30-х годах пионерские исследования изотопного обмена были проведены рядом советских ученых — А. А. Гринбергом, А. И. Бродским, С. З. Рогинским, А. Е. Полесицким и другими.

В радиохимии изотопный обмен используется для введения радионуклидов в молекулы веществ, которые необходимо пометить для исследовательских целей. Он используется также для определения характера и равноценности химических связей, для изучения строения, химического состава и реакционной способности соединений, для измерения давления насыщенного пара труднолетучих веществ и коэффициентов самодиффузии.

В ряде случаев изотопный обмен между компонентами изучаемой смеси исключает применение метода радиоактивных индикаторов. Перед планированием экспериментов методом радиоактивных индикаторов необходимо предварительно изучить наличие и скорость протекания изотопного обмена.

Изотопный обмен иногда препятствует отделению радионуклида, который в момент образования становится свободным атомом. В результате обмена с веществом мишени, если оно содержит нерадиоактивный изотоп образовавшегося радионуклида, последний становится неотделим от вещества мишени. Константы равновесия изотопного обмена несколько отличаются от единицы, что позволяет использовать его для разделения изотопов.

Иногда, исходя из химических свойств соединений, содержащих изотопные атомы, можно предсказать возможность или невозможность протекания изотопного обмена. Реакция изотопного обмена идет в том случае, если обменивающиеся соединения подвергаются либо электролитической, либо термической диссоциации, образуют комплексное соединение, если осуществляется переход электронов между атомами изотопов, находящимися в различных степенях окисления, или протекают обратимые физико-химические процессы. В соответствии с этим бинарные соединения с ионной связью в растворе быстро обмениваются изотопными атомами. В случае, если одно из соединений твердое и малорастворимое, обмен идет между ионами в растворе и на поверхности осадка. Проникновение во внутренние слои твердого вещества затруднено и идет в соответствии с законами диффузии:

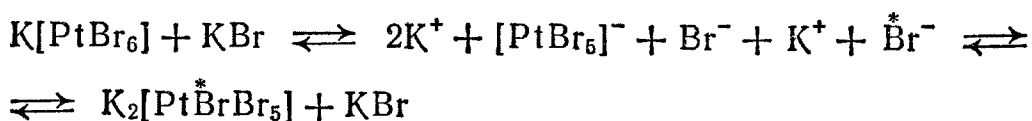


В ряде случаев обмен в бинарных соединениях может идти путем образования комплекса, например между бромом и бромоводородом:

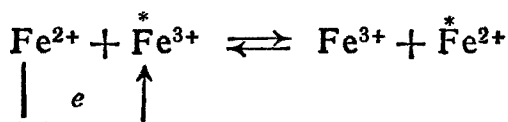


Кислородные кислоты и их соли быстро обмениваются ионами водорода или металла и кислотными остатками. Обмен изотопами кислорода затруднен и происходит с различной скоростью. Центральные атомы кислотных кислот и их солей в обмен не вступают. Подобно этому ведут себя и комплексные соединения. Легко идет

обмен комплексными ионами целиком, а также ионами внешней сферы комплексного соединения. Адденды комплексного соединения, как и кислородные атомы в солях кислородных кислот, вступают в обмен со скоростью, зависящей от константы устойчивости комплексного соединения:



Основания легко обмениваются ионами металла, гидроксильными группами и водородом. Соединения, содержащие изотопные атомы в разных степенях окисления, как уже было сказано, как бы обмениваются путем перехода одного или нескольких электронов от атома изотопа в меньшей степени окисления к атому в большей степени окисления:



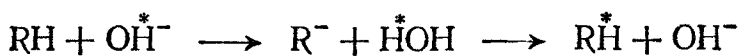
Несмотря на то, что процесс изотопного обмена идет без перемещения атомов, а только передачей электрона, кинетика его подчиняется тем же закономерностям, что и при обмене атомами.

Более сложен вопрос об обмене атомов изотопов в органических соединениях. С заметной скоростью обмениваются атомами галогенов галогенпроизводные любого класса органических соединений в растворе с ионами или атомами свободных галогенов. Обмен галогенами между двумя галогенпроизводными может происходить только в присутствии переносчиков атомов — солей галогеноводородов, например галогенидов цинка или алюминия:

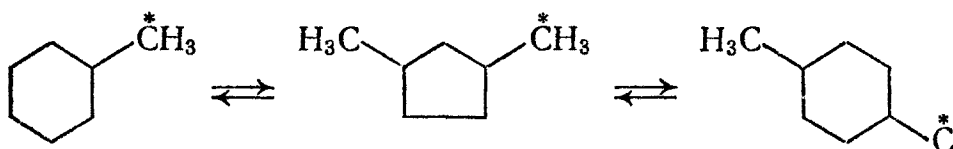


Атомы кислорода, азота, серы, фосфора, соединенные с углеродом, как правило, в обмен не вступают. Однако из этого правила есть исключения. Водород органических соединений, входящий в состав групп OH, NH, SH, легко обменивается с ионами водорода в растворе. Водород, находящийся в соединении с углеродом, вступает в обмен только в сильноокислой или сильнощелочной среде, когда углеводород начинает проявлять свойства

слабого основания или кислоты:



Наиболее устойчива в органических соединениях связь между двумя атомами углерода. Поэтому обмен изотопами углерода между двумя органическими соединениями или внутри соединения возможен только в случае обратимых реакций, в частности перегруппировок. Примером может служить внутримолекулярный обмен изотопами углерода в метилциклогексане между боковой цепью и кольцом:



Все сказанное выше следует из многочисленных экспериментов и облегчает участь исследователя, но не может полностью ответить на вопрос о возможности изотопного обмена и, главное, о скорости его протекания, что в ряде случаев является решающим. Поэтому исследование изотопного обмена и его скорости должно предшествовать проведению экспериментов по получению и применению радионуклидов и меченных ими соединений. Нельзя, например, использовать в биологических экспериментах соединения, меченные тритием в OH-, NH-, SH-группах, для введения их в организм животных, так как весь тритий в живом организме обменивается с водородом воды.

Реакции изотопного обмена стремятся к равновесию, при котором наблюдается *равнораспределение изотопов между компонентами системы*. Иначе говоря, в каждом компоненте системы отношение изотопов данного элемента постоянно. При отсутствии равновесия реакция изотопного обмена в любой момент времени характеризуется степенью обмена, степенью ее приближения к равновесному состоянию.

Константа равновесия реакции изотопного обмена равна единице и не зависит от температуры, а теплота реакции равна нулю. Все это верно при условии термодинамической тождественности изотопов, равенства нулевых частот колебаний молекул, содержащих различные изотопы данного элемента, и их масс. А так как эти

величины для двух изотопов близки, но не равны, то константы равновесия отличаются от единицы. Отклонения константы равновесия от единицы в большинстве случаев малы и сравнительно большое значение имеют, главным образом, для элементов начала периодической системы, особенно для изотопов водорода (табл. 1).

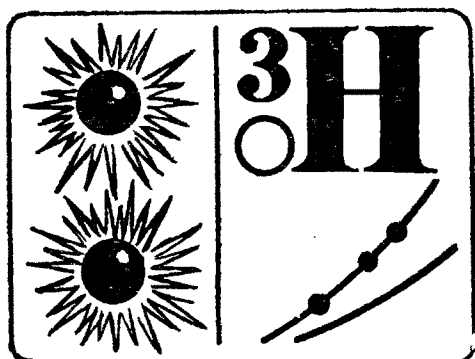
Т а б л и ц а 1. Константы равновесия некоторых реакций изотопного обмена при 25 °С

Реакция	Константа равновесия
$^1\text{H}_2 + ^2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2^1\text{H}^2\text{H}$	3,28
$^1\text{H}^3\text{H} + ^1\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons ^1\text{H}_2 + ^1\text{H}^3\text{HO}$	6,26
$^1\text{H}_2 + ^2\text{HCl} \rightleftharpoons ^1\text{H}^2\text{H} + ^1\text{HCl}$	1,45
$^{12}\text{CO}_3^{2-}(\text{ж}) + ^{13}\text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons ^{13}\text{CO}_3^{2-}(\text{ж}) + ^{12}\text{CO}_2(\text{г})$	1,017
$^{15}\text{NH}_3(\text{г}) + ^{14}\text{NH}_4^+(\text{ж}) \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_3(\text{г}) + ^{15}\text{NH}_4^+(\text{ж})$	1,034
$^{35}\text{SO}_2(\text{г}) + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(\text{ж}) \rightleftharpoons ^{32}\text{SO}_2(\text{г}) + \text{H}^{35}\text{SO}_3^-(\text{ж})$	1,043
$\frac{1}{2}^{35}\text{Cl}_2 + \text{H}^{37}\text{Cl} \rightleftharpoons \frac{1}{2}^{37}\text{Cl}_2 + \text{H}^{35}\text{Cl}$	1,003
$\frac{1}{2}^{79}\text{Br}_2 + \text{H}^{82}\text{Br} \rightleftharpoons \frac{1}{2}^{82}\text{Br}_2 + \text{H}^{79}\text{Br}$	1,0004

В методе радиоактивных индикаторов при точности измерений порядка нескольких процентов отличиями константы равновесия от единицы можно пренебречь, но для разделения изотопов они играют решающую роль.

Кинетика реакций изотопного обмена подчиняется закономерностям мономолекулярных реакций и характеризуется *временем полуобмена* — временем, когда степень обмена равна половине.

Изотопный обмен, протекающий между фазами, более сложен и связан с диффузией изотопных молекул внутри фаз. Однако изучение его кинетики позволило применить изотопный обмен в прикладной радиохимии.



ХИМИЯ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Этот раздел изучает состав продуктов ядерных превращений, реакции радионуклидов, образующихся при ядерных превращениях, — так называемую химию «горячих» атомов.

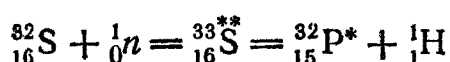
Химия «горячих» атомов

Образование атомов отдачи. «Горячими» принято называть атомы, возникающие в результате различных процессов и имеющие энергию, намного превышающую энергию активации химических реакций.

В самом деле, если происходит, например, α -распад радона (энергия вылетающих α -частиц равна 5,482 МэВ) с образованием изотопа полония-218, то этот изотоп приобретает импульс отдачи, равный импульсу α -частиц. Его не трудно подсчитать и отсюда найти энергию отдачи — она равна приблизительно 0,1 МэВ. Энергия атомов отдачи при других процессах α -распада имеет тот же порядок — она много выше энергий связи атомов в молекулах (3—10 эВ). При испускании γ -квантов, электронов конверсии и β -распаде энергия атомов отдачи изменяется в зависимости от энергии γ -квантов (электронов) и массы атомов отдачи от долей до сотен электронвольт, т. е. может быть ниже или выше энергии связи атомов в молекулах.

Ядерная реакция протекает через образование промежуточного ядра, которое превращается в атом радионуклида, испуская γ -квант или частицу (протон, нейтрон, α -частицу и т. п.). Например, стабильное ядро серы-32 при облучении нейтронами захватывает нейтрон, образуя промежуточное ядро — серу-33 с избыточной энергией.

Последняя выбрасывает протон, превращаясь в атом отдачи радионуклида фосфор-32 с энергией отдачи порядка 1 МэВ:



Еще большую энергию отдачи приобретают атомы, образующиеся при делении ядер.

Что же происходит с атомами отдачи после ядерной реакции? Если атомы, образовавшиеся при ядерном превращении, имеют энергию отдачи выше энергии связи в молекуле (ядерные реакции, деление ядер, α -распад, в ряде случаев испускание электронов конверсии и β -распад), то они разрывают химические связи, отрываются от молекулы. На разрыв связи расходуется доля энергии, зависящая от соотношения массы остатка молекулы и суммы масс остатка молекулы и атома отдачи. Остальная энергия расходуется на поступательное движение остатка молекулы. Если масса остатка молекулы много больше массы атома отдачи, то практически вся энергия отдачи расходуется на разрыв связи. При равенстве масс атома отдачи и остатка молекулы лишь половина энергии отдачи идет на разрыв связи, а при массе атома отдачи много больше массы остатка молекулы вся энергия отдачи переходит в поступательное движение молекулы (*эффект Зюсса*). Разрыва связи при этом не происходит.

Взаимодействие атомов отдачи с окружающими молекулами. Атомы отдачи, порвавшие связи с другими атомами молекулы, с большой скоростью движутся в среде молекул, в которой они образовались. Сначала, при больших скоростях, они теряют энергию в результате ионизации и возбуждения атомов и молекул, с которыми сталкиваются. После потери энергии ниже потенциала ионизации атомов и молекул наступает область атом-атомных столкновений, которые принято называть *резерфордскими*. При этом атом отдачи не вступает в химическое взаимодействие с окружающими молекулами, энергия его еще слишком велика.

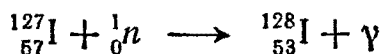
Затем начинается область упругих атом-атомных столкновений с завязыванием химических связей атома отдачи с другими атомами и радикалами. За областью упругих столкновений атомы отдачи, сохранившиеся в свободном состоянии, замедляются в процессе неупругих атом-молекулярных столкновений. Это область энергий,

очевидно, несколько превышающая энергии связи атомов в молекулах. На этом этапе происходит локальное возбуждение молекул или возникновение возбужденного комплекса с последующим разрывом одной-двух связей и образованием молекулы или радикала, включающего атом отдачи.

Атом отдачи, разорвавший химическую связь, может потерять часть внешней электронной оболочки, «убежать» от своих электронов. Это происходит в случае, если доля энергии отдачи — произведение энергии отдачи на отношение массы покоя электрона к массе атома отдачи — больше энергии ионизации атома. Например, атом трития, образующийся при реакции лития-6 с нейтронами, имеет энергию отдачи 2700 кэВ, а энергия, необходимая для его ионизации, — всего 75 кэВ; поэтому он теряет электрон и становится ионизированным атомом. Подобно этому ионизации подвергаются атомы углерода-11 после реакций углерода-12 с нейтронами и γ -квантами. При движении в среде со сродством к электрону меньшим, чем у атома отдачи, последний приобретает электроны и может стать нейтральным или отрицательно заряженным атомом.

Следствием взаимодействия атомов отдачи с окружающими молекулами является образование, наряду со свободными охлажденными атомами, молекул, включающих атомы отдачи, в частности молекул исходного материнского (облученного) соединения.

Удержание. Еще в 1934 году венгерские радиохимики Л. Сциллард и Т. Чалмерс нашли, что при облучении этилиодида нейтронами радионуклид иода ^{128}I , образующийся по реакции



на 50 % оказывается в форме, неотделимой экстракцией раствором сульфита натрия, который извлекает свободные атомы иода и его ионы. Явление это было названо *удержанием*. Оно характеризуется долей радиоактивных атомов, образующихся после ядерного превращения, связанных в виде материнского (исходного) соединения. Однако в описанном опыте не извлекаются и соединения иода-128, например $\text{C}_2\text{H}_4\ ^{127}\text{I}^{128}\text{I}$.

Л. Сциллард и Т. Чалмерс нашли также, что при облучении нейтронами раствора иода в пентане 38 % по-

лучающегося по приведенной выше ядерной реакции атомов иода-128 образуют пентилиодид. Таким образом они установили, что атомы отдачи вступают в химические реакции с окружающими молекулами.

Дальнейшие исследования химии атомов отдачи были начаты в 1947 г. американским радиохимиком В. Либби, который подвергал облучению нейтронами перманганат калия и его растворы. Далее методом носителей изучалось распределение радионуклида — марганца-56, получающегося по реакции между перманганатом калия и оксидом марганца(IV):



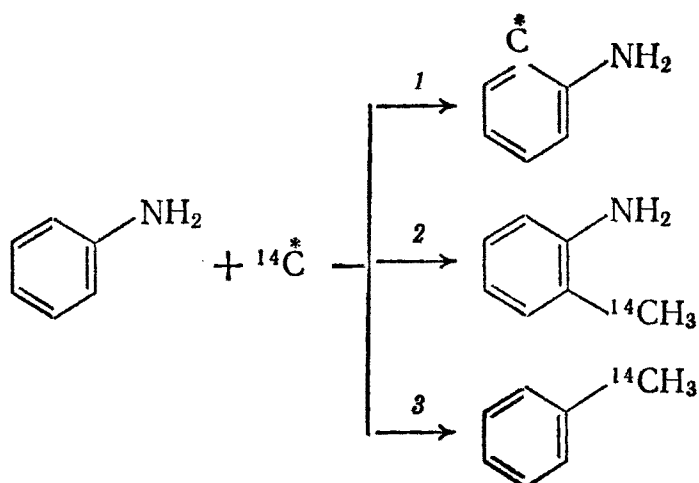
Мы не будем останавливаться на результатах этой работы. В ней были сделаны ошибочные выводы, но важно, что вслед за этой работой начинается интенсивное изучение реакций атомов отдачи за рубежом и в СССР.

Результатом всех этих исследований было всестороннее рассмотрение процесса удержания. Сохранение атомами отдачи связи после ядерной реакции возможно лишь в следующих случаях: а) если энергия связи вновь образованного атома выше его энергии отдачи (изомерный переход, электронный захват, β -распад); б) если доля энергии отдачи, идущая на разрыв связи, меньше энергии отдачи; в) при испускании одновременно нескольких γ -квантов или β -частицы и нейтрино в противоположных направлениях, причем происходит компенсация энергии отдачи.

В результате взаимодействия атомов отдачи в области упругих и неупругих соударений, радиационно-химических и обычных реакций образуются новые молекулы. Фактически это не удержание, но исторически сложилось так, что и этот процесс стали называть удержанием. Для него принято употреблять термин *вторичное удержание*. Долю атомов отдачи, связанных после ядерного превращения в молекулы, называют *кажущимся удержанием*, а связанных в виде исходной (материнской) молекулы — *истинным удержанием*.

Ниже приведены реакции замещения атомов углерода, водорода и азота атомами отдачи углерода-14. На схеме видно вторичное истинное (1) удержание и вто-

ричное кажущееся (1 + 2 + 3) удержание:



В табл. 2 приведены данные по удержанию атомов отдачи галогенов в галогенпроизводных углеводородов после ядерной реакции галогенов с нейтронами.

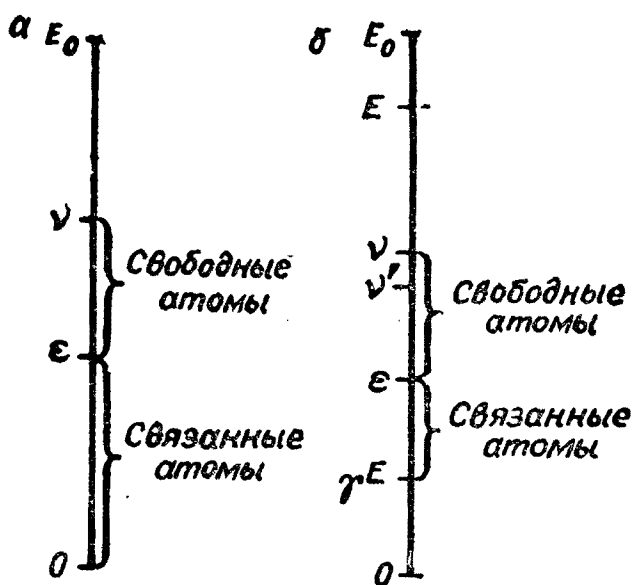
Таблица 2. Удержание в галогенпроизводных органических соединениях

Облучаемое вещество	Ядерная реакция	Удержание, %	
		кажущееся	в виде материнской молекулы
CH_3I	$^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$	56	44
CH_2Br_2	$^{81}\text{Br} (n, \gamma) ^{82}\text{Br}$	67	51
CH_3Br_3	$^{81}\text{Br} (n, \gamma) ^{82}\text{Br}$	69	49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$^{37}\text{Cl} (n, \gamma) ^{38}\text{Cl}$	50	35

Расчет выхода реакций атомов отдачи. В. Либби сделал попытку расчета удержания, исходя из теории упругих соударений. В его работах удержание определялось как вероятность соударения атома отдачи с атомами, входящими в состав молекул. Если атом отдачи сталкивается в области упругих соударений с равным себе по массе, то при лобовом ударе он всю энергию передает последнему. Этот атом порывает связь с молекулой, а атом отдачи становится на его место. При скольльзящем ударе передача энергии будет неполной, причем возможны два варианта — атом отдачи передает атому, с которым соударяется, энергию, достаточную для разрыва связи его с молекулой, а сам имеет энергию достаточную или недостаточную для того, чтобы уйти от остатка молекулы. В первом случае он остается свободным, а во втором — связанным в молекулу (рис. 14).

Рис. 14. Энергетическая шкала атома отдачи при его соударении с атомами равной массы (а) и неравной массы (б):

E_0 — исходная энергия атома отдачи; ν — энергия связи атома в молекуле, исправленная на эффект Зюсса; ϵ — энергия, ниже которой атом отдачи не может уйти от остатка молекулы.



Надтепловые и тепловые реакции атомов отдачи. Атом отдачи, не завязавший химических связей в области упру-

гих атом-атомных столкновений, по предположению В. Либби вступает в область надтепловых процессов. Как мы видели, для атомов отдачи трития и для замещения водорода в молекулах на атомы отдачи с массой более 18 и 6 соответственно упругие соударения не имеют места. Для них, по мнению Ан. Н. Несмеянова, осуществляются неупругие атом-молекулярные столкновения. По законам механики доля энергии, передаваемая атомом отдачи молекуле, равна отношению массы молекул среды к сумме масс молекул среды и атома отдачи. При этом выход реакций замещения атомом отдачи атомов водорода должен быть пропорционален доле энергии, переданной атомом отдачи молекуле при соударении. Это подтверждается опытами Ан. Н. Несмеянова с сотрудниками по замещению водорода в ряде галогенпроизводных углеводов на различные атомы (рис. 15 и 16).

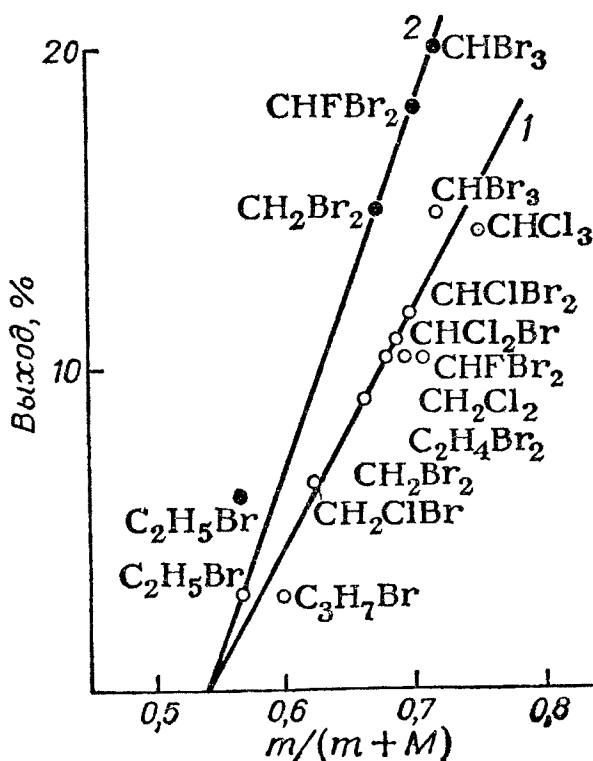


Рис. 15. Зависимость выхода продуктов замещения водорода атомами отдачи брома-82 в галогеналкилах в жидком (1) и твердом (2) состоянии от отношения масс молекул среды (m) и суммы масс молекул среды и атома отдачи (M).

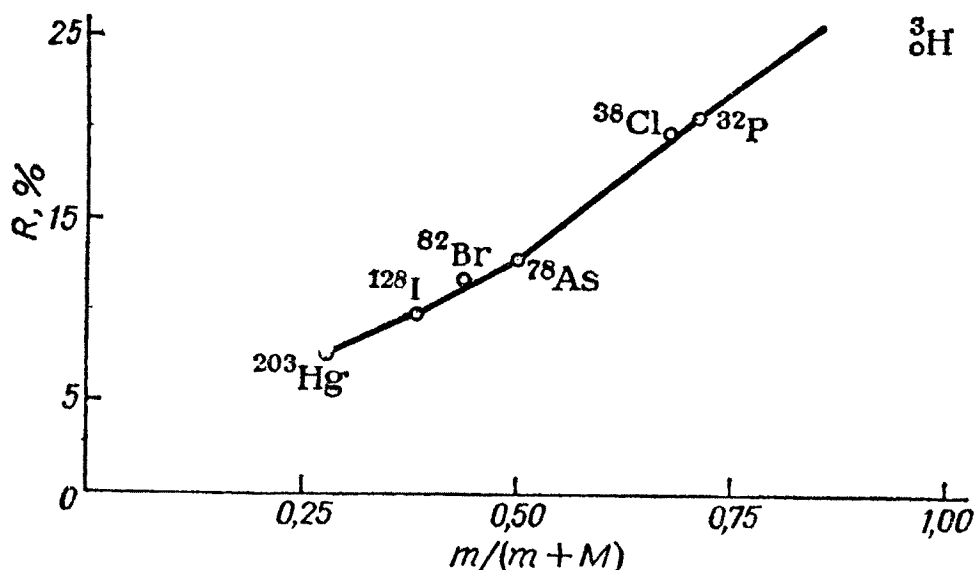


Рис. 16. Зависимость выхода продуктов замещения водорода в бензоле на различные атомы отдачи от отношения массы бензола к сумме масс (m) бензола и атома отдачи (M).

Атомы отдачи, охлажденные до тепловых скоростей, могут вступать в обычные тепловые реакции, реакции изотопного обмена и реакции с радикалами, образующимися под воздействием ядерного излучения.

От чего зависит удержание. На удержание влияют: начальная энергия атома отдачи, соотношение масс соударяющихся частиц (атом отдачи — атом в молекуле или молекула в целом), агрегатное состояние вещества, на которое действует атом отдачи, акцепторы радикалов и возбуждения, добавленные к облучаемому веществу.

Вид зависимости удержания от концентрации добавленного к веществу, на которое действуют атомы отдачи, акцептора радикалов показан на рис. 17 (кривая 1). Акцептор радикалов снижает удержание, так как он вступает в реакцию с радикалами, образованными в процессе облучения. При увеличении концентрации акцеп-

тора все большее число радикалов реагирует с ним, а число радикалов, реагирующих с охлажденными атомами

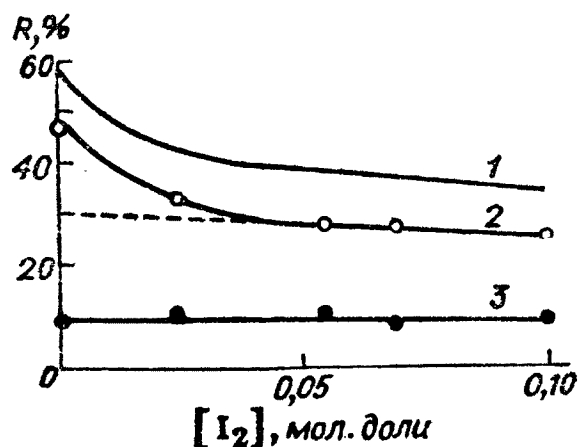


Рис. 17. Зависимость выхода продуктов замещения иода и водорода на атомы отдачи иода-128 при реакции $^{127}\text{I}(n, \gamma) ^{128}\text{I}$ в CH_3I от концентрации добавленного иода:

1 — кажущееся удержание; 2 — удержание в виде $\text{CH}_3 ^{128}\text{I}$; 3 — удержание в виде $\text{CH}_3 ^{128}\text{I} ^{127}\text{I}$.

отдачи, падает. Снижение удержания происходит до тех пор, пока концентрация акцептора радикалов не будет достаточной для того, чтобы все радикалы соединялись только с акцептором. Далее идет прямолинейный участок зависимости удержания от концентрации акцептора радикалов, почти параллельный оси абсцисс, т. е. участок отсутствия зависимости удержания от концентрации акцептора; все радикалы уже захвачены акцептором, следовательно, удержание на этом участке — результат прямого взаимодействия горячих атомов с молекулами среды. Кривая 2 показывает зависимость истинного удержания от концентрации акцептора, кривая 3 — удержание при замещении на атомы отдачи водорода. На кривой 2, как и на кривой 1, прямолинейный участок отвечает удержанию в виде материнской молекулы за счет горячих реакций. Замещение водорода не зависит от присутствия акцептора радикалов, оно — область надтепловых реакций. Экстраполяция прямолинейных участков кривых 1, 2 и 3 на ось ординат позволяет выделить горячие, надтепловые и тепловые реакции.

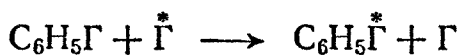
О влиянии массы соударяющихся частиц уже было рассказано. Температура влияет на тепловые реакции и не влияет на горячие и надтепловые реакции. При переходе от одного агрегатного состояния к другому удержание резко изменяется. Оно больше всего для твердого, уменьшается для жидкого и еще меньше для газообразного состояния. В жидком и особенно в твердом состоянии облегчается передача избыточной энергии, вновь образовавшейся в результате соударений возбужденной молекулы; вероятность сохранения последней при этом увеличивается.

Разбавление облучаемого вещества инертным разбавителем снижает вторичное удержание, доводя его при малой концентрации исходного вещества до нуля. Это связано с тем, что образовавшиеся атомы отдачи замедляются при столкновениях с инертным разбавителем, их встреча с материнской молекулой становится все менее реальной и они остаются в свободном состоянии. Горячие и надтепловые реакции не осуществляются.

Есть еще одна категория добавок к материнскому веществу, влияющих на удержание — это *акцепторные возбуждения*. Молекула, образованная атомом отдачи в результате соударения, имеет избыточную энергию и может распасться. Если к облученному соединению добавлено вещество, способное снять с вновь образованной

горячим атомом молекулы возбуждение, то такая молекула сохранится, а удержание тем самым увеличится. Так, добавки бензола и других органических соединений с сопряженными связями к углеводородам, атакуемым атомами отдачи трития, повышают выход продуктов замещения водорода на тритий, так как такие соединения способны, приняв на себя энергию возбуждения вновь образованной тритированной молекулы, рассеять ее без разложения.

Удержание может и уменьшаться при добавке акцепторов возбуждения. Анилин, например, добавленный к облучаемому нейтронами галогенорганическому соединению, реагирует с возбужденной молекулой галогенуглеводорода с образованием галогеноводорода и тем самым снижает удержание:



Следует отметить, что удержание может быть различным в ряде случаев: а) если в результате одинаковых ядерных реакций образуются два различных радиоактивных изотопа одного и того же элемента; б) если при захвате нейтронов двумя стабильными изотопами идет излучение γ -квантов различного спектра; в) если в указанном выше процессе происходит конверсия¹ γ -лучей в различной степени; г) если образующиеся радиоактивные изотопы имеют разные периоды полураспада. В последнем случае различие отсутствует при добавлении к облучаемому веществу акцепторов радикалов. Следовательно, это различие происходит за счет тепловых реакций — радионуклид с большим периодом полураспада имеет большее удержание.

Реакции атомов отдачи в твердых неорганических веществах. Замедление атомов отдачи в твердых веществах проходит те же стадии, что и в жидкостях и газах. В неорганических веществах в области резерфордовского рассеяния атом отдачи проходит 10^3 — 10^4 нм, в области жесткосферных соударений — около 100 нм. В указанных областях соударений атом отдачи создает каскад смещений и нагревает зоны нарушения структуры твердого вещества, образуя *температурные пики*. В области

¹ Конверсия — испускание вместо γ -квантов электронов внутренних оболочек атома.

резерфордовского рассеяния эти пики отстоят друг от друга на значительном расстоянии. В области жестко-сферных соударений, по теории К. Харботла и Н. Сатина, почти вся энергия атома отдачи выделяется в результате всего нескольких соударений, создавая зону разрушений кристаллической решетки. В результате вся энергия переходит в тепловую и в локальной области твердого вещества происходит слияние тепловых пиков в так называемую *горячую зону*.

Время образования, размер и температура горячей зоны могут быть рассчитаны из значения выделяющейся энергии и свойств (теплоемкость, теплопроводность, плотность) твердого вещества. При облучении, например, перманганата калия нейтронами температура горячей зоны, содержащей 120 молекул перманганата калия, составляет 10^4 К. В горячей зоне протекают термические реакции.

Ан. Н. Несмеяновым и А. М. Бабешкиным была предложена термодинамическая модель стабилизации горячих атомов в твердых неорганических веществах, по которой в горячей зоне создается промежуточное метастабильное образование из атомов, входящих в состав вещества. Далее идут самопроизвольные химические реакции распада с уменьшением энергии Гиббса. При этом учитываются все возможные направления реакции.

Выход реакции в том или ином направлении может быть рассчитан из отношения стандартного термодинамического потенциала к сумме стандартных потенциалов всех возможных реакций, идущих с уменьшением энергии Гиббса. Приблизительно можно вместо стандартных термодинамических потенциалов брать теплоты соответствующих реакций. Эти реакции не приводят к полному выравниванию энергии, в зоне сохраняются метастабильные образования, которые переходят в стабильное состояние под воздействием тепла и радиации.

При облучении нейтронами, например, оксида хрома(VI) в горячей зоне образуется $\text{Cr} + 1,5 \text{O}_2$. Стабилизация этого промежуточного соединения с уменьшением энергии Гиббса может идти с образованием ряда продуктов (табл. 3). Другие возможные реакции идут с увеличением энергии Гиббса и могут не приниматься во внимание.

Если облученный оксид хрома(VI) растворить, то радионуклид хрома будет распределяться между двумя возможными степенями окисления — 3 и 6; при этом, как

Таблица 3. Выход продуктов реакций горячих атомов хрома-51 после облучения оксида хрома нейтронами

Продукты реакций $\text{Cr} + 1,5\text{O}_2$	Энергия Гиббса, кДж/моль	Удержание, %
CrO_3	—613	24,0
$\frac{1}{5}\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 + \frac{3}{5}\text{O}$	—474	18,5
$\frac{4}{8}\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 + \frac{3}{8}\text{O}$	—529	20,7
$\text{CrO}_2 + \text{O}$	—344	13,6
$\frac{3}{2}\text{CrO}_2 + \frac{1}{4}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{5}{4}\text{O}$	—269	10,6
$\frac{1}{2}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{O}$	—193	7,6
$\frac{1}{2}\text{CrO}_2 + \frac{1}{2}\text{CrO} + \frac{3}{2}\text{O}$	—113	4,5
$\frac{1}{4}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{CrO} + \frac{7}{4}\text{O}$	—38	1,5

следует из табл. 3, 57 % ^{51}Cr будет находиться в степени окисления 6, что хорошо согласуется с опытным значением (61 %). Аналогичные расчеты для атомов отдачи олова в его оксидах, диоксиде рения, оксидах мышьяка также приводят к хорошему совпадению с опытом.

Для более сложных чем окислы соединений, например для хроматов и дихромата калия, расчет сильно расходится с опытом. Это объясняется тем, что в процессе облучения происходит так называемый радиационный и термический отжиг и первоначальное распределение — удержание по термодинамической модели — изменяется пропорционально логарифму поглощенной веществе дозы излучения и обратно пропорционально температуре облучения. С учетом этих поправок термодинамическая модель дает удовлетворительное совпадение с опытом.

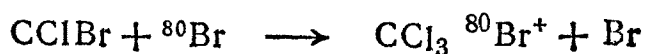
Химические последствия изомерного перехода. При изомерном переходе ядро атома испускает γ -кванты низкой энергии (десятки килоэлектронвольт) и переходит с верхнего на нижний энергетический уровень. В большинстве случаев этот переход сопровождается испусканием *электронов конверсии* — приблизительно той же энергии электронов, как бы выбиваемых с ближайшей к ядру атома орбитали. Энергия отдачи при этих процессах мала (в большинстве случаев меньше энергии связи атома в молекуле) — поэтому образования атомов отдачи и распада молекул, включающих радионуклид, не происходит.

Например, для изомерного перехода брома-80 энергия отдачи при испускании γ -кванта равна всего 0,015 эВ,

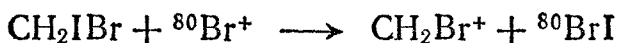
а электрона конверсии — 0,34 эВ. Однако, если взять этилбромид или другие органические производные брома, содержащие ядерный изотоп брома-80 (^{80m}Br) на верхнем энергетическом уровне, то получающийся при изомерном переходе бром-80 на низшем энергетическом уровне оказывается частично в свободном состоянии, вне материнской молекулы. В то же время в диэтилцинке при изомерном переходе цинка-69 m в цинк-69 последний практически весь остается в молекуле диэтилцинка; молекула почти не разрушается, хотя энергия отдачи при испускании γ -кванта больше, чем в первом случае и равна 1,55 эВ, а электрона конверсии — 5 эВ. Но конверсии подвергается лишь несколько процентов γ -квантов.

Разрушение молекул, включающих изотопные ядра, происходит в результате *эффекта Оже*, который заключается в том, что после испускания электронов конверсии на их место в атоме каскадом перескоков с оболочки на оболочку переходят электроны с наружных электронных оболочек атомов. При этом излучаются рентгеновские кванты, которые в свою очередь «выбивают» электроны из верхних электронных оболочек атомов. В результате образуются многократно ионизированные атомы радионуклида: при изомерном переходе брома-80 m 15 % атомов теряют все внешние электроны, 60 % — четыре электрона, 10 % — два электрона и 2 % — один электрон. Положительный заряд радионуклида перераспределяется внутри молекулы, причем создается электростатическое поле отталкивания между радионуклидом и остальной частью молекулы. Если изотопный переход брома-80 m осуществляется в молекуле H^{80m}Br , то в результате эффекта Оже сначала образуется молекулярный ион $\text{H}^{80}\text{Br}^{n+}$, затем заряд переходит на атом водорода и получается $\text{H}^{+80}\text{Br}^{(n-1)+}$. Фрагменты такого иона — H^{+} и $^{80}\text{Br}^{(n-1)+}$ — отталкиваются с большой силой, молекула разрушается и образуется горячий ион $^{80}\text{Br}^{(n-1)+}$. Последний вступает в реакции с окружающими молекулами подобно атому отдачи, образуемому после ядерной реакции.

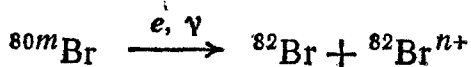
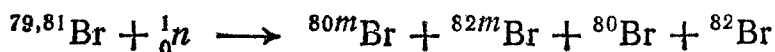
При отсутствии конверсии электронов нет эффекта Оже и распада молекул, горячие атомы не образуются. Кроме того, после эффекта Оже возможно протекание ионно-молекулярных реакций, например:



или



Эти реакции ведут к увеличению (первый случай) или уменьшению (второй случай) удержания дочернего ядра, что приводит к изотопному эффекту, различию в удержании двух изотопов, получающихся в результате изомерного перехода. Радионуклид, у которого конверсия γ -лучей изомерного перехода выше, будет иметь большую долю заряженных горячих атомов. В этом случае большую роль будут играть ионно-молекулярные реакции. Так происходит при образовании изотопов брома — брома-80 и брома-82, которые получаются при облучении броморганических соединений нейтронами по следующей схеме:



Конверсия электронов у брома-82 m больше, чем у брома-80 m , а энергия отдачи брома-82 и брома-80 m почти одинакова. Следовательно, различия в удержании целиком зависят от ионно-молекулярных реакций. Для брома-82 в соединении CCl_3Br удержание равно 49 %, а для брома-80 — 38 %. Для соединения CH_2IBr эти значения составляют соответственно 53 и 64 %.

Химические изменения в результате электронного захвата. Некоторые радионуклиды претерпевают превращение в атомы элемента с зарядом ядра на единицу меньше исходного путем захвата ядром электрона одной из внутренних электронных оболочек атома. Происходит электронный захват. Как и в случае конверсии электронов, на свободное место на внутренней электронной оболочке атома переходит электрон с внешней оболочки, что сопровождается эффектом Оже. Эффект Оже ведет к ионизации дочерних атомов и последующему образованию заряженных атомов отдачи. Превращение кобальта-57 с захватом электрона К-оболочки атома приводит к образованию ионизированных атомов железа-57 с зарядом от +1 до +7.

Перераспределение заряда и последующее кулоновское расталкивание фрагментов не всегда осуществляются. В сложных соединениях, особенно имеющих сопряженные связи, возможна нейтрализация заряда по системе этих связей; при этом распада молекулы не про-

исходит и дочерний атом оказывается в степени окисления материнского.

Процессы, сопровождающие электронный захват, осложняются в твердых веществах образованием под действием электронов Оже радикалов и их реакциями. Эти реакции могут приводить к воссозданию первоначальной молекулы или сопровождаться окислительно-восстановительными процессами.

В твердом веществе возможен также переход процесса Оже с оболочки атома, претерпевающего электронный захват, на соседние атомы, что еще более усложняет последующие реакции. Имеет значение, особенно в бинарных соединениях, и образование катионных вакансий в решетке кристаллов.

Химические изменения при β -распаде. Энергия отдачи при испускании электронов в большинстве случаев мала и может привести к образованию горячих атомов отдачи только для атомов малой массы.

При β -распаде ядра атома происходит изменение заряда ядра. Электронная оболочка исходного материнского атома не отвечает строению электронной оболочки дочернего атома, она должна перестроиться. Эта перестройка происходит внезапно — получается нечто вроде «встряски» электронной оболочки атома, в результате которой образуется возбужденное ядро.

Стабилизация возбужденного ядра идет у легких ядер испусканием γ -квантов, у тяжелых — электронов конверсии. Конверсия электронов сопровождается эффектом Оже. Атом ионизируется, 80—90 % атомов теряют один, 10—20 % — два и более электронов.

В табл. 4 приведены данные по ионизации атомов щелочных металлов, образующихся из радионуклидов инертных газов.

Этот процесс, естественно, приводит к распаду молекул в результате кулоновского расталкивания с образованием ионизированных атомов отдачи и молекулярных, часто неустойчивых ионов.

Небольшие изменения электронной оболочки атомов при β -распаде и их ионизация происходят также в результате выбивания электронов ядерными электронами или γ -квантами, сопровождающими β -распад.

Для легких атомов, т. е. атомов с малой атомной массой, основную роль в последующих химических реак-

Таблица 4. Заряд атомов, образующихся в результате β -распада

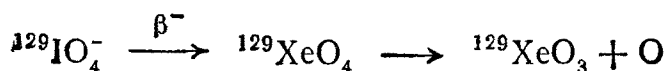
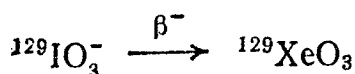
Заряд	Доля атомов с данным зарядом (в %) для процесса:			
	${}^6\text{He} \longrightarrow {}^6\text{Li}$	${}^{39}\text{Ar} \longrightarrow {}^{39}\text{K}$	${}^{85}\text{Kr} \longrightarrow {}^{85}\text{Rb}$	${}^{133}\text{Xe} \longrightarrow {}^{133}\text{Cs}$
1	89,0	85,3	79	80
2	10,6	10,9	10,9	9,4
3	0,4	2,6	3,91	4
4	—	0,9	3,12	3
5	—	0,3	1,51	} 3,4
6	—	0,005	0,56	

ниях дочерних атомов играют устойчивость и реакционная способность молекулярных ионов, а также энергия отдачи, сопровождающая β -распад. Для тяжелых атомов основную роль играет конверсия электронов (эффект Оже) и образование неустойчивых, вследствие изменения природы атома, молекулярных ионов. β -Распад сурьмы-125, например в соединении ${}^{125}\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$, приводит к образованию неустойчивого ${}^{125m}\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2^+$, в результате распада которого получается устойчивый ${}^{125}\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и C_6H_5^+ . При β -распаде трития в составе $\text{C}_2\text{H}_5^3\text{H}$ образуется молекулярный ион $\text{C}_2\text{H}_5\text{He}^+$, который распадается на гелий и молекулярный ион C_2H_5^+ .

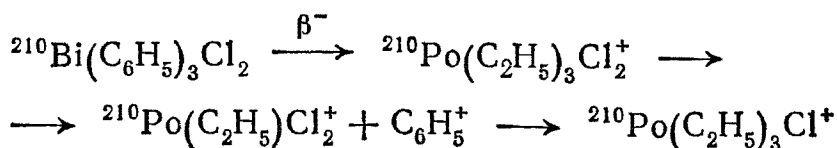
Реакции молекулярных ионов, содержащих радионуклиды, успешно изучаются В. Д. Нефедовым, М. А. Тороповой и Е. Н. Синотовой.

Изучение реакций атомов радионуклидов, получающихся после ядерных превращений, — одна из важных задач радиохимии.

β -Распад приводит к образованию дочернего радионуклида в отличной от материнского соединения химической форме, который может быть отделен от последнего. Это позволяет синтезировать соединения дочернего радионуклида в процессе β -распада. Например, при β -распаде соединений иода-129 получают соединения ксенона-129:



При β -распаде соединений висмута-210 получают соединения полония-210:

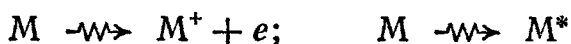


Радиолиз и автордиолиз

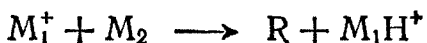
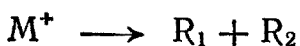
Радиолиз — превращения, происходящие в веществе под действием ионизирующих излучений (α -частиц, протонов, β -частиц, γ -лучей, X-лучей и т. п.), — представляет собой самостоятельный раздел химии.

Авторадиолиз — превращения радиоактивных веществ под действием собственного излучения радионуклидов, входящих в их состав.

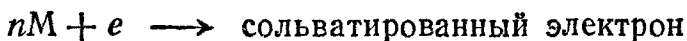
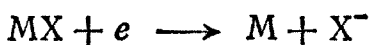
При радиолизе на первом этапе происходит ионизация молекул M с образованием молекулярных ионов или их возбуждение:



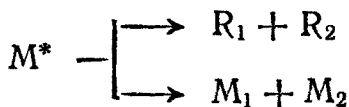
На втором этапе молекулярные ионы распадаются на радикалы R или взаимодействуют с другими молекулами также с образованием радикалов:



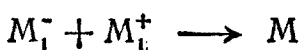
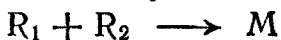
Электроны, выбитые из молекул, после потери ими энергии до значений, меньших потенциала ионизации, захватываются молекулами:



Возбужденные молекулы распадаются на два радикала или две новых молекулы:

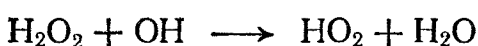
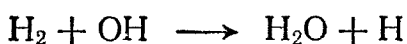
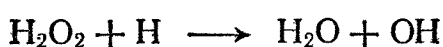
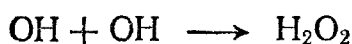
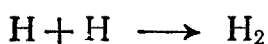
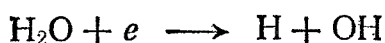
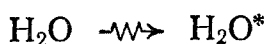
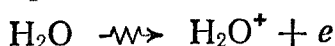


На третьем этапе идут реакции между радикалами или ионами с образованием новых, иногда более сложных молекул:

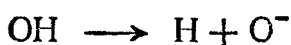
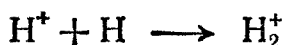
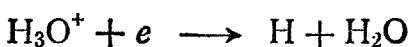


Таким образом, в результате действия ионизирующих излучений происходит распад молекул и их превращение в другие молекулы.

При радиолизе воды, например, идет следующая серия реакций:

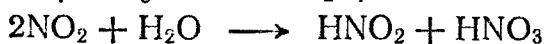
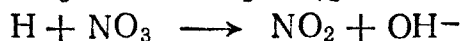
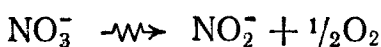


Конечные продукты радиолиза воды — водород, кислород и пероксид водорода. Кроме того, протекают реакции:



В разбавленных растворах на первом этапе происходит радиолиз воды с последующими для этого процесса вторичными реакциями. Растворенное же вещество вступает в окислительно-восстановительные реакции с радикалами и ионами H , OH , HO_2 , O^- , H_2^+ , которые и приводят к окислению или восстановлению растворенных веществ. В растворах, например, церия(III) происходит окисление его до церия(IV); железо(II) окисляется до железа(III).

В концентрированных растворах наблюдается и прямое действие излучения на вещество с последующим протеканием реакций продуктов радиолиза растворенного вещества с продуктами радиолиза воды:



Радиолиз органических соединений протекает с образованием более простых и более сложных соединений.

Продукты γ -радиолиза пентана — водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен, пентаны, гексаны, гептаны, октаны, деканы.

Количественной характеристикой радиолиза является *радиационный выход G — число молекул, разложившихся или образовавшихся при поглощении веществом энергии излучения, равной 100 эВ.*

Под действием собственного излучения радиоактивных веществ происходит авторадиилиз, который можно охарактеризовать долей радиоактивного вещества, разложившегося за определенное время (табл. 5).

Т а б л и ц а 5. Авторадиилиз веществ при β -распаде радионуклидов

Вещество	Радионуклид	G , моль/100 эВ	Доля вещества, разложившегося за год (в %) при активности образца	
			10 мКи/мл	100 мКи/мл
H_2O	3H	4,6	0,01	0,1
C_6H_{12}	^{14}C	4,7	0,5	5
C_6H_6	^{14}C	0,8	0,08	0,8
CH_3OH	^{14}C	10	0,2	2
C_2H_5OH	^{14}C	10	0,8	8
CH_3COOH	^{14}C	10	0,6	6

Вещества, содержащие молекулы, в состав которых входят только радиоактивные атомы (если G их равно 10 моль/100 эВ), будут разлагаться на 50 % через различные промежутки времени:

3H	^{14}C	^{32}P	^{35}S	^{36}Cl	^{59}F
5,24 сут	292 сут	12,6 с	1,62 мин	8,35 лет	3,22 мин

Таким образом, хранение радиоактивных веществ имеет ограничение по времени. Их сохранность может быть увеличена в тонких слоях, лучше мономолекулярных, адсорбированных на веществах с сильно развитой поверхностью, в которых доля поглощенного излучения мала. Авторадиилиз может быть также уменьшен диспергированием радиоактивного вещества в большом объеме растворителя.

В водных растворах радиоактивных веществ идут реакции с продуктами радиолиза воды, а также окислительно-восстановительные реакции.

Трансурановые элементы в растворах подвергаются авторадиилизу. При этом происходит восстановление

высших степеней окисления и окисление более низких степеней в высшие. Нептуний(VI), плутоний(VI) и америций(VI), например, в кислой среде восстанавливаются до нептуния(V), плутония(V), америция(V) и далее — до плутония(IV) и америция(III). В свою очередь, плутоний(IV) и нептуний(IV) окисляются до плутония(V) и нептуния(V). В щелочной среде нептуний(VI) и плутоний(VI) окисляются до нептуния(VII) и плутония(VII).

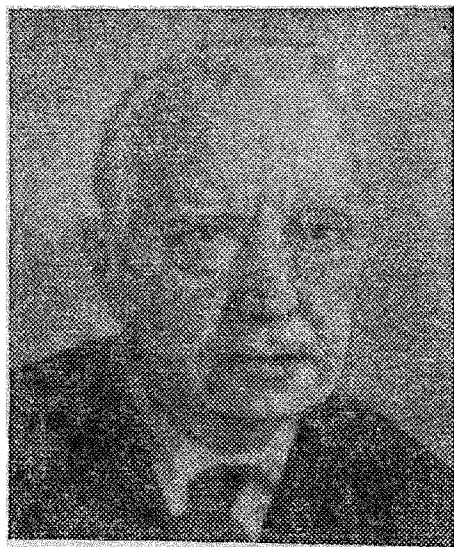
Авторадиолиз должен приниматься во внимание при изучении химических свойств радиоактивных элементов. Этот раздел радиохимии активно развивается в настоящее время. Серьезные работы по авторадиолизу растворов актиноидов проведены в СССР М. В. Владимировой с сотрудниками и группой В. Я. Васильева.

Радиохимический анализ продуктов ядерных процессов

Изотопы какого или каких химических элементов получают при ядерной реакции? Вопрос этот сравнительно просто решается, если в результате ядерного процесса получается один радионуклид. Самым эффективным методом анализа оказался в данном случае *метод изотопных носителей*, или *метод изоморфной сокристаллизации*. Если, например, в результате ядерной реакции получен радионуклид, который выделяется с барием в качестве носителя, то при условии изоморфного соосаждения возможны два варианта: а) радионуклид — химический аналог носителя; б) радионуклид — изотоп носителя. Проведение дробной кристаллизации или дробного осаждения решает этот вопрос. Если это аналог бария, то при проведении дробной кристаллизации удельная радиоактивность осадка (радиоактивность единицы массы) будет расти. Это наблюдала М. Кюри при выделении радия с носителем — барием. Если радионуклид — изотоп носителя, то последовательные кристаллизации не меняют удельной радиоактивности осадка. Такую картину наблюдали О. Ган и Ф. Штрассман при выделении осадка бария из раствора продуктов деления урана.

Радиохимический анализ особенно важен в случаях, когда в результате ядерного процесса получается смесь радионуклидов. Это наблюдается в процессе деления ядер урана, плутония и других элементов при облучении

α -частицами, протонами и другими источниками высокой (50—600 МэВ) энергии. В этом случае приходится прибегать сначала к групповому разделению элементов одним из следующих методов: а) групповым осаждением сходных элементов; б) хроматографическим отделением групп элементов; в) экстракционным отделением групп элементов; г) электролитическим отделением групп элементов. За этим следует выделение отдельных радионуклидов из смеси одним



А. П. Виноградов.

из приведенных выше методов. Здесь на сцену выходят, кроме методов соосаждения и адсорбции, хроматография, экстракция, электрохимические методы, отгонка, выщелачивание, метод ядер отдачи. Все эти методы широко применяются при производстве радионуклидов.

Радиохимический анализ является основой для идентификации продуктов сложных ядерных процессов. Действительно, например, при облучении гафния протонами высокой энергии образуется сложная смесь радионуклидов, среди которых, в частности, обнаружен радионуклид церия, заряд ядра которого на 14 единиц меньше исходного заряда ядра гафния. Но церий — не единственный продукт этого ядерного процесса, а один из многих.

Аналогичная картина образования сложной смеси радионуклидов наблюдается при делении ядер урана-235 и плутония-239 под действием нейтронов или при делении ядер тяжелых элементов под действием частиц высокой энергии.

Работы по радиохимическому анализу продуктов расщепления ядер частицами высоких энергий велись в Дубне под руководством А. П. Виноградова и А. К. Лаврухиной.



ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Что такое радиоактивные элементы

Радиоактивными называются химические элементы, все изотопы которых радиоактивны, т. е. совокупность радиоактивных атомов с одинаковым зарядом ядра. Атомы изотопов данного химического элемента различаются по массе и имеют различные периоды полураспада, характер и энергию излучения.

Ряд химических элементов имеет в своем составе радиоактивные изотопы, но такие элементы не принято называть радиоактивными (табл. 6).

Таблица 6. Природные радиоактивные изотопы
нерадиоактивных элементов

э. з. — электронный захват

Изотоп	Содержание в элементе, %	Период полураспада, лет	Тип распада	Изотоп	Содержание в элементе, %	Период полураспада, лет	Тип распада
^{40}K	0,0118	$1,28 \cdot 10^9$	β^-	^{149}Sm	13,9	$\approx 4 \cdot 10^{14}$	α
^{50}V	0,25	$6 \cdot 10^{15}$	э. з.	^{152}Gd	0,2	$1,1 \cdot 10^{14}$	α
^{87}Rb	27,83	$5 \cdot 10^{11}$	β^-	^{176}Lu	2,60	$3 \cdot 10^{10}$	β^-
^{96}Zr	2,80	$> 3,6 \cdot 10^{17}$	β^-	^{174}Hf	0,2	$2 \cdot 10^{15}$	α
^{115}In	95,72	$5 \cdot 10^{14}$	β^-	^{180}Ta	0,012	$> 10^{13}$	э. з.; β^-
^{123}Te	0,87	$1,2 \cdot 10^{13}$	э. з.	^{187}Re	62,6	$7 \cdot 10^{10}$	β^-
^{144}Nd	23,87	$5 \cdot 10^{15}$	α	^{190}Pt	0,01	$6 \cdot 10^{11}$	α
^{147}Sm	15,1	$1,06 \cdot 10^{11}$	α	^{192}Pt	0,79	$\approx 10^{15}$	α
^{148}Sm	11,3	$1,2 \cdot 10^{13}$	α				

Химия радиоактивных элементов отличается от химии нерадиоактивных теми особенностями, о которых упоминалось выше. В природных объектах (рудах) и при искусственном получении радиоактивных элементов они имеют сверхнизкую концентрацию; изучение их

свойств проводится обычно с использованием специфических методов на индикаторных или ультрамалых количествах. Лишь уран и торий с первых лет их открытия изучались обычными методами. В последние годы появилась возможность изучения таких элементов, как нептуний, плутоний, технеций, полоний и некоторые другие в аналитических количествах. Однако существуют ограничения, связанные с явлениями авторадии, которые не всегда позволяют работать с такими количествами или растворами значительных концентраций. Естественно, что свойства радиоактивных элементов подчиняются периодическому закону.

Радиоактивные элементы делят на *природные* (естественные) и *искусственные*. К природным относят элементы с порядковыми номерами от 84 до 92: уран, торий и продукты их распада, полоний, астат, радон, франций, радий, актиний и протактиний. К искусственным относят технеций, прометий и так называемые *трансурановые элементы* с порядковыми номерами от 93 до 107: нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий, nobelий, лоуренсий, курчатовий и № 105—107. Элементы от актиния (№ 89) до лоуренсия (№ 103) составляют группу, которую называют *актиноидами*.

Деление радиоактивных элементов на естественные и искусственные условно. Астат впервые был получен искусственно, а позже его короткоживущие изотопы были обнаружены в семействах урана-238, урана-235 и тория-232. Искусственный элемент плутоний в концентрации 10^{-14} г на 1 г урана находится в рудах урана. Радиоактивные изотопы всех естественных элементов получены искусственно. Надо иметь в виду, что за исключением урана и тория, находящихся в рудах, мы имеем дело не с изотопной смесью элемента, а с его конкретным изотопом.

Радионуклиды в природе Земли

Естественные радиоактивные элементы в природе. Уран и торий широко распространены в природе. Они содержатся в рудах, горных породах, почве, водах морей, озер и рек. Изотопы урана — уран-238 (период полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет), уран-235 (период полураспада $7,07 \cdot 10^8$ лет) и тория — торий-232 (период полураспада

$1,4 \cdot 10^{10}$ лет) имеют продолжительность жизни, сравнимую со временем существования Земли, и сохранились в земной коре с момента ее образования. Продукты распада изотопов урана и тория находятся в рудах урана и горных породах в количествах, которые могут быть найдены из закона радиоактивного равновесия при распаде членов семейства радиоактивных элементов. По этому закону произведение числа радиоактивных атомов дочернего радионуклида N_d , умноженное на постоянную его распада λ_d (постоянная распада обратно пропорциональна периоду полураспада и представляет собой долю радиоактивных атомов, распадающихся за единицу времени), равно произведению числа атомов материнского радионуклида N_m , умноженному на постоянную его распада λ_m :

$$N_m \lambda_m = N_d \lambda_d$$

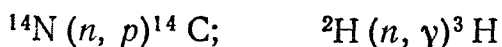
Следовательно, так называемые *равновесные руды* содержат все элементы семейства в определенном соотношении. Равновесие нарушается при разрушении горных пород воздействием на руды воды и компонентов воздуха. Легкорастворимые компоненты, например радий, находящийся вне узлов решетки твердого вещества, вымываются и оказываются в водах или во вторичных отложениях. Короткоживущие радионуклиды, подвергаясь радиоактивному распаду, исчезают, а имеющие большую продолжительность жизни (например, протактиний-231, радий-226, торий-230 и другие), сохраняются тысячелетиями. Поэтому радий содержится в почве, в водах рек и морей. Радон, образующийся из радия, и его продукты распада содержатся в атмосфере.

Уран и радий из почвы попадают в растения, а из них в организмы животных и человека. Содержание урана в растениях — 10^{-5} — 10^{-8} %, радия — 10^{-12} %, в организмах животных — 10^{-13} %. В растениях и организмах животных содержатся и радиоактивные изотопы других элементов, особенно много калия-40.

Природные радиоактивные элементы играют большую роль в тепловом балансе Земли. В тридцатикилометровой толще земной коры выделяется $7,14 \cdot 10^{20}$ Дж теплоты в год, во всей Земле — $17,89 \cdot 10^{20}$ Дж; это почти равно годовой потере теплоты Землей. Три миллиарда лет назад выделение теплоты было вдвое, а четыре миллиарда лет втрое больше, чем в настоящее время; пять

миллиардов лет назад планета находилась в состоянии раскаленного газа.¹

Продукты ядерных процессов, протекающих в природе. В результате действия космических лучей на атомы элементов, входящих в состав атмосферы (азот и кислород), происходит образование нейтронов. В свою очередь, нейтроны действуют на ядра атомов азота и дейтерия — изотопа водорода, входящего в состав паров воды. В результате ядерных реакций образуются углерод-14 и тритий:



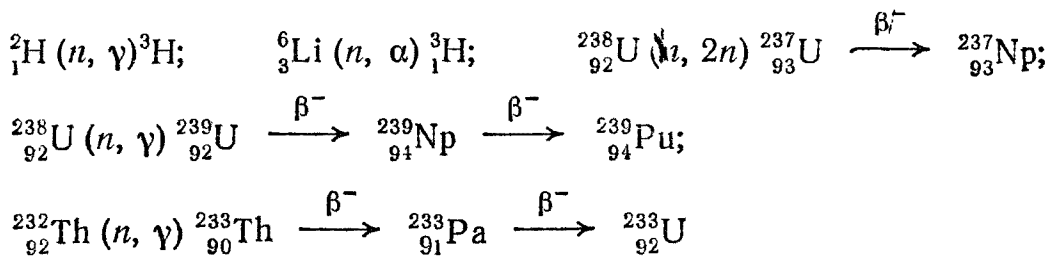
Ядра отдачи углерода-14 и трития, взаимодействуя с кислородом, образуют углекислый газ ($^{14}\text{CO}_2$) и воду ($^3\text{H}_2\text{O}$). Радиоактивные молекулы поглощаются растениями, а из них переходят в организмы животных и человека. Содержание углерода-14 в живых растениях и организмах животных приблизительно постоянно. Так как поток космического излучения можно считать постоянным, постоянны и доля углерода-14 в углекислом газе, и поступление его в растения, и радиоактивный распад. Поступление радионуклида углерода в погибшие растения прекращается, а его распад продолжается в соответствии с законом радиоактивного распада. Это дает возможность по доле углерода-14 в остатках растений и животных определять в пределах нескольких десятков тысяч лет время их гибели (период полураспада углерода-14 составляет примерно 6000 лет).

α -Распад урана, тория и некоторых других естественных радиоактивных элементов приводит к образованию ряда радионуклидов: $[^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Na}]^2$. Нейтроны, выделяющиеся при этой и других реакциях $[^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}]$, а также при спонтанном делении урана, взаимодейст-

¹ Помимо этой гипотезы, существует теория «холодного» происхождения Земли, согласно которой наша планета образовалась 4,6 миллиарда лет назад в результате слипания холодных частиц, наполнявших космос, под воздействием гравитационных сил и притяжения Солнца.

² Здесь и далее дается краткое изображение ядерной реакции: слева — облучаемый изотоп, справа — продукт реакции; в скобках слева — ядерный снаряд, справа — вылетающая частица или фотон.

вуют с рядом элементов, образуя радионуклиды:

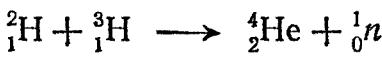


Короткоживущие изотопы, образующиеся в таких ядерных реакциях, быстро распадаются, содержание их в земной коре ничтожно; долгоживущие, такие, как нептуний-237 и плутоний-239 накапливаются в рудах урана. Спонтанное деление ядер урана и деление их под действием нейтронов приводят к накоплению в уране некоторых долгоживущих радионуклидов, например технеция-99 (период полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет), прометия-147 (период полураспада 2,26 лет) и ряда других. Многие радионуклиды попадают в организм человека с водой, с животной и растительной пищей (табл. 7).

Т а б л и ц а 7. Содержание некоторых радионуклидов в теле человека (в расчете на 70 кг массы)

Радионуклид	Содержание радионуклида, г	Число атомов радионуклида	Радиоактивность, Бк
${}^3\text{H}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	37
${}^{14}\text{C}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^3$
${}^{40}\text{K}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{20}$	$4 \cdot 10^3$
${}^{226}\text{Ra}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	2,8
${}^{238}\text{U}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{16}$	0,24
${}^{235}\text{U}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{14}$	0,011

Продукты ядерных взрывов в природе. В результате испытания и применения ядерного оружия — атомных и водородных бомб — продукты взрывов через атмосферу распространяются по всему земному шару. При взрыве атомной бомбы в атмосферу поступают продукты деления урана или плутония и их неразделившиеся ядра; кроме того, выделяется большое число нейтронов. Водородная бомба в качестве запала имеет атомную бомбу, а термоядерная реакция



порождает большой поток нейтронов, образующих с окружающими веществами различные радионуклиды,

Радиоактивные продукты ядерных взрывов, заражая водные источники и почву, концентрируются в сельскохозяйственных продуктах, в организмах животных и человека. Некоторые из них способны скапливаться в отдельных органах, например, стронций-90 — в костной ткани.

В настоящее время доза излучения от продуктов ядерных взрывов мала по сравнению с дозой, создаваемой космическими лучами и естественными радионуклидами, находящимися в теле человека. Однако дальнейшее накопление этих продуктов в природе представляет большую опасность. Поэтому СССР ведет неустанную борьбу за полное запрещение испытаний и применения ядерного оружия.

Уран (U). Уран был «открыт» М. Г. Клапротом в 1789 году, задолго до открытия А. Беккерелем радиоактивности. Восстанавливая углем природный желтый оксид, содержащийся в смоляной руде, М. Г. Клапрот получил черный порошок, принятый им за элемент. Лишь в 1841 году Э. Пелиго установил, что полученное М. Г. Клапротом вещество представляло собой оксид. Металл был получен им при восстановлении хлорида металлическим калием. Элементу была приписана атомная масса 120. Д. И. Менделеев в 1872 году удвоил атомную массу урана и поместил его в VI группе периодической системы.

Природный уран содержит три изотопа с массовыми числами 238(99,2739 %), 235(0,7204 %) и 234(0,0057 %). Последний изотоп — продукт последовательного α -, затем β - и еще раз β -распада урана-238 — имеет период полураспада $2,47 \cdot 10^5$ лет. Уран-238 и уран-235 — родоначальники радиоактивных семейств. Все эти изотопы являются α -излучателями. В настоящее время искусственно получено еще 13 изотопов урана и один ядерный изомер.

По распространенности уран занимает 38-е место среди элементов. Его содержание в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-4}$ % (по массе). Он находится в горных породах, в почве ($1,2 \cdot 10^{-5}$ — $9,3 \cdot 10^{-5}$ %), в реках и морях ($5 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-8}$ %), в океане ($1 \cdot 10^{-7}$ %). Небольшая часть урана образует руды, которых известно более 100. Кроме руд магматического происхождения, уран образует на дне бывших морей осадочные рудные месторождения.

Описать свойства урана в кратком изложении невозможно. Этому элементу посвящено много книг, здесь мы остановимся лишь на некоторых его свойствах.

Уран — похожий на сталь блестящий металл, его температура плавления 1132°C , кипения 4690°C . Эти параметры у урана более низки, чем у молибдена и вольфрама — элементов VI группы периодической системы, в которую его поставил Д. И. Менделеев. Уран обладает полиморфизмом. По свойствам он сходен с нептунием, плутонием и америцием, составляющими по М. Гайсинскому группу уранидов. По актинидной гипотезе Г. Сиборга уран — член группы актиноидов, гомолог лантаноида неодима. В высшей степени окисления (шесть) уран сходен с вольфрамом, а в элементарном состоянии и в низших степенях окисления — с неодимом, с которым он сходен и по строению электронной оболочки.

Уран — активный химический элемент, реагирующий практически со всеми химическими элементами, кроме инертных газов. На воздухе окисляется, при нагревании горит, в порошкообразном состоянии пирофорен. С кипящей водой и паром реагирует с выделением водорода и образованием гидрида. С азотом при нагревании образует нитрид, с галогенами — ряд галогенидов, с углеродом — карбиды, с фосфором — фосфиды. С металлами уран дает ряд интерметаллических соединений. Важнейшее его соединение — легколетучий гексафторид, который применяется для разделения изотопов урана в газовой фазе. Металлический уран и его диоксид служат ядерным горючим в реакторах.

Уран растворяется в соляной и азотной кислотах. С последней образуются соединения урана(IV) и (VI). Разбавленная серная, хлорная и фосфорная кислоты реагируют только в присутствии окислителей; концентрированные кислоты растворяют металл. Уран(III) и (IV) образует гидратированные и гидролизующиеся ионы U^{3+} и U^{4+} , уран(V) и (VI) дает оксикатионы UO_2^+ и UO_2^{2+} . Уран(III) легко окисляется, разлагая даже воду. Ионы урана — сильные комплексообразователи, особенно U^{4+} . По силе комплексообразования ионы располагаются в ряд: $\text{U}^{4+} > \text{U}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{UO}_2^+$.

Торий (Th). Открытый в 1828 году Й. Я. Берцелиусом элемент был назван им по имени скандинавского

бога Тора. Лишь в 1898 году супругами Кюри он был причислен к радиоактивным элементам. Торий-232 — родоначальник семейства радиоактивных элементов. Кроме того, в радиоактивных семействах образуются торий-230, торий-234, торий-227, торий-231 и торий-228. Искусственно получено еще 9 изотопов тория. Хотя торий довольно широко распространен в природе ($8 \cdot 10^{-4} \%$), известно сравнительно немного его руд.

Торий — металл, обладающий полиморфизмом. Он имеет высокие температуры плавления (1750°C) и кипения (4200°C), немногим более низкие, чем элементы IV группы периодической системы цирконий и гафний. Также как протактиний и уран, торий обладает двойственностью свойств. С одной стороны, он сходен с цирконием и гафнием, а с другой стороны, как член группы актиноидов он является гомологом лантаноида церия. По строению электронной оболочки торий несколько отличается от церия и похож на гафний.

В соединениях торий имеет степень окисления четыре. Более низкие степени окисления могут быть получены при действии сильных восстановителей. Торий — химически активный металл. На воздухе он окисляется медленно, при нагревании — быстро. В виде стружки горит, порошок его пирофорен; с кипящей водой образует оксид. При нагревании реагирует с галогенами, азотом, серой и другими элементами.

Торий растворим в хлороводороде; с фтороводородом, серной, азотной и концентрированной фосфорной кислотами реагирует медленно. Концентрированная азотная кислота пассивирует металл. Торий в виде диоксида в прежние времена употребляли для производства колпачков осветительных газовых горелок, так как он увеличивал яркость свечения пламени. Позже его использовали для легирования сплавов магния с марганцем, цирконием и редкими землями с целью получения термически устойчивых сплавов, в качестве катализатора при крекинге нефти и получении жидкого топлива из угля.

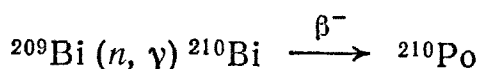
Торий — потенциальное ядерное горючее. При облучении нейтронами из него получается делящийся изотоп урана с массовым числом 233, что возможно определит его основное применение в будущем.

Полоний (Po). Полоний — элемент VI группы периодической системы. Наиболее важный естественно-радиоактивный его изотоп, открытый супругами Кюри, полоний-210 имеет период полураспада 138 сут и является α -излучателем. Высокая радиоактивность заставляет проводить работу с ним в закрытых боксах, так как α -излучение вызывает образование аэрозолей. Кроме того, полоний обладает «ползучестью», заражая поверхность аппаратуры, с которой приходится работать. Попадание полония внутрь организма людей, работающих с ним, должно быть исключено. В природе полоний содержится в рудах урана; в 1 т октаоксида триурана U_3O_8 содержится 0,064 мг полония — $7,6 \cdot 10^{-11}$ г на 1 г урана.

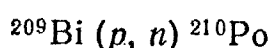
Полоний — легкоплавкий и легколетучий элемент с температурой плавления 254°C , кипения 962°C . Он сходен со своими аналогами в подгруппе периодической системы — селеном и теллуром, обладает свойствами как неметалла, так и металла. Химия полония очень богата. В гидридах и полонидах его степень окисления — 2, в галогенидах, сульфидах и нитридах +2 и +4, в солях кислородных кислот полония +4 и +6.

Первые исследования по химии полония проводились с естественным полонием-210, получающимся в результате распада радия-D (^{210}Pb). Разделение RaD, RaE и полония было описано выше. Работа проводилась с индикаторными количествами элемента В. Г. Хлопиным и А. Г. Самарцевой. Так, например, по соосаждению окисленного раствора полония с теллуридами свинца и калия было показано образование полонатов свинца (II) и калия PbPoO_4 и $\text{K}_2\text{PoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Однако соосаждение нельзя было считать достаточным доказательством по причинам, изложенным выше. А. Г. Самарцевой было показано также, что при действии на теллур, содержащий полоний, гидросульфита натрия в щелочной среде в атмосфере водорода образуется полонид натрия Na_2Po . Доказательством служило распределение полония между раствором и осадком Na_2Te по закону Хлопина. Существование полония (VI) в растворе было показано Д. М. Зивом на кривых электролитического разложения полония (IV).

В настоящее время получено 19 искусственно-радиоактивных изотопов полония и 6 ядерных изомеров. Искусственно получен и полоний-210 облучением нейтронами висмута по реакции:



Полоний-210 стал доступен в больших количествах для изучения и практического использования. Более долгоживущий изотоп полония с массовым числом 209 (период полураспада 103 года) получается, правда, с примесью свинца-209, облучением висмута в циклотроне протонами:



Отделить полоний от висмута можно вакуумной разгонкой, экстракцией расплавленной щелочью с последующей очисткой сопутствующих элементов соосаждением, жидкостной экстракцией, хроматографией или электрохимически.

Полоний хорошо растворяется в соляной кислоте с образованием хлорида полония(II), который под действием собственного излучения переходит в хлорид полония(IV), а в присутствии дихромата калия окисляется, образуя дихлорид-диоксид полония(IV). Полоний растворяется в серной и азотной кислотах. При сплавлении с едким натром образуется полонид натрия.

Большие работы по получению полонидов различных металлов были проведены З. В. Ершовой. Соединения полония-210 оказались практически важными для получения источников тепла и электрической энергии и были применены на спутниках, луноходе и других космических аппаратах.

Радий (Ra). История открытия радия читателю уже известна. Следует сказать, что кроме радия-226, открытого супругами Кюри, в семействах радиоактивных элементов были найдены изотопы радия MsThI , ThX и AcX — радий-228, радий-224 и радий-225. Искусственно получен 21 изотоп радия.

Попытки О. Гана обнаружить стабильные изотопы радия в рудах бария по оптическим спектрам после концентрирования возможного спутника бария дробной кристаллизацией его бромида (при предполагаемом обогащении в 500000 раз) дали отрицательный результат.

В природе радий является спутником урана. В равновесных рудах урана на 1 г урана приходится $3,4 \cdot 10^{-7}$ г радия-226. В результате вымывания из руд урана радий образует так называемые вторичные минералы, соосаждаясь с барием, кальцием и свинцом. Радий содержится в горных породах, почве, воде рек и морей, в животных и растительных тканях.

Исследования свойств радия проводились как с ультрамалыми концентрациями элемента, так и с весовыми количествами. В 1910 г. М. Кюри и А. Дебьерн получили металлический радий электролизом водного раствора хлорида радия на ртутном катоде. Ртуть из образовавшейся амальгамы отделяли отгонкой в токе водорода. Радий оказался белым блестящим металлом с температурой плавления 960°C , кипения 1140°C . Он более летуч, чем барий. При радиоактивном распаде 1 г радия-226 выделяется 545 Дж/ч. В темноте радий светится.

Радий — элемент II группы периодической системы из подгруппы щелочноземельных металлов, аналог бария. На воздухе радий чернеет, образуя нитрид, легко окисляется, бурно разлагает воду с выделением водорода. С солями своего аналога бария соосаждается изоморфно, образует аналогичные растворимые и нерастворимые соли, во всех соединениях имеет степень окисления два.

В настоящее время радий используют для получения радона. Ранее его применяли в медицине для лучевой терапии, в дефектоскопии литья и сварных швов, в смесях с сульфидом цинка для изготовления светосоставов, а также в смеси с бериллием в качестве источника нейтронов. В последнее время в этих целях в большинстве случаев используют искусственные радионуклиды.

Радон (Rn). Радон — продукт α -распада естественных изотопов радия в рядах распада тория-232 (торон), урана-235 (актинон) и урана-238 (радон). Последний — α -излучатель с периодом полураспада 3,825 сут — наиболее долгоживущий изотоп. Искусственно получено 24 изотопа радона и 2 ядерных изомера.

Радон принадлежит к группе инертных газов. В природе, благодаря широкой распространенности урана, радия и тория в рудах, почве и водах, радон содержится в атмосфере над поверхностью суши ($7 \cdot 10^{-10}$ г/м³) и океана ($2 \cdot 10^{-11}$ г/м³). Содержание радона понижается

с увеличением расстояния от Земли и составляет на высоте 7 км всего 7 % от содержания у поверхности.

Исследования радона проводились с микроколичествами, а в ряде случаев и с весовыми количествами элемента. Так были определены атомная масса (222,4), температуры плавления (-71°C) и кипения ($-68,8^{\circ}\text{C}$), критическая температура ($104,4^{\circ}\text{C}$). Физические свойства радона закономерно вписываются в ряд инертных газов. Твердый и жидкий радон светится ярко-голубым цветом.

Радон химически инертен, однако Б. А. Никитин методом соосаждения доказал образование радоном клатратных соединений в системах: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{S} - \text{Rn}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_2 - \text{Rn}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{Rn}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{Rn}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{HCl} - \text{Rn}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{HBr} - \text{Rn}$.

Недавно были получены окислением жидким фтором, а также фторидами криптона и ксенона фториды радона, подобные соединениям ксенона, — фторид радона(II) и, возможно, радона(IV), а также ряд комплексов фторида радона(II) с фторидами других металлов. Доказательством образования фторида радона(II) служит аналогия его поведения с фторидом ксенона(II), при гидролизе и пиролизе — разложение с выделением газообразного радона. Кроме того, при сокристаллизации фторида радона с фторидами ксенона(II), (III) и (IV) изоморфное распределение по закону Хлопина наблюдается только с фторидом ксенона(II). Дальнейшее окисление приводит к образованию фторидов радона с большей степенью окисления, что также доказывается аналогией в поведении его с фторидами ксенона при гидролизе, пиролизе и сокристаллизации.

Радон-222 получают накоплением из растворов радия-226. При этом радон загрязняется продуктами радиолиза воды, очистку от которых проводят последовательным пропусканием над нагретой медью и ее оксидом, после чего газ сушат над фосфорным ангидридом.

В растворенном в воде виде радон применяют для лечения ряда заболеваний — ревматизма, радикулита и т. п. Ампулы, наполненные порошком оксида бериллия и радоном, служат источниками нейтронов. Радон используют для проверки утечки газов в трубопроводах, а также в исследовательской практике для изучения превращений в твердых веществах (эманационный метод). Сам радон и продукты его распада, отлагаясь внутри организма, наносят ему повреждения,

Астат (At). Астат — элемент VII группы периодической системы. С его открытием было заполнено место элемента № 85 в периодической системе. Астат — химический аналог галогенов, сходный, с одной стороны, с иодом, с другой стороны, с полонием и висмутом; обладает более металлическими свойствами, чем иод.

Попытки обнаружить элемент № 85 в природе как спутник иода, продукт α -распада франция или β -распада полония не увенчались успехом. Его искали в морской воде, в продуктах распада радия и радона, в урановой смолке, монаците и других минералах. В ряде ошибочных открытий он получал названия алабамий, декин, гельвеций, анлогельвеций, лептин. Лишь в 1940 году астат был получен искусственно облучением висмута α -частицами, ускоренными в циклотроне. Короткоживущие его изотопы были найдены в продуктах распада изотопов радия в семействах урана-238, урана-235 и тория-232. Открытие этих изотопов стало возможным после изучения ряда свойств астата-211, полученного в циклотроне. Астат-211 имеет период полураспада всего 7,2 ч. Все исследования его свойств проводились ультрамикрхимическими методами на индикаторных количествах с растворами концентрацией 10^{-9} — 10^{-13} г/л или были получены экстраполяцией свойств других галогенов.

Астат — легколетучий элемент, поэтому его отделение от облученного висмута может проводиться отгонкой в вакууме или токе гелия. Именно этот путь позволил Б. Карлику и Т. Барнету выделить изотопы астата с массовыми числами 215, 216 и 218 из продуктов распада изотопов радия — радия-А, тория-А и актиния-А.

При восстановлении растворов, содержащих астат, он изоморфно соосаждается с иодидом серебра и таллием, т. е. находится в растворе в виде астатид-иона At^- . При действии водорода в момент выделения на растворы астата образуется астатоводород. Астатид-ион при окислении переходит в легко экстрагируемый четыреххлористым углеродом элементарный астат, а затем в ион AtO_3^- , так как изоморфно соосаждается с иодатом серебра. При окислении возможно получается ион AtO_4^- . При восстановлении иона AtO_3^- мягкими восстановителями он не соосаждается с иодидом и иодатом серебра, а также не экстрагируется четыреххлористым углеродом, следова-

тельно, присутствует не в форме At_2 , At^- или AtO_3^- , а очевидно в форме AtO_2^- или AtO^- .

В азотнокислых растворах в присутствии дихромата астат образует однозарядный катион, так как соосаждается с ионом Cs^+ в виде хромата и фосфоровольфрамата. Кроме того, в этой форме он адсорбируется на фосфоровольфрамате цезия, образует ион AtCl_2^- , при электролизе выделяется на катоде, из солянокислых растворов соосаждается с сульфидами полония, свинца и висмута.

Кроме астата-211 среди синтезированных в ускорителях изотопов при бомбардировке урана и тория α -частицами или протонами высокой энергии на синхрофазотроне идет реакция расщепления ядер, в результате которой получается, в частности, астат-210 — α -излучатель с периодом полураспада 8,3 ч. Его получение, выделение из сложной смеси радионуклидов и исследование многих свойств было проведено в Дубне В. А. Халкиным с сотрудниками.

Возможно, что астат-211, испускающий только α -лучи, найдет применение вместо иода-131 для лечения щитовидной железы. Он, как и иод, накапливается в щитовидной железе, а его α -частицы, имея малый пробег, не затрагивают облучением других тканей и значительно более действенны, чем β -лучи иода-131.

Кроме перечисленных выше, получено еще 19 изотопов астата и 4 их ядерных изомера.

Актиний (Ac). Элемент, открытый А. Дебьерном и, независимо от него, Ф. Гизелем, занял клетку № 89 III группы периодической системы. Назван актинием за излучение, по которому был открыт (actis-луч), фактически за излучение продуктов его распада. В 1911 году Ф. Содди писал о нем: «Атомный вес неизвестен, средняя продолжительность жизни неизвестна, излучение неизвестно, материнское вещество неизвестно, но, по-видимому, актиний — продукт распада урана, дочерний элемент — радиоактиний, химический аналог — лантан».

Позднее было установлено, что актиний-227 — продукт распада урана-235; его изотоп актиний-228 (MsTh II) — продукт распада тория-232 (см. рис. 2) был открыт О. Ганом в 1908 году. Всего получено 22 искусственных изотопа актиния и 2 ядерных изомера.

Первое определение периода полураспада актиния-227 дала М. Кюри — 21,6 года. Характер излучения и энер-

гия его β -лучей были определены лишь в 1935 году. В 1939 году М. Перей было найдено α -излучение (1,2 %) у актиния-227. После открытия протактиния была установлена генетическая связь актиния-227 с ураном-235. Как продукт распада урана-235 актиний содержится в рудах урана ($2 \cdot 10^{10}$ г на 1 г урана-235), в горных породах, в почве и везде, где есть уран. Молярная доля его в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-15}$ %.

Первые исследования свойств актиния проводились в растворах ультрамалых концентраций методом соосаждения. После разработки метода получения актиния-227 облучением радия-226 нейтронами по реакции $^{226}\text{Ra} (n, \gamma) ^{227}\text{Ac}$ он стал доступен в весовых количествах. Были получены элементарный актиний и ряд его соединений. От радия актиний отделяется экстракцией этиловым или изопропиловым спиртом. Разработан и ряд других методов выделения.

Актиний — серебристо-белый металл с температурой плавления 1050°C и кипения 3300°C . Как элемент III группы периодической системы, актиний в соединениях имеет только одну степень окисления — три. Подобно лантану, он химически активен. На воздухе быстро окисляется. Получены оксид (Ac_2O_3), гидроксид [$\text{Ac}(\text{OH})_3$], галогениды (AcX_3), сульфид (Ac_2S_3) и ряд других соединений актиния. В микроконцентрации актиний соосаждается с гидроксидами лантана, иттрия, алюминия и железа.

Актиний первый член ряда актиноидов — элементов, подобных ряду лантаноидов.

Франций (Fr). Франций — элемент I группы периодической системы элементов, самый тяжелый щелочной металл, аналог цезия. Как и аstat, элемент № 87, предсказанный Д. И. Менделеевым экацезий, долго и безуспешно разыскивали в природе как аналог цезия в его минералах. В ошибочных открытиях он получал названия виргиний и молдавий. Для выделения элемента применялись разработанные в радиохимии методы обогащения соединений цезия дробной кристаллизацией.

Мы уже говорили о работе М. Перей, открывшей элемент № 87 — франций, как продукт распада актиния. Полученный М. Перей франций-223 — β -излучатель с периодом полураспада 22 мин. Это наиболее долгоживущий его изотоп. В настоящее время искусственно получено 26 короткоживущих изотопов франция и 2 ядерных изомера.

В природе франций содержится в ничтожных количествах в рудах урана (1 атом на $7 \cdot 10^{14}$ атомов урана-235). Физические свойства франция получены расчетом и экстраполяцией свойств щелочных металлов, к группе которых он принадлежит. Температура плавления франция 283°C , кипения 669°C . При 225°C он возгоняется; в вакууме возгонка начинается уже при 110°C . Возгонкой франций может быть отделен от радия, но вместе с ним частично возгоняются продукты его распада — радионуклиды свинца и таллия.

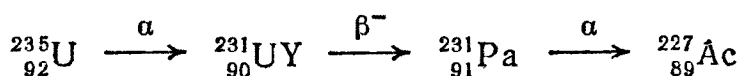
Химические свойства франция изучались только в ультрамикрореконцентрациях. На основании изоморфного соосаждения франция с рядом солей цезия установлено образование францием перхлората, кремне-вольфрамата, гексахлорплатината, гексахлорстанната и ряда других соединений.

Возможно, что франций будет использоваться в медицине для диагностики, так как он избирательно адсорбируется в опухолях.

Протактиний (Pa). Клетка № 91 в периодической системе была оставлена Д. И. Менделеевым для прогнозируемого им элемента, названного экотанталом.

В 1913 году К. Фаянс и О. Геринг обнаружили в продуктах распада урана новый радиоактивный элемент, который они называли брeвием (короткий). Позднее β -излучатель с периодом полураспада 1,14 мин называли ураном- X_2 . О. Ган и Л. Майтнер сделали попытку изучить химические свойства урана- X_2 , но это им не удалось.

В 1917 году О. Ганом и Л. Майтнер и, независимо от них, Ф. Содди и Дж. Кранстоном из отходов урановой руды соосаждением с танталом был выделен долгоживущий α -излучающий радионуклид. К этому времени А. Антонов уже установил, что при α -распаде урана-235 образуется уран- Y — β -излучающий радионуклид. Выделенный с танталом долгоживущий радионуклид был недостающим звеном между ураном-235 и актинием в цепочке распадов:



Стало ясно, что речь идет об экотантале, элементе № 91. Его называли протактинием, что значит предшественник актиния. Уран- X_2 — один из изотопов протактиния с массовым числом 234.

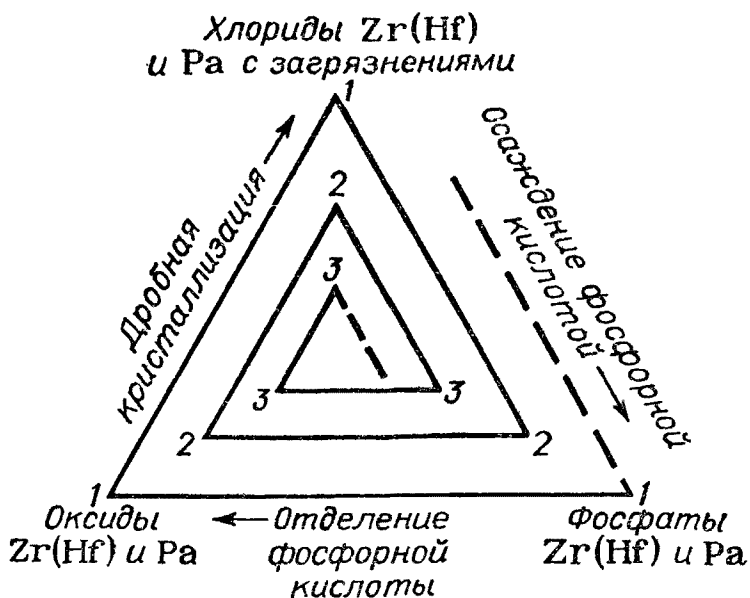


Рис. 18. Схема спирального метода выделения протактиния.

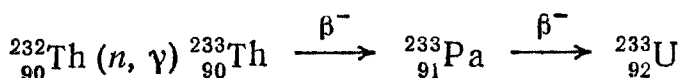
В 1921 году О. Ган обнаружил, что уран- X_2 , кроме β -излучения, испускает γ -лучи (0,13 %) с образованием ядра с той же массой, но меньшей энергией и превращается в уран- Z — ядро с периодом полураспада 6,7 ч. Уран- Z получается и непосредственно при β -распаде урана- X . Уран- X_2 и уран- Z — так называемые *ядерные изомеры*.

Ядерная изомерия широко распространена. У искусственных радионуклидов она была открыта в 1936 году И. В. Курчатовым на примере брома-80. Два ядерных изомера брома-80, как и уран- X_2 и уран- Z , различаются периодами полураспада (4,4 ч и 18 мин) и характером излучения (γ и β). Бром-80 m с верхнего энергетического уровня, испуская γ -квант, переходит в ядерный изомер бром-80 — радионуклид на более низком энергетическом уровне.

Первые весовые количества протактиния были выделены А. Гроссе в виде оксида (Pa_2O_5) так называемым *спиральным методом* — соосаждением протактиния с пирофосфатом циркония, сплавлением последнего с карбонатом калия, растворением плава в соляной кислоте, осаждением из раствора фосфата бария. Раствор, содержащий протактиний и цирконий, разбавляют так, что выпадает оксохлорид циркония. Оставшийся в растворе цирконий вместе с протактинием осаждают в виде пирофосфата. Цикл повторяют многократно (рис. 18).

В настоящее время известно 17 искусственных изотопов протактиния. Важнейший из них — протактиний-233,

получающийся при облучении тория-232 нейтронами (период полураспада 27 сут):



Протактиний-233 промежуточный радионуклид при получении ядерного топлива — урана-233. При облучении 100 г тория-232 потоком нейтронов $5 \cdot 10^{14}$ на 1 см^2 за 1 с в течение месяца получается смесь радионуклидов:

Радионуклид	${}^{232}\text{Th}$	${}^{231}\text{Pa}$	${}^{233}\text{Pa}$	${}^{233}\text{U}$	${}^{235}\text{U}$	Продукты деления
Содержание, мг	98 600	1	950	320	65	60

В природе на 1 г урана-235 приходится $5 \cdot 10^{-5}$ г протактиния или на 1 г естественного урана $3,5 \cdot 10^{-7}$ г.

Протактиний — блестящий ковкий металл с температурой плавления 1560°C и кипения около 4280°C . По химическим свойствам он близок к элементу V группы периодической системы танталу. В степени окисления пять он изоморфно соосаждается с галогенидами и другими соединениями тантала. Однако получены твердые соединения протактиния с кислородом и галогенами в степени окисления четыре, а в растворе — в степени окисления четыре и три. Протактиний проявляет также сходство с цирконием, гафнием и торием, соосаждаясь с иодатами, фосфатами и другими соединениями этих элементов. На воздухе протактиний покрывается пленкой оксида, при нагревании реагирует с водородом, образуя гидрид. Реагирует с иодом, растворяется в хлороводороде и не растворяется во фтороводороде.

Протактиний имеет двойственную химическую природу. Он хорошо вписывается в V группу периодической системы элементов. Однако, по теории Г. Сиборга, он принадлежит к группе актиноидов — группе, подобной лантаноидам в VI периоде, и в периодической системе вынесен в отдельную строку вместе с актинием, торием, ураном и трансурановыми элементами. Это связано со строением электронной оболочки протактиния, в кото-

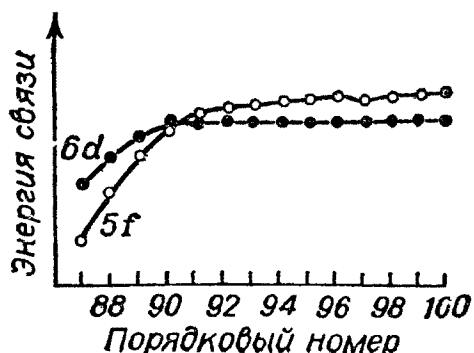


Рис. 19. Изменение энергии связи d - и f -электронов актиноидов.

рой два валентных электрона находятся на оболочке f , в то время, как у тантала все валентные электроны находятся на оболочке d . Однако электроны на оболочках f и d у протактиния имеют столь близкие энергии (рис. 19), что переход их с оболочки на оболочку происходит легко. Это и лежит в основе сходства протактиния с танталом.

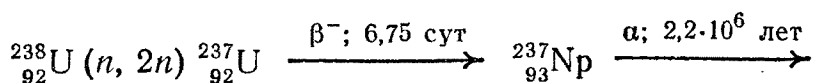
Трансурановые элементы

Трансурановые элементы — элементы, стоящие в периодической системе после урана. Г. Сиборгом была выдвинута гипотеза, по которой элементы в VII периоде, начиная с № 89 и кончая № 103, образуют группу актиноидов, подобную лантаноидам. Актиниоиды, в соответствии с этой гипотезой, располагаются в периодической системе в отдельной строке под лантаноидами. Это расположение сейчас общепринято, оно диктуется аналогичным строением электронных оболочек актиноидов и лантаноидов. Однако химическое сходство тория с гафнием, протактиния с танталом и урана с вольфрамом говорит о двойственной природе этих элементов благодаря близости энергий валентных электронов на f - и d -оболочках тория, протактиния и урана. Это делает их похожими на d -элементы — гафний, тантал и вольфрам в высших степенях окисления и на f -элементы — лантаноиды в нулевой и низших степенях окисления.

Нептуний (Np). Об открытии нептуния было рассказано достаточно подробно. Ниже мы остановимся только на свойствах этого элемента. Так как кроме короткоживущего изотопа нептуния-239 в 1942 году был получен долгоживущий изотоп с периодом полураспада $2,2 \cdot 10^6$ лет, стало возможным изучение его химии. Всего синтезировано 15 изотопов и 2 ядерных изомера нептуния.

Нептуний-237 — родоначальник четвертого семейства радонуклидов (рис. 20).

В природе нептуний-237 и нептуний-239 находятся в урановых рудах. Нептуний-237 образуется по реакции:



Реакция образования нептуния-239 была приведена выше. В 1 г урановых руд содержится $1,8 \cdot 10^{-12}$ г нептуния.

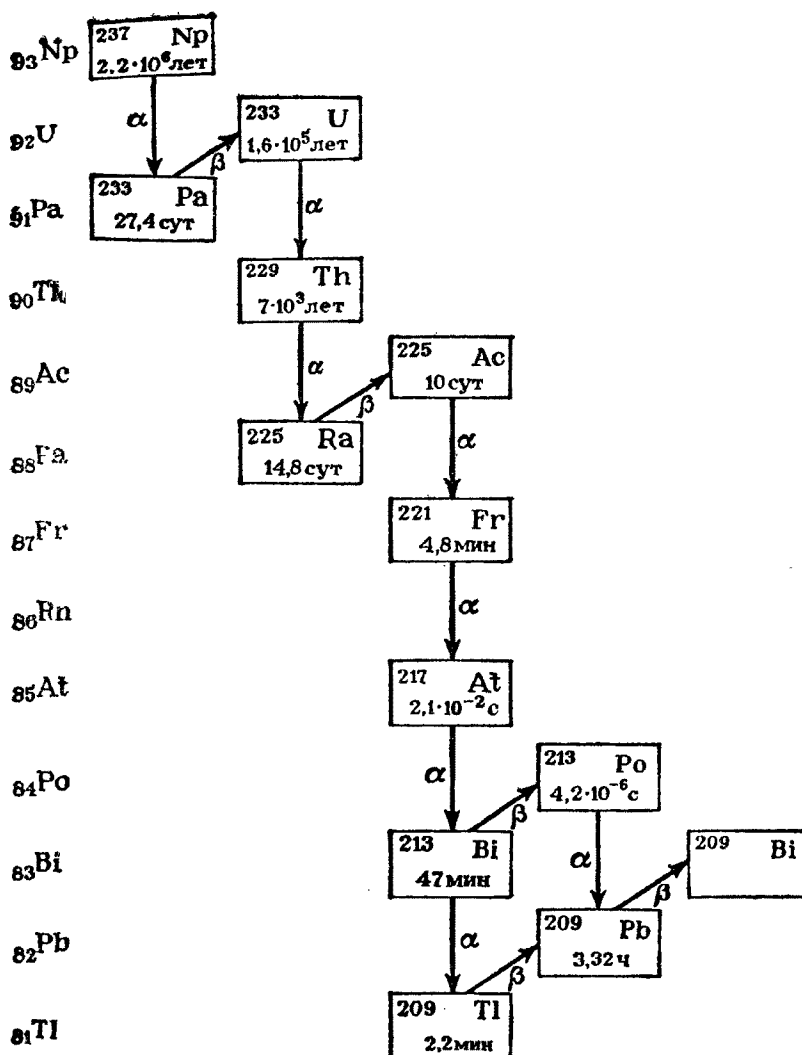


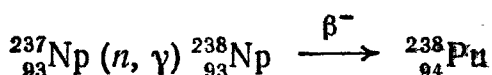
Рис. 20. Радиоактивное семейство нептуния-237.

Нептуний — серебристый металл с температурой плавления 639°C, обладает полиморфизмом. Это химически активный элемент, по свойствам сходный с ураном. Легко окисляется кислородом, на воздухе покрывается пленкой диоксида, который предохраняет его от дальнейшего окисления. Мелкораздробленный нептуний пирофорен. Он легко взаимодействует с водородом, галогенами, медленно с азотом, при нагревании реагирует с углеродом, кремнием и фосфором, хорошо растворим в разбавленных кислотах. Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют металл.

Степень окисления нептуния в соединениях — от двух до семи. В растворе наиболее устойчива степень окисления пять. Соединения нептуния с низшими степенями окисления более устойчивы, чем соединения урана. Недавно Вл. И. Спицын, А. Д. Гельм и Н. Н. Крот получили соединения нептуния в степени окисления семь. Их

работы подтвердили сходство нептуния в высших степенях окисления не только с ураном, но и с элементами VII группы периодической системы — марганцем, технецием и рением. В растворе нептуний образует гидратированные и сильно гидролизированные ионы Np^{3+} и Np^{4+} , гидратированные оксикатионы NpO_2^+ и NpO_2^{2+} . В щелочной среде, в зависимости от концентрации щелочи, образуются NpO_3^+ или NpO_4^- . В присутствии анионов кислот получают комплексные ионы и соединения.

Из нептуния-237 при облучении нейтронами по реакции



получают важный в практическом отношении радионуклид плутоний-238.

Плутоний (Pu). Ниже мы остановимся только на свойствах плутония, химия которого в связи со значением его для ядерной энергетики и атомного оружия изучена лучше, чем химия давно известных элементов.

Многие изотопы плутония имеют практическое значение. Плутоний-239 — ядерное горючее. α -Излучающий плутоний-238 применяется в качестве источника тепловой и электрической энергии, в частности для стимуляторов сердечной деятельности. Плутоний-240 — спонтанно делящееся ядро. Плутоний-241 делится на медленных нейтронах, применяется для получения америция-241. Долгоживущие изотопы — плутоний-242 ($3,8 \cdot 10^5$ лет) и плутоний-244 ($8 \cdot 10^7$ лет) — имеют меньшую, чем плутоний-239 удельную радиоактивность и поэтому могут быть использованы для изучения химии плутония в весовых количествах. Всего известно 15 изотопов плутония.

В природе плутоний образуется в урановых рудах из урана-238 при его облучении нейтронами спонтанного деления урана-235. На 1 г урана приходится 10^{-12} г плутония.

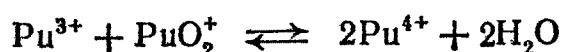
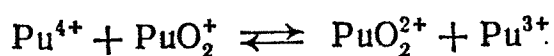
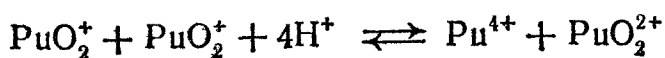
По внешнему виду плутоний похож на уран и нептуний, обладает полиморфизмом. Температура плавления плутония 639°C , кипения 1378°C . При той же температуре он имеет более высокое давление пара, чем уран.

По химическим свойствам плутоний аналог урана и нептуния. Он образует соединения со степенями окисления от двух до семи. Соединения низших степеней окисления у плутония более стабильны, чем у урана и непту-

ния. В степени окисления семь он малоустойчив. Попытки получения плутония в степени окисления восемь пока не увенчались успехом.

Плутоний — активный металл, на воздухе окисляется легче, чем уран и нептуний. Мелкоизмельченный плутоний пирофорен. Взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, при нагревании — с водородом, углеродом, кремнием, фосфором и серой.

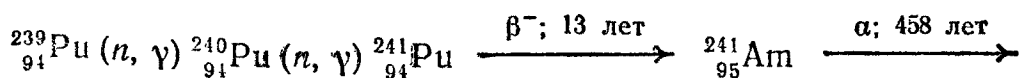
В растворе существует равновесие между плутонием в степенях окисления три, четыре, пять и шесть:



Кроме того, в растворе происходит авторадииолиз — идет восстановление плутония(VI) в плутоний(V) и плутоний(IV) и окисление низших степеней окисления в высшие. Ионы плутония имеют сравнительно малый радиус и большой заряд, благодаря чему они гидратированы и сильно гидролизуются. В высших степенях окисления образуются подобно урану оксикатионы PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Плутоний дает целый ряд комплексных соединений.

Америций(Am). Если названия первых двух трансурановых элементов были даны в соответствии с расположением планет солнечной системы, то название третьего элемента дано в соответствии с названиями группы лантаноидов, в которой америцию соответствует европий.

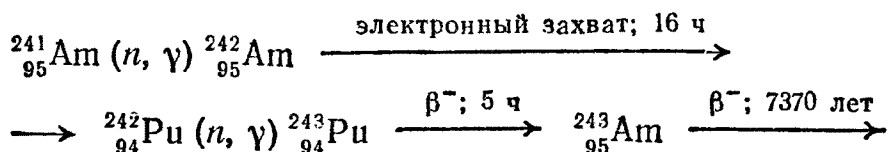
Америций был выделен Г. Сиборгом с сотрудниками из плутония-239, облученного нейтронами в ядерном реакторе с большой плотностью потока нейтронов. При этом происходит захват ядром плутония-239 последовательно двух нейтронов с образованием плутония-241 и последующий его β -распад с превращением в америций-241:



Америций-241 используется в качестве источника α -излучения; для снятия статических зарядов в текстильном производстве; в качестве источника γ -лучей малой энергии для дефектоскопов; в приборах для измерения толщины и плотности материалов; в рентгенофлуоресцентном анализе для возбуждения флуоресценции; в ис-

гочниках нейтронов; в источниках энергии; в медицине для лечения щитовидной железы; для получения кюрия-242.

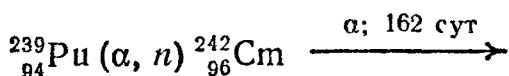
К настоящему времени получено 13 изотопов и 3 ядерных изомера америция, из которых следует упомянуть β -излучающий америций-243 с периодом полураспада 7370 лет. Он получается облучением в ядерном реакторе нейтронами америция-241:



Америций — серебристый металл, сходный с ураном, нептунием и плутонием; он более мягок, чем они, обладает полиморфизмом. Остальные физические свойства америция ближе к соответствующим величинам лантаноидов (европию) и отличаются от урана, нептуния и плутония. Температура плавления америция 1173°C, кипения 2607°C. Он менее летуч, чем плутоний.

Америций химически еще более активный элемент, чем нептуний и плутоний; по активности он приближается к европию, с которым сходна электронная структура его атомов. В соединениях и водных растворах америций проявляет степени окисления от двух до семи. Степень окисления четыре осуществляется только в твердых соединениях, а в растворе — только в виде некоторых прочных комплексных соединений. Получены оксиды, галогениды, гидриды, нитриды, сульфиды и карбиды америция. Для америция, так же как для нептуния и плутония, Н. Н. Кротом и другими получены соединения в степени окисления семь, но в этой степени окисления он еще менее устойчив, чем плутоний, а наиболее устойчив в степени окисления три.

Кюрий (Cm). В 1944 году Г. Сиборгом с сотрудниками облучением плутония-239 α -частицами в циклотроне был получен изотоп элемента № 96, который в честь супругов Кюри был назван кюрием:



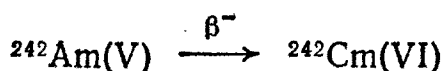
Это название не только подчеркивало значение работ М. и П. Кюри для развития ядерной физики и радиохимии, но было дано по аналогии с лантаноидом, следующим за европием, — гадолинием, названным в честь исследователя редких земель Гадолина.

К настоящему времени получено 13 изотопов кюрия. Кюрий-242 имеет очень высокую удельную радиоактивность, близкую к полонию-210, и его исследование, особенно в растворе, затруднено авторадиилизом. Для химических исследований желательны получение долгоживущих изотопов — кюрия-247 ($1,64 \cdot 10^7$ лет), кюрия-248 ($4,7 \cdot 10^5$ лет), кюрия-245 (9320 лет) или кюрия-246 (5480 лет). Однако в исследованиях, проведенных до настоящего времени, использовался более доступный кюрий-242.

Как и америций, по внешнему виду, пластичности и полиморфизму кюрий сходен с плутонием, а по физическим свойствам — с гадолинием. Его температура плавления 1340°C , кипения 3267°C .

Металлический кюрий химически еще более активен, чем его предшественники по периодической системе. Высокая химическая активность кюрия связана с саморазогреванием металла при радиоактивном распаде.

По электронной структуре кюрий сходен с гадолинием. Наиболее устойчивая степень его окисления три. При этом на 5f-оболочке остается семь электронов, что делает такое состояние очень прочным. В степени окисления четыре кюрий получен в виде твердых соединений (оксид, фторид) и в виде комплексных соединений в растворе. В. Ф. Перетрухиным с сотрудниками методом ядер отдачи получен кюрий в степени окисления шесть. Для этого был взят америций-242 в степени окисления пять. При его β -распаде образуется кюрий-242 со степенью окисления на единицу больше:



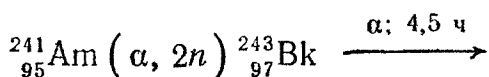
Для доказательства образования кюрия в степени окисления шесть к раствору добавляли кюри-243 в степени окисления три и отделяли его в виде осадка. При этом образовавшийся из америция кюрий-242 не осаждался, т. е. находился в степени окисления, отличной от трех и четырех.

Кюрий в растворе в степени окисления три сходен с лантаноидами. Он соосаждается с гидроксидами, фторидами, оксалатами, иодатами, фосфатами лантаноидов.

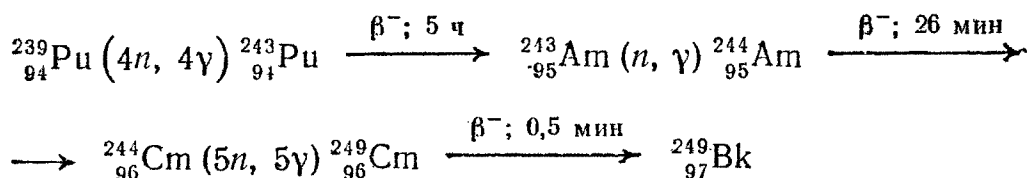
Кюрий-242 и кюрий-244 применяют в качестве источников тепла. Из кюрия-242 готовят плутоний-238, не содержащий вредного γ -излучающего плутония-236,

мешающего использования плутония-238 в стимуляторах сердечной деятельности.

Берклий (Bk). Элемент № 97 в 1949 году был получен группой ученых под руководством Г. Сиборга облучением америция-241 α -частицами в циклотроне:



Он назван берклием в соответствии со своим гомологом в ряду лантаноидов иттербием по месту открытия (Беркли, США). В дальнейшем было получено еще 9 изотопов и ядерный изомер этого элемента. Наиболее долгоживущие из них — изотопы с массовыми числами 247 ($1,4 \cdot 10^3$ лет) и 249 (314 сут.). Первый получается облучением кюрия-244 α -частицами в циклотроне. Вторым накапливается в ядерном реакторе в результате многократного захвата нейтронов плутонием-239 по схеме:



Исследования берклия проводились с микрограммовыми количествами ультрамикрохимическими методами. Элементарный берклий сходен по свойствам с америцием и кюрием, обладает полиморфизмом, температура его плавления 986°C .

Из раствора берклий изоморфно соосаждается с гидроксидом и фторидом лантана и, следовательно, находится в растворе в виде иона Bk^{3+} . При осаждении образует BkF_3 и $\text{Bk}(\text{OH})_3$. Кроме того, выделены малорастворимые иодат и оксалат. Получены оксиды берклия (III) и берклия (IV), галогениды берклия (III), фторид берклия (IV), сульфид берклия (III) и ряд других соединений, в большинстве которых берклий имеет степень окисления три. Сильными окислителями он окисляется до иона Bk^{4+} легче, чем его аналог тербий. В этом случае у него остается на оболочке 5f семь электронов — устойчивое для этой оболочки состояние. В степени окисления четыре берклий проявляет сходство с плутонием (IV), церием (IV) и цирконием (IV), изоморфно соосаждаясь с Cs_2PuCl_6 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$. Получен ряд комплексных соединений берклия, с помощью которых он может быть извлечен экстракцией.

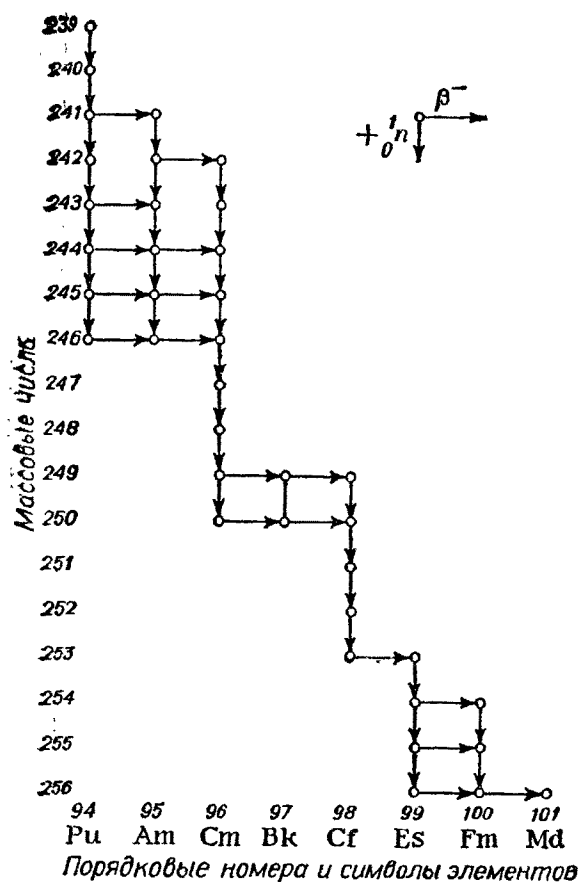


Рис. 22. Схема образования трансурановых элементов при термоядерном взрыве.

нием удалось получить галогениды калифорния в степени окисления два, в которой он изоморфно соосаждается с сульфатом европия (II). Сильными окислителями калифорний может быть переведен в присутствии комплексообразователей в калифорний (IV).

Калифорний - 252 спонтанно делящееся ядро. Грамм калифорния-252 испускает в секунду $3,2 \cdot 10^{12}$ нейтронов, поэтому он исполь-

зуется в качестве источника нейтронов при активационном анализе и нейтронографии.

Эйнштейний (Es) и фермий (Fm). Элементы № 99 и 100 были выделены в 1952 году группой Г. Сиборга из продуктов термоядерного взрыва. Было установлено, что в интенсивном потоке нейтронов термоядерного взрыва ядра урана-238 захватывают до 17 нейтронов. Получающиеся при этом изотопы урана претерпевают многократный β -распад, образуя изотопы элементов с порядковыми номерами от 93-го до 100-го (рис. 22). Публикация об открытии американскими учеными элементов № 99 и 100 появилась только после того, как в СССР было опубликовано сообщение о создании водородной бомбы. Однако сведения о получении элементов № 99 и 100 просочились в зарубежные газеты до публикации материалов, полученных учеными США, и этим элементам были даже даны названия афиний и центурий.

Выделение и идентификация образовавшихся радионуклидов проводились жидкостной хроматографией. Последовательность вымывания трансурановых элементов с хроматографической колонки была аналогичной последовательности вымывания лантаноидов. С катионита сначала вымывались элементы с наибольшими атомными номерами, затем более легкие. Последовательность была

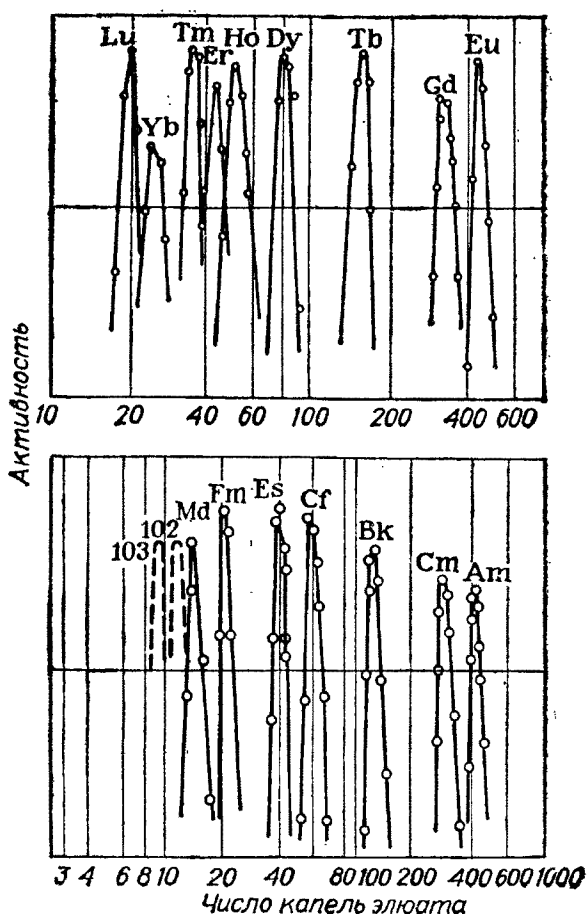
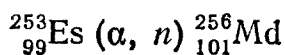
Рис. 23. Кривые вымывания трехзарядных ионов лантаноидов (верхние кривые) и соответствующих им гомологов актиноидов (нижние кривые) с катионита α -гидроксипутиратом аммония.

столь строгой, что позволяла безошибочно относить пики на хроматограмме к соответствующему элементу (рис. 23). Элементы № 99 и 100 вымывались перед калифорнием. В честь знаменитых ученых они были названы эйнштейнием и фермием.

Эйнштейний-254 и фермий-254 впоследствии были получены длительным облучением плутония-239 в ядерном реакторе с большой плотностью потока нейтронов (рис. 24), а эйнштейний-255 — бомбардировкой урана ядрами атомов азота. Ряд изотопов эйнштейния и фермия был получен бомбардировкой берклия и калифорния α -частицами в циклотроне. Всего известно 13 изотопов и 2 ядерных изомера эйнштейния и 15 изотопов и 2 ядерных изомера фермия. Наиболее долгоживущие из них — эйнштейний-254 (276 сут) и фермий-257 (80 сут).

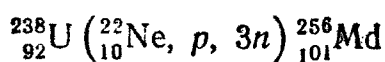
Свойства описываемых элементов изучены в индикаторных и субмикрограммовых количествах. Они являются аналогами лантаноидов, имеют степень окисления три, образуя ионы Es^{3+} и Fm^{3+} . В этой степени окисления происходит соосаждение с фторидами и гидроксидами лантаноидов. Трехзарядные ионы могут быть восстановлены до двухзарядных.

Менделевий (Md). Элемент № 101, названный в честь создателя периодической системы менделевием, в 1955 году был получен группой Г. Сиборга после накопления в реакторе и выделения весовых количеств эйнштейния-253 облучением его в циклотроне α -частицами:



Для выделения менделевия ученые воспользовались методом ядер отдачи (рис. 25). Эйнштейний-253 наносили на фольгу, которую бомбардировали α -частицами со стороны, обратной слою эйнштейния. Образовавшиеся атомы менделевия в силу явления отдачи отрывались от поверхности эйнштейния и собирались на фольге (сборнике), с которой смывались кислотой. Раствор подвергался хроматографическому отделению от эйнштейния на катионите. В первых опытах были получены считанные атомы элемента и лишь в дальнейшем работа велась с тысячами атомов.

В 1962 году менделевий-256 был получен Г. Н. Флеровым с сотрудниками облучением урана-238 ядрами атомов неона-22:



В настоящее время известно 10 изотопов и 1 ядерный изомер менделевия. Наиболее долгоживущий из них — менделевий-258 имеет период полураспада 54 сут.

При хроматографическом выделении менделевий вымывается с катионита перед фермием. Как член ряда

актиноидов менделевий в растворе находится в виде трехзарядного катиона Md^{3+} , переходящего при электрохимическом восстановлении в двухзарядный Md^{2+} . Последний изоморфно соосаждается с сульфатом бария, экстрагируется вместе с Eu^{2+} . В степени окисления два менделевий более устойчив, чем двузак-

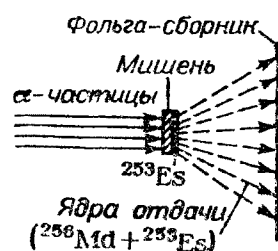
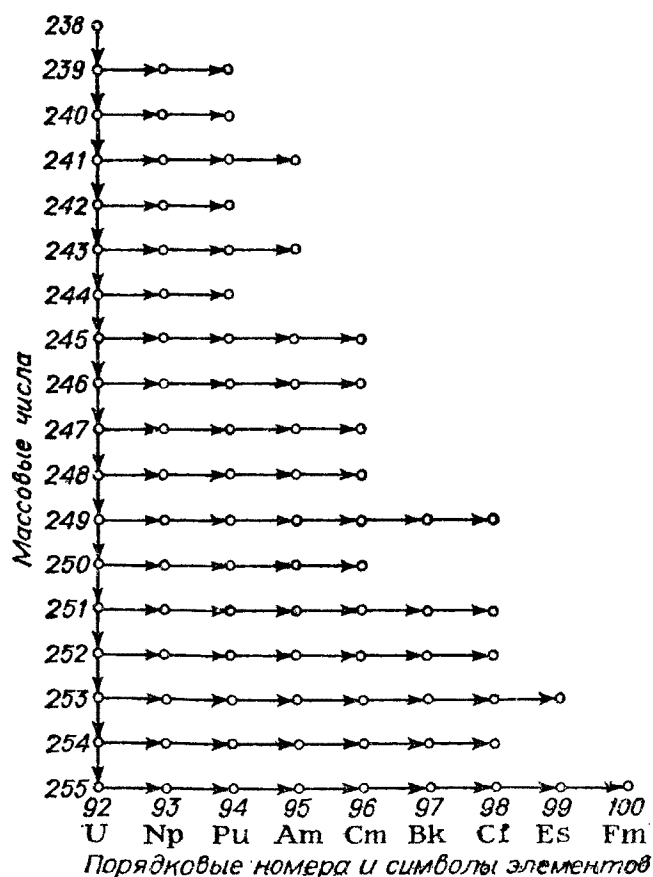
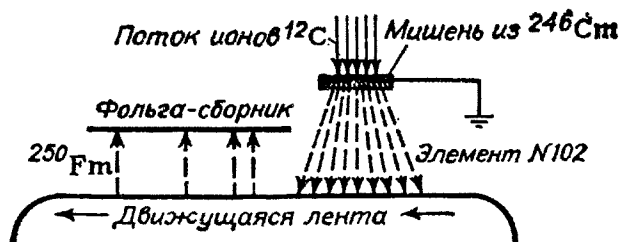


Рис. 24. Схема образования трансураниевых элементов в ядерном реакторе при длительном облучении потоком нейтронов большой плотности.

Рис. 25. Схема получения менделевия методом ядер отдачи.

Рис. 26. Схема метода двойной отдачи.



рядные катионы лантаноидов. При электролизе на ртутном катоде он образует амальгаму — высаживается в

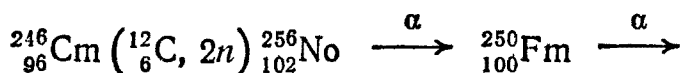
виде металла на платиновом катоде. Н. Б. Михеевым, Вл. И. Спицыным и другими установлено, что в присутствии ионов европия и иттербия в степени окисления два менделевий переходит в однозарядный катион, так как изоморфно соосаждается с хлоридами натрия и калия, с которыми не соосаждается, находясь в виде катиона Md^{2+} .

Нобелий (No). В 1957 году группой ученых США, Англии и Швеции было опубликовано сообщение о том, что при облучении кюрия в циклотроне Нобелевского института (Швеция) ионами углерода получен элемент с порядковым номером 102, названный ими нобелием.

Попытки повторить опыты, проведенные в Швеции, Беркли (США) и Дубне (СССР), дали отрицательные результаты. В течение 1957—1961 годов были получены изотопы элемента № 102 с массовыми числами 252, 254, 257, однако их ядерные характеристики не соответствовали установленным позднее. С 1963 по 1966 год Г. Н. Флеровым с сотрудниками были получены изотопы с массовыми числами от 251 до 256 облучением плутония-238, плутония-240, плутония-242, урана-238 ионами кислорода-16, кислорода-18, азота-15, неона-22 и определены их ядерные характеристики. В 1966—1970 годах в Беркли были подтверждены характеристики изотопов, полученных в Дубне и, кроме того, облучением кюрия-246 и кюрия-248 ионами углерода-12, углерода-13 и кислорода-18 получены изотопы с массовыми числами 257, 258 и 259. Всего было получено 9 изотопов и 1 ядерный изомер элемента № 102. Наиболее долгоживущий из них с массовым числом 259 имеет период полураспада 58 мин.

Природа элемента устанавливалась методом двойной отдачи. Мишень из кюрия (рис. 26) была нанесена на фольгу. При облучении атомы отдачи попадали на движущуюся ленту. При α -распаде атомов полученного элемента образовывался радионуклид, ядра отдачи которого попадали на фольгу (сборник). Характеристики последнего соответствовали ранее известному фермию-250.

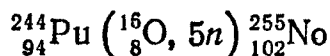
Следовательно, при облучении кюрия-246 получается изотоп элемента № 102 с массовым числом 256:



По зависимости числа распадов фермия от скорости движения ленты был вычислен период полураспада элемента № 102.

Химическая идентификация элемента № 102 была проведена Г. Н. Флеровым, И. И. Зварой и другими по летучести его хлорида, оказавшейся подобной летучести лантаноидов (гадолиния и тербия) и актиноидов (калифорния и фермия). Для этой цели облучению ионами неона-22 подвергали смесь урана-238 и самария-144. Из урана-238 образовывались нобелий-256 и фермий-252, а из последнего при α -распаде — калифорний-248. Из самария-144 получались гадолиний-248 и тербий-249. Атомы отдачи перечисленных радионуклидов потоком азота быстро выносились в пространство, заполненное парами хлорида ниобия (V); здесь образовывались хлориды вынесенных потоком азота радионуклидов. Далее газовый поток переносил хлориды к стеклянной хроматографической колонке, где происходило распределение их по длине колонки в зависимости от летучести.

Американские исследователи, получив нобелий по реакции:



выделили его хроматографией на катионите и установили, что вымывание нобелия с колонки происходит перед фермием. Они показали, что в растворе нобелий имеет степень окисления два. Переход в No^{3+} осуществляется только сильными окислителями.

Лоуренсий (Lr). В 1961 году группа ученых США — Гиорсо и другие — сообщили, что при бомбардировке калифорния ионами бора получен изотоп элемента № 103, который они называли в честь создателя циклотрона лоуренсием. В более поздних работах Г. Н. Флерова с сотрудниками эти результаты не были подтверждены, а в 1965 году элемент № 103 был ими получен облучением америция-243 ионами кислорода-18.

Лоуренсий сначала был идентифицирован методом двойной отдачи по дочернему фермию-252, а затем в Дубне по летучести хлорида, оказавшейся близкой к летучести лантаноидов. В США экстракционным выделе-



Г. Сиборг.



Г. Н. Флеров.

нием была установлена степень его окисления три. Лоуренсий — последний элемент группы актиноидов. Всего синтезировано 6 его изотопов.

Курчатовий (Ku). В соревновании двух школ по получению далеких трансурановых элементов — Г. Сиборга в Беркли и Г. Н. Флерова в Дубне — вперед начала выходить школа Г. Н. Флерова. Приоритет в получении элементов от плутония до менделевия принадлежит группе Г. Сиборга. В получении элементов № 102 и 103 первые результаты также получены в Беркли, но первые правильные результаты принадлежат группе в Дубне. В этом соревновании, до тех пор пока ученые использовали накопление в реакторе предшественников для получения элементов с большими атомными номерами, впереди была группа Г. Сиборга. Им же удалось, используя взрыв водородной бомбы, первыми получить элементы № 99 и 100. Дальнейшее продвижение за пределы периодической системы шло при использовании циклотрона. Так были получены элементы № 102 и 103. Если приоритет в получении этих элементов мог оспариваться, то в продвижении к элементу № 104 и далее сыграл роль циклотрон в Дубне, имевший преимущества перед циклотроном в Беркли — на нем можно было ускорить ионы элементов с большим зарядом ядра. Благодаря этому приоритет открытий элементов с атомными номерами выше 103 оказался за группой Г. Н. Флерова.

Элемент № 104 был получен в 1964—1966 годах Г. Н. Флеровым с сотрудниками облучением плуто-



И. В. Курчатов.

ния-242 ионами неона-22. Однако в первых опытах образовывались единичные атомы элемента № 104 с атомной массой 259 и 260 и определение периодов их полураспада было неточным, что дало повод ученым из Беркли оспаривать приоритет Г. Н. Флерова. В этом случае, как и для элементов № 102 и 103 появились два названия — курчатовий, данное в Дубне в честь И. В. Курчатова, и резерфордий, данное в Беркли. В настоящее время утвердилось первое название элемента № 104.

В Дубне была проведена химическая идентификация курчатовия методом изучения летучести его хлорида (рис. 27 и 28). Несмотря на то, что радионуклид имел период полураспада всего 0,1 с и при облучении образовывались лишь отдельные атомы, удалось установить, что летучесть хлорида курчатовия много выше летучести хлоридов лантаноидов и предшествующих транс-урановых элементов и близка к летучести хлоридов циркония и гафния. По

актиноидной гипотезе Г. Сиборга, на лоуренсии кончается группа актиноидов, сходная с группой лантаноидов, и элемент № 104 должен занять в периодической системе клетку вслед за актинием в IV группе под цирконием и гафнием. Он является химическим аналогом этих элементов, что и подтвердили опыты Г. Н. Флерова и И. И.

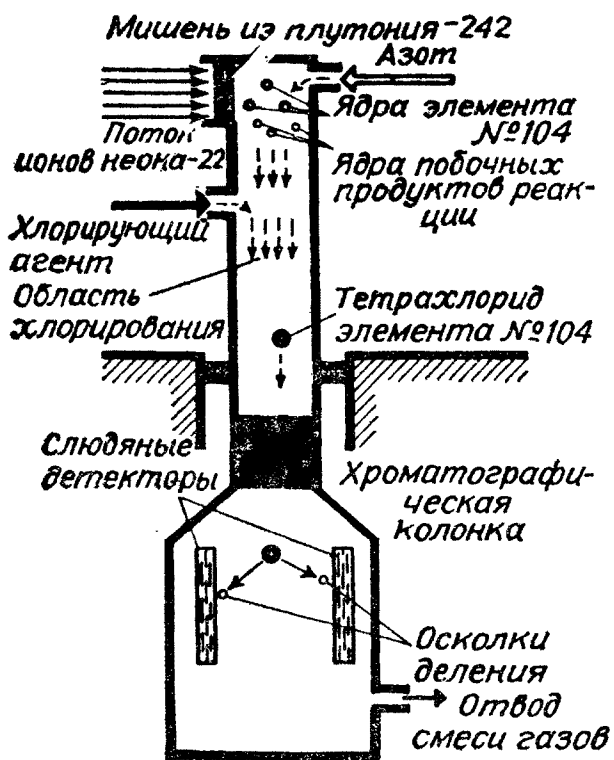


Рис. 27. Схема химической идентификации курчатовия.

Рис. 28. Зависимость периода спонтанного деления различных элементов от их массовых чисел.

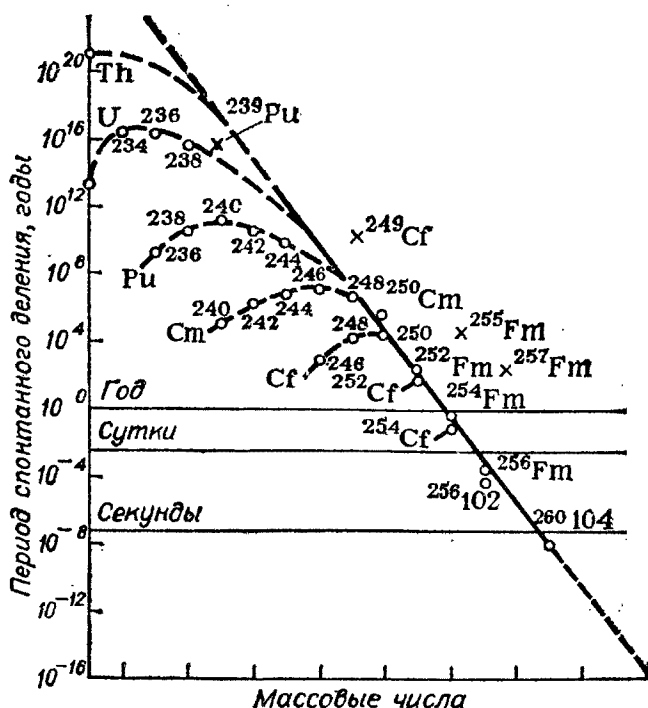
Звары с сотрудниками.

В 1968 году в Беркли облучением кюрия-244 ионами кислорода-18 был получен изотоп курчатовия с массовым числом 261. Период полураспада его был равен 70 с. Хроматографическое исследование свойств курчатовия показало его сходство с цирконием и гафнием. Позднее были получены изотопы с массовыми числами 257 и 253. Всего получено 9 изотопов курчатовия.

Элементы с порядковыми номерами 105, 106, 107 и выше. Если наиболее долгоживущий изотоп курчатовия имеет период полураспада всего 70 с, то за ним следуют элементы еще более короткоживущие — периоды их спонтанного деления исчисляются долями секунды.

Элемент № 105 впервые был получен в 1968 г. Г. Н. Флеровым с сотрудниками облучением амерция-243 ионами неона-22. Были идентифицированы 2 изотопа с массовыми числами 260 (1,8 с) и 261 ($> 0,1$ с). В 1970 году в Беркли изотоп с массовым числом 260 был получен облучением калифорния-249 ионами азота-15. Дубнинская группа предложила назвать элемент нильсборием (Ns) в честь Н. Бора, а ученые Беркли — ганием (Ha) в честь О. Гана.

В Дубне методом газовой термохроматографии (описанной выше для элементов № 102 и 104) было показано, что хлорид элемента № 105 более летуч, чем хлорид курчатовия и элемента IV группы гафния и несколько менее летуч, чем хлорид элемента V группы ниобия, что соответствует его положению в периодической системе в V группе 7-го периода под ниобием. Установление природы элемента и его физических характеристик проведено методом переноса ядер отдачи



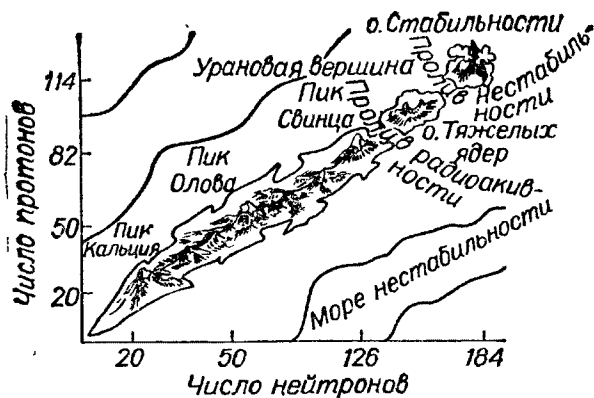


Рис. 29. Острова стабильности.

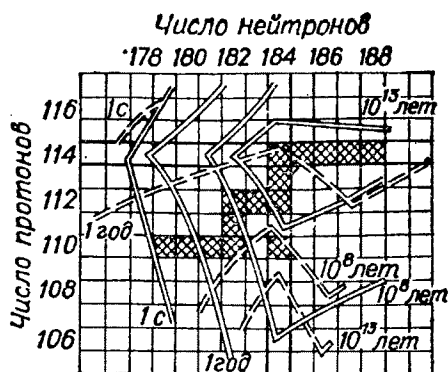


Рис. 30. Рассчитанные периоды полураспада ядер тяжелых элементов (прерывистые линии — α -излучение, сплошные — спонтанное деление, заштрихованная область — ядра, устойчивые к β -распаду).

к детекторам излучения газовым потоком определенной скорости.

Группой Г. Н. Флерова, для проверки расчетов Ю. Ц. Оганесяна, было проведено облучение стабильных ядер свинца и висмута ионами хрома-54. Ядра свинца-208 имеют особенно устойчивую структуру и при облучении их возбуждение оказывается меньше, чем для других ядер, причем получаются более устойчивые ядра новых элементов. Придать нужную скорость ионам хрома-54 удалось, соединив в тандем два циклотрона. При реакции со свинцом был получен изотоп элемента № 106, а при облучении висмута — № 107:



Изотопы обоих элементов были идентифицированы физическими методами по дочерним продуктам распада. Оба они — спонтанно делящиеся изотопы с периодами полураспада несколько микросекунд.

Казалось бы, что продолжение попыток синтеза более тяжелых элементов становится бессмысленным, так как время их существования слишком мало. Однако, теоретически исследуя строение ядер атомов, ученые определили, что при некоторых сочетаниях числа нейтронов и протонов должны получаться устойчивые ядра с периодами полураспада много тысяч лет. Для получения таких ядер не годятся традиционные методы бомбардировки тяжелых элементов сравнительно легкими. При этом получаются ядра с содержанием нейтронов, не отвечающие наиболее стабильным образованиям.

Расчет показывает, что для элемента № 114 наиболее устойчиво ядро с оболочкой в 184 нейтрона. Устой-

чив и ряд ядер с другими сочетаниями нейтронов и протонов. На рис. 29 показаны так называемые острова стабильности ядер, а на рис. 30 — рассчитанные периоды полураспада соответствующих изотопов. Для получения описанных ядер необходимо бомбардировать, например, уран ионами урана. В этом случае промежуточное ядро будет иметь заряд 184; оно должно моментально делиться на два неравные осколка, один из которых может иметь заряд 114. Однако при современной технике не удастся разогнать ионы урана до нужных энергий (1600 МэВ).

Следует отметить, что элементы с острова стабильности могут находиться в природе, и их поиски проводятся в СССР под руководством Г. Н. Флерова. Для этой цели из различных природных объектов концентрируют предполагаемый элемент соосаждением, хроматографией, экстракцией и другими методами, после чего пытаются обнаружить осколки спонтанного деления сконцентрированного элемента в специальной регистрирующей аппаратуре.

Таким образом, тесное содружество физиков-ядерщиков и радиохимиков позволило получить большое число изотопов элементов от № 93 до № 107. Их химия изучалась сначала на индикаторных количествах (а для ряда элементов только на этих количествах), затем ультрамикрохимическими методами на микрограммовых количествах и, наконец, на весовых количествах. Использовались методы соосаждения, хроматографии, экстракции, электрохимические и обычные методы синтеза соединений.

Некоторые сведения об актиноидах и лантаноидах

Ниже мы приводим сводку некоторых данных об актиноидах и лантаноидах (табл. 8—12).

Искусственно- радиоактивные элементы

Технеций (Тс). Д. И. Менделеевым в периодической системе были оставлены незаполненные клетки № 43 и 75 для еще неоткрытых элементов, которые он назвал экмарганцем и двимарганцем. Последний был открыт в 1925 г. и назван рением.

Т а б л и ц а 8. Изотопы актиноидов

Символ	Впервые открытые изотопы		Наиболее долгоживущие изотопы	
	массовое число	период полураспада	массовое число	период полураспада
Ac	227	21,6 года	—	—
Th	232	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	—	—
Pa	231	$3,25 \cdot 10^4$ лет	—	—
U	238	$4,5 \cdot 10^9$ лет	—	—
Np	239	2,35 сут	237	$2,20 \cdot 10^6$ лет
Pu	238	86 лет	239	$2,44 \cdot 10^4$ лет
			242	$3,79 \cdot 10^5$ лет
			244	$8 \cdot 10^7$ лет
Am	241	458 лет	243	7370 лет
Cm	242	163 сут	248	$4,7 \cdot 10^5$ лет
Bk	243	4,6 ч	247	$1,4 \cdot 10^3$ лет
Cf	244	25 мин	251	800 лет
Es	246	7,3 мин	254	276 сут
Fm	250	30 мин	257	80 сут
Md	256	77 мин	258	54 сут
No (Jo)	254	65 с	259	58 мин
Lr (Rd)	257	8 с	260	3 мин

Т а б л и ц а 9. Степени окисления актиноидов

Выделены степени окисления, наиболее часто проявляемые элементами.

Элемент	Степени окисления	Элемент	Степени окисления
Ac	3	Bk	3, 4
Th	(3), 4	Cf	2, 3, 4
Pa	4, 5	Es	2, 3
U	3, 4, 5, 6	Fm	2, 3
Np	3, 4, 5, 6, 7	Md	1, 2, 3
Pu	3, 4, 5, 6, 7	No (Jo)	2, 3
Am	2, 3, (4), 5, 6, 7	Lr (Rd)	3
Cm	3, 4		

Таблица 10. Окраска ионов актиноидов

Элемент	Me^{3+}	Me^{4+}	MeO_2^+	MeO_2^{2+}	MeO_5^{3-}
Ac	Бесцветный	—	—	—	—
Th	—	Бесцветный	—	—	—
Pa	—	»	—	—	—
U	Красный	Зеленый	—	Желтый	—
Np	Синий до пурпурного	Желто-зеленый	Зеленый	Розовый до красного	Ярко-зеленый
Pu	Синий до фиолетового	Красно-коричневый до коричнево-оранжевого	Красновато-пурпурный	Желтый до розово-оранжевого	Темно-синий
Am	Розовый	—	Желтый	Желто-коричневый	—
Cm	Бесцветный	—	—	—	—

Таблица 11. Электронные конфигурации атомов актиноидов и лантаноидов в газообразном состоянии

Показаны оболочки, дополнительные к структуре радона или ксенона.

Актиниоиды		Лантаноиды	
элемент	электронная конфигурация	элемент	электронная конфигурация
Ac	$6d^1 7s^2$	La	$5d^1 7s^2$
Th	$6d^2 7s^2$	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	Pr	$4f^3 6s^5$
U	$5f^3 6d^1 7s^2$	Nd	$4f^4 6s^2$
Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	Pm	$4f^5 6s^2$
Pu	$5f^6 7s^2$	Sm	$4f^6 6s^2$
Am	$5f^7 7s^2$	Eu	$4f^7 6s^2$
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$
Bk	$5f^9 7s^2$	Tb	$4f^9 6s^2$
Cf	$5f^{10} 7s^2$	Dy	$4f^{10} 6s^2$
Es	$5f^{11} 7s^2$	Ho	$4f^{11} 6s^2$
Fm	$5f^{12} 7s^2$	Er	$4f^{12} 6s^2$
Md	$5f^{13} 7s^2$	Tm	$4f^{13} 6s^2$
No (Jo)	$5f^{14} 7s^2$	Yb	$4f^{14} 6s^2$
Lr (Rd)	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	Lu	$4f^{14} 5d^1$

Т а б л и ц а 12. Растворимость солей актиноидов в воде

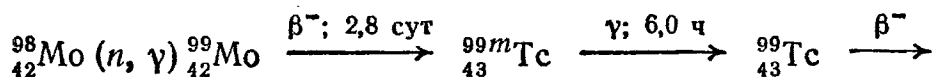
Обозначения: р — растворима, н — нерастворима.

Катион	Анион								
	F ⁻	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	NO ₃ ⁻	CeO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	IO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻ + Na ⁺
Me ³⁺	н	р	р	р	р	н	н	н	—
Me ⁴⁺	н	р	р	р	р	н	н	н	—
MeO ₂ ⁺	р	р	р	р	р	—	н	—	—
MeO ₂ ²⁺	р	р	р	р	р	—	—	—	н

В 1937 г. клетка № 43 была заполнена технецием — искусственно полученным элементом. Попытки обнаружить элемент № 43 предпринимались и раньше. В ошибочных открытиях ему присваивали названия ильмений, девий, люций, ниппоний, мазурий.

Кроме изотопа, полученного в 1937 г. К. Перье и Э. Сегре, в настоящее время известно 14 изотопов технеция и 7 ядерных изомеров, наиболее долгоживущие из которых технеций-97 (2,6·10⁶ лет), технеций-98 (1,5·10⁶ лет) и технеций-99. Последний имеет период полураспада 2,12·10⁵ лет и обладает β-излучением малой энергии.

В настоящее время технеций получают двумя путями. Один из них — облучение молибдена нейтронами в ядерном реакторе:



При двухмесячном облучении 1 кг триоксида молибдена в реакторе с плотностью потока нейтронов 10¹⁴ см⁻²·с⁻¹ образуется 10—15 мг технеция-99.

Второй путь — выделение технеция из продуктов деления урана; 6 % актов деления урана-235 приводят к образованию технеция-99. Аналогично происходит деление плутония-239. В реакторе мощностью 1000 МВт в течение года образуется 9 кг технеция. Следовательно, он становится доступным материалом для технических целей. В природе технеций непрерывно образуется при спонтанном делении урана-235. На 1 кг урана в руде содержится 5·10⁻¹⁰ г технеция-99. Стабильных изотопов у технеция быть не может.

Металлический технеций напоминает марганец, рений и платину. Его температура плавления 2140°C, ки-

пения 4700°C . При температуре ниже $264,78^{\circ}\text{C}$ технеций становится полупроводником.

Элементарный технеций более сходен с рением, чем с марганцем. Во влажном воздухе он медленно тускнеет, в сухом не изменяется. В соляной кислоте технеций нерастворим, в азотной и концентрированной серной растворяется с образованием технециевой кислоты (HTcO_4). В кислороде горит, при нагревании реагирует с фтором, хлором, углеродом. Известны соединения технеция со степенями окисления от единицы до семи, наиболее устойчивы соединения со степенью окисления четыре и семь. В отличие от марганца, в степени окисления семь технеций не является сильным окислителем.

Растворы технециевой кислоты пассивируют сталь, вследствие чего могут применяться как ингибиторы коррозии. Сам технеций коррозионно устойчив и покрытия из него предохраняют от коррозии.

Технеций и его сплавы можно использовать в качестве катализаторов и в виде сверхпроводящего материала при сравнительно высокой температуре. Из технеция-99 изготавливают источники β -излучения малой энергии для радиографии и дефектоскопии, для приборов по определению толщины и плотности материалов. В будущем технеций, очевидно, займет достойное место среди практически важных химических элементов.

Наиболее значительные работы по получению технеция проведены Вл. И. Спицыным, А. Ф. Кузиной и другими.

Прометий (Pm). Элемент № 61 — член семейства лантаноидов. Его существование между неодимом и самарием было предсказано Броунером и стало очевидным после открытия закона Мозли. Попытки обнаружить этот элемент в рудах редких земель как спутник неодима и самария не увенчались успехом.

Получение прометия облучением неодима и химическое выделение его из продуктов деления было описано выше. Среди продуктов деления обнаружен изотоп прометия с массовым числом 147. Его период полураспада равен 2,15 года. В ядерном реакторе мощностью 1000 МВт в течение года образуется 8 кг прометия. В настоящее время получено 16 его изотопов и 2 ядерных изомера. Наиболее долгоживущий изотоп с массовым числом 145 имеет период полураспада 17,7 лет, но получается только при радиоактивном распаде самария-145.

В природе мог сохраниться прометий-145, так как период его полураспада соизмерим с временем существования земной коры, однако до сих пор обнаружить его не удалось. В урановых рудах этот изотоп содержится в количестве $4 \cdot 10^{-15}$ мг на 1 г урана.

В растворе прометий имеет степень окисления три. При электролизе на ртутном катоде вместе с лантаном, церием, неодимом и празеодимом образует амальгаму. При этом восстановление перечисленных элементов идет с образованием их в степени окисления два, что очевидно свойственно и прометию. Элементарный прометий получен восстановлением трифторида металлическим литием в вакууме. Он имеет температуру плавления 1080°C . Получен ряд соединений прометия — растворимые в воде гидроксид, оксид, нерастворимые трихлорид, нитрат, трифторид, оксалат и другие.

Прометий-147 применяют для изготовления источников β -излучения малой энергии в приборах для измерения толщины и плотности материалов, в дефектоскопии, для приготовления светосоставов длительного действия. Его используют также для изготовления электрических атомных батарей постоянного тока, так как β -излучение действует на люминофоры, свет которых, попадая на фотоэлементы, превращает световую энергию в электрическую.

Новые атомы

Позитроний (Ps). Как известно, атом состоит из положительно заряженного ядра и электронной оболочки. Ядром простейшего природного атома водорода служит протон, а электронная оболочка содержит всего один электрон. Нельзя ли искусственно создавать новые неизвестные ранее атомы? Можно, как показали работы ряда ученых. Дейчем было установлено, что при прохождении позитронов через вещество часть их отрывает от него электроны, образуя короткоживущие водородоподобные атомы, ядром которых служит позитрон, а электронная оболочка состоит из одного электрона. Такой атом называли позитронием. Как и водород, позитроний имеет две формы: *орто*- и *пара*-позитроний; в первом спины электрона и позитрона параллельны, во втором — антипараллельны.

Электрон и позитрон в позитронии «вращаются» вокруг центра масс. Масса позитрония в 920 раз меньше

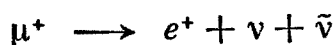
массы водорода. Радиусы боровских орбит в позитроний вдвое больше, чем у водорода. Энергия уровней возбуждения вдвое меньше и, следовательно, длина волны спектра квантов вдвое больше, а энергия их вдвое меньше, чем у водорода.

По прошествии $1,4 \cdot 10^{-7}$ с для *орто*-позитрония и $1,25 \cdot 10^{-10}$ с для *пара*-позитрония (их среднего времени жизни) происходит аннигиляция — позитрон и электрон порождают в первом случае три, а во втором два γ -кванта с общей энергией 1,022 МэВ. Несмотря на столь короткое время существования позитрония, В. И. Гольданским с сотрудниками, а также рядом иностранных ученых была изучена его химия. Для этой цели определялись вероятность образования позитрония и изменение среднего времени жизни *орто*-позитрония в зависимости от среды. При взаимодействии позитрония с различными веществами происходит превращение *орто*-позитрония в *пара*-позитроний, в результате чего среднее время жизни *орто*-позитрония уменьшается. По этим данным был сделан вывод о протекании химических реакций позитрония.

В химических реакциях позитроний ведет себя как и атом водорода — присоединяется по кратным связям к органическим соединениям, вступает в реакции замещения других атомов, является восстановителем, образует оксид Ps_2O , гидроксид PsOH , галогениды PsG . Скорость реакции позитрония в 30 раз больше таких же реакций атомарного водорода.

Мюоний (Mu). При бомбардировке веществ протонами высокой энергии на синхрофазотроне образуются так называемые π^+ -мезоны, которые распадаются с образованием μ^+ -мезонов. Последние до распада могут образовывать водородоподобные атомы, состоящие из ядра — μ^+ -мезона и электрона.

Распад μ^+ -мезонов протекает с образованием позитронов, нейтрино и антинейтрино:



Подобно водороду и позитронию, образуются *орто*- и *пара*-мюоний.

Асимметрия¹ в распределении позитронов дает

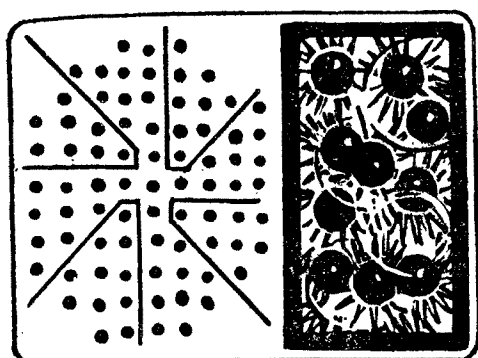
¹ Изменение соотношения позитронов распада μ^+ -мезонов, испускаемых в направлении, противоположном движению μ^+ -мезонов, к их числу в направлении движения μ^+ -мезонов.

возможность судить о реакциях этого короткоживущего образования (среднее время жизни μ^+ -мезона составляет $2,2 \cdot 10^{-6}$ с).

Было установлено, что мюоний подобно водороду вступает в реакции присоединения к ненасыщенным углеводородам и реакции замещения водорода в других органических соединениях. Скорость его реакций практически одинакова со скоростями реакций атомов водорода. Изучение реакций мюония может служить моделью для изучения химии атомарного водорода.

Мезоатомы. При бомбардировке вещества π^- - или μ^- -мезонами происходит замещение электронов атома или молекулы на мезоны. Затем идет переход мезонов на внутренние орбитали атомов и образуются так называемые *мезоатомы* или *мезомолекулы*. Так как масса мезона приблизительно в 200 раз больше массы электрона, то радиус его орбитали в 200 раз меньше радиуса соответствующего электрона и находится фактически внутри ядра атома. Таким образом, например, ядро атома кислорода как бы захватывает мезон, его заряд понижается на единицу и совпадает с зарядом ядра атома азота, а электронная оболочка содержит семь электронов, т. е. мезоатом кислорода является как бы атомом псевдоазота. При образовании мезоатома водорода получается нейтральная частица, подобная нейтрону. По химическим свойствам мезоатом кислорода сходен с азотом.

Изучение мезоатомов — сложная задача, так как время их жизни крайне мало. Химию мезоатомов можно изучать только ядерно-физическими методами.

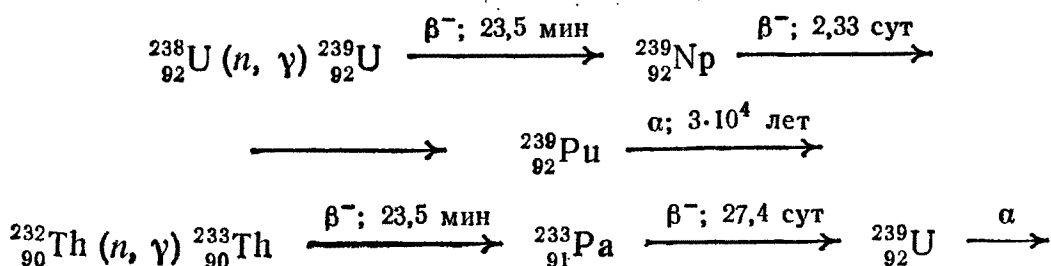


ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

Прикладная радиохимия занимается столь широким кругом вопросов, что ее трудно описать достаточно полно. Мы затронем лишь самые важные вопросы: химию ядерного горючего, радиохимию АЭС, экологические проблемы, получение радионуклидов и меченных ими соединений, метод радиоактивных индикаторов.

Химия ядерного горючего

Ядерные реакторы. Ядерным горючим могут служить изотопы тяжелых элементов, способные к цепному делению под действием нейтронов. Это, например, природный уран-235, которого в естественной изотопной смеси урана содержится 0,71 %, и искусственно получаемые радионуклиды — плутоний-239 и уран-233:



Получение плутония-239 и урана-233 осуществляется в ядерных реакторах, работающих на природном уране или обогащенном ураном-235, а также на смесях урана-238 или тория-232 с ураном-235.

В ядерных реакторах в результате спонтанного деления ядер урана-235, открытого в 1940 году Г. Н. Флеровым и Г. И. Петержаком, начинается цепной процесс деления. Деление каждого ядра сопровождается

выделением большой энергии (около 200 МэВ); при этом образуются радионуклиды — продукты деления — и выбрасываются 2—3 быстрых нейтрона. Часть нейтронов, взаимодействуя с ядрами атомов урана-238 (тория-232), порождает плутоний-239 (уран-233), другая часть, замедляясь при соударениях с окружающими атомами, вызывает деление новых ядер урана-235. Именно медленные нейтроны вызывают деление ядер урана-235. Часть нейтронов теряется в результате взаимодействия с продуктами деления и примесями к ядерному горючему или уходит за пределы активной зоны реактора.

Для осуществления цепного процесса деления достаточно, чтобы поглощалось немногим больше одного нейтрона с последующим делением ядер урана. Если при этом более одного нейтрона присоединяется к урану-238 (торию-232), то в реакторе образуется больше плутония-239 (урана-233), чем расходуется в процессе деления урана-235. В таком реакторе, следовательно, расходуется уран-238 (торий-232), а делящийся материал не только не расходуется, но его получается больше, чем убывает урана-235 в процессе деления. Это так называемые реакторы-размножители. Вместо урана-235 в смеси с ураном-238 (торием-232) в реакторах может употребляться плутоний-239 (уран-233).

В ядерном реакторе на медленных нейтронах исходное горючее по определенной геометрической схеме размещается в графитовой кладке, воде или тяжелой воде. Нейтроны деления, сталкиваясь с атомами углерода или изотопами водорода, замедляются и затем захватываются ядрами атомов урана-235, плутония-239 или урана-233 с последующим их делением. Другая часть нейтронов — быстрые нейтроны, поглощаясь ураном-238 (торием-232), идет на получение плутония-239 (урана-233). Меняя геометрическую схему размещения ядерного горючего и замедлителя, можно изменять долю нейтронов, идущих на воспроизводство делящегося материала.

Деление урана-235 (плутония-239) происходит и на быстрых нейтронах, но вероятность его меньше, масса делящегося вещества, необходимая для поддержания цепного процесса больше, чем в реакторе на медленных нейтронах. Именно в реакторе на быстрых нейтронах, не имеющем в своей конструкции замедлителя, делящегося материала образуется больше, чем расходуется.

На каждое разделившееся ядро урана-235 из урана-238 образуется более одного ядра плутония-239.

Феномен Окло. В месторождениях урана в Окло (Габона) были обнаружены чечевицеобразные карманы с богатым содержанием урана длиной до 10 м и диаметром около 1 м. Изотопный состав урана в этих карманах отличался от обычного. Содержание в нем урана-235 было значительно ниже естественного изотопного состава. Оказалось, что эти руды характеризуются повышенным против естественного содержанием неодима-143 и пониженным неодима-142 (неодима-142 вместо 27 % — менее 5 %, а неодима-143 вместо 12 % — 24 %). Повышенное содержание неодима-143 — результат его образования при делении урана-235 и реакции неодима-142 с нейтронами деления. Сходные данные были получены и по изотопному составу других продуктов деления. Из этих данных следовало, что в древние времена, когда содержание урана-235 в изотопной смеси было более высоким (период полураспада урана-235 много меньше, чем период полураспада урана-238), происходил процесс цепного деления ядер урана-235, т. е. функционировал природный ядерный реактор, результатом работы которого было выгорание урана-235 и образование продуктов деления — плутония-239 и трансплутониевых элементов. До наших дней сохранились лишь стабильные продукты деления и продукты распада образовавшихся радионуклидов.

Можно представить себе работу такого природного ядерного реактора следующим образом. Урановая руда пропитывалась водой, которая служила замедлителем нейтронов. В этих условиях начинался цепной процесс деления ядер урана-235, происходило разогревание зоны цепного деления, вода испарялась и процесс затухал. Затем руда снова пропитывалась водой и цепной процесс возобновлялся. Очевидно, подобные явления в древние времена могли происходить и в других месторождениях, богатых ураном, что несомненно оказало влияние на геологические процессы. По данным анализа в Окло это происходило $1,7 \cdot 10^9$ лет назад, когда содержание урана-235 в смеси изотопов составляло 3 %.

Задачи технологии ядерного горючего. Первая задача технологии ядерного горючего — получение урана и тория из руд. Добытую руду подвергают обогащению, а затем проводят вскрытие руды — обработку кислотой (HNO_3 , H_2SO_4). Для вскрытия урановых руд можно

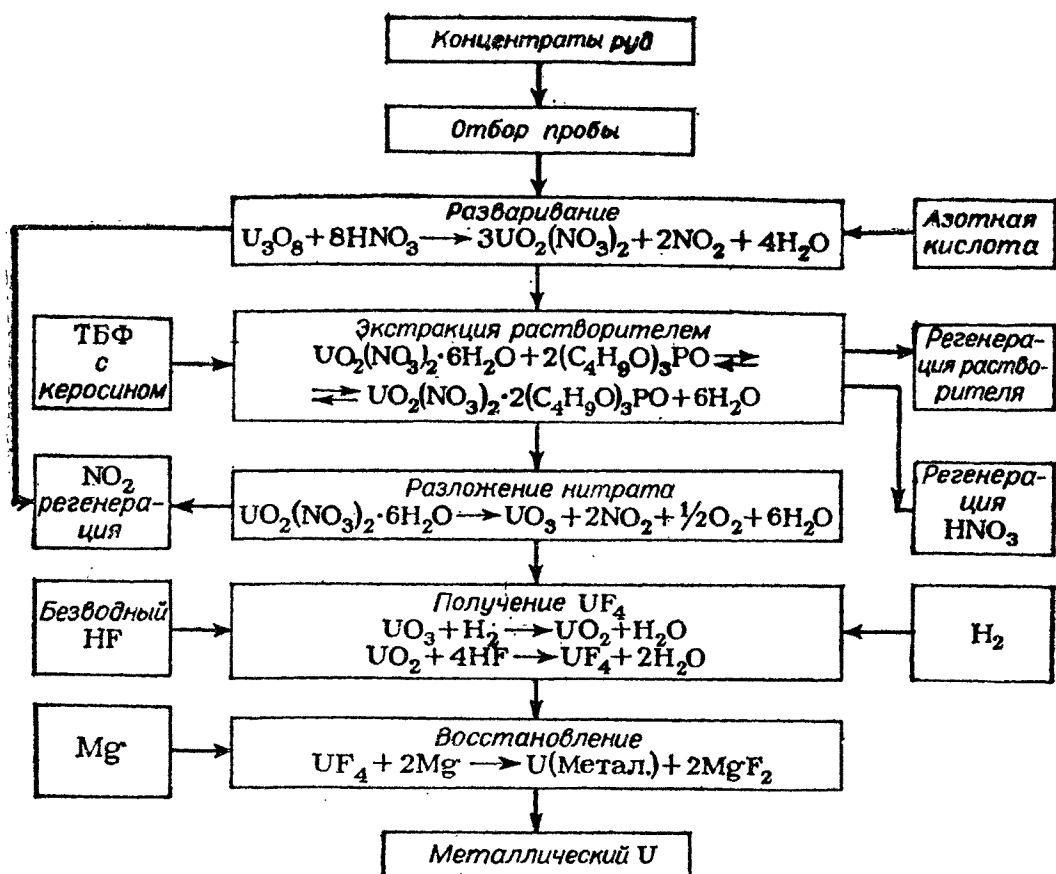


Рис. 31. Схема производства металлического урана.

использовать также раствор карбоната натрия, образующего с ураном (VII) растворимый в воде комплекс, а ториевых руд — щелочь. Естественно, что в зависимости от состава руды обработка ее изменяется. Подробнее на этом вопросе мы останавливаться не будем.

В зависимости от требуемого состава ядерного топлива необходимо получить металлические уран и торий, их диоксиды, карбиды, нитриды или другие термически и радиационно устойчивые соединения. Чтобы получить металлический уран из раствора сначала выделяют нитрат уранила, из которого прокаливанием получают диоксид урана и, наконец, восстановлением магнием металл (рис. 31). Из раствора ториевой руды выделяют оксалат тория, затем прокаливанием получают диоксид тория, а из него восстановлением магнием или кальцием металл. Уран и торий должны быть высокой чистоты, чтобы нейтроны во время работы реактора не поглощались примесями. Эта задача сложна, но в настоящее время успешно решена. Такой же высокой чистоты должен быть и графит или вода, употребляемые для замедления нейтронов. Для разделения изотопов урана

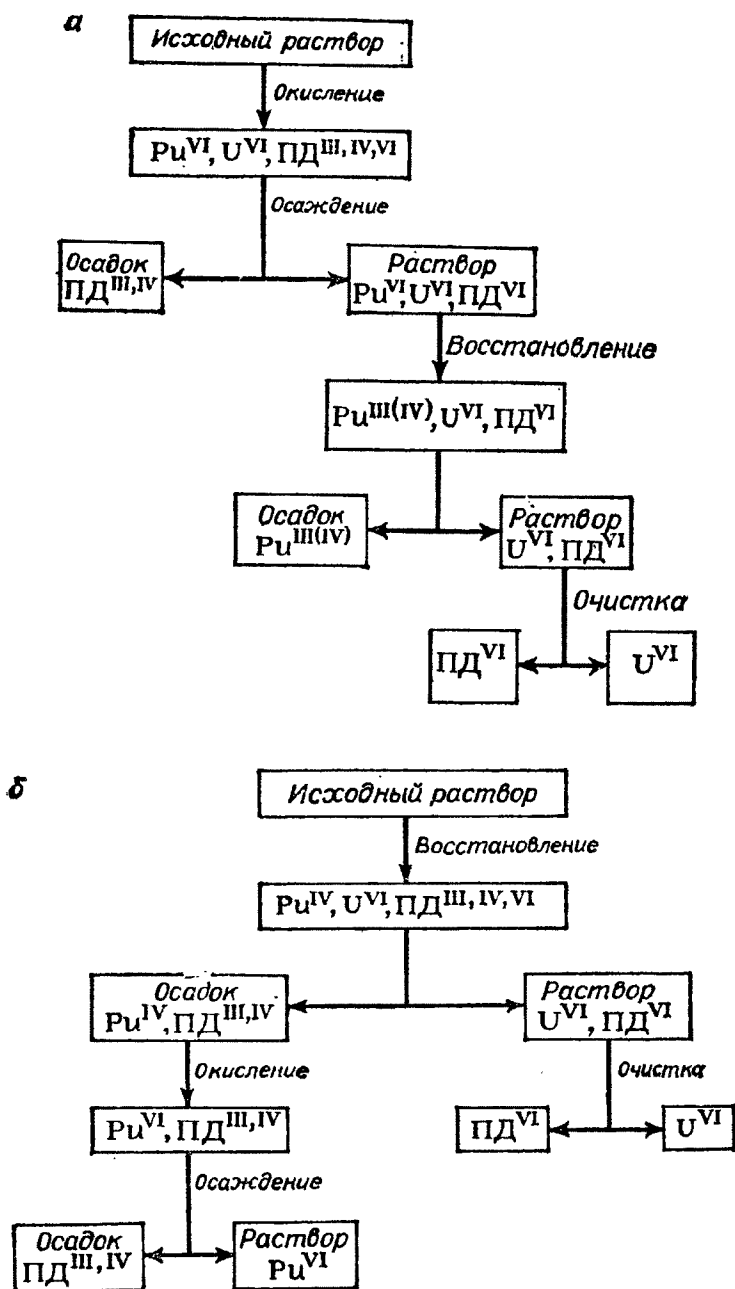


Рис. 32. Схема выделения радионуклидов из твэлов соосаждением:

а — первый вариант; **б** — второй вариант; ПД — продукты деления; римскими цифрами обозначены степени окисления элементов.

необходим легколетучий гексафторид урана, получение которого разработано радиохимиками.

Богатые урановые руды могут непосредственно обрабатываться газообразным фторидом водорода, затем трифторидом брома. При этом происходит последовательно образование тетрафторида, а затем гексафторида урана.

Вторая задача технологии ядерного горючего — разделение изотопов урана с целью обогащения изотопной смеси ураном-235 или выделение чистого урана-235. Для этого разработан ряд методов, среди которых

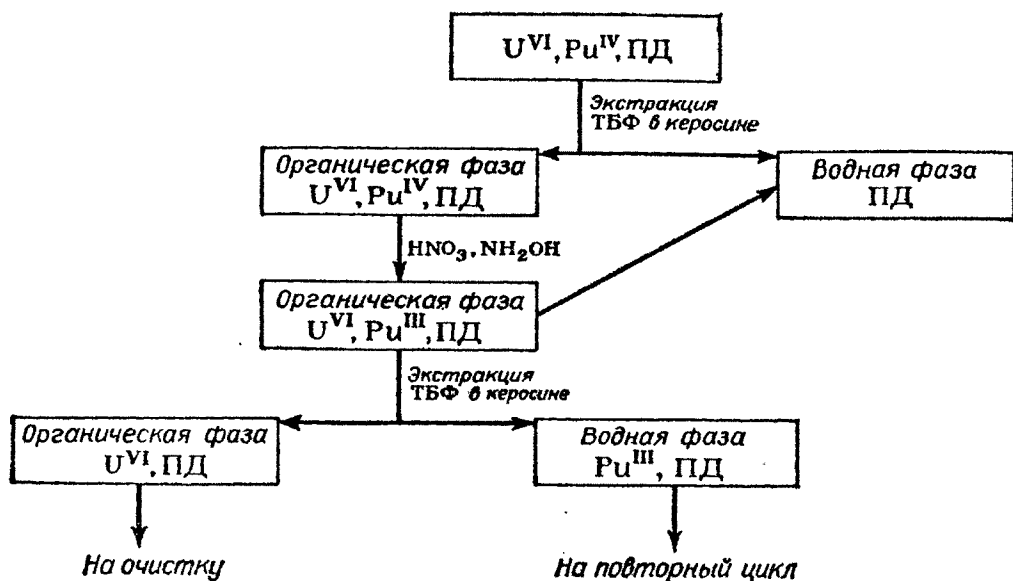


Рис. 33. Упрощенная экстракционная схема выделения радионуклидов из твэлов (Пурекс-процесс).

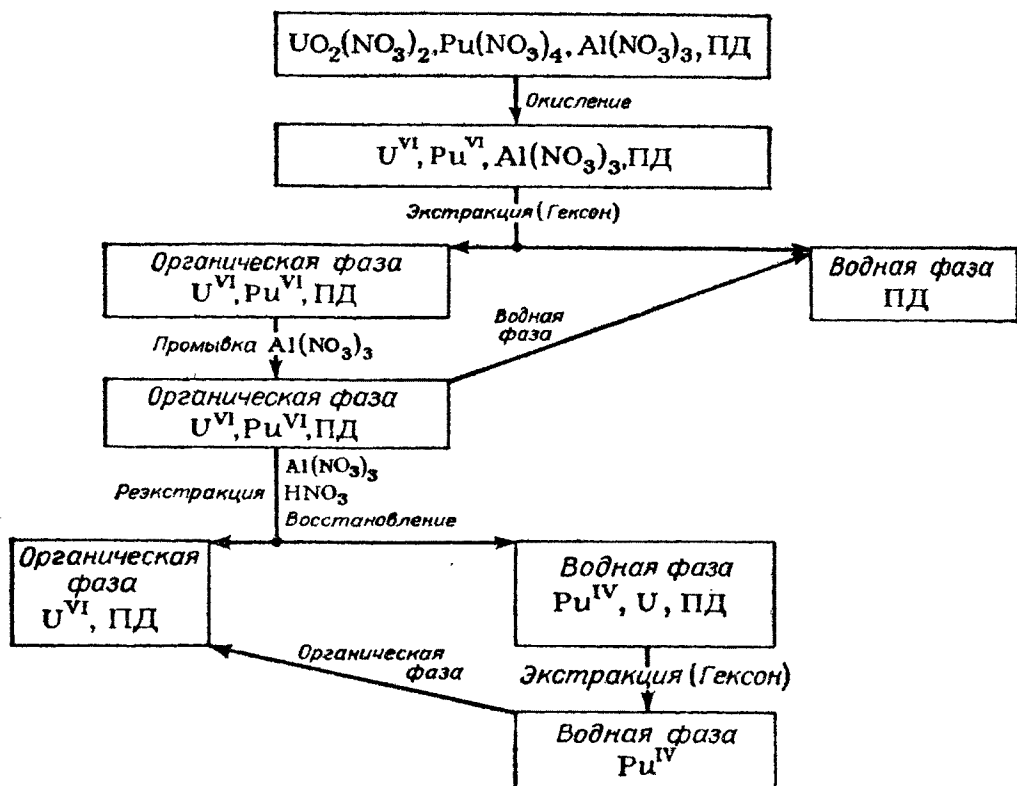


Рис. 34. Упрощенная экстракционная схема выделения радионуклидов из твэлов (Редокс-процесс).

важнейшие — газовая диффузия и магнитная сепарация ионов. Оба эти метода нашли промышленное применение уже при первых разделениях изотопов в США, когда были получены первые килограммы урана-235.

Третья задача технологии ядерного горючего — изготовление так называемых тепловыделяющих элементов

(твэл), которые представляют собой либо урановые (ториевые) стержни в изолирующей оболочке из циркония или нержавеющей стали, либо кассеты из этих материалов, наполненные таблетками из диоксида урана (тория) или других соединений этих металлов.

Четвертая задача технологии ядерного горючего связана с тем, что по прошествии некоторого времени происходит выгорание делящегося нуклида (урана-235), а в уране (тории) накапливаются продукты деления, которые все больше и больше поглощают нейтроны; в конечном итоге этих продуктов накапливается так много, что цепной процесс деления прекращается. Следовательно, не дожидаясь прекращения реакции деления, необходимо заменить твэлы на новые, а старые подвергнуть химической обработке для регенерации урана, выделения плутония и накопившихся продуктов деления — изотопов, являющихся поглотителями нейтронов различных элементов.

Для решения всех этих задач был разработан ряд методов, основанных на осаждении и экстракции. Принципиальные схемы разделения радионуклидов, находящихся в твэлах, приведены на рис. 32—34.

Немаловажной задачей технологии ядерного топлива является утилизация радиоактивных отходов производства. Что делать с продуктами деления? Только часть их, выделенная из твэлов, используется в практике. Большую часть в настоящее время предпочитают ликвидировать, но как? Ведь уничтожить радиоактивность нельзя, надо дождаться распада радионуклидов, а многие из них имеют большие периоды полураспада (табл. 13).

Т а б л и ц а 13. Важнейшие продукты деления ^{235}U тепловыми нейтронами

Радионуклид	Период полураспада	Выход на 1000 МВт мощности, кг/год	Радионуклид	Период полураспада	Выход на 1000 МВт мощности, кг/год
^{137}Cs	30,23 года	22	^{144}Ce	10,76 года	—
^{90}Sr	28,1 года	29	^{155}Eu	284,9 сут	—
^{147}Pm	2,5 лет	8	^{129}I	1,81 года	—
^{99}Tc	$2,1 \cdot 10^5$ лет	9	^{106}Ru	367 сут	—
^{85}Kr	10,4 года	0,4			

В составе продуктов деления имеются и сравнительно короткоживущие радионуклиды бария, иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, циркония, ниобия, теллура, иода, рутения, родия, ксенона и других элементов. Образуются также большие количества цепных стабильных нуклидов — палладия, родия, ксенона. Кроме продуктов деления в твэлах накапливаются трансурановые элементы — америций, кюрий, берклий, калифорний, многие изотопы которых имеют периоды полураспада, исчисляющиеся тысячелетиями.

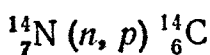
Радиохимия АЭС

Атомные электростанции (АЭС) приобретают все большее значение в энергетике. Энергетическим сердцем АЭС являются ядерный реактор, в активной зоне которого происходит передача тепла от твэлов к охлаждающей системе. В настоящее время в большинстве действующих АЭС передача тепла идет к воде с растворенными в ней специальными добавками (так называемый 1-ый контур). Тепло 1-го контура АЭС непосредственно или через 2-й контур используется для получения энергии. Твэлы радиаторов АЭС через определенное время подлежат замене и переработке.

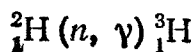
Радиохимические проблемы самих АЭС — это контроль и очистка от радиоактивных загрязнений воды 1-го и 2-го охлаждающих контуров реактора, контроль радиоактивности сбросных вод и отходящих газов и их обезвреживание, контроль радиационной обстановки в помещениях АЭС и вокруг станций.

В охлаждающий контур проникают радионуклиды — продукты деления ядерного топлива, а также продукты коррозии коммуникаций, активированные нейтронами (радионуклиды железа, хрома, марганца, никеля и других металлов). Радиоактивные загрязнения осаждаются на стенках коммуникаций.

В результате ядерных реакций нейтронов с гидразином или аммиаком, добавленным к воде 1-го контура, по реакции



получается радиоактивный углерод-14, а с водородом тяжелой воды тритий:



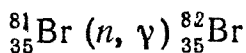
Среди продуктов деления находятся легколетучие — криптон-85, ксенон-133, радионуклиды иода. Очень важно освободить от них отходящие газы, так как иод-129, например, имеет период полураспада $1,7 \cdot 10^7$ лет. Кроме того, в отходящих газах находятся тритий и углекислый газ, содержащий углерод-14.

Получение радионуклидов

Известны три пути получения радионуклидов: 1) переработка руд урана и тория с целью получения этих элементов или продуктов их распада — членов радиоактивных семейств урана-238, урана-235 и тория-232, изотопов элементов от № 84 до № 91; 2) с помощью ядерных реакций, проводимых в реакторе или на циклотроне; 3) из продуктов деления урана.

Радионуклиды на первом этапе получения в рудах урана, мишенях после ядерных реакций и после деления ядер находятся в ультрамалых концентрациях. В связи с этим основная задача заключается в концентрировании радионуклидов и выделении их тем или иным способом в изотопно чистом состоянии — без носителя или с изотопным носителем.

Концентрирование и выделение радионуклидов проводится следующими методами: экстракцией, соосаждением, адсорбцией, хроматографией, электролизом, электроосаждением на менее благородном металле, осаждением в электрическом поле, методом ядер отдачи, отгонкой, выщелачиванием. Если радионуклид получается в ядерном процессе, идущем без изменения заряда ядра ($n, \gamma; \gamma, n; n, 2n; d, p^1$; изомерный переход и др.), то его отделение возможно только методом ядер отдачи. В этом случае для проведения ядерной реакции подбирается такая система, в которой радионуклид получается в иной химической форме, чем в облучаемом соединении. Примером может служить получение брома-82. Облучению нейтронами подвергают бромбензол. Бром-82 образуется по ядерной реакции:



¹ Краткое обозначение ядерных реакций: слева — бомбардирующее ядро, справа — вылетающая при реакции частица.

Ядра отдачи брома-82 отрываются от молекул бромбензола. Часть их вступает в реакцию с бромбензолом и радикалами — продуктами радиоллиза бромбензола, образуя органические соединения. Около половины атомов брома-82 остаются в виде свободных атомов и ионов; экстракцией раствором сульфита натрия их извлекают из бромбензола.

Если радионуклид образуется по ядерным реакциям, идущим с изменением заряда ядра ($n, \alpha; n, p; p, n; p, \gamma; d, n; d, 2n; \alpha, p; \alpha, n; \alpha$ - и β -распад и др.), то возможно его отделение любым из перечисленных выше методов. В ряде методов получают радионуклиды без носителя.

Выделение радионуклидов из продуктов распада урана и тория. В результате радиоактивного распада урана-238, урана-235 и тория-232 образуется смесь радионуклидов — изотопов элементов с порядковыми номерами от 81 до 91 (см. рис. 2). Практический интерес представляют радионуклиды изотопов нерадиоактивных элементов — свинца (RaD, ThB) и висмута (RaE, ThC). Эти радионуклиды имеют периоды полураспада, достаточные для их использования в методе радиоактивных индикаторов.

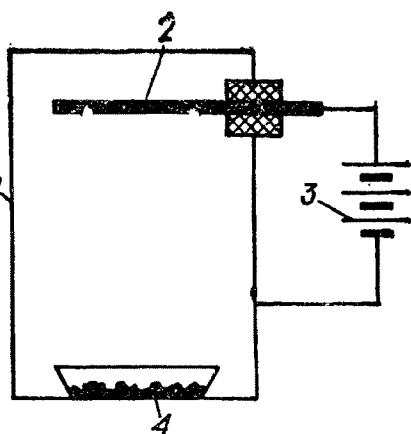
Для получения радия-D и радия-E радий-226 помещают в стеклянный прибор. Выделяющийся из него радон переводят в стеклянные ампулы, которые запаивают и выдерживают в течение месяца для полного распада радона. Активный налет, состоящий из продуктов распада радона, через несколько часов после распада содержит лишь радий-D (период полураспада 21 год), радий-E (период полураспада 5 сут) и полоний-210 (период полураспада 138 сут). Разделение этих радионуклидов проводят электролизом. При увеличении плотности тока последовательно выделяются полоний, затем радий-E и, наконец, радий-D. Электролизом можно выделить эти радионуклиды и из раствора радия. Для разделения полония, радия-E и радия-D может быть использовано электрохимическое вытеснение или экстракция.

Для получения тория-B и тория-C берут препарат радия-228 (мезатория-I) или тория-228 (радиотория) и осаждают его на пористом материале, например, добавляя к раствору радионуклида, хлорид железа(III) и действуя аммиаком на гидроксид железа(III). Отфильтрованный и высушенный осадок служит длительно действующим источником торона. Этот препарат помещают в эманатор (рис. 35), в который введены электроды. Из тория-228 (радия-228) образуется торон, который заполняет сосуд. Радиоактивный распад торона приводит к образованию цепочки радионуклидов в соответствии со схемой на рис. 2. Атомы отдачи тория-A и тория-B приобретают положительный заряд и осаждаются на катоде. Смыв осевшие радионуклиды с электрода кислотой, в течение нескольких минут ждут распада радионуклидов, предшественников тория-B. Отделение тория-C от тория-B проводят экстракцией хлороформным

рис. 35. Эманатор:

1 — корпус; 2 — катод; 3 — источник напряжения; 4 — эманлирующий препарат.

раствором дитизона, который образует со свинцом и висмутом легкорастворимые хелаты. Они последовательно переходят в хлороформ при различной кислотности раствора.



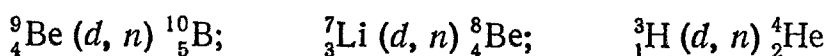
Получение радионуклидов по ядерным реакциям. Одной из основных ядерных реакций для получения радионуклидов служит реакция захвата медленных нейтронов с испусканием γ -квантов. Реже применяются реакции захвата быстрого нейтрона с испусканием двух нейтронов, протона и α -частицы.

Нейтроны могут быть получены с помощью лабораторных источников — смесей α - или γ -излучающих радионуклидов с бериллием. Образуются нейтроны по ядерным реакциям:



Спектр энергий таких нейтронов изменяется от нуля до нескольких МэВ. Лабораторным источником нейтронов служит также калифорний-252, ядра которого при спонтанном делении испускают нейтроны.

Быстрые нейтроны получают в циклотроне при торможении дейтронов на литиевых или бериллиевых мишенях по реакциям:



Основной источник медленных нейтронов — ядерный реактор. Радиоактивные изотопы большинства химических элементов получают облучением в реакторе нейтронами простых веществ или веществ несложных по химическому составу (оксиды, галогениды и т. п.). Облученный материал, если в нем не образуются радиоактивные изотопы элементов, отличных от элемента облучаемой мишени, используется непосредственно без обогащения. Так получают золото-198, серебро-110, мышьяк-76, сурьму-125 и многие другие радионуклиды. В случае, если при облучении получается смесь радионуклидов ряда элементов или радионуклид элемента, отличающегося от облучаемого, проводят химическое отделение необходимого радионуклида.

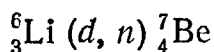
Приведем несколько примеров. При облучении в ядерном реакторе серы по реакции ${}^{34}_{16}\text{S} (n, \gamma) {}^{35}_{16}\text{S}$ получается сера-35, параллельно протекает реакция образования фосфора-32; ${}^{32}_{16}\text{S} (n, p) {}^{32}_{15}\text{P}$. При облучении хлорида калия с целью получения серы-35 по реакции ${}^{35}_{17}\text{Cl} (n, p) {}^{35}_{16}\text{S}$ параллельно протекают реакции образования фосфора-32, хлора-36, хлора-38 и калия-42: ${}^{35}_{17}\text{Cl} (n, d) {}^{32}_{15}\text{P}$; ${}^{35}_{17}\text{Cl} (n, \gamma) {}^{36}_{17}\text{Cl}$; ${}^{37}_{17}\text{Cl} (n, \gamma) {}^{38}_{17}\text{Cl}$; ${}^{41}_{19}\text{K} (n, \gamma) {}^{42}_{19}\text{K}$. В этом случае необходимо разделение смеси радионуклидов, которое осуществляют хроматографией на ионите.

При облучении в ядерном реакторе лития образуется тритий ${}^6_3\text{Li} (n, \alpha) {}^3_1\text{H}$, который отгоняют от лития нагреванием в вакууме до 500—600 °С. Облучением нитрида бериллия получают углерод-14, который образуется из азота: ${}^{14}_7\text{N} (n, p) {}^{14}_6\text{C}$. При растворении облученного нитрида бериллия в серной кислоте с примесью пероксида водорода образуется смесь радиоактивных газов: ${}^{14}\text{CO}_2$; ${}^{14}\text{CO}$, ${}^{14}\text{CH}_4$, H^{14}CN . Газы окисляют до ${}^{14}\text{CO}_2$ и поглощают гидроксидом натрия, а затем осаждают карбонатом бария.

В ряде случаев интерес представляют реакции с нейтронами, при которых получаются радионуклиды, распадающиеся с образованием других радионуклидов. Так, при облучении германия возникает его радиоактивный изотоп германий-68: ${}^{67}\text{Ge} (n, \gamma) {}^{68}\text{Ge}$. Последний в результате p -распада превращается в галлий-68. Период полураспада германия-68 составляет 275 сут, а галлия-68 — 68,3 мин. Если германий-68 поглотить в колонке с катионитом, а затем выдержать в течение времени, достаточного для накопления галлия-68 (≈ 10 ч), то при промывании колонки растворителем, вымывающим только галлий-68, можно получить его препарат. По прошествии еще 10 ч операцию вымывания можно повторить, так как накопится новая порция галлия-68, образовавшегося из германия-68. Эту операцию можно повторять больше года, как бы «доить» колонку с германием-68. Метод этот называют *методом доения*, а такие пары радионуклидов — *изотопными генераторами* (табл. 14). Они очень удобны в лабораторной, в частности медицинской, практике, потому что с их помощью всегда можно иметь в распоряжении нужный радионуклид.

Циклотрон, как и ядерный реактор, широко используется для получения радионуклидов без носителя. Облучение можно проводить протонами, дейтронами, α -частицами и быстрыми нейтронами.

Значительное число реакций в циклотроне приводит к образованию из радионуклида данного элемента изотопа другого элемента. Например, при облучении лития дейтронами образуется бериллий-7



который отделяется от материала мишени после ее растворения в соляной кислоте действием аммиака. Бериллий-7 при этом образует радиоколлоид, который от-

Т а б л и ц а 14. Изотопные генераторы

Изотопная пара	Период полураспада радионуклида	
	материнского	дочернего
$^{28}\text{Mg} \longrightarrow ^{28}\text{Al}$	21,2 ч	2,31 мин
$^{68}\text{Ge} \longrightarrow ^{68}\text{Ga}$	287 сут	68,3 мин
$^{82}\text{Sr} \longrightarrow ^{82m}\text{Rb}$	25 сут	6,4 ч
$^{90}\text{Sr} \longrightarrow ^{90}\text{Y}$	28,1 лет	64 ч
$^{87}\text{Y} \longrightarrow ^{87m}\text{Sr}$	80 ч	2,83 ч
$^{99}\text{Mo} \longrightarrow ^{99m}\text{Tc}$	66,7 ч	6 ч
$^{103}\text{Pd} \longrightarrow ^{103m}\text{Rh}$	17 сут	56,1 мин
$^{115}\text{Cd} \longrightarrow ^{115}\text{In}$	53,5 ч	4,5 ч
$^{113}\text{Sn} \longrightarrow ^{113m}\text{In}$	115 сут	100 мин
$^{132}\text{Te} \longrightarrow ^{132}\text{I}$	78 ч	2,3 ч
$^{137}\text{Cs} \longrightarrow ^{137m}\text{Ba}$	30,2 лет	6,55 мин
$^{140}\text{Ba} \longrightarrow ^{140}\text{La}$	12,8 сут	40,2 ч
$^{144}\text{Ce} \longrightarrow ^{144}\text{Pr}$	284,9 сут	17,3 мин
$^{188}\text{W} \longrightarrow ^{188}\text{Re}$	69 сут	16,7 ч

фильтровывают на бумажный фильтр и смывают с него соляной кислотой.

Для получения долгоживущего (период полураспада 3 года) натрия-22 дейтронами облучают магний: $^{24}_{12}\text{Mg} (d, \alpha) ^{22}_{11}\text{Na}$. Материал мишени после растворения в серной кислоте сбрасывают, добавляя ацетон. При этом основная масса магния выпадает в осадок в виде сульфата. Далее отделяют натрий-22 от оставшегося магния хроматографией на катионите.

Для получения радионуклидов кобальта дейтронами облучают железо. Мишень растворяют в 6 М соляной кислоте, окисляют бромом железо(II) до железа(III) и экстрагируют его диэтиловым эфиром. Оставшийся в водной фазе кобальт отделяют от параллельно получающегося радионуклида марганца из 8 М соляной кислоты хроматографией на анионите.

Получение радионуклидов из продуктов деления урана. Мы уже говорили о том, что при делении ядер урана образуется сложная смесь радионуклидов — изотопов 30 химических элементов (см. рис. 4). Наиболее важные из них приведены в табл. 13. Для получения радионуклидов — продуктов деления урана — можно либо использовать сбросные растворы (растворы твэлов после извлечения из них плутония и урана), либо подвергать уран облучению нейтронами.

Для получения радионуклидов с большими периодами полураспада сбросные растворы выдерживают 2—2,5 года для распада короткоживущих радионуклидов. Радионуклиды с малыми периодами полураспада выделяют из свежих сбросных растворов или урана, облученного в реакторе в течение 1—3 месяцев. Иод-131 выделяют вместе с другими изотопами иода (^{129}I) отгонкой после растворения облученного материала. Цирконий-95 и ниобий-95 извлекают из раствора адсорбцией на селикагеле, а затем десорбируют щавелевой кислотой. Отделение одного от другого осуществляют на анионите из раствора смеси хлоро- и фтороводорода.

Редкоземельные элементы осаждают с лантаном в качестве носителя в виде гидроксидов или экстракцией ТБФ из азотнокислого раствора, затем проводят хроматографическое их разделение на катионите. Цезий-137 соосаждают с алюмо-калиевыми квасцами. Стронций-90 отделяют соосаждением с нитратом свинца, от которого его очищают анодным осаждением из азотнокислого раствора.

При комплексной переработке сбросных растворов сначала проводят групповое разделение. В одной из схем к упаренному сбросному раствору добавляют хлорид железа(III) и аммиаком (при $\text{pH} = 2,3$) осаждают его гидроксид, с которым выделяется большая часть рутения-106 и технеций-99. Далее, уменьшая кислотность, осаждают гидроксиды редкоземельных элементов; затем карбонатом натрия осаждают из оставшегося раствора карбонаты кальция, стронция и бария. Таким образом получают четыре группы радионуклидов: 1) технеций-99 и рутений-106; 2) церий-144, прометий-147 и европий-155; 3) стронций-90; 4) цезий-137.

Некоторые радионуклиды могут быть получены облучением мишени протонами высокой энергии ($>100 \text{ МэВ}$) в синхрофазотроне. При облучении такими протонами происходит так называемый *процесс глубокого отщепления* — отщепление нескольких (иногда десятков) нуклонов и образование сложной смеси радионуклидов. При облучении, например, гафния от его ядра отщепляется до 15 протонов и 17 нейтронов, в результате чего образуется радионуклид церия. Параллельно, с другими ядрами гафния, реакция протекает с образованием иных радионуклидов. При этом в ряде случаев от атома с большой атомной массой отщепляются ядра легких элементов — литий-8, бериллий-7, азот-13,

фтор-18 и др. В этом методе существенна возможность получения радионуклидов, обладающих позитронным излучением или способных к захвату электронов, — таких, которые не могут быть получены другим путем. Выделение тех или иных радионуклидов из их сложной смеси осуществляется методами, описанными выше.

В СССР исследование химии процессов глубокого отщепления проводилось А. П. Виноградовым и А. К. Лаврухиной.

Методы выделения радионуклидов, приведенные выше, служат лишь примерами. Для многих радионуклидов радиохимики разработали не один, а несколько различных методов их получения.

Получение соединений, меченных радионуклидами

Что такое меченые соединения. Природный изотопный состав элементов и получаемых из них соединений постоянен. Если он искусственно изменен, то получают так называемые *изотопно-модифицированные соединения*. Если же в соединении природный изотоп данного элемента целиком замещен на какой-либо другой изотоп этого элемента, то получается *изотопно-замещенное соединение*. Если только часть атомов данного элемента замещена каким-либо его другим изотопом, то получается *меченое соединение*. В формулах изотопно-замещенных соединений вместо символа замещенного элемента ставится символ его изотопа с массовым числом. Например, $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — этанол, в котором все атомы углерода в группе CH_3 замещены на ^{14}C ; называют его $[2\text{-}^{14}\text{C}]$ этанол.

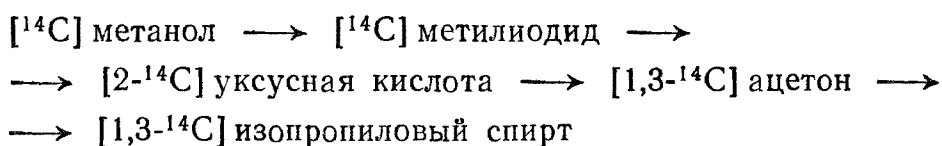
В меченом соединении замещающий изотоп может находиться в определенном положении в молекуле, в одном или нескольких положениях или в неопределенном положении. Доля замещенных атомов может быть одинаковой или различной. В одно соединение может быть введен не один, а несколько различных радионуклидов. Во всех случаях меченое соединение представляет собой смесь молекул с разным изотопным составом. Например, равномерно меченная пропионовая кислота представляет собой эквимольную смесь молекул $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$ с молекулами природного изотопного состава $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Формулы и названия меченых соединений содержат сведения о нуклиде, введенном в состав молекулы, положении и числе замещенных атомов. Например, формула многократно меченной тритием пропионовой кислоты, содержащей смесь меченных молекул $\text{CH}_3\text{CH}^3\text{HCOOH}$ и $\text{CH}_2^3\text{HCH}_2\text{COOH}$, записывается так: $[2,3\text{-}^3\text{H}]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, а называется $[2,3\text{-}^3\text{H}]$ пропионовая кислота. Квадратные скобки говорят, что это меченое соединение, символ изотопа показывает чем помечена молекула, а цифры определяют местоположение метки.

Для введения метки в химические соединения разработано много методов: прямой химический синтез, синтез изотопным обменом, синтез методом ядер отдачи, синтез в атомных молекулярных и ионных пучках, синтез при β -распаде, биосинтез и др.

Прямой химический синтез. Специфика прямого химического синтеза меченых соединений заключается в том, что в качестве исходного может быть взято не любое соединение, а только образующееся в процессе производства радионуклида, вводимого в соединение, например для углерода-14 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Синтез проводится с очень малыми количествами вещества (микросинтез), так как ограничено количество радионуклида, вводимого в реакцию, а разбавление неактивным веществом недопустимо, поскольку при этом снижается удельная радиоактивность конечного продукта. Надо также иметь в виду возможность радиационного разложения продуктов реакций.

Прямой химический синтез позволяет вводить любые радионуклиды в определенное положение в молекуле, однако он трудоемок, часто очень сложен, обычно бывает многостадийным. Синтез, например, $[1,3\text{-}^{14}\text{C}]$ изопропилового спирта протекает по следующей схеме:

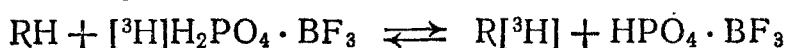


Синтез изотопным обменом. Изотопным обменом удобно вводить радионуклиды в молекулы целого ряда соединений. Для синтеза достаточно создать контакт между исходным соединением, содержащим радионуклид, и тем, в которое его необходимо ввести. Изотопный обмен применяют в тех случаях, когда нужно ввести

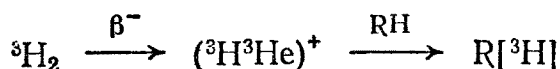
радионуклид в сложное соединение, которое трудно получить прямым химическим синтезом.

При введении радионуклида в соединение, содержащее несколько изотопных радионуклиду атомов, происходит равномерная пометка во всех положениях атома в случае энергетической равноценности связей обменных атомов в молекуле и неравномерная, если эти связи не равноценны. В ряде случаев можно проводить изотопный обмен в присутствии катализаторов.

Изотопным обменом легко ввести тритий из воды в соединения по связям O—H, S—H, N—H, но такие соединения малопригодны для исследований методом радиоактивных индикаторов, особенно в биологии, так как тритий легко обменивается с водородом биологических объектов. Введение трития в органические молекулы по связи C—H может проводиться либо в сильно-кислой или сильнощелочной среде, либо обменом с комплексом $[^3\text{H}]\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$:

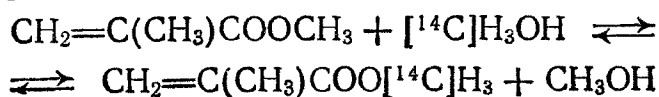


Обмен с молекулярным тритием осуществляется за счет β -распада одного из атомов в молекуле (метод Вильцбаха):



Такой обмен протекает медленно и синтез длится долго, причем вещество подвергается автордиолизу. В этом случае необходима последующая очистка меченого соединения от примесей.

Введение углерода-14 в органические молекулы изотопным обменом происходит в процессе таутомеризации или обмена радикалами. Первым методом получают меченные углеродом-14 фруктозу, арабинозу и глюкозу, вторым — например эфир метакриловой кислоты:



Изотопным обменом получают галогенпроизводные органических соединений, неорганические галогениды, ряд соединений серы-35 и др.

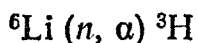
Биосинтез. Для получения некоторых сложных органических веществ применяют природный процесс превращения простых по составу меченых соединений в сложные в процессе жизнедеятельности растений и микроорганизмов. В растениях, экспонируемых в

$[^{14}\text{C}]\text{O}_2$, образуются меченные углеродом-14 аминокислоты и углеводы, которые могут быть из них выделены. Пропионовокислые бактерии, выращиваемые на питательной среде, содержащей кобальт-58, синтезируют витамин B_{12} , меченный кобальтом-58.

При биосинтезе происходит равномерная пометка молекулы во всех положениях данного вида атомов.

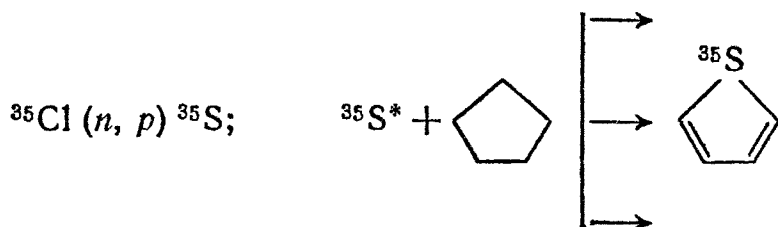
«Горячий» синтез. Этот вид синтеза основан на действии атомов отдачи — горячих атомов — на вещества, в которых они образуются. При горячем синтезе получается сложная смесь меченых соединений, что ограничивает его применение. Достоинство этого метода — возможность получения в одном акте радионуклида и введения его в любую молекулу. При этом образуется меченое соединение без носителя, отличное от материнского.

При облучении взвеси фторида лития в циклогексане нейтронами, в результате образования по реакции

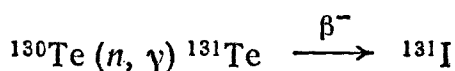


горячих атомов трития, получается меченный тритием бензол высокой удельной радиоактивности.

Облучение нейтронами смеси циклопентана с четыреххлористым углеродом приводит к образованию тиофена, циклопентантиола, тетрагидротиопирана и других меченных серой-35 сульфидов:



Облучение нейтронами хлорида теллура, растворенного в бензоле, в результате реакции



приводит к образованию $\text{C}_6\text{H}_5^{131}\text{I}$.

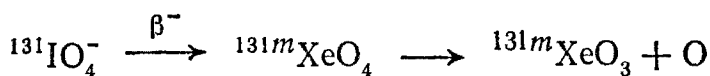
В смеси твердых ацетата аммония и октаоксида триурана атомы иода-131, получающиеся при делении ядер урана, образуют метилиодид.

Метод ядер отдачи важен при получении соединений, меченных короткоживущими изотопами. При облучении нейтронами пасты метабората лития в бензоле из бора-10 получается азот-13 (период полураспада

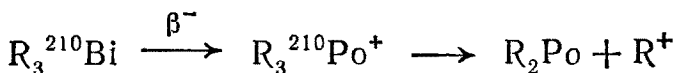
10 мин), атом отдачи которого, внедряясь в бензол, образует меченый пиридин.

При горячем синтезе получается смесь меченых молекул различного состава и продуктов радиоллиза. После облучения необходима химическая очистка целевого продукта от сопутствующих радиоактивных и нерадиоактивных веществ.

Синтез при β -распаде. При β -распаде, если продукт распада радиоактивен, получают меченные радионуклидом соединения. При β -распаде иода-131, например, в составе иона IO_4^- образуются соединения радиоактивного ксенона-131:

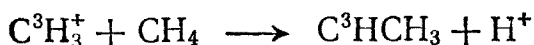
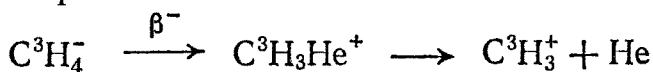


При β -распаде висмута-210 в составе металлоорганических соединений висмута образуются соединения полония-210:



Из соединений молибдена-99 получают соединения технеция-99, из соединений сурьмы-125 — соединения теллура-125 и т. д.

При β -распаде многократно меченных тритием органических соединений получают меченные тритием молекулярные ионы, с помощью которых можно осуществлять синтез меченых органических соединений, например:



Радиационный синтез. При радиоллизе органических соединений, содержащих радионуклиды, получается смесь продуктов радиоллиза, меченных радионуклидом, предсказать положение метки в которых нельзя. Примером радиационного синтеза может служить образование карбоновых кислот при облучении рентгеновскими лучами $[\text{}^{14}\text{C}]\text{O}_2$, растворенного в гептане.

Разделение продуктов радиоллиза — трудоемкая работа, поэтому радиационный синтез не нашел применения в производстве.

Синтез в электрическом разряде. Электрический разряд, как и рентгеновское излучение, проходящий в парах веществ, содержащих радионуклиды, приводит к

образованию смеси продуктов воздействия разряда, меченных радионуклидами.

Метод обладает всеми недостатками, которые присущи радиационному синтезу.

Синтез в потоке атомов и ионов. В этом методе подвергают бомбардировке атомами или ионами соединение, при взаимодействии с которым образуется целевой продукт.

Ионы ^{14}C , $^{14}\text{CO}^+$, $^{14}\text{CO}_2$, $^3\text{H}^+$ получают с помощью ионного источника и разгоняют в электрическом поле. Атомы ^3H получают диссоциацией $^3\text{H}_2$ на накаливаемой платиновой проволоке. Атомы ^3H со скоростью, соответствующей температуре проволоки, бомбардируют мишень. Этими способами можно проводить пометку любых органических соединений, которые, однако, получают с примесями.

Метод бомбардировки атомами трития с тепловыми скоростями прост для использования в любой лаборатории; необходима лишь вакуумная установка. Тритием наполняют стеклянный сосуд, в который введена нить накаливания. Облучаемое вещество наносится на стенки сосуда. Метод этот хорош тем, что с его помощью можно метить сложные органические соединения, например белки, нуклеиновые кислоты и др. Несмотря на необходимость очистки меченого вещества от примесей, образующихся в процессе бомбардировки мишени, метод начинает внедряться в лабораторную практику. Время облучения невелико, разложение вещества также невелико, а получающаяся удельная радиоактивность целевого продукта может быть значительной, вполне достаточной для биологических экспериментов.

Метод радиоактивных индикаторов

ОСНОВЫ МЕТОДА

Методом радиоактивных индикаторов исследуют свойства веществ или процессов с помощью радионуклида, введенного в изучаемый объект или систему.

Метод этот основан на идентичности свойств и химического поведения изотопов. Он базируется на возможности качественного и количественного определения введенных в систему радионуклидов, а по ним — содер-

жания и поведения соответствующих элементов. При этом имеют место небольшие различия изотопов по величине масс и частоте колебания молекул. Эти различия приводят к так называемым *термодинамическому* и *кинетическому изотопным эффектам*.

В результате первого эффекта распределение изотопов между фазами и веществами в системе неравномерно, отношение числа радиоактивных атомов к числу нерадиоактивных в разных частях системы и веществах неодинаково. Отличия в распределении обычно невелики и составляют доли процента. Однако для атомов с малой массой, например для изотопов водорода, они значительны и в равновесном распределении могут существенно различаться.

Кинетический изотопный эффект ведет к различию скоростей реакций с молекулами, содержащими разные изотопы данного элемента. Так, отношение констант скоростей разложения муравьиной кислоты, содержащей атомы углерода-14 и углерода-12, при 0°C равно 0,88. Эти различия, как и различия в распределении изотопов, зависят от соотношения масс изотопов и существенны только для малой массы атомов.

В описываемом методе измерения ведутся по радиоактивности веществ; точность этих измерений невелика (порядка 1—3 %), поэтому различиями в поведении изотопов пренебрегают.

Чувствительность метода радиоактивных индикаторов очень велика, так как радиометрическим способом можно определять считанные атомы радионуклида. В случае сравнительно небольшого значения удельной радиоактивности 0,27 Ки (10^8 Бк), при условии, что с достаточной точностью можно обнаружить радиоактивность в 1 Бк (а это вполне реально), легко определить 10^{-8} г вещества. Если речь идет об изотопе, например, фосфора-32 без носителя, можно обнаружить 10^{-18} г. При больших значениях удельной радиоактивности (порядка 10^{11} Бк) легко определяются весовые количества меченых элементов с массой 10^{-11} г.

Методом радиоактивных индикаторов можно определять распределение атомов, групп атомов, молекул между различными частями системы (фазами, химическими соединениями, органами животных, растениями и т. п.), анализировать качественный и количественный состав фаз, изучать перемещение атомов, групп атомов и веществ из одной части системы в другую, скорости

процесса. Иначе говоря, можно ответить по крайней мере на три вопроса — где находится тот или иной элемент (вещество), каково его содержание в различных частях системы, куда и откуда идет перемещение меченого вещества.

В химии метод радиоактивных индикаторов применяется для изучения строения молекул, механизма и кинетики химических реакций, процессов адсорбции, хроматографии, экстракции, электролиза, электрофореза, для определения констант равновесия и распределения, энергии активации процессов, растворимости малорастворимых веществ, скорости испарения и диффузии, для измерения поверхности мелкокристаллических осадков, давления пара, для количественного анализа и др.

Для проведения исследований методом радиоактивных индикаторов, взяв нужный радионуклид, получают необходимое для работы соединение, включающее этот радионуклид. Удельная радиоактивность радионуклида должна быть такой, чтобы выделенная проба могла быть измерена с заданной точностью. Затем проводят опыт, в результате которого отбирают пробу для измерения радиоактивности.

Активность радионуклида A , необходимую для проведения исследования, легко рассчитать по формуле:

$$A = a \frac{m_0}{m} \frac{100}{\varphi} \frac{100}{p}$$

где a — радиоактивность пробы, которую можно измерить с заданной точностью; m_0 и m — массы исследуемого вещества и взятой для измерения пробы; p — доля радионуклида, попадающего в исследуемое вещество, %; φ — коэффициент регистрации излучения, %.

Надо иметь в виду, что радиоактивное излучение может менять свойства твердых и разлагать жидкие вещества, а следовательно влиять на растворитель и растворенные в нем соединения. В растворе происходят радиолиз воды и окислительно-восстановительные реакции растворенных веществ с продуктами радиолиза.

Под действием излучения радионуклидов, входящих в состав твердых веществ, в них появляются различного рода дефекты кристаллической решетки, в частности на поверхности накапливаются примеси — продукты распада радионуклида. Поверхность твердых веществ при радиоактивном распаде приобретает заряд и увеличивается. Меняются скорости растворения и испарения веществ, адсорбционные и другие свойства. Все эти из-



Рис. 36. Зависимость удельной поверхности образцов MoO_3 от удельной активности.

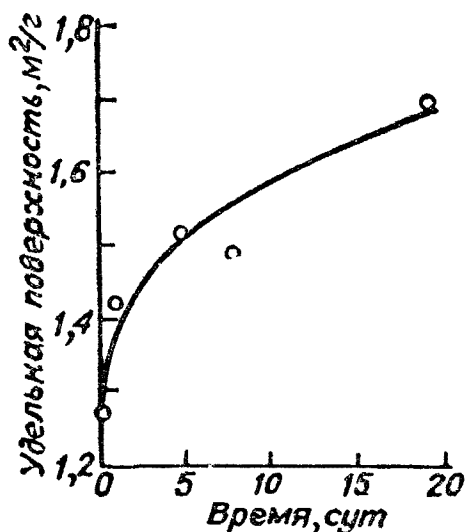


Рис. 37. Зависимость удельной поверхности MoO_3 от времени, прошедшего с момента приготовления образца.

менения следует учитывать при больших удельных радиоактивностях исследуемых веществ; при малых удельных радиоактивностях они практически не играют роли.

Для изучения влияния радиоактивности на свойства твердых веществ много сделали Вл. И. Спицын и В. В. Громов. На рис. 36—39 показаны некоторые результаты их работ.

В настоящее время нет метода, который мог бы по широте использования и достигнутом с его помощью результатам сравниться с методом радиоактивных индикаторов. Мы уже говорили о первых опытах применения радионуклидов Г. Хевеши и Ф. Панетом, А. Эренбергом

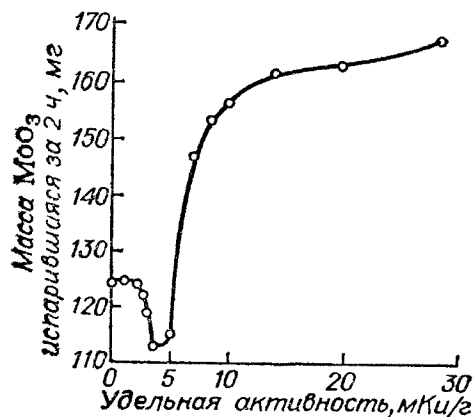


Рис. 38. Зависимость скорости испарения MoO_3 от удельной активности.

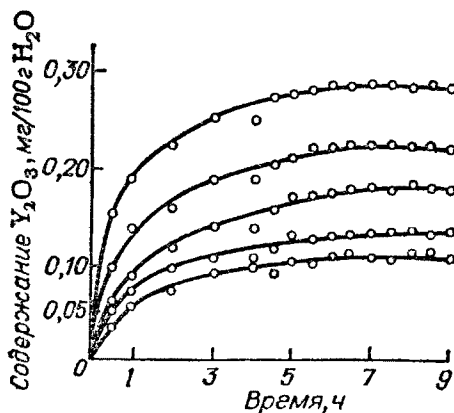


Рис. 39. Скорость растворения оксида иттрия в воде при 25°C различной удельной радиоактивности.

и Вл. И. Спицыным. В этих опытах для анализа применялись природные радионуклиды, продукты распада урана и тория, члены семейств урана-238, урана-235 и тория-232, изотопы таллия, свинца и висмута, а также изотопы некоторых радиоактивных элементов от полония до протактиния. Возможности метода радиоактивных индикаторов в связи с этим были ограничены. После открытия искусственной радиоактивности стали доступными изотопы фосфора, серы, брома и ряда других элементов, получающиеся при облучении мишеней нейтронами лабораторных источников. Советские и иностранные ученые стали применять радиоактивные изотопы для определения растворимости труднорастворимых веществ, изучения строения химических соединений, процессов изотопного обмена и др.

Особенно продвинулся метод радиоактивных индикаторов в своем развитии с получением радионуклидов в ядерном реакторе и на циклотроне. На этих установках можно получать радиоактивные изотопы практически всех химических элементов, а для многих элементов даже несколько изотопов с различными характеристиками (период полураспада, характер и энергия излучения). Теперь стало возможным выбрать радионуклид, удобный для проведения конкретного исследования.

В развитии метода радиоактивных индикаторов участвует большое число ученых — И. П. Алимарин, Н. Е. Брежнева, А. Н. Бродский, Л. П. Грузин, А. А. Жуховицкий, А. Н. Мурин, М. Б. Нейман, Ан. Н. Несмеянов, Г. А. Разуваев, О. А. Реутов, С. З. Рогинский, Вл. И. Спицын, В. В. Фомин и др.

Ниже приведены примеры применения метода радиоактивных индикаторов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА

Определение растворимости. В классическом варианте определения растворимости получают исследуемое соединение, содержащее радионуклид, и измеряют его удельную радиоактивность; далее перемешиванием вещества с растворителем получают насыщенный раствор и измеряют радиоактивность определенного объема раствора. Из отношения радиоактивности пробы к удельной радиоактивности находят количество растворенного во взятой пробе вещества и по нему определяют растворимость.

Н. Б. Михеевым разработан способ определения растворимости солей, у которых нет удобного для пометки радионуклида, введением в вещество радионуклида, изоморфного с определяемым катионом. В этом случае приходится учитывать *коэффициент распределения* между раствором и кристаллами.

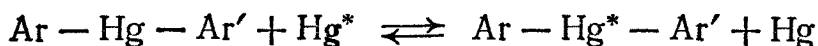
М. Б. Нейманом разработан быстрый способ определения растворимости. Для определения растворимости малорастворимого вещества MeX_n в данном объеме воды растворяют некоторое количество хорошо растворимой соли, содержащей катион Me^{n+} , меченный радионуклидом с известной удельной радиоактивностью. Осаждают катион Me^{n+} избытком аниона X и определяют радиоактивность осадка и объем фильтрата. К фильтрату добавляют такое же, как раньше, количество соли, содержащей катион Me^{n+} , не меченный радионуклидом. Затем определяют радиоактивность образовавшегося осадка и объем фильтрата. Из этих данных легко рассчитать растворимость соли MeX_n .

Вл. И. Спицыным с сотрудниками установлены различия в растворимости солей, определяемой методом радиоактивных индикаторов, при пометке аниона или катиона. Различие это связано с гидролизом соли под действием собственного излучения. Разработанный в ИХФ АН СССР метод непрерывного контроля радиоактивности жидкой фазы без отбора проб позволил быстро изучать кинетику растворения быстрорастворяющихся веществ. Установлено, что скорость растворения меченных радионуклидом кристаллов, вследствие образования на их поверхности заряда, уменьшается или увеличивается по сравнению с незаряженными кристаллами. Показано, что при удельных радиоактивностях, превышающих 10^8 Бк, наблюдается образование пересыщенных растворов труднорастворимых соединений.

Изотопный обмен в методе радиоактивных индикаторов. А. А. Гринбергом и Ф. М. Филипповым впервые проведены исследования структуры и превращений комплексных соединений по скорости изотопного обмена лигандов и центрального иона со свободными ионами. Вл. И. Спицыным таким же путем изучено строение гетерополисоединений вольфрама.

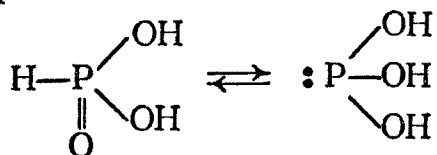
О. А. Реутовым с сотрудниками изучен механизм гомолитических и гетеролитических реакций — реакций, идущих с разделением и без разделения электронной пары. Например, диарильные производные ртути при об-

мене с радионуклидом ртути образуют только не симметричные по строению соединения:

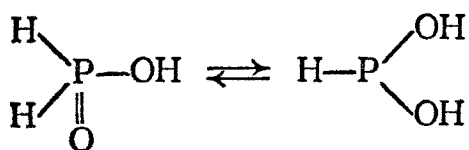


Следовательно, в этом процессе не образуются свободные радикалы Ar и Ar'.

Таутомерия, перегруппировки, изомеризация и циклизация органических соединений широко изучались методом изотопного обмена многими советскими и иностранными учеными. Например, отсутствие таутомерии у фосфористой кислоты доказано тем, что в обмен с водородом воды, меченной тритием, вступают два, а не все три атома водорода. Следовательно, один из атомов водорода в фосфористой кислоте прочно связан с фосфором:

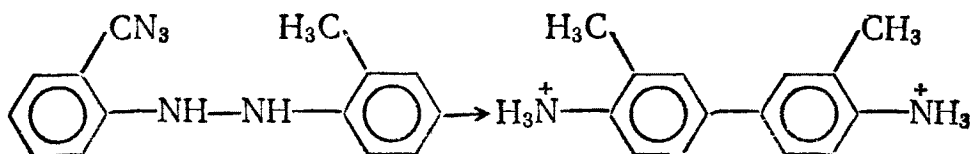


Напротив, у фосфорноватистой кислоты все три атома водорода вступают в обмен с водородом воды и, следовательно, имеет место таутомерия:

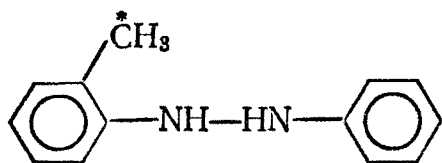


А. Н. Бродским методом изотопного обмена изучены перегруппировки в ароматических соединениях.

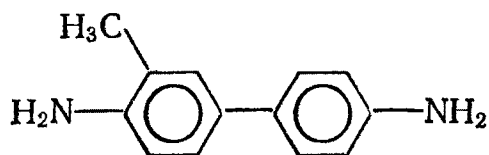
Изучение перегруппировок другими методами. Механизм бензидиновой перегруппировки был изучен на следующем примере:



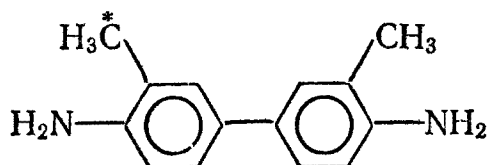
К изучаемому веществу добавляли меченное углеродом-14 сходное соединение



перегруппировка которого идет следующим образом:



При этом оказалось, что продукта перекрестной перегруппировки не образуется

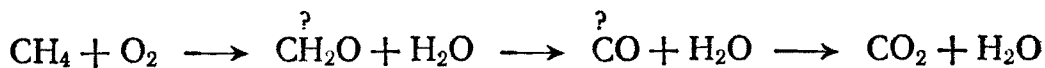


и, следовательно, перегруппировка идет по внутримолекулярному механизму.

Н. Н. Суворовым и другими изучена с помощью трития циклизация фенилгидразинов ацетальдегида на катализаторе. В. М. Федосеевым с сотрудниками с помощью серы-35 обнаружена неизвестная ранее перегруппировка с сужением кольца в ряду галогензамещенных аминодигидроптиазинов.

Кинетический изотопный метод. М. Б. Нейманом с сотрудниками разработан так называемый кинетический изотопный метод, позволяющий устанавливать путь протекания химических реакций — участие в нем тех или иных промежуточных продуктов.

Если в качестве примера взять реакцию окисления метана кислородом, то можно установить, является ли формальдегид промежуточным продуктом окисления или окисление идет прямым путем:



Для решения вопроса к метану добавляли формальдегид, меченный углеродом-14, и следили за изменением его удельной радиоактивности и за удельной радиоактивностью конечных продуктов окисления. Было установлено, что удельная радиоактивность формальдегида падает, а оксида углерода(II) сначала растет, а затем падает, т. е. меченый формальдегид расходуется в процессе окисления. Следовательно, формальдегид — промежуточный продукт окисления: сначала он образует оксид углерода(II), а затем оксид углерода(IV).

В. Н. Ильиным с сотрудниками этим методом (с использованием углерода-14) изучен механизм окисления метилциклогексана.

Радионуклиды в изучении катализа. С. З. Рогинским с сотрудниками широко использован метод радиоактивных индикаторов для изучения катализа. Ими разработан *дифференциальный изотопный* метод — метод определения площади поверхности катализатора и ее однородности.

Поверхностью адсорбируется сначала небольшое количество меченого вещества, затем проводится адсорбция того же, но немеченого вещества до ее насыщения. После этого измеряется удельная радиоактивность последовательно десорбируемых порций вещества. Если удельная радиоактивность последовательных порций одинакова, то поверхность однородна.

С. З. Рогинским исследовано также влияние малых примесей к катализаторам. Например, добавка в палладиевый катализатор всего стотысячных долей процента фосфора-32 резко меняет скорость разложения пероксида водорода.

Изучение распределения веществ между фазами. Значительный прогресс в исследованиях методами экстракции и хроматографии также обязан методу радиоактивных индикаторов.

В. В. Фоминым разработан метод определения механизма экстракции, с помощью которого можно узнать, какая стадия процесса лимитирует скорость экстракции — химическая реакция или массоперенос. Для этого вещество, находящееся в первом растворителе, взбалтывают во втором растворителе до установления равновесного распределения, затем добавляют микроколичества распределенного вещества, меченого радионуклидом; после этого изучают скорость установления равновесного распределения в зависимости от скорости перемешивания фаз. Если скорость перемешивания не влияет на скорость установления равновесия, то процесс лимитируется химической реакцией; в противном случае процесс лимитируется скоростью массопереноса.

В. М. Вдовенко, Ю. А. Золотовым, Б. З. Иофа, А. В. Николаевым и рядом других исследователей с помощью радионуклидов широко изучался процесс распределения элементов между двумя несмешивающимися растворителями, определялись константы распределения. Методом радиоактивных индикаторов эти величины легко найти из соотношения радиоактивностей единицы объемов фаз при малых концентрациях распределяющихся веществ.

Работы В. Г. Хлопина с учениками по распределению радионуклидов между кристаллами и раствором получили развитие в разработке способов промышленной кристаллизации. И. В. Мелиховым с сотрудниками разработаны теоретические основы кинетики кристаллизации и захвата примесей, а также ряд практических приемов получения чистых кристаллов и кристаллов с заданным распределением примесей.

Изучение разделения веществ. Советские ученые широко использовали радионуклиды для изучения процессов разделения веществ с помощью жидкостной, бумажной, тонкослойной и газовой хроматографии. Сам термин радиохроматография принадлежит Е. Н. Гапону и В. В. Рачинскому. Б. П. Никольским выведено уравнение распределения вещества между раствором и ионитом. В методе радиохроматографии используют меченные радионуклидами вещества и следят за разделением по радиоактивности выходящего из колонки раствора (газа) или по распределению этих веществ на бумаге (в тонком слое адсорбента).

Метод радиохроматографии на бумаге и в тонком слое был широко использован для изучения сложных органических реакций.

Радионуклиды в анализе. Большой цикл работ был выполнен по применению радионуклидов для анализа. Методы изотопного разведения и активационный анализ широко вошли в практику.

При активационном анализе изучаемый объект облучают в реакторе или циклотроне нейтронами или другими ядерными снарядами, а затем по количеству образовавшегося радионуклида определяют содержание в этом объекте анализируемого элемента. Работы И. П. Алимарина с сотрудниками сыграли в решении этих вопросов большую роль.

И. Е. Зимакову принадлежит идея и развитие субстехиометрического варианта метода изотопного разведения, позволяющего определять в сложных смесях следовые количества веществ. К исследуемой смеси добавляют определенное количество анализируемого элемента, меченного радионуклидом известной радиоактивности. С помощью любого метода разделения выделяют часть определяемого элемента и измеряют радиоактивность. Из этих данных рассчитывают его содержание в анализируемом объекте. В субстехиометрическом варианте путем повторных операций избавляются от

необходимости взвешивания пробы и все измерения сводят к определениям радиоактивности.

Этот метод, наряду с активационным анализом, очень важен при исследовании микрокомпонентов в природных объектах окружающей среды.

Изучение испарения и диффузии. Метод радиоактивных индикаторов сыграл значительную роль в изучении процессов испарения труднолетучих веществ и самодиффузии. Ан. Н. Несмеяновым и, независимо от него, А. А. Жуховицким и Н. С. Куликовым были разработаны варианты метода изотопного обмена для одновременного определения давления пара и коэффициентов диффузии металлов. Пластика металла (акцептор), давление пара которого хотят определить, помещается в вакуумную камеру напротив такой же пластики (донора), но содержащий радионуклид. Систему выдерживают в течение определенного времени при определенной температуре, после чего измеряют радиоактивность акцептора. Скорость перехода радионуклида зависит от скорости испарения металла (давления его пара) и коэффициента самодиффузии. Обе эти величины могут быть рассчитаны из данных опыта.

Ан. Н. Несмеяновым с учениками были проведены систематические измерения давлений пара труднолетучих веществ по их скоростям испарения. Для этого измеряли радиоактивность испарившегося металла, содержащего радионуклид, с единицы площади испарения в одну секунду. По отношению к удельной радиоактивности взятого для испарения металла определяли скорость испарения, а из нее вычисляли давление пара. Этот метод позволяет определять для твердых веществ при сравнительно низких температурах давления пара до 10^{-8} Па.

Применение радионуклидов дало возможность разработать ряд других способов определения давлений пара труднолетучих веществ. А. А. Жуховицким, С. Н. Крюковым и П. Л. Грузиным с сотрудниками предложен ряд оригинальных способов для определения самодиффузии методом радиоактивных индикаторов.

Использование инертных радиоактивных газов. В результате работ Л. С. Коловрат-Червинского и О. Гана был разработан так называемый эманационный метод. В твердое тело вводят изотоп радия, из которого при распаде образуется радон. Радон может быть введен

в поверхность твердого тела и бомбардировкой ионами радона (метод чешского ученого Еха). Далее изучается скорость выделения радона при нагревании объекта исследования. При этом любому изменению в твердом теле (фазовый переход, плавление, разложение или другая химическая реакция) соответствует изменение скорости выделения радона.

В настоящее время разработаны различные варианты диффузионно-структурного анализа с использованием радиоактивных инертных газов для исследования дефектности твердого тела: классический эманационный метод, метод декорирования, проницаемости и др. В методе декорирования образец экспонируют в инертном радиоактивном газе, затем помещают его на фотопластинку и после экспозиции и проявления пластинки фотометрируют. Из полученной картины почернения рассчитывают локальные коэффициенты диффузии, а из них — распределение дефектов кристаллической решетки. В методе проницаемости регистрируют изменение потока диффундирующих атомов через объект исследования.

Эти методы широко использованы К. Б. Заборенко с сотрудниками для изучения твердофазных превращений в полимерных материалах, при взаимодействии оксидов и исследовании многих других лабораторных и промышленных процессов.

Радионуклиды в электрохимии. В работах Я. М. Колотыркина с сотрудниками, В. Е. Казаринова с сотрудниками и ряда других исследователей широко использован метод радиоактивных индикаторов для изучения электроосаждения металлов, механизма адсорбции ионов и органических веществ на электродах, структуры двойного слоя, измерения токов обмена между электродом и раствором и т. п. Я. М. Колотыркиным реализован метод изучения скоростей растворения металлов и сплавов (при крайне низких скоростях) в различных средах, установлены стадии и закономерности растворения и коррозии ряда металлов и сплавов, доказана электрохимическая природа растворения металлов в пассивном состоянии. В. Е. Казариновым установлены закономерности адсорбции ионов и органических веществ на оксидных электродах.

Метод радиоактивных индикаторов широко используется не только в химии, но и в других областях науки — биологии, медицине, сельском хозяйстве,

металловедении и даже археологии. Особенно широко изучается с помощью радионуклидов распределение и перемещение элементов в растениях и организмах животных, применение радионуклидов в диагностике и лечении болезней, действие удобрений в зависимости от места и времени их внесения, состава и формы и т. п. Все шире применяются радионуклиды для поиска полезных ископаемых, в технике для быстрого изучения износа деталей машин и инструментов, в металлургии при выплавке сталей и во многих других областях науки и производства.

Значение метода радиоактивных индикаторов в современный период трудно переоценить, он продолжает развиваться и внедряться во все новые и новые разделы научных исследований. Однако для правильного применения этого метода необходимо учитывать все то, что сделано радиохимиками при его разработке и совершенствовании.



РАДИОХИМИЯ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

Радиохимия и атомная энергия

Современные проблемы радиохимии в значительной степени определяются развитием атомной энергетики.

А. Эйнштейн писал: «Если наша фантазия достаточно сильна, чтобы представить все благие плоды атомной техники, то она совершенно бессильна вообразить то зло, которое она могла бы причинить... Да сохранит нас небо от того, чтобы взрывные силы, таящиеся в атомном ядре, были когда-либо выпущены против человечества». А. Эйнштейн возлагал все надежды на высокий моральный уровень будущих поколений, полагая, что высвобождение атомной энергии — дело далекого будущего. Однако взрывные силы уже выпущены против человечества. Вчера Хиросима и Нагасаки, сегодня ракеты с ядерными боеголовками, а завтра першинги, крылатые ракеты и ракеты МХ — носители ядерных зарядов.

Прогрессивные силы всего мира во главе с СССР ведут борьбу за запрещение ядерного оружия, ракет и других способов массового уничтожения людей.

В то же время использование сил, таящихся в недрах ядра атома, в мирных целях является необходимым этапом развития человечества. Развитие атомной энергетики — вот то русло, по которому должно идти использование открытий, сделанных в области высвобождения атомной энергии.

Атомная энергетика уже сейчас развивается бурными темпами, что связано с ограниченностью энергетических ресурсов на Земле и ростом потребности в энергии. Разведанные запасы нефти в капиталистических и развивающихся странах будут исчерпаны при современных темпах их расходования за 100—120 лет. Запасов газа хватит на несколько больший срок. Лишь запасы угля

Таблица 15. Прогноз развития атомной энергетики в капиталистических странах

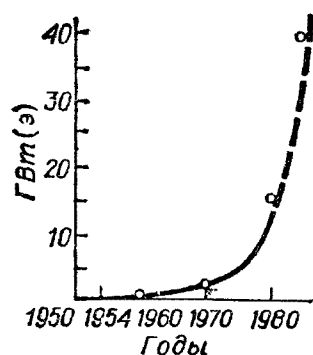


Рис. 40. Темп роста АЭС в СССР.

Год	Мощность, млн. кВт	Доля от общей выработки электроэнергии, %
1975	69	6
1980	150—180	12—13
1985	310—415	16—17
1990	520—740	33—38
2000	1000—1890	33—38
2025	2157—6650	43—50
2050	3220—15027	50—80

достаточно велики — их может хватить на 500—800 лет. Надо отметить, что в США запасы нефти составляют около 5 % от всех разведанных в капиталистических и развивающихся странах запасов, а в Западной Европе еще меньше — около 4 %. В связи с этим становится понятной империалистическая политика США на Ближнем Востоке, где сосредоточено более 60 % запасов нефти.

Уголь, нефть и газ — сырье для химической промышленности, поэтому уменьшение их доли в энергетике существенно важно для человечества. Традиционным для нашего времени источникам энергии должна прийти на помощь, а затем и на смену, атомная энергетика. Запасов уранового топлива для работы реакторов на медленных нейтронах, где сжигается уран-235, немного — его хватит лишь на несколько десятилетий. Но при использовании урана-238 в реакторах на быстрых нейтронах этого топлива хватит на тысячелетия. Кроме того, в таких реакторах можно использовать и торий.

Развитие атомной энергетики в последние годы идет быстрыми темпами. Атомные электростанции (АЭС) уже вносят существенный вклад в общий баланс.

В СССР в 1981 году действовало 12 АЭС и строилось еще 11.

Прогнозы, сделанные в 1980 году, относительно развития атомной энергетики даны в табл. 15.

В нашей стране к 1985 году 14 % электроэнергии должны давать атомные электростанции, а в Европейской части СССР — 24 % (рис. 40 и 41).

Любопытны прогнозы изменения доли атомной энергетики в производстве электроэнергии (табл. 16).

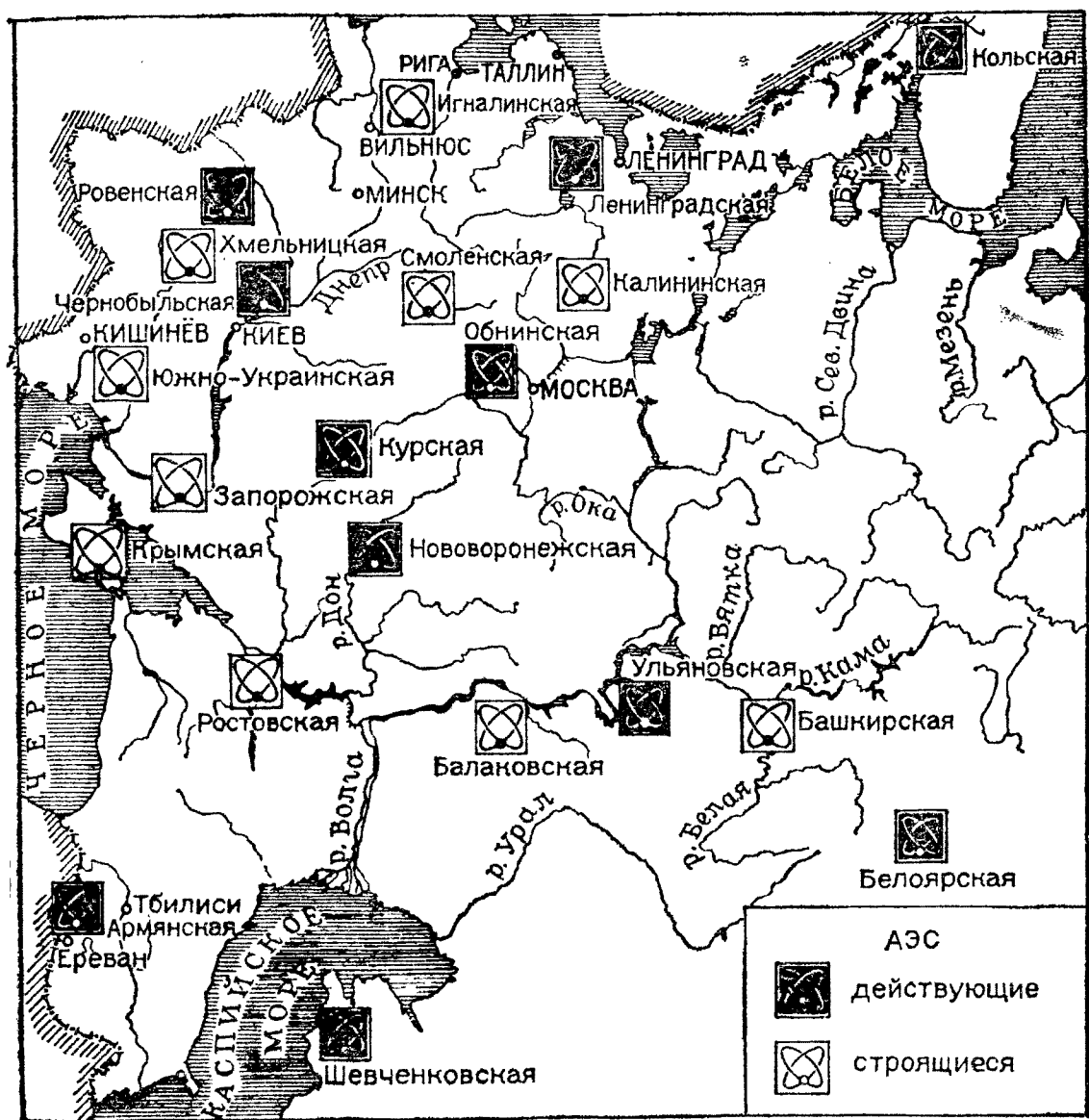


Рис. 41. Схема размещения АЭС в Европейской части СССР.

Т а б л и ц а 16. Мировое производство электроэнергии

Тип электростанций	1972 г.		2000 г.		2020 г.	
	в %	в млн. кВт·ч	в %	в млн. кВт·ч	в %	в млн. кВт·ч
ТЭС						
на угле	40	2410	31	6650	18	8900
на нефти	22	1330	4	83	0	0
на газе	13	775	1	275	0	0
АЭС	3	165	40	8600	64	30400
ГЭС	22	1360	22	4710	16	7800
Солнечные и геотермальные	0	0	1	275	2	800

Как уже было сказано, в реакторах на быстрых нейтронах идет воспроизводство ядерного горючего — делящегося материала: из урана-238 образуется плутоний-239 в количествах больших, чем расходуется урана-235 или плутония-239. Таким образом, расходуется уран-238, которого в природном уране в 140 раз больше, чем урана-235. Кроме того, в этих реакторах можно использовать торий-232.

Мы уже знаем, что в настоящее время для получения электроэнергии используются, главным образом, реакторы на медленных нейтронах, для которых разработана технология получения ядерного горючего и его переработки. Реакторы на быстрых нейтронах требуют новых видов топлива, новой технологии его получения.

При переработке топлива в реакторах на быстрых нейтронах полное отделение плутония от урана необязательно, необходима лишь очистка от продуктов деления и трансплутониевых элементов. Такой процесс не приводит к выделению чистого плутония-239, т. е. не приводит к созданию запасов ядерного взрывчатого вещества. Регенерированный уран, содержащий плутоний-239, пускается в повторный цикл получения энергии в реакторе. Однако наряду с плутонием-239 в ядерном горючем накапливаются также изотопы плутония, урана и трансплутониевых элементов, такие, как плутоний-236, уран-232 и другие вредные примеси. Освобождение от них — сложная проблема радиохимии.

Многие трансурановые элементы имеют очень большие периоды полураспада (см. табл. 8) и представляют собой α -излучатели. В регенерируемом топливе они являются вредными примесями к урану и плутонию, а попадая в продукты деления, затрудняют их захоронение (некоторые смеси радионуклидов необходимо хранить до распада тысячелетиями). В то же время многие из трансплутониевых элементов имеют практическую ценность. Калифорний-252 служит компактным источником нейтронов, америций-241 можно использовать для снятия электрических зарядов, изготовления источников нейтронов, в рентгенофлуоресцентном анализе, в приборах для контроля толщины и плотности материалов. Из америция-241 получают важный в практическом отношении кюрий-242, применяющийся в качестве источника тепла; с его помощью можно получать высокие температуры — более 1000°C. Из кюрия-242 при α -распаде

образуется плутоний-238, который используют в атомных электрических батареях. Кюрий-244 применяют в генераторах тепловой и электрической энергии.

Выход некоторых трансплутониевых элементов достаточно велик (табл. 17).

Т а б л и ц а 17. Выход трансплутониевых элементов в топливе реактора мощностью 1 ГВт электроэнергии (в кг/год)

Изотоп	Урановое топливо	Уран-плутониевое топливо	Изотоп	Урановое топливо	Уран-плутониевое топливо
^{241}Am	4,3	32	^{240}Pu	56	500
^{243}Am	2,7	43	^{241}Pu	27	290
^{244}Cm	0,66	8,7	^{242}Pu	10	200

В настоящее время основная цель атомной энергетики — получение электроэнергии. Решение вопроса о дальнейшем использовании атомной энергии — задача ближайшего будущего. Для металлургии, например, необходимы высокотемпературные реакторы, создающие температуры порядка 1000°C . Кроме разработки конструкции таких реакторов должны решаться и радиохимические проблемы — состав термически устойчивого ядерного горючего, выбор хладагентов и др. Необходимы исследования по химии урана, тория, протактиния, плутония и трансплутониевых элементов. Очень важна разработка экономичной технологии переработки бедных руд, поиск новых источников урана, например его выделение из морской воды — источника практически неисчерпаемого.

При регенерации отработанного топлива ядерных реакторов получается большое количество продуктов деления. В настоящее время используется лишь их малая доля. Разработка способов захоронения продуктов деления, особенно, если в них имеются неотделенные трансплутониевые элементы, остается важной проблемой радиохимии. Однако в продуктах деления содержится много благородного металла палладия, обладающего рядом полезных свойств технеция, долговременно действующих источников β -излучения стронция-90, цезия-137, прометия-147 и других ценных радионуклидов. Их извлечение и полное использование — задачи будущего.

Продукты распада без разделения могут быть использованы для радиолиза воды с целью получения водорода, а из него — жидкого топлива, а также для получения нагревательных блоков. Из продуктов деления могут быть получены радиоактивные вещества, в составе которых один из химических элементов будет содержать только радиоактивные атомы. Свойства таких веществ еще не изучены. Следует отметить, что авто-радиолиз их, очевидно, играет существенную роль.

Атомная энергетика и экология

В связи с развитием атомной энергетики затронем еще одну проблему — проблему загрязнения окружающей среды. Анализ показывает ряд преимуществ АЭС перед ТЭС на угле как в экономическом, так и в экологическом плане. АЭС не потребляют кислорода, не выбрасывают в атмосферу сернистый и углекислый газы, золу. Ежегодный выброс ТЭС сернистого газа сейчас составляет 60 млн. т, золы — 200 млн. т. К 2000 году он возрастет соответственно до 400 млн. т и 1,5 млрд. т. Химическое воздействие АЭС на окружающую среду практически отсутствует. Кроме того, металлозатраты и трудовые затраты для АЭС меньше, чем для ТЭС, а транспорта требуется в 10 000 раз меньше. При этом надо иметь в виду, что в СССР, например, 40 % грузооборота приходится именно на топливо.

Самое интересное, пожалуй, то, что действие излучений радионуклидов от АЭС меньше, чем от ТЭС на угле, которые выбрасывают в атмосферу уран и радий (табл. 18). И все же очистка отходящих газов АЭС от

Таблица 18. Содержание урана и радия в почве

Источник	Уран, %	Радий, %
Выбросы ТЭС	10	74
Внесение с фосфорными удобрениями	73	20
Переработка урановых руд	17	6

радионуклидов, очистка сточных вод от продуктов деления и активированных нейтронами продуктов коррозии, контроль за радиационной обстановкой на АЭС и вокруг них остаются важными задачами радиохимии,

Надо иметь в виду, что на 1 МВт мощности АЭС образуется 23 Ки/год трития, 0,02 Ки/год углерода-14, 0,375 Ки/год криптона-85, $1,3 \cdot 10^{-3}$ Ки/год иода-129. Из этих продуктов 10 % выделяются из топлива в системе АЭС и должны поглощаться в процессах очистки.

В настоящее время радиационное воздействие на людей загрязнений от АЭС составляет всего около 1 % по сравнению с космическим облучением в сумме с облучением от радиоактивности почвы, телевизионных передач и др. (табл. 19).

Т а б л и ц а 19. Облучение населения от различных источников

Источник	Доза, мБэр/год ¹
Радиоактивность почвы	30—70
Глобальные выпадения радионуклидов	4—8
Космическое облучение	50
Рентгеновское обследование	50
Телевидение	10
Люминесцентные циферблаты	2
АЭС	10

¹ Бэр—единица измерения эквивалентной дозы излучения. В СИ эту величину измеряют в зивертах (Зв). 1 Бэр= 10^{-2} Зв.

Годовая безопасная норма облучения для населения составляет 0,5 Бэр, для профессиональных работников 5 Бэр.

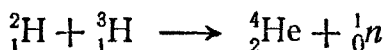
Широкое распространение радионуклидов ставит перед радиохимией задачи контроля за радиационной обстановкой в природе, изучения миграции радионуклидов, накопления их в отдельных природных объектах — почве, донных отложениях, растениях, организмах животных и человека.

Очень важны исследования состояния радионуклидов в ультрамалых концентрациях в воде, особенно в океане, который постепенно становится источником пищевых ресурсов для человека. Важно и состояние радионуклидов в атмосфере.

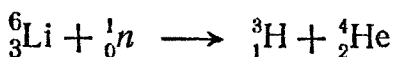
Радиохимия дает в руки экологов-химиков методы определения малых концентраций радионуклидов и элементов, загрязняющих окружающую среду, с помощью активационного анализа и субстехиометрического варианта изотопного разведения. Эти методы применимы и для изучения поведения микроэлементов в океане.

Термоядерная энергия и радиохимия

Есть еще один источник ядерной энергии будущего — термоядерные реакции. Наиболее перспективной из них является взаимодействие изотопов водорода — дейтерия и трития. При этой реакции образуется гелий и выделяется большое количество энергии:



Тритий получают облучением лития нейтронами



а дейтерий — электролизом воды. Лития на Земле имеется (по энергетическому эквиваленту) примерно столько же, сколько урана-238, а источник получения дейтерия неисчерпаем.

Реакция между тритием и дейтерием начинается при температуре порядка 100 миллионов градусов, а далее идет за счет тепла самой реакции. В водородной бомбе такая температура достигается при взрыве атомной бомбы, которая служит запалом. Ученые работают над конструированием реакторов, в которых подобная реакция может осуществляться в управляемом режиме в отличие от водородной бомбы, где она протекает мгновенно со взрывом. Для этой цели разрабатываются способы зажечь смесь — превратить ее в огненную плазму. Температура плазмы очень велика, ее не выдерживают никакие материалы, поэтому плазму необходимо удерживать изолированной от стенок реактора, что осуществляется магнитным полем. Опытные реакторы уже созданы (Токомак), их промышленное применение — задача не такого далекого будущего.

Работы в этой области были начаты в СССР И. В. Курчатовым, Л. А. Арцимовичем, М. А. Леонтовичем и развиваются рядом других ученых в СССР, США, Англии.

В связи с развитием термоядерной энергетики радиохимия должна решить ряд вопросов, связанных с радиоактивностью трития, его получением и обезвреживанием в выбросах. Для этого необходимы сведения по изотопному обмену молекулярного и атомарного трития, разработка методов разделения изотопов водорода при высоких температурах и др.

Новые радионуклиды

Развитие исследований и производства радионуклидов и меченых соединений — одна из современных задач радиохимии.

Радионуклиды и меченые соединения нашли широкое применение во многих областях нашей жизни. Они прочно вошли в медицинскую практику для диагностики и лечения некоторых заболеваний. Медицине необходимо увеличение ассортимента радионуклидов с определенными характеристиками. Особенно велика потребность в изотопных генераторах. Нужны радиоизотопные источники тока и тепла, источники α -, β -, γ - и нейтронного излучения для использования в радиационной технике, материаловедении и других целей.

Необходимо совершенствовать методы разделения и выделения отдельных радионуклидов. Это связано с развитием экстракционных, хроматографических, электрохимических и других методов разделения элементов при малых концентрациях, с поиском и синтезом новых экстрагентов и адсорбентов.

Поиск полезных радионуклидов следует вести среди продуктов ядерных реакций, продуктов деления и глубокого расщепления, среди изотопов радиоактивных элементов. Для этого необходимо изучение химии радиоактивных элементов и свойств радионуклидов, в частности их поведения в организме человека в составе тех или иных соединений. Очень важна также разработка новых методов синтеза меченых соединений.

Другие проблемы современной радиохимии

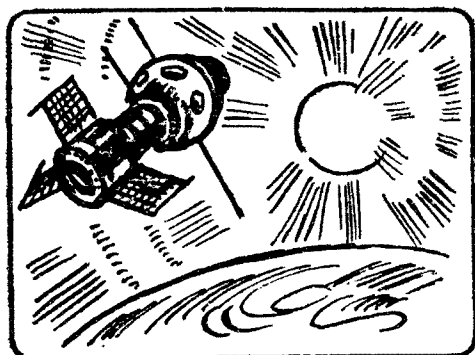
Это, во-первых, проблемы химии ядерных превращений. Обобщение результатов исследований с целью построения моделей реакций горячих атомов и расчета их выходов, опытное определение сечений взаимодействия горячих атомов с окружающими атомами, изучение кинетики реакций горячих атомов.

Во-вторых, изучение авторадииолиза радиоактивных веществ, в особенности веществ высокой радиоактивности и соединений трансурановых элементов.

В-третьих, дальнейшее развитие метода радиоактивных индикаторов в химии, смежных науках и производстве. Это особенно важно сегодня в СССР для

решения вопросов, связанных с Продовольственной программой. Особое значение этот метод приобретает в биоорганической химии для изучения сложных превращений веществ — продуктов жизнедеятельности людей и животных на молекулярном уровне.

Одним из путей развития представлений о происхождении элементов, о пределах периодической системы являются попытки синтеза сверхтяжелых элементов с порядковыми номерами выше 107. Эта задача решается в содружестве физиков-ядерщиков и радиохимиков.



Я ВЫБИРАЮ СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

Перспективы быстрого развития радиохимии несомненны. Особенно это касается разделов, связанных с атомной энергетикой, технологией ядерного горючего, использованием радионуклидов. Радиохимия — наука настоящего и будущего.

Прочитав эту книгу, кто-нибудь может быть захочет выбрать своей специальностью радиохимию. Столько в ней интересного, такие возможности таят в себе радиохимические методы, так тесно связана эта специальность с одной из глобальных проблем — энергетическим кризисом.

А вредность работы с радиоактивными веществами? Может быть воздержаться от выбора такой опасной специальности? Ведь есть и другие интересные области науки, менее вредные для здоровья.

Однако любой естествоиспытатель, имеющий дело с различными веществами, встречается с профессиональной вредностью. Работа с ртутью и ее соединениями, с соединениями мышьяка и бериллия, с органическими растворителями и многими другими веществами требует соблюдения определенных правил. Также и работа с радиоактивными веществами становится безвредной при условии строгого соблюдения правил техники безопасности. Мы уже говорили об облучении людей природными источниками (космические лучи, радиоактивность почвы, радиоактивность самого человека) и бытовом облучении (рентген, телевизор). Облучение, с которым встречается радиохимик в науке и производстве, при условии соблюдения норм радиационной безопасности, соответствующих закону, не может отразиться на его здоровье.

Мнение об опасности работы с радиоактивностью часто базируется на настойчивых призывах к запрещению испытаний ядерного оружия, на книгах, кинофильмах и лекциях, предупреждающих население об опасности ядерных взрывов. Но масштабы здесь совсем другие — так же, как различны масштабы горящего костра и вулкана, извергающего лаву. Так что не бойтесь работы с радиоактивными веществами.

Я выбираю своей специальностью радиохимию!

ЧТО ЧИТАТЬ ПО РАДИОХИМИИ

Бреслер С. Е. Радиоактивные элементы. М.: Гостехтеоретиздат, 1957.

Вдовенко В. М. Современная радиохимия. М.: Атомиздат, 1969.

Гайсинский М. Н. Ядерная химия и ее приложение. М.: ИЛ, 1961.

Гайсинский М. Н., Адлов Ж. Радиохимический словарь элементов. М.: Атомиздат, 1968.

Землянухин В. И., Ильенко Е. И. и др. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоиздат, 1983.

Келлер К. Радиохимия. Пер. с нем./Под ред. Б. Ф. Мясоедова. М.: Атомиздат, 1978.

Мурин А. Н. Физические основы радиохимии. М.: Высшая школа, 1971.

Неемвянов Ан. Н. Радиохимия. М.: Химия, 1978.

Нефедов В. Д., Синотова Е. Н., Теропова М. А. Химические последствия радиоактивного распада. М.: Энергоиздат, 1981.

Нефедов В. Д., Теропова М. А. и др. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. М.; Л.: Химия, 1965.

Парнов Е. Проблема-92. М.: Молодая гвардия, 1973.

Переработка топлива энергетических реакторов: Пер. с англ./Под ред. проф. В. Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1972.

Химическая технология облученного ядерного горючего: Под ред. проф. В. Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1971.

Шведов В. П., Седов В. Н. и др. Ядерная технология. М.: Атомиздат, 1979.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЗАРОЖДЕНИЕ РАДИОХИМИИ	3
Первые шаги	3
Каскад открытий	6
Радиоактивные элементы в периодической системе	8
Появление термина «радиохимия»	12
Ученые об открытии радиоактивности	13
Исследования радиоактивности русскими учеными	13
Зарождение метода радиоактивных индикаторов	14
2. РАДИОХИМИЯ ШАГАЕТ ВПЕРЕД	16
Адсорбция радионуклидов на ионных кристаллах	16
Истинное соосаждение радионуклидов	19
Изоморфизм и соосаждение	21
Внутренняя адсорбция	22
Соосаждение как метод идентификации химической природы радионуклидов	23
3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И РАДИОХИМИЯ	24
Первые ядерные реакции	24
Открытия искусственной радиоактивности	24
В действие вступает нейтрон	26
Деление ядер урана	28
Новые радиоактивные элементы	29
Трансурановые элементы	32
4. РАДИОХИМИЯ И АТОМНОЕ ОРУЖИЕ	35
Цепной процесс деления урана	35
Получение плутония-239	37
5. ЧЕМ ЗАНИМАЕТСЯ РАДИОХИМИЯ	38
Предмет, объекты исследования и методы радиохимии	38
Общая (классическая) радиохимия	39
Состояние радионуклидов в ультрамикрораспределениях	40
Межфазное распределение радионуклидов	45
Адсорбция радионуклидов	47
Электрохимия радионуклидов	49
Изотопный обмен	53

6. ХИМИЯ ЯДЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	58
Химия «горячих» атомов	58
Радиолиз и автордиолиз	73
Радиохимический анализ продуктов ядерных процессов . .	76
7. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	78
Что такое радиоактивные элементы	78
Радионуклиды в природе Земли	79
Радиоактивные элементы — продукты распада урана и то- рия	86
Трансурановые элементы	96
Некоторые сведения об актиноидах и лантаноидах	113
Искусственно-радиоактивные элементы	113
Новые атомы	118
8. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ	121
Химия ядерного горючего	121
Радиохимия АЭС	128
Получение радионуклидов	129
Получение соединений, меченных радионуклидами	135
Метод радиоактивных индикаторов	140
Основы метода	140
Применение метода	144
9. РАДИОХИМИЯ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА	153
Радиохимия и атомная энергия	153
Атомная энергетика и экология	158
Термоядерная энергия и радиохимия	160
Новые радионуклиды	161
Другие проблемы современной радиохимии	161
10. Я ВЫБИРАЮ СПЕЦИАЛЬНОСТЬ	163
ЧТО ЧИТАТЬ ПО РАДИОХИМИИ	165

**Андрей Николаевич
Несмеянов**

**ПРОШЛОЕ
И НАСТОЯЩЕЕ РАДИОХИМИИ**

**Редактор Л. Б. Мясникова
Техн. ред. Д. Д. Некрасова
Корректор Т. В. Казакова**

ИБ № 1844

Сдано в набор 14.11.84. Подписано в печать 05.06.85. М-27897. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 8,82. Усл. кр.-отт. 9,25. Уч.-изд. л. 9,08. Тираж 73 000 экз. Цена 35 коп. Зак. 384. Изд. № 2718

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение.
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном Комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Прошлое и настоящее радиохимии

Эта книга — последний труд Андрея Николаевича Несмеянова (1911—1983), известного советского радиохимика, члена-корреспондента АН СССР. В ней он обращается к молодежи, к завтрашним ученым, которые заинтересуются химией радиоактивных изотопов, их использованием в науке и народном хозяйстве.

Андрей Николаевич Несмеянов много сделал для развития отечественной науки — разработал теорию „горячих“ атомов, позволяющую оценить химические последствия ядерных превращений, предсказать, в каких условиях пойдет направленный синтез меченых соединений; создал эффективный метод определения давления паров вещества; нашел закономерности в распределении радиоактивных изотопов при переносе вещества с поверхности океана в атмосферу и др.

Свои труды он оставил вам, будущие ученые, развивать их — ваша задача.