

Старик И. Е.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, Ленинград

ЧТО ТАКОЕ РАДИОХИМИЯ

Материалы рукописи этого доклада И. Е. Старика, известного ученого-радиохимика Радиевого института, создавшего свою школу учеников, ставшей альма-матер для многих советских ученых, очень хотел опубликовать Э. В. Собонович, но не успел этого сделать при своей жизни. Рукопись хранит дух того времени, когда зарождалась эта наука – пожелтевшие листы бумаги с машинописным текстом. Мы хотели, чтобы страницы увидели свет такими, какими они сохранились в архиве Эмлена Владимировича. Он очень дорожил всем, что касалось его учителя, наставника и друга, и всегда оставался верным помощником в его делах. Радиохимия стала для Э. В. Собоновича основной наукой в его жизни.

Темой сегодняшнего доклада является вопрос: «Что такое радиохимия?». Определить любую науку очень трудно и в ряде случаев мы обходимся без строгих определений и заменяем их простым пояснением на каком либо наглядном примере. Действительно, неудивительно, что существует старинный анекдот об определении, что такое электричество. Может быть, таково же положение и с радиохимией. Вообще нужно ли и можно ли определить, что такое радиохимия? Несколько лет тому назад мне пришлось мимоходом спросить М. Гайсинского, как он понимает радиохимию. Тогда он ответил, что не считает нужным давать такое определение, так как всякий радиохимик знает, чем он занимается – он занимается радиохимией. Вместе с тем в 1960 г. во Французском химическом обществе он выступил с обстоятельным докладом о радиохимии.

По-видимому, определение радиохимии необходимо, чтобы подчеркнуть основной круг вопросов, которыми она должна заниматься, определение науки указывает на пути ее развития. В определении весьма трудно точно ограничить смежные дисциплины, но, безусловно, можно выделить вопросы, являющиеся основой данной дисциплины.

Образование каждой дисциплины происходит во времени и поэтому целесообразно рассмотреть историю радиохимии.

Можно считать, что радиохимия начала существовать с 1898 г. от момента получения полония и радия. В то время обычно говорилось не о радиохимии, как науке, а об радиоактивности, которая включала в себя всю совокупность вопросов, связанных с открытием явления радиоактивности. Сюда можно отнести:

- ✓ открытие новых радиоактивных элементов;
- ✓ изучение законов поведения микроколичеств вещества;
- ✓ действие излучения на вещество;
- ✓ применение естественных радиоэлементов как индикаторов;
- ✓ изучение радиоактивных свойств радиоэлементов;
- ✓ распространенность радиоэлементов;
- ✓ развитие методов определения радиоактивности.

Длительное время все химические и физические, а также прикладные вопросы объединялись в одной дисциплине – радиоактивности. Так знаменитая книга М. Кюри носит название «Радиоактивность». Если в это время существовали отдельные пометки выделить радиохимию как отдельную дисциплину, то они не имели успеха, так как практически не было необходимости в специальной дисциплине – радиохимии, наоборот, плодотворно было вопросы химические и физические рассматривать совместно. С открытием искусственной радиоактивности и нейтрона (1934 г.) начинает бурно развиваться физика ядра и становится возможным широко применять радиоактивные индикаторы. Особенно бурное развитие изучения ядерных процессов происходит после открытия в 1939 г. немецкими учеными,

О. Ханом и Ф. Штрассманом, деления ядра урана. В это время начинают обособляться отдельные части общего учения о радиоактивности.

Прежде всего, закономерно выделяется в самостоятельную дисциплину ядерная физика. Приобретает особое значение химия урана и трансурановых элементов, индикаторы начинают применять во всех областях знания и поэтому стало невозможным требовать от радиохимиков таких универсальных знаний, которые позволили бы плодотворно применять метод меченых атомов. Поэтому приложение метода меченых атомов не может в настоящее время рассматриваться в радиохимии, но должны рассматриваться в радиохимии лишь теоретические основы этого метода. Вся радиохимия является основой для правильного применения метода меченых атомов.

Действие излучения стало предметом специальной дисциплины – радиационной химии, которая занимается действием любого излучения, так как в основе всех такого ряда процессов лежит один и тот же механизм. Нужно заметить, что для изучения этих процессов разработана специальная методика.

Одновременно с обособлением указанных специальных дисциплин резко увеличивается объем чисто радиохимических задач, резко возрастает число элементов, имеющих радиоактивные изотопы, и тем самым резко усложняются работы по выделению и отделению различных изотопов. Если до открытия искусственной радиоактивности были известны около 40 изотопов восьми элементов, то в настоящее время речь идет о всех элементах периодической системы, а число изотопов достигло очень большой величины и неизменно растет.

Это и привело к выделению самостоятельной дисциплины – радиохимии. Причем, использование в исследованиях радиоактивных методов не являются характерным для радиохимии, так как они в настоящее время применяются во всех областях науки.

Чтобы дать современное представление о радиохимии, помимо химии радиоактивных изотопов, следует рассмотреть ее особенности, которые и определяют содержание этой дисциплины.

Существенную роль в понимании задач радиохимии играет то обстоятельство, что в обычной химии изучаются химические свойства элементов, а в радиохимии – отдельных радиоактивных изотопов, которые при радиохимических исследованиях обладают свойствами, отличающимися друг от друга. Рассмотрение химического поведения изотопов в радиохимии имеет очень существенное значение для разработки методов их получения. При полной идентичности химических свойств изотопов различие в их поведении определяется их происхождением и радиоактивными свойствами. В качестве примера можно привести изотопы радия.

Обычно радиоактивные изотопы находятся в ничтожно малых концентрациях. Вскоре после открытия радиоактивности создалось впечатление, что поведение ничтожно малых количеств вещества определяется поведением макроколичеств вещества в растворе.

Казалось, что радиоактивные изотопы способны приобретать свойства макрокомпонента, но уже в 1911 г. английский радиохимик Ф. Содди писал: «Смутное предположение, что бесконечно малые количества радиоактивного вещества, подобно хамелеону, проявляют не собственные, а скорее свойства тех веществ, с которыми они смешаны, не нашло подтверждения». Это положение явилось основным для обособления специальной дисциплины «радиохимия», так как только при сохранении химически индивидуальных свойств элемента при сколь угодно больших концентрациях возможно изучение законов их поведения. Следует отметить, что, несмотря на очевидность этого положения, в сборнике «Радиохимия», изданном под редакцией В.И. Спицына, в статье В.И. Баранова было написано следующее. «...на следующем этапе развития идей о поведении ультрамалых количеств радиоактивных изотопов уже принималось основное положение о сохранении индивидуальных химических свойств при бесконечном разбавлении, но при этом возникали сомнения о применимости обычных физико-химических законов к поведению ультрамалых количеств вещества».

В качестве примера можно привести всем хорошо известный вопрос о возможности существования в растворах ультрамалых количеств полония в виде истинных коллоидов. При решении этой сложной задачи некоторые исследователи исходили из того, что при таких малых концентрациях вещества неприменимы наши обычные представления об образовании коллоидов по достижении произведения растворимости и искали ответа в особом воздействии на вещество радиоактивного распада. Таких примеров, когда неясна была приложимость к поведению радиоактивных изотопов обычных физико-химических законов, можно привести много, но детальное изучение этого вопроса позволяет, мне кажется, с большой достоверностью считать полную приложимость физико-химических законов к поведению радиоактивных изотопов. Это должно явиться вторым основным положением радиохимии. Вместе с тем мы наблюдаем резкие отличия в поведении микро- и макроколичеств вещества. Например, хорошо известно, что микроколичества радиоактивных изотопов в некоторых условиях способны нацело адсорбироваться, в то время как адсорбция макрокомпонента того же соединения на той же поверхности не играет заметной роли. В приведенном примере, разумеется, действует один и тот же закон адсорбции, но результаты получаются различные согласно этого же закона. В отношении адсорбции такая постановка вопроса представляется ясной и очевидной и, возможно, это следует распространить и на другие явления, где это не кажется столь очевидным.

В этом отношении представляет интерес, проведенное в нашей лаборатории Ю.А. Барбанелем, исследование специфики химического взаимодействия при микроконцентрациях. Полученные результаты позволили сформулировать общую закономерность химического взаимодействия при микроконцентрациях, а именно – **при уменьшении концентрации одного из компонентов химическое равновесие в пределе нацело смещается в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей микрокомпонента.** Найденная закономерность находится в соответствии с общим принципом смещения равновесий Ле Шателье. Полученные результаты приводят к заключению, что свойства, проявляемые веществом в одних и тех же химических реакциях, могут коренным образом отличаться в случае макро- и микроколичеств, причем это различие не только не исключает, но, предполагает, в качестве своей основы, сохранение во всем интервале концентраций единой зависимости – закона действующих масс.

Таким образом, можно резюмировать, что в ряде процессов наблюдается отличие в поведении микро- и макроколичеств вещества, но оно полностью подчиняется и определяется известными физико-химическими законами.

Теперь перейдем к рассмотрению возможных особенностей поведения радиоактивных изотопов, связанных с происходящим радиоактивным распадом. Прежде всего, здесь необходимо рассмотреть изменения свойств атомов в момент образования так называемых «горячих атомов». Отличие в поведении «горячих» и нормальных атомов безусловно существует, но и при работе с радиоактивными изотопами мы обычно имеем дело с нормальным состоянием атомов, так как переход «горячих атомов» в нормальные происходит очень быстро. Здесь, вероятно, уместно провести аналогию между «горячими» атомами и «нововыделенными» атомами, как назвал их Д.И. Менделеев.

Мы знаем, что атомы проявляют некоторые особые свойства, но обычно мы рассматриваем нормальные химические свойства элементов. Точно также «горячие» атомы в радиохимии должны рассматриваться в специальной главе, но обычно особенности «горячих» атомов не сказываются на поведении радиоактивных изотопов. Что касается излучения, то оно, как указывалось выше, рассматривается в специальной дисциплине – радиационной химии. В радиохимии влияние излучения может сильно сказаться при наличии больших концентраций радиоактивных изотопов, так как в этом случае обычно протекают дополнительные реакции, изменяющие окислительно-восстановительный потенциал.

Таким образом, **радиохимию можно определить как 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.

Такое определение отличается от некоторых других тем, что в радиохимии не рассматриваются, по ранее разобраным причинам, такие вопросы **как изучение приложения меченых атомов, вопросы ядерной геологии и др.**

Предлагаемое определение радиохимии некоторые считают очень узким и устаревшим, полагая, что более современное понимание радиохимии должно шире охватывать химические вопросы, связанные с радиоактивным распадом. Поэтому, прежде всего, хотелось бы отметить, что в данных вопросах играет роль, главным образом, **не широта проблематики, а глубина или научный уровень ее рассмотрения.**

Хорошо известно, что еще в древности греческие философы рассуждали об атомах, но вряд ли можно считать несовременным изучение атома на совершенно другом научном уровне с применением оригинальных методов исследования. Как известно, такое ошибочное суждение в отношении атомов имело место и оно принадлежит крупнейшему физхимику Вильгельму Оствальду. При рассмотрении радиохимии также следует не впасть в аналогичную ошибку. Современность представления об этой науке должна определяться не широтой поставленных задач, а их глубиной. Значит, прежде всего, когда мы рассматриваем вопрос о правильности определения радиохимии необходимо оценить, как рассматривались эти вопросы ранее и теперь.

Неоднократно приходится слышать мнение, что изучение сокристаллизации, адсорбции уже устарело, так как теперь имеются более актуальные задачи.

Посмотрим, в каком объеме рассматривались ранее вопросы, которые я отношу к содержанию радиохимии, и насколько он возрос в настоящее время.

Прежде всего, в настоящее время количество полученных радиоактивных изотопов чрезвычайно велико и изучение их радиохимических свойств само по себе могло бы явиться содержанием науки.

Теперь рассмотрим вопросы, связанные с поведением ультрамалых количеств радиоактивных изотопов. Основными вопросами, связанными с этой областью, являлись:

- соосаждение (сокристаллизация и адсорбция);
- эманирование;
- распределение радона между жидкой и газообразной фазами.

По сокристаллизации были проведены классические исследования на простейших системах Ва–Рb учениками школ В.Г. Хлопина и О. Хана и установлен основной закон распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами. Изучение систем с элементами большей валентности не представлялось ранее возможным. Аномальные смешанные кристаллы рассматривались обычно, как исключение, а в настоящее время нужно считать, что наиболее распространенными являются аномальные смешанные кристаллы. Работы Гребенщиковой, Иоффе, Меркуловой, Горштейна, Киргинцева и их сотрудников, проведенные в последние годы, показали насколько широка и важна эта область исследования. Изучение распределения изотопов между твердой фазой и расплавом, приобретает в настоящее время не только теоретическое, но и большое практическое значение. Актуальность этих задач заставляет множить исследования в этой области и только по этому вопросу нужно ждать в скором времени появления специальной монографии.

Вопрос о распределении радиоактивных изотопов между двумя жидкими фазами практически появился только в самые последние годы и в настоящее время литература по экстракции также достаточна для составления специальной монографии.

Меньше изучено распределение изотопов в системах Ж – Г и Т– Г, но актуальность этих работ несомненна и нужно ждать, что в ближайшее время мы явемся свидетелями развития этих исследований.

Изучение адсорбции ранее проводилось, главным образом, на полярных кристаллах и отчасти на стекле, причем количество радиоактивных изотопов, изучение адсорбции которых

производилось, было очень ограничено. В настоящее время практика активно требует охватить исследованиями большинство элементов и изучить их адсорбцию на самых различных поверхностях – стекле, кварце, синтетических смолах, угле, бумаге, металлах, полимерах, коллоидах и аморфных осадках. Необходимо отметить, что до последнего времени адсорбция радиоактивных изотопов на стекле рассматривалась, почти исключительно, как функция концентрации, с проверкой приложимости формулы Лангмюра или Фрейндлиха, что было механически перенесено из области адсорбции газов.

В настоящее время мне кажется, очевидным, что при изучении адсорбции из растворов особое значение приобретает изучение адсорбции как функции состояния. Поэтому, в настоящее время необходимо изучить эту зависимость, которая имеет очень большое практическое значение.

Теперь я перейду к рассмотрению вопроса состояния ультрамалых количеств вещества, которое до последнего времени почти не изучалось, хотя приходится иногда слышать, что этот вопрос давным-давно известен. Общее понятие, конечно, давно известно. Но в данном случае недостаточно знать, что такое состояние, надо найти методы, позволяющие определять различные его формы.

Что ранее можно было понимать под термином состояние в растворе, поскольку исходили из того, что при ничтожно малых концентрациях в растворе вещество находится в виде ионов? Все же с 1914 г. встал вопрос о возможности существования истинных коллоидов. Длительная дискуссия привела к представлению, что коллоидное состояние при таких разведениях возможно. При решении этого вопроса пришлось столкнуться с наличием в растворах наряду с истинными коллоидами, псевдоколлоидов, т.е. радиоактивных изотопов, адсорбированных на существующих всегда в растворах загрязнениях. До последнего времени мы знали не все состояния вещества, т. к. были ограничены в методах их изучения. Кроме того, вопрос о коллоидном состоянии полония, висмута и свинца изучался с принципиальной точки зрения – возможно ли образование истинных коллоидов при таких разведениях, но при этом не рассматривался основной вопрос радиохимии – роль состояния радиоактивных изотопов в их поведении.

Относительно недавно удалось доказать существование в растворах молекулярных соединений. Теперь ионные соединения удастся расчленить на простые и комплексные. Поэтому в настоящее время, когда мы говорим о состоянии вещества, то в это понятие мы можем вложить совершенно определенный конкретный смысл, основанный на экспериментальных данных, полученных различными методами.

Для определения состояния существует ряд методов. В большинстве случаев для решения этих вопросов используются одновременно разные методы. Число методов все возрастает. Например, для отличия ионного и коллоидного состояния могут быть применены метод адсорбции и методы, применяемые в коллоидной химии. В настоящее время мы научились устанавливать молекулярное состояние, главным образом, методами адсорбции и экстракции.

Таким образом, действительно мы сейчас употребляем старый термин, но получивший совершенно иное содержание. Существенной особенностью рассмотрения состояния является то, что стало возможным постулировать следующее положение: **поведение ультрамалых количеств вещества в растворах является функцией, главным образом, его состояния в растворе.** Действительно, если мы рассмотрим наиболее распространенное, при изучении радиоактивных изотопов в растворах, явление адсорбции, то справедливость высказанного положения отчетливо подтвердится. Изучение состояния необходимо для понимания и других методов соосаждения – сокристаллизации, экстракции и всех форм распределения радиоактивных изотопов.

Изучение состояния приобретает все большее и большее значение. В настоящее время можно с уверенностью сказать, что в основе любого технологического процесса получения какого-либо радиоэлемента должно быть изучение его состояния в соответствующих условиях.

Большое значение приобретает определение состояния микроколичеств вещества в биологии и уже теперь можно найти ссылки в биологической литературе на работы по изучению состояния вещества. Представляет большой интерес изучение состояния вещества не только в растворе, но и в твердых телах (чем занимается Ю.М. Толмачев с сотрудниками), а также в газовой фазе.

Мы являемся свидетелями того, как и этот «устарелый» вопрос приобретает все большее и большее значение, увеличивается число исследований, а при этом возрастает и число вопросов, требующих разрешения. Иногда приходится слышать, что изучение состояния – это и есть химия этих элементов, но здесь необходимо отметить, что, конечно, это химия, но не обычная, а химия ультрамалых количеств вещества. При этом необходимо обратить внимание на особые свойства и на то, что изучаются они специальными методами.

Таким образом, мы видим, что имеется большая самостоятельная область исследований, имеющая свои методы, являющаяся основой для решения крупнейших практических вопросов, включая сюда получение отдельных изотопов и применение метода меченых атомов. Для плодотворного развития этой области следует рассмотреть ее как самостоятельную науку. Рассмотрение области ее применения неизменно приводит к тому, что вследствие большого объема утрачиваются специфические проблемы радиохимии и изучение протекает на несовременном уровне. В качестве такого примера можно привести книгу М. Гайсинского, хотя она называется не радиохимией, а ядерной химией, в которой на основные вопросы радиохимии уделено всего 27 страниц, и почти такое же количество страниц – применению меченых атомов в медицине и биологии. Поэтому основная опасность расширения объема радиохимии состоит в том, что при этом утрачивается проблематика и специфика радиохимии. Между прочим, подтверждением сказанного может служить доклад А.П. Виноградова на Менделеевском съезде «Проблемы радиохимии», в котором нет ни единой проблемы собственно радиохимии, но указаны проблемы радиационной химии, космохимии, геохимии и т.п. Вместе с тем следует сказать, что сила радиохимической школы, созданной В.Г. Хлопиным, была именно в том, что все практические вопросы решались на основе «устаревшей радиохимии». И можно твердо сказать, что мы не добились бы таких успехов в практике, если бы не имели необходимых теоретических основ. Поэтому невольно вызывает некоторое волнение, что школа В.Г. Хлопина утрачивает свою силу, ибо таким путем мы подрубаем сук, на котором мы сидим. Конечно, никто не может возражать, чтобы в курс радиохимии включался, например, обмен ионов, но, важно, чтобы это происходило не за счет основ радиохимии, а в порядке развития этих идей.

В заключение хочу в двух словах отметить существующие определения радиохимии. Я не буду останавливаться на определениях Камерона и Содди, относящихся к 1910-1911 г.г., а коснусь лишь появившихся в последнее время.

Приводимое мною определение я впервые дал в моих лекциях по радиохимии в 1945 г. Затем имеется определение А.П. Ратнера в Советской Энциклопедии. По существу оно полностью совпадает с формулировкой, предложенной мною: радиохимия – отрасль химии, изучающая физико-химические свойства радиоэлементов, методы их выделения и концентрации. Последняя часть в этом определении мне кажется излишней, так как вытекает из первой части. Такого же взгляда придерживается Брода.

М. Гайсинский в 1960 г. предложил такое определение: радиохимия изучает химические явления, связанные с процессами ядерных излучений и изменениями структуры ядра. Радиохимию он подразделял на пять глав:

- 1) Химия невесомого вещества;
- 2) Ядерная химия;
- 3) Химия горючих атомов;
- 4) Химия излучения;
- 5) Изотопия и приложение радиоактивных индикаторов.

Между прочим, М. Гайсинский указывает, что применение радиоактивных изотопов, как индикаторов, нашло столь большое применение, что радиохимик не в состоянии охватить все эти вопросы.

Из предложенного определения не вытекают указанные пять глав и что все части радиохимии находятся, очевидно, в тесном отношении с ядерной физикой, химической физикой, фотохимией, общей и аналитической химией; вместе с тем объект ее изучается радиохимическими методами. Одним словом, в основу определения М. Гайсинского положена идея Паннета том, что радиохимию отличают от других дисциплин методы исследования.

Рукопись подготовила к печати О.Б. Лысенко

Старік І. Є. ЩО ТАКЕ РАДІОХІМІЯ

Матеріали рукопису цієї доповіді І.Є. Старика, відомого ученого-радіохіміка Радієвого інституту, що створив свою школу учнів, що стала альма-матер для багатьох радянських учених, дуже хотів опублікувати Е.В. Собонович, але не встиг цього зробити за свого життя. Рукопис зберігає дух того часу, коли зароджувалася ця наука – пожовклі листи паперу з машинописним текстом. Ми хотіли, щоб сторінки побачили світ такими, якими вони збереглися в архіві Емлена Володимировича. Він дуже дорожив усім, що стосувалося його учителя, наставника і друга, і завжди залишався вірним помічником в його справах. Радіохімія стала для Е.В. Собоновича основною наукою в його житті.

Starik I. E WHAT IS RADIOCHEMISTRY

To publish the materials of this lecture by I.E.Starik, famous scientist radiochemist from Radium Institute (RF) who established his research school which became the alma-mater for many soviet scientists, were in plans of E.V.Sobotovich but he did not manage to do it before his death. The manuscript preserves the spirit of those times when this field of science was just dawning – yellowed sheets of paper with typewritten letters. We wanted these pages to be given to public in the form in which they had been stored in the archives of Emlen Vladimirovich Sobotovich who always valued everything related to his teacher and friend. Radiochemistry became for E.V.Sobotovich the main research field of his life.