

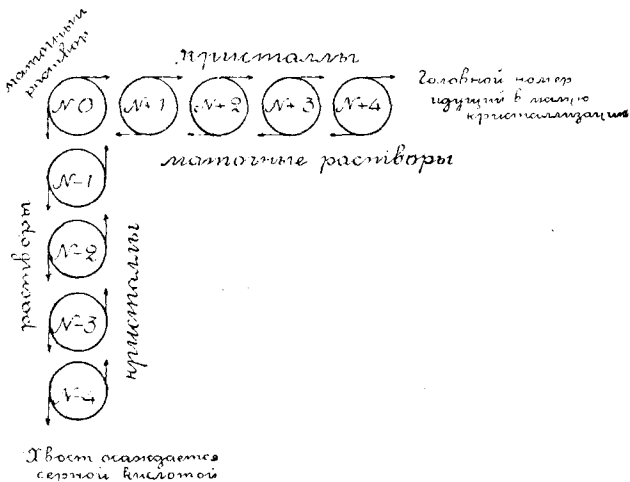
Получение радиевых солей в России.

Виталий Хлопин.

Вопрос о получении радиевых солей в России стал на очередь довольно давно, в 1908—1909 году, когда началась эксплуатация открытого инженером Антуровичем уран-ванадиевого месторождения Ферганской области в Туркестане, близ перевала Тюя-Муюн в 30-ти верстах от г. Скобелева. Месторождение это находилось в руках частного Общества, на заводе которого в Петрограде добываемая руда перерабатывалась на уран, ванадий и медь; заключающийся в ней радий накапливался в весьма ценных нерастворимых остатках от производства. В виду высокой ценности радия, Обществом были предприняты лабораторные опыты по изысканию подходящего метода извлечения этого элемента из накапливаемых остатков от производства, однако своеобразный химический состав этих остатков, главным образом, необычайно высокое содержание в нем кремнезема (от 50—60%), явился неожиданным и весьма серьезным препятствием, и все работы Общества в этом направлении оказались неудачными. Отказавшись от мысли самостоятельно разрешить вопрос о добыче радия из ферганской руды, Общество обратилось к иностранным авторитетам в области радиоактивности с просьбой поставить им переработку имевшихся у них остатков и руды на радий. Имеются сведения о том, что с этой просьбой оно обращалось к м-ме Кюри в Париж, и что эта последняя рекомендовала в качестве специалиста, могущего разрешить этот вопрос, одного из своих наиболее талантливых учеников и сотрудников, ныне покойного Данича. После ряда опытов, результаты которых остались неизвестными, Данич взялся поставить производство, однако, поставленные им условия не были приняты Обществом и дело расстроилось. Позднее Общество попыталось заинтересовать этим делом специалистов в Германии, среди которых особенно профессор Гейдельбергского университета Эблер подробно изучал радиоактивные остатки Ферганского Общества в химико-техническом отношении. Он признал негодными для их обработки известные методы извлечения радия и предложил со своей стороны новый, весьма изящный способ обработки богатых кремнеземами радиоактивных руд. С осени 1914 г. было предположено организовать извлечение радия из остатков от производства

Ферганского Общества в Германии на средства Международного Акц. О-ва, в которое Ферганское Общество вошло лишь в качестве одного из пайщиков. Вспыхнувшая в июле 1914 года война застала радиоактивные остатки накануне их вывоза из Петрограда в Германию и таким образом вновь расстроилось это дело. Интерес к этому вопросу возник опять в 1917 году, когда в связи с потребностями военного ведомства в радию и после предварительных лабораторных опытов над одним из сортов радиоактивных остатков, произведенных Л. Н. Богоявленским с одной стороны и В. Г. Хлопиным—с другой,—опытов, делавших возможность извлечения из них радия весьма вероятной, организация специального радиевого завода, под непосредственным контролем и руководством Академии Наук, была признана необходимой на съезде по технической обороне государства в октябре 1917 года. Октябрьский переворот вновь снял этот вопрос с очереди, и лишь весной 1918 года Отдел Химической Промышленности В.С.Н.Х. обратился в Академию Наук с просьбой взять на себя дело организации радиевого завода. На состоявшемся в марте 1918 года заседании в Комиссии по изучению естественных производительных сил России при Академии Наук (КЕПС) вопрос этот был разрешен в положительном смысле, и в июле 1918 года была избрана специальная Комиссия, Технический Совет или позднее Коллегия по организации радиевого завода при Академии Наук, возложившая все дело организации радиевого завода и руководство работами в этом направлении на В. Г. Хлопина. В качестве заведующего заводом был приглашен специалист по этому вопросу Л. Н. Богоявленский. Все находившиеся в Петрограде радиоактивные остатки были эвакуированы из Петрограда в глубь страны сначала на Березниковский содовый завод в Усолье, Пермской губернии, а затем, после, того, как район этот был очищен Колчаком в мае 1920 года, были переведены оттуда уже новым заведующим заводом И. Я. Башиловым на Бондюжский химический завод Химоснова, где лишь с осени 1920 года можно было приступить к организации в первую очередь временной опытной заводской установки для извлечения радия. Предварительные пробные варки были проведены мною еще в августе—сентябре 1920 года и дали весьма хорошие результаты, позволившие в июле 1921 года пустить установку в ход. К первому декабря 1921 года вопрос о возможности добычи радия из остатков Ферганского Общества был, наконец, разрешен окончательно и мною был запаян первый высокой активности препарат радия. Всего до 15-го декабря было получено таким образом около 10 миллиграммов радия в виде бромистой соли в форме высокоактивных препаратов с содержанием радия, примерно, от 1—3%, около 8 миллиграмм в форме более бедных хлоридов и, наконец, еще около 29 миллиграмм металла радия в форме полуфабриката, т.-е. карбонатов бария-радия. Общее количество радия, извлеченное пока, определяется таким образом, примерно, в 45 миллиграммов металла, из которых пока в

форме более или менее богатых препаратов, доставляемых мною в Петроград в Академию Наук добыто около 13 миллиграммов при расчете на металл. В заключение позволю себе остановиться вкратце на некоторых особенностях методики, которую пришлось применить для извлечения радия из нашего сырья, при чем коснусь лишь той ее части, которая, как мне кажется, имеет специальный интерес и для физиков. Общеизвестно, что единственным пока способом для получения богатых радиевых препаратов как в техническом, так и в лабораторном масштабе, является дробная кристаллизация сначала хлористых, а затем, когда количество вещества становится небольшим, бромистых солей бария-радия, при чем происходит постепенное обогащение радием в более трудно растворимой части кристаллов. Не приводя здесь общеизвестной и классической схемы дробной кристаллизации Кюри, я укажу лишь на тот упрощенный вариант, который применяется последнее время в технике в том его виде, как он был применяем и у нас на заводе (см. чертеж).



По такой же схеме происходит малая кристаллизация как хлоридов, так и бромидов, варьируется лишь число чашек. Дробная кристаллизация может производиться или в нейтральном или в кислом растворе, при чем в случае нечистоты хлористых соединений бария-радия более желательна кристаллизация в кислой среде. Коэффициент обогащения от чашки к чашке, как это было найдено для хлоридов Кюри, а для бромидов Гизелем в лучшем случае, если иметь дело с чистыми препаратами бария-радия, будет для хлоридов 2, а для бромидов 4. Обычно же в технике, где хлориды вначале далеко не чисты, коэффициент обогащения для хлоридов, по данным Американского Государственного Радиового Института, колеблется от 1,5 до 1,6, а для бромидов равен 2—2,2. Особенно вредно на ходе дробной кристаллизации сказывается присутствие в качестве примеси свинца. Предвидя, что с постановкой дробной кристаллизации на заводе встретятся большие затруднения в смысле невозможности в настоящее время получить необходимую аппаратуру, которая позволила бы вести выпаривание кислых растворов хлоридов, и желая ближе подойти к вопросу о химизме дробной кристаллизации, я еще осенью 1920 года предложил две темы—с согласия

академика Н. С. Курнакова, в лаборатории которого производились работы — двум сотрудникам радиевой коллегии — А. С. Елисееву и П. А. Волкову: первому — изучить систему хлористый барий, хлористый радий, соляная кислота при $t^{\circ} 0^{\circ}$ и 25° ; второму — систему хлористый барий, хлористый радий, хлористый свинец, соляная кислота при тех же температурах. При этом я надеялся, что хлористый радий будет распределяться неравномерно между твердой фазой и раствором, обогащаясь в твердой фазе, при частичном ее выделении вследствие повышения концентрации соляной кислоты, совершенно подобно тому, как это имеет место при дробной кристаллизации. При этом, изучая кривую распределения, можно было надеяться более точно управлять явлением обогащения. Вероятность такого предположения находила себе подтверждение в одной из работ проф. Эблера, который наблюдал, что применяя ток газообразного хлористого водорода для осаждения из водного раствора чистых хлоридов бария-радия удается достигнуть некоторого обогащения радием, выпавших кристаллов бария, а именно, когда осаждено, примерно, около 80% всего имевшегося в растворе бария, с ним садится практически весь радий (95—96%).

К выполнению этих работ было приступлено в январе 1921 года, однако, по условиям работы к моменту отъезда моего на завод в конце июня 1921 года удалось изучить лишь кривую для системы: хлористый барий — соляная кислота и хлористый барий — хлористый свинец — соляная кислота, к изучению же системы с радием приступлено еще не было. По прибытии на завод я, как нужно было ожидать, столкнулся с невозможностью поставить дробную кристаллизацию за неимением в готовом виде ни соответствующей посуды, ни разведенного пара, и поэтому в августе текущего года я лично срочно занялся изучением методики дробного осаждения хлоридов соляной кислоты на холоду, метод которой мог бы быть осуществлен немедленно. В середине сентября методика в общих чертах оказалась разработанной и с конца октября под моим руководством были пущены наскоро налаженная временная заводская установка, позволившая к декабрю получить первые богатые радием препараты. Изучение дробного осаждения на холоду велось при самых примитивных условиях в отсутствии термостата, так что температура подвергалась значительным колебаниям (в несколько градусов), тем не менее полученные данные дали весьма интересные результаты. Оказалось, что при дробном осаждении хлоридов из водного раствора, путем постепенного прибавления водной же соляной кислоты, происходит правильное обогащение радия в первых порциях выпадающих кристаллов, при чем коэффициент обогащения является некоторой функцией относительного количества осевшего бария или, что тоже самое, от концентрации соляной кислоты в растворе, колеблясь в пределах не от 1—2, как при методе дробной кристаллизации, а от 1—3. При этом, точно регулируя концентрацию кислоты в растворе, можно по желанию иметь любой коэффициент обогащения в этом интервале.

Наконец, присутствие свинца при этом способе не сказывается особенно вредно на коэффициенте обогащения, а, следовательно, и на общем ходе работы, и свинец все время обогащается в более трудно растворимой части кристаллов. Наконец, при этом способе происходит одновременная очистка хлористого бария-радия от всех примесей, кроме свинца. Вместе с тем изучение явления дробного осаждения соляной кислотой позволяет теперь догадываться о причине, почему при методе дробной кристаллизации не удавалось наблюдать коэффициент обогащения больше, чем в два раза. Подробный отчет о работах, произведенных на заводе как по технологии радия, так и его ценных спутников—урана, ванадия и меди (эта последняя работа была выполнена заведующим заводом И. Я. Башиловым, и дала тоже очень интересные результаты) появится в изданиях Академии Наук.

В заключение укажу, что в настоящее время оборудуется постоянный радиевый завод, и предполагено открытие в ближайшем времени уран-ванадиевого отделения. Временная установка работает без перерыва. Завод находится в ведении Главхима В.С.Н.Х. и работает под контролем и указаниям Радиевого Института при Академии Наук; весь вырабатываемый радий поступает в распоряжение Академии Наук.
