

С 413
7-818

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

12 - 4422

Ю.Т.Чубурков

ИССЛЕДОВАНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 102, 103, 104 ЭЛЕМЕНТОВ
С ПОМОЩЬЮ АДСОРБЦИИ ХЛОРИДОВ

Специальность 084 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Дубна 1969

Ленинградский государственный университет

им. А.А. Жданова

Химический факультет

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований.

Научный руководитель:

доктор химических наук

Иво Звара

Официальные оппоненты:

доктор химических наук профессор

А.Н. Мурин

кандидат химических наук

старший научный сотрудник

Ю.П. Кривохатский

Предприятие-рецензент:

Институт геохимии имени В.И. Вернадского.

Автореферат разослан " " " 1969 г.

Защита диссертации состоится " " " 1969 г.

на заседании Ученого совета химического факультета Ленинградского государственного университета им. А.А. Жданова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЛГУ.

Ученый секретарь Совета

(Л.С. Рейшахрит)

12 - 4422

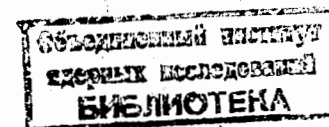
Ю.Т. Чубурков

ИССЛЕДОВАНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 102, 103, 104 ЭЛЕМЕНТОВ
С ПОМОЩЬЮ АДСОРБЦИИ ХЛОРИДОВ

Специальность 084 - радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

6113 69.



За последние годы в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований Г.Н. Флеровым с сотрудниками были синтезированы и идентифицированы ядерно-физическими методами первые изотопы элементов с атомными номерами 102-105 ^{/1/}.

Ядерные реакции синтеза новых элементов, которые могут быть осуществлены в настоящее время, позволяют получить лишь единичные атомы, имеющие к тому же малое время жизни. Поэтому постановка исследований по химической идентификации и изучению химических свойств новых элементов встречает очевидные трудности.

Тем не менее, в 1966 г. в ОИЯИ были успешно выполнены первые опыты по химической идентификации элемента 104 по 12 зарегистрированным атомам ^{/2/}. Было изучено поведение молекул безводного хлорида курчатовия при транспортировке его газовым потоком вдоль хроматографической колонки, и показано, что новый элемент является аналогом гафния и резко отличается от калифорния и кюрия.

В настоящей диссертации изложены результаты работ, которые являются продолжением первых опытов по химии 104 элемента, а также результаты изучения химических свойств 102 и 103 элементов. Большое внимание уделялось дальнейшей разработке и усовершенствованию газо-адсорбционного метода химического изучения короткоживущих продуктов ядерных реакций. С этой целью были выполнены адсорбционно-хромато-

графические исследования с хлоридами ряда переходных металлов и измерена адсорбция некоторых хлоридов на модифицированной ^{3,4/} поверхности стекла методом, основанным на использовании градиента температуры.

I.

Быстродействующая адсорбционно-химическая аппаратура для непрерывного исследования продуктов ядерных реакций

Задача исследования химических свойств новых элементов потребовала создания химической аппаратуры ^{15/}, работающей на пучке ускоренных ионов. Были разработаны два варианта установки (пробники 1 и 2) для экспериментов на внутреннем и выведенном пучках многозарядных ионов циклотрона У-300.

На рис. 1 изображена схема экспериментальной аппаратуры на выведенном пучке циклотрона (пробник 2). Ее основными узлами являются: мишень, непрерывно бомбардируемая ускоренными частицами; коллектор для регистрации числа частиц, прошедших через мишень; капиллярная хроматографическая колонка для разделения хлоридов, состоящая из двух частей, одна из которых является сменной; детекторы осколков деления для регистрации спонтанно делящегося изотопа ¹⁰⁴ элемента (детекторы защищены от потока нейтронов, генерируемых пучком тяжелых ионов), дозатор хлоридов-носителей и другие.

Основным компонентом газового потока по объему был азот. В качестве хлорирующих агентов и носителей использовались смеси тионилхлорида и высших хлоридов ниобия и циркония. Парциальное давление паров в смеси хлоридов $NbCl_5$ и $ZrCl_4$ было равно приблизительно 0,15 и 0,05 мм рт. ст., а в смеси $SoCl_2$, $NbCl_5$ и $ZrCl_4$ - 60, 0,03 и 0,005 мм рт.ст., соответственно.

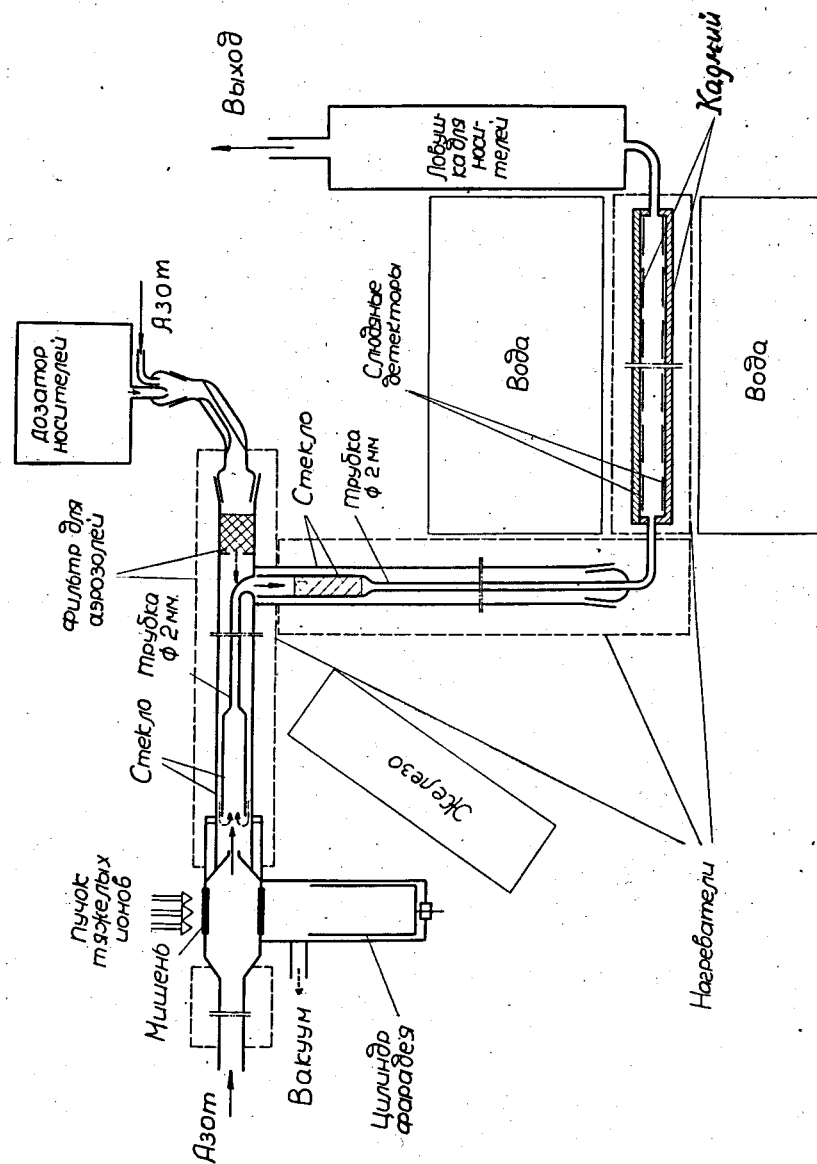


Рис.1. Схема пробника 2.

В процессе создания установок и подготовки к опытам был решен ряд задач. Наиболее важными и трудными техническими вопросами являлись: обеспечение длительной (опыты продолжались до 70 часов) герметичности аппаратуры при высоких температуре и давлении с использованием агрессивной среды; обеспечение интенсивного теплоотвода от мишени; создание компактного коллектора ионного тока, работающего при высокой температуре; создание надежных устройств для поддержания заданной концентрации хлоридов-носителей в рабочей газовой смеси и контроля за ней, и ряд других.

К важным проблемам относилось нахождение путей расчета отдельных узлов аппаратуры по заданным параметрам. Здесь были найдены способы расчета (с использованием уравнений массопередачи) динамики сорбции, в частности, для оценки потерь атомов отдачи и проскока молекул через колонку без столкновений со стенкой, и (с использованием молекулярно-кинетических уравнений) скорости хлорирования микрокомпонента, в частности, для оценки времени хлорирования атомов отдачи гафния и некоторых актинидов.

Получено выражение для величины максимально возможной эффективности счета детекторов при регистрации радиоактивных атомов, прошедших через хроматографическую колонку, и показано, что эффективность счета в опытах с элементом 104 была близка к оптимальной.

Наиболее удобной величиной при работе с короткоживущими продуктами, которую можно получить с помощью хроматографической колонки, является время удерживания. В опытах на пробниках были измерены времена удерживания хлоридов: фермия, калифорния, юрия, америция, плутония, гафния, индия, скандия и натрия.

Исходя из уравнения линейной изотермы адсорбции ^{/6/}, выраженного в виде:

$$N_s = N_g \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \tau_0 e^{Q_a/RT} \quad (1)$$

(N_s и N_g - число молекул на 1 см^2 поверхности и в 1 см^3 газа, соответственно, $\frac{1}{\tau_0}$ - частота колебаний адсорбированной молекулы по нормали к поверхности, Q_a - теплота адсорбции), уравнение времени удерживания для линейной и идеальной газовой хроматографии можно записать в виде:

$$\bar{t}_R = \bar{t}_g \left[1 + \frac{s}{v_0} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \tau_0 e^{Q_a/RT} \right], \quad (2)$$

где s и v_0 - площадь поверхности и свободный объем капилляра.

II.

Изучение адсорбции хлоридов в системе газ - твердое тело

При исследовании свойств новых элементов с использованием газо-адсорбционной хроматографии могут быть измерены лишь величины удерживания. Они зависят от параметров аппаратуры, следовательно, неудобны для широкого сравнения. Более фундаментальной характеристикой микрокомпонента является теплота адсорбции. Имея в распоряжении величины Q_a для большого числа хлористых соединений, можно попытаться оценить значения теплот конденсации (испарения) хлоридов новых элементов по корреляции между Q_a и $\Delta H_{\text{конд.}}$. Такого рода корреляцию, согласно которой для газов при адсорбции на некоторых твердых сорбентах справедлива зависимость $Q_a = K\sqrt{\Delta H_{\text{конд.}}}$, нашел, например, О. Шмидт ^{/7/}.

С целью получения теплот адсорбции хлоридов на поверхности (модифицированной ^{/3,4/}) стекла для большого числа известных элементов были сконструированы два вида аппаратуры, рассчитанные на работу с мечеными атомами. Одна из них (с изотермическим капилляром) использовалась для измерения величин \bar{t}_R . Другая установка ^{/8/} с капилляром, помещенным

в печь с отрицательным градиентом температуры, позволяла получить значения коэффициента распределения микрокомпонентов при заданных давлении и температуре $(N_s/N_r)_{P,T}$.

При расчете теплот адсорбции хлоридов с помощью полученных величин Γ_R и N_s использовались уравнения (1) и (2). При расчете было принято, что $\tau_0 = 10^{-13}$ сек.

Для хлорида гафния (HfCl_4), кроме того, значения Q_a были определены по термодинамическим формулам, не зависящим от неизвестных параметров, т.к. обе величины Γ_R и N_s в этом случае были известны при двух температурах. Теплоты адсорбции четыреххлористого гафния, полученные во всех случаях, согласуются между собой, что указывает на разумность выбранного пути расчета. Теплоты адсорбции исследованных хлоридов даны в таблице 1. Там же для сравнения приведены теплоты конденсации (испарения), взятые из справочной литературы.

Полученные нами значения Q_a ложатся на прямые линии (см. рис. 2) в координатах теплота адсорбции - теплота конденсации, которые описываются уравнением:

$$Q_a = 0,25 \Delta H_o + 0,25 \Delta H_H + 0,5 \Delta H_M. \quad (3)$$

ΔH_H и ΔH_M - теплоты конденсации хлорида-носителя и хлорида микроэлемента. Величина ΔH_o - постоянная и отражающая, видимо, природу сорбента.

Изучалось влияние природы хлоридов-носителей на адсорбционную способность поверхности твердых сорбентов. Удалось показать, что при физической адсорбции микрокомпонента теплота адсорбции зависит в основном от степени покрытия (θ) адсорбционных центров поверхности молекулами носителя. Различие свойств хлоридов-носителей при одинаковом значении величины θ слабо влияет на поведение микрокомпонента. Сказанное иллюстрируется результатами опытов, полученными на установке с градиентом температуры, представленными на рисунке 3.

Таблица 1

Теплоты адсорбции хлоридов на модифицированной поверхности стекла парами хлоридов-носителей при $\theta=1$ (Q ккал/моль)

Элементы исходные данные	Fm,Clj		Pu	U	Pa	Th	Hf	Nb	Jn	Sc	Na			
	Cm,Tb	Am												
\bar{t}_R (пробник)	>40	>39	37	-	-	-	20,5	17	31	37	35			
\bar{t}_R (шотерми-калонка)	-	-	-	-	-	-	21	17	30,5	-	-			
N_{iH} (градиентная колонка)	-	-	-	32	29	33	21,5	17,5	29	-	-			
Расчет по формуле (3)	-	38	36,2	37,5	30,5	20	34,3	26,9	20,3	32	21	18	36	33,5
Хлориды	$\text{MgCl}_2, \text{Al}_2\text{Cl}_6, \text{PuCl}_3, \text{PaCl}_3, \text{UCl}_3, \text{UCl}_4, \text{UCl}_5, \text{PaCl}_3, \text{PaCl}_4, \text{PaCl}_5, \text{ThCl}_3, \text{ThCl}_4, \text{HfCl}_4, \text{NbCl}_3, \text{JnCl}_2, \text{ScCl}_3, \text{SeCl}_2, \text{NaCl}$													
Теплота конденсации (испарения) хлорида гафния	- 50 46,7 30 47 33 12 43 28 15 36 (16) 118 - 46 408													
Теплота конденсации ккал/моль	56													

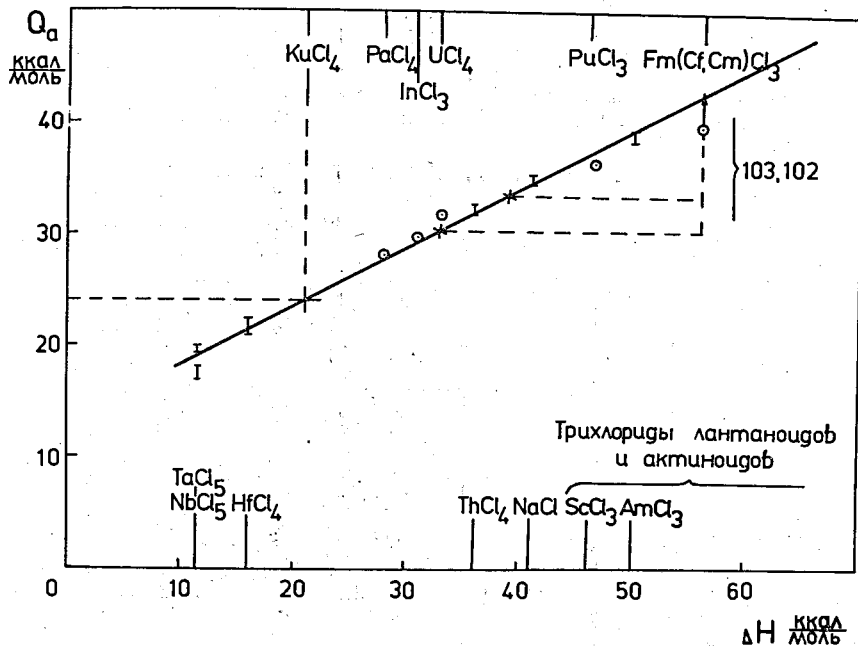


Рис.2. Эмпирическая зависимость теплоты адсорбции (Q_a) хлоридов переходных металлов на модифицированной поверхности стекла от их теплоты конденсации ($\Delta H_{\text{конд}}$). Значения теплоты адсорбции: 1 - для хлоридов с известным значением $\Delta H_{\text{конд}}$ (испарения), \odot - для хлоридов, $\Delta H_{\text{конд}}$ или число атомов хлора у которых определено нами, + - для молекул CuCl_2 , x - нижняя граница для хлоридов 102 и 103 элементов.

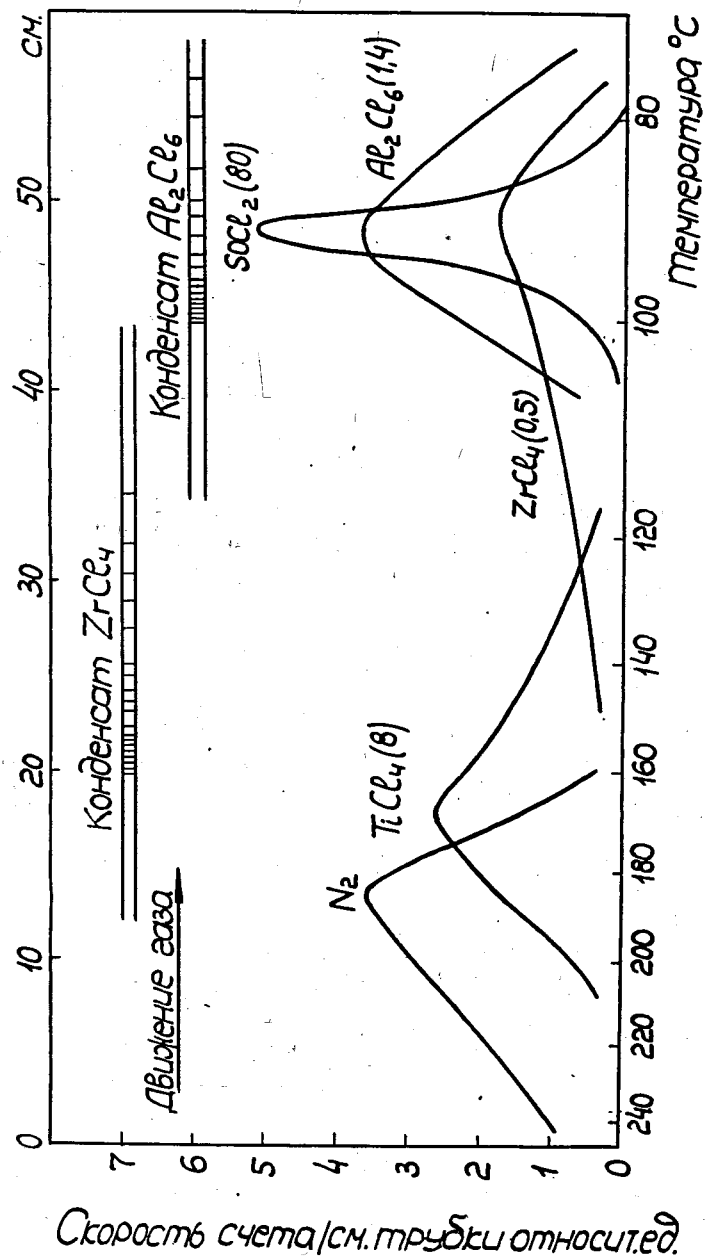


Рис.3. Адсорбция пятихлористого ниобия-95 в присутствии различных хлоридов-носителей в капилляре с градиентом температуры. В скобках указаны парциальные упругости паров в газовой фазе (мм рт. ст.).

Опыты по химии элемента 104-курчатовия

Химическая идентификация курчатовия была выполнена /2/ в 1966 г. в опытах, проводившихся на химическом пробнике 1, работающем внутри вакуумной камеры циклотрона. Было показано, что 0,3-секундный спонтанно делящийся изотоп курчатовия ведет себя в процессах хлорирования и адсорбции аналогично изотопам гафния и резко отличается от изотопов калифорния и кюрия.

По результатам этого цикла опытов в настоящей работе определено /5,9,10/ время удерживания хлорида курчатовия и вычислены приближенные значения теплоты адсорбции на модифицированной поверхности стекла. На рис. 4 показано, что величины \bar{t}_R и Q_a , полученные для хлорида курчатовия, близки к величинам, полученным для молекул $HfCl_4$.

Второй цикл работ производился на выведенном пучке ускоренных ионов с использованием пробника 2. Было выполнено 20 опытов, которые условно можно разбить на четыре серии (таблица 2).

В первой серии на новой установке были воспроизведены физико-химические условия, подобные использованным в первом цикле экспериментов.

В последующих сериях условия отличались тем, что применялась хлорирующая смесь, содержащая избыток тионилхлорида. Результаты первой и второй серий удовлетворительно совпадают. Всего в двух сериях опытов при энергии 115 ± 2 Мэв (сечение достигает максимума при $E_{22_{No}} = 114$ Мэв) было зарегистрировано около 60 актов спонтанного деления на интегральный поток частиц $3,2 \cdot 10^{18}$. Оценка показывает, что время удерживания для хлорида курчатовия в этих условиях (300-350°) равно около 1 сек.

В третью серию включены опыты при повышенной энергии ($E = 129$ Мэв) ускоренных частиц неона-22. При этом на ин-

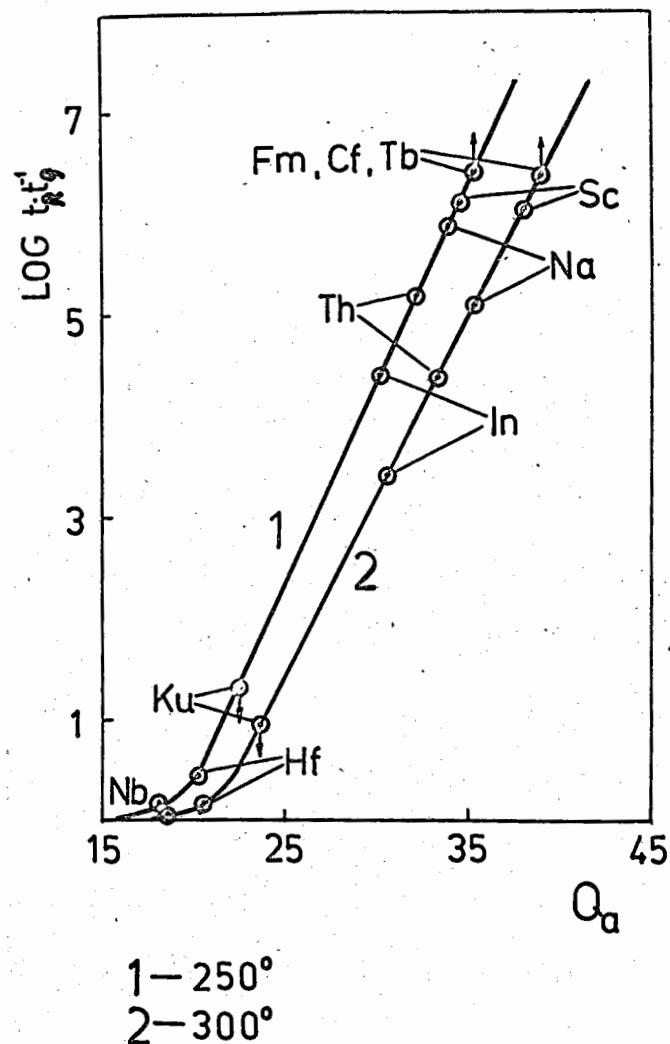


Рис.4. Зависимость $\lg \frac{\bar{t}_R}{T^2} - Q_a$, рассчитанная по формуле (1) для молекул $M = 350$ при двух значениях T . (При нанесении экспериментальных точек $\lg \frac{\bar{t}_R}{T^2}$ для других элементов слабой зависимостью \bar{t}_R от массы молекулы пренебрегалось).

Таблица 2

№ серии	Мишень	Частица (энергия в МэВ)	Материал капиллярной колонки	Температура, °C	Число опытов	Интегральный поток частиц $\times 10^{10}$	Число синтезированных атомов курчатовия № эксперимента	Число зарегистрированных атомов курчатовия №	N°/№ %
I*	^{242}Pu	^{22}Ne (113-117)	стекло	300	3	8,6	172	13(2)**	8
				350	1	4,8	96	6(2)	6
II	^{242}Pu	^{22}Ne (113-118)	стекло	300	8	12,1	242	28(10)	12
				350	2	6,5	130	16(4)	12
III	^{242}Pu	^{22}Ne (116-118)	KCl	300	1	3,4	68	0	0
IV	^{242}Pu	^{18}O (88)	стекло	300	2	6,0	-12	2(1)	-
				300	1	2,6	0	1(1)	-
				300-320	2	6,0	0	1	-

* Источники-носители (микропепт) N^6Cl_5 (0,15) + ZrCl_4 (0,05). В остальных случаях см. эксперимент. часть.
 ** В скобках — число актов деления, зарегистрированных по обложке скаржалки.

тегральный поток частиц $6 \cdot 10^{17}$ было зарегистрировано всего два акта спонтанного деления. Это доказывает высокую степень очистки от спонтанно-делящихся ядер с $Z < 104$, т.к. их сечение образования сильно возрастает с повышением энергии бомбардирующих частиц, в то время как выход курчатовия падает.

В опыте, в котором часть капилляра была заменена на капилляр из хлористого калия, на выходе из колонки (на интегральный поток: $3,4 \cdot 10^{17}$ частиц) не было зарегистрировано ни одного ядра курчатовия, в то время как поведение хлоридов III и V групп практически не изменилось. Этот факт подтверждает существование в газе молекул K_2Cl_4 , которые, аналогично тетрахлоридам элементов IV группы, должны образовывать устойчивые двойные соединения с хлоридами щелочных металлов.

По уравнению (1) рассчитана теплота адсорбции (24,4 ккал/моль) молекул K_2Cl_4 на модифицированной поверхности стекла, и с помощью зависимости $Q_a = f(4N_{\text{конд}})$ (см. рис. 2) определена приблизительная теплота конденсации (испарения) тетрахлорида курчатовия (21 ккал/моль).

Опыты четвертой серии являлись контрольными. В них использовались такие комбинации мишень-частица, при которых курчатовий не может получаться. Отсутствие зарегистрированных актов спонтанного деления на детекторах подтверждает корректность выполненных исследований.

На рис. 5 изображена кривая распада спонтанно делящегося изотопа курчатовия, построенная по ≈ 80 актам деления, зарегистрированным в химических опытах. Период полураспада получается равным приблизительно 0,4 сек.

Адсорбция хлоридов 102 и 103 элементов
из газового потока.

Эксперименты по химии элементов 102-жолития и 103-представляют первые исследования химических свойств этих элементов ^{x)}. Опыты проводились как на пробнике 1, так и на пробнике 2 /12,13/.

В таблице 3 показаны реакции и процессы, приводящие к образованию изучаемых изотопов. Регистрация поведения короткоживущих изотопов 102 и 103 элементов проводилась по долгоживущему дочернему изотопу фермия.

На рис. 6 и 7 показано распределение долгоживущих изотопов гафния и трансурановых элементов по отмеченным участкам газового тракта, найденное примерно после 40-часового непрерывного опыта. По данным всех опытов видно, что поведение 102 и 103 элементов, фермия и калифорния в пределах точности определения не отличается от поведения юрия, обладающего устойчивой валентностью, равной трем.

Время, в течение которого хлориды 102 и 103 элементов могут двигаться вдоль колонки, определяется временем жизни ²⁵⁶102 и ²⁵⁶103, т.к. оно намного меньше продолжительности экспериментов. Было показано, что разница в поведении могла быть замечена, если бы теплота адсорбции хлорида 102 элемента была < 30 ккал/моль, а теплота адсорбции хлорида 103 элемента < 33 ккал/моль. Пределы теплот конденсации хлоридов 102 и 103 элементов, определенные по зависимости $Q_a = f(\Delta H_{\text{конд.}})$ см. рис. 2), составляют > 33 ккал/моль и > 38 ккал/моль, соответственно. Полученные значения резко отличают хлориды 102 и 103 элементов от тетрахлорида курчатова и указывают на их близость к трехвалентным элементам (Fm, Cf, Cm, Am и Tb) в отличие от элементов IV и более высоких групп.

x) Работа /11/ оказалась ошибочной.

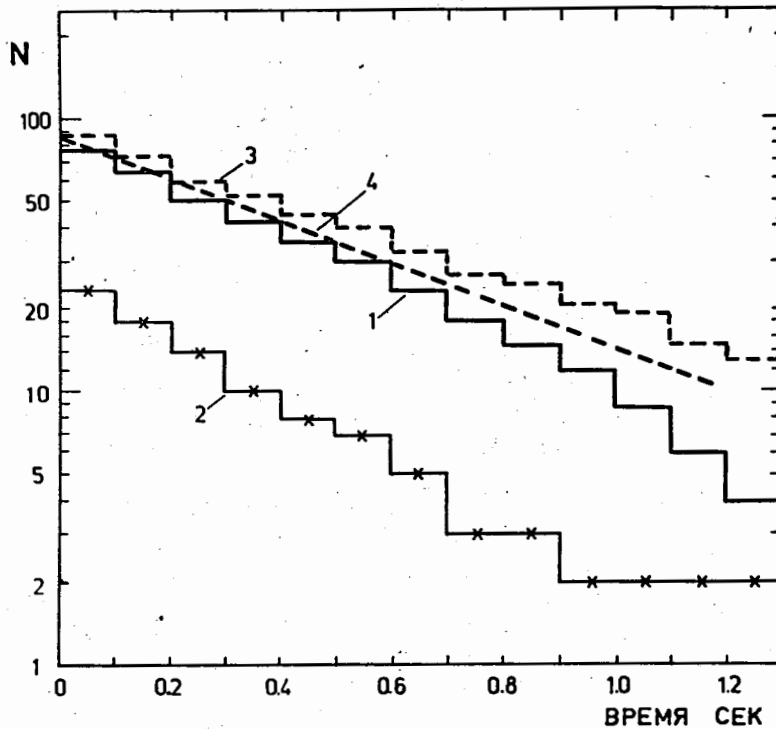


Рис.5. Кривые распада спонтанно делящегося изотопа курчатова.

1 - построена по всем зарегистрированным актам деления, 2 - построена по актам деления, зарегистрированным по обломкам осколков делящегося ядра, 3 - построена с учетом атомов, распавшихся за детекторами, 4 - ($T_{1/2} = 0,4$ сек).

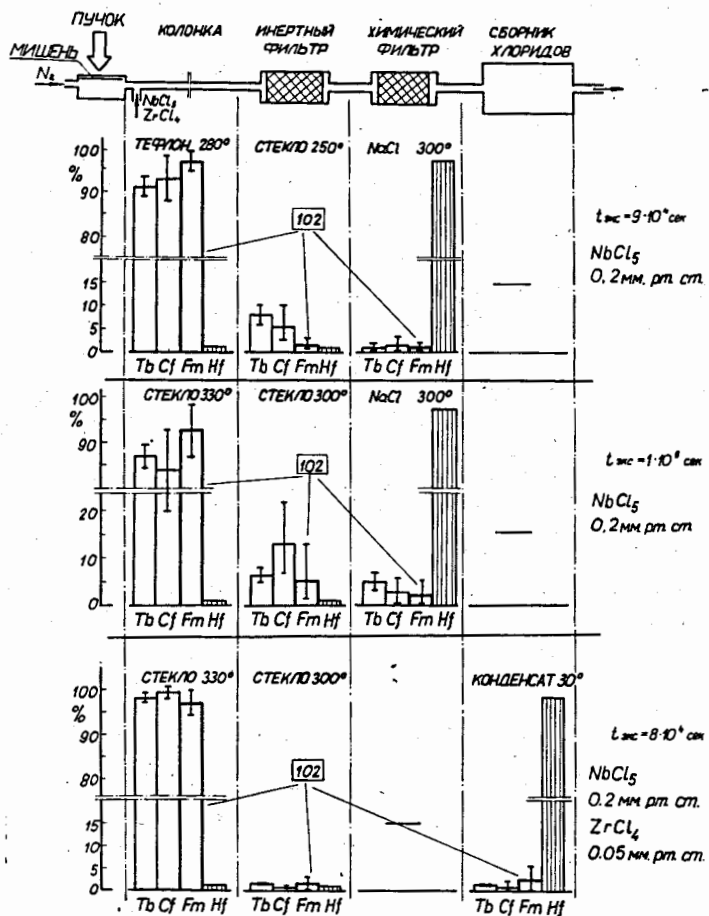


Рис.8. Опыты по 102 элементу. Схема химической установки на внутреннем пучке циклотрона У-300 и распределение изотопов ^{252}Fm (элемент 102), ^{246}Cf , ^{149}Tb , $^{170,171}Hf$ по участкам газового тракта.

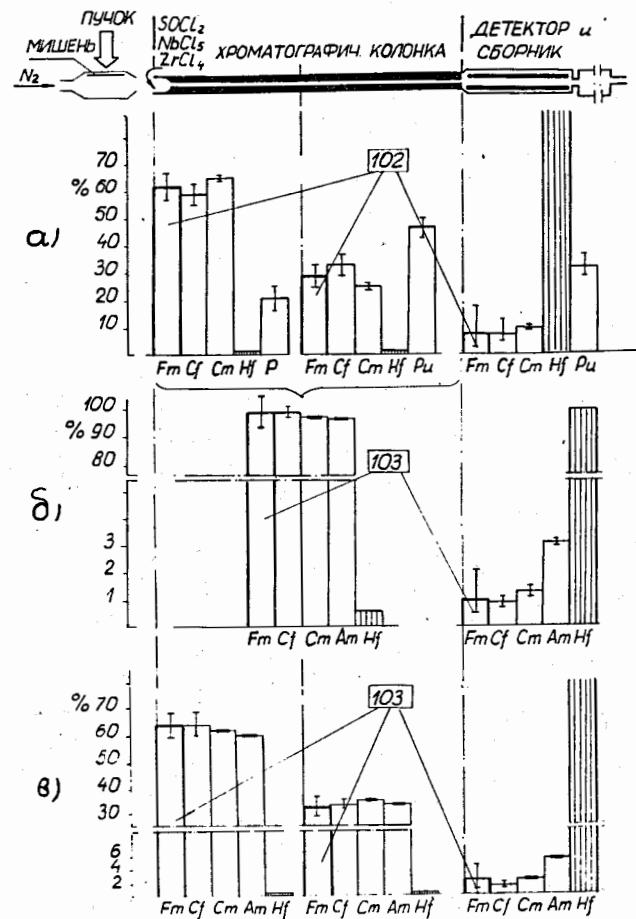


Рис.7. Опыты по 102 и 103 элементам. Схема химической установки на выведенном пучке циклотрона У-300 и распределение изотопов 252 (элементы 102 и 103), ^{246}Cf , $^{240,242,244}Sm$, $^{241,243}Am$, ^{239}Pu и $^{170,171}Hf$ по участкам газового тракта.

Условия опытов:

	Продолжительность, сек	Температура камеры хлорирования и колонки, °C	Давление паров-носителей		
			$SOCl_2$	$NbCl_5$	$ZrCl_4$
			мм рт.ст.		
а)	$1,6 \cdot 10^5$	300	60	0,03	0,005
б)	$1,4 \cdot 10^5$	310	60	0,03	0,005
в)	$7,9 \cdot 10^4$	330	60	0,05	0,01

В совокупности результаты опытов с жолотием, элементом 103 и курчатовием свидетельствуют о том, что эти элементы по Менделееву являются эка-иттербием, эка-лютецием и эка-гафнием, соответственно.

В ы в о д ы

1. Созданы две адсорбционно-хроматографические установки (пробники) для химической идентификации продуктов ядерных реакций на пучке ионов циклотрона У-300.

2. Предложен способ определения величин адсорбции и теплот адсорбции меченых молекул в системе газ - поверхность (модифицированная) твердого тела по адсорбционной зоне, образующейся при постоянном давлении микрокомпонента в капилляре с градиентом температуры.

3. Получены значения теплот адсорбции для хлоридов большого числа известных элементов и найдена полуэмпирическая зависимость теплоты адсорбции от теплоты конденсации.

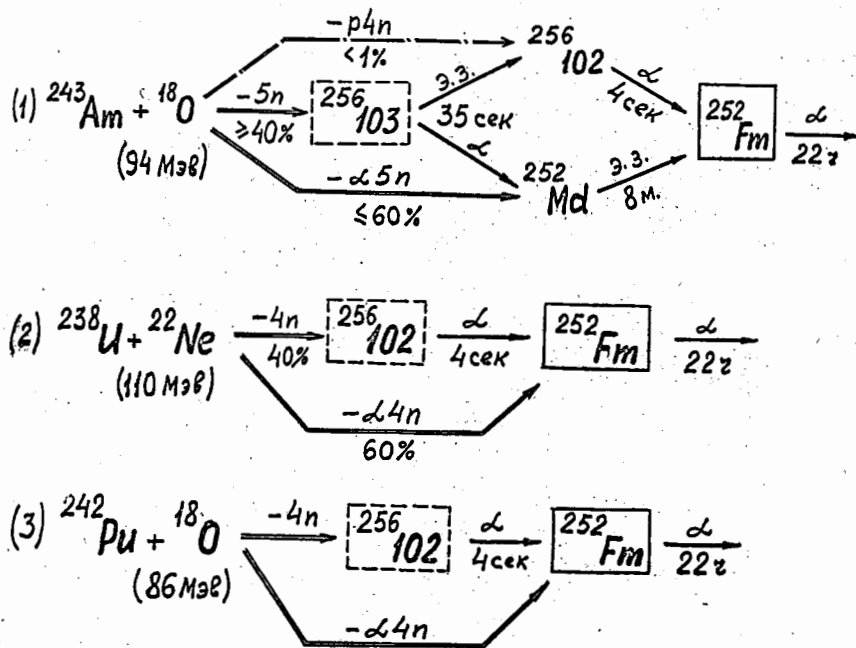
4. Определено приближенное значение теплот конденсации хлоридов фермия, курчатовия, а также нижние границы теплот конденсации хлоридов жолотия и 103 элемента путем изучения адсорбционно-хроматографического поведения этих элементов.

5. Измерением адсорбции хлорида курчатовия на хлористом калии подтверждено четырехвалентное состояние атомов курчатовия.

6. Полученные данные представляют экспериментальное доказательство того, что жолотий, 103 элемент и курчатовий являются эка-иттербием, эка-лютецием, эка-гафнием. Тем самым подтверждены основные выводы, сделанные из первых экспериментов по химии курчатовия, а также глубокая аналогия VI и VII периодов таблицы Менделеева.

В то же время можно утверждать, что в VII периоде f-сжатие проявляется слабее, чем в VI периоде (теплота

Таблица 3



конденсации $KuCl_4$ на ≈ 5 ккал/моль выше, чем в случае $HgCl_4$), что важно учитывать при поисках новых, еще более тяжелых элементов.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах /5,8-10,12,13/, а также доложены на 155 Национальном собрании американского химического общества в Сан-Франциско (апрель 1968), на III Радиоаналитической конференции в СССР (1968) и на рабочем Совещании по быстрым радиохимическим методам разделения, Дубна (1968).

Л и т е р а т у р а

1. Г.Н. Флеров. Препринт ОИЯИ Р15-4315, Дубна (1969).
2. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, Т.С. Зварова, М.Р. Шалаевский, Б.В. Шилов. Атомная энергия, 21, 2, 83 (1966).
3. Ю.Ф. Березина, М.М. Дубинин, А.И. Сарахов. Изв. АН СССР, 4, серия химическая, 708 (1968);
4. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Ю.Т. Чубурков. Препринт ОИЯИ 1842, Дубна (1964).
5. Ю.Т. Чубурков, И. Звара, Б.В. Шилов. Препринт ОИЯИ Р7-4021, Дубна (1968).
6. Я Де Бур. Динамический характер адсорбции. ИЛ.М., 1962.
7. O.Smidt, Z.Phys. Chem., 133, 163 (1928).
8. Т.С. Зварова, Ю.Т. Чубурков, И. Звара. Препринт ОИЯИ Р6-4130, Дубна (1968).
9. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Т.С. Зварова, Р. Цалетка. Препринт ОИЯИ Д6-3281, Дубна (1968).
10. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ, Р7-3783, Дубна (1968).
11. P.Fields, A.Friedman, J.Milsted, H.Atterling, W.Forsling, Z.Holm, B.Astron. Phys. Rev., 107, 1460 (1957).

12. Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский, И. Звара. Радиохимия, 9, 6, 637 (1967).
13. Ю.Т. Чубурков, В.З. Белов, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский, И. Звара. Препринт ОИЯИ, Д7-4085 (1968). J. Inorg. of Nucl. Chem. (в печати).

Рукопись поступила в издательский отдел
18 апреля 1969 года.