

с 4135

М-695  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

6 - 6000

3511/1-71

Н.Б. Михеев, В.И. Спицын, А.Н. Каменская,  
Б.А. Гвоздев, В.А. Друин, И.А. Румер, Р.А. Дьячкова,  
Н.А. Розенкевич, Л.Н. Ауэрман

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРМИИ  
ДО ДВУХВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ  
В ХЛОРИДНЫХ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ  
РАСТВОРАХ

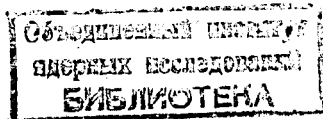
ИЗДАНИЕ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1971

6 - 6000

Н.Б.Михеев, В.И.Спицын, А.Н.Каменская,  
Б.А.Гвоздев, В.А.Друин, И.А.Румер, Р.А.Дьячкова,  
Н.А.Розенкевич, Л.Н.Ауэрман

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРМИИ  
ДО ДВУХВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ  
В ХЛОРИДНЫХ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ  
РАСТВОРАХ

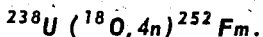


В литературе отсутствуют сведения о получении  $Fm$  в двухвалентном состоянии, хотя для него прогнозирован стандартный потенциал перехода  $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e$ , равный  $-(1,2 + 1,3) \text{ в. } /1,2/$ .

Для восстановления фермия до двухвалентного состояния необходима система, в которой может быть создан высокий восстановительный потенциал, достигнута стабилизация двухвалентной формы фермия и осуществлена ее идентификация.

Этим требованиям отвечает процесс одновременного восстановления магнием в водно-спиртовых растворах хлоридов самария и фермия, когда образующийся малорастворимый  $SmCl_2$  захватывает  $Fm^{2+}$ . Имеющая здесь место истинно-изоморфная сокристаллизация позволяет осуществить как идентификацию, так и стабилизацию двухвалентного состояния фермия, поскольку он в виде  $Fm^{2+}$  входит в матрицу кристаллической решетки  $SmCl_2$ .

Фермий-252 получали на ускорителе тяжелых ионов У-300 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (Дубна) по реакции:



Идентификация  $^{252}Fm$  и измерение его активности проводились методом  $\alpha$ -спектрометрии при использовании полупроводникового детектора с разрешением не хуже 40 кэВ. При получении  $^{252}Fm$  в результате сопутствующей реакции образуются соизмеримые количества изотопа  $^{245}Cf$ , присутствие которого затрудняет измерение  $^{252}Fm$ . Вследствие этого измерения  $^{252}Fm$  проводились через 8 часов после окончания облучения, когда активность  $^{245}Cf$  уменьшалась более чем в  $10^3$  раз.

Выделение фермия из облученной окиси-закиси урана проводили с помощью фторидов самария или европия, служащих носителями фермия. После растворения фторидов в смеси азотной и борной кислот осаждали гидроксид, промывали ее спиртом и растворяли в 0,5 мл 7M раствора хлористого водорода в этаноле. К полученному раствору добавляли 1 мл этанольного раствора хлорида самария ( $[Sm] = 50 \text{ мг/мл}$ ), содержащего  $^{85}\text{Sr}$ , 50 мг магния и еще 0,5 мл 7M  $\text{HCl}$  в этаноле. При этом образовывался малорастворимый осадок  $\text{SmCl}_2$  красного цвета, захватывающий  $^{85}\text{Sr}$  и  $^{252}\text{Fm}$ .

Для измерения активности фермий отделялся от самария и магния экстракцией 30-процентного раствора роданида метилтриоктиламмония в ксилоле из 0,6 M раствора роданида аммония, содержащего 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , как это было рекомендовано Муром для экстракции других актининов<sup>/3/</sup>. После двухкратной промывки органической фазы фермий реэкстрагировали 1M  $\text{HClO}_4$ . Измеряемый препарат представлял собой платиновый диск, на котором был упарен раствор фермия в хлорной кислоте. После прокаливания диска при  $500^\circ\text{C}$  активный слой не превышал  $50 \text{ мкг/см}^2$ .

На рис. 1 и 2 приведены спектры препаратов, полученных из аликвотной части раствора до восстановления, и из осадка  $\text{SmCl}_2$ . Активность  $^{85}\text{Sr}$  измерялась с помощью многоканального анализатора, снабженного  $\text{Ge-Li}$ -детектором. Для определения активности  $^{85}\text{Sr}$  использовалась водная фаза после экстракции.

Нами рассматривалось распределение между осадком  $\text{SmCl}_2$  и раствором микроколичеств фермия относительно микроколичеств стронция, которое подчинялось уравнению (1):

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \ln \frac{b}{b-y} \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  - количества фермия и стронция в системе,  $x$  и  $y$  - количества их в твердой фазе,  $\lambda$  - коэффициент распределения. Это уравнение получено из полулогарифмических уравнений сокристаллизации<sup>/4/</sup> каждого микрокомпонента с макрокомпонентом  $\text{SmCl}_2$ . Величина  $\lambda$  является константой при условии постоянства термодинамических параметров в системе.

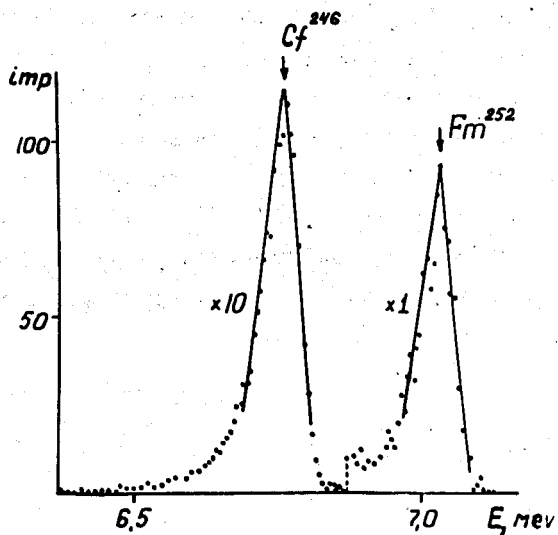


Рис. 1. Спектр  $\alpha$ -излучения препарата, полученного из аликвотной части раствора до восстановления.

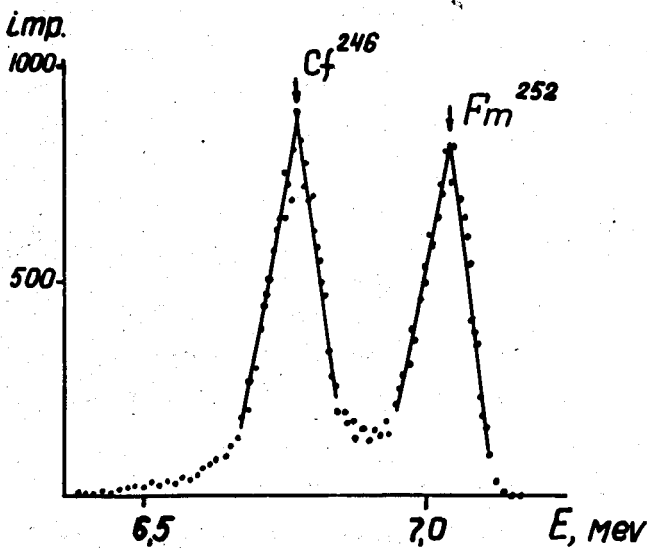


Рис. 2. Спектр  $\alpha$ -излучения препарата, полученного из осадка  $\text{SmCl}_2$ .

Помимо этого, для постоянства  $\lambda$  необходимо, чтобы оба микроэлемента были в двухвалентном состоянии. Если же в растворе кроме сокристаллизующейся формы микроэлемента  $Fm^{2+}$  присутствует  $Fm^{3+}$ , не захватывающийся при сокристаллизации, то с уменьшением отношения  $[Fm^{2+}]/[Fm^{3+}]$  величина  $\lambda$  будет падать. Если стандартные окислительно-восстановительные потенциалы перехода  $Me^{2+} \rightleftharpoons Me^{3+} + e$  самария и фермия близки, то изменение соотношения  $[Sm^{2+}]/[Sm^{3+}]$  скажется на изменении отношения  $[Fm^{2+}]/[Fm^{3+}]$ , т.е. на величину  $\lambda$ . Изменение отношения  $[Sm^{2+}]/[Sm^{3+}]$  в эксперименте достигалось при проведении опытов по кристаллизации и перекристаллизации осадка  $SmCl_2$  в присутствии фермия и стронция. В первом случае отношение  $[Sm^{2+}]/[Sm^{3+}]$  больше, чем во втором, т.к. в процессе кристаллизации  $SmCl_2$  образуется его пересыщенный раствор.

Для доказательства восстановления фермия в растворе до двухвалентного состояния достаточно показать, что его сокристаллизация с  $SmCl_2$  происходит за счёт истинного изоморфизма. В связи с этим было изучено влияние на величину  $\lambda$  добавки  $LaCl_3$  - соли сильносорбирующегося катиона. Помимо этого, была изучена сокристаллизация с  $SmCl_2$  иттрия, элемента, для которого двухвалентное состояние не известно, европия, который в условиях образования  $SmCl_2$  количественно переходит в двухвалентное состояние и, наконец, иттербия, значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала которого для перехода  $Me^{2+} \rightleftharpoons Me^{3+} + e$  лежит между соответствующими величинами для самария и европия.

Наконец, была изучена сокристаллизация  $Fm$  с  $EuCl_2$ , образующимся в тех же условиях, при которых происходит осаждение  $SmCl_2$ . Нами было показано, что выделяющийся в этих условиях осадок  $EuCl_2$  изоструктурен  $SmCl_2$ . Однако при восстановлении европия в системе создается потенциал, недостаточный для восстановления иттербия и самария. Результаты опытов представлены в таблице 1.

#### Обсуждение результатов

Из таблицы 1 следует, что  $Y$ , для которого двухвалентное состояние не известно, не сокристаллизуется с  $SmCl_2$ . В противоположность

ТАБЛИЦА I.

Значения коэффициентов распределения исследуемых микроэлементов относительно микроколичеств  $Sr$  при кристаллизации и перекристаллизации  $SmCl_2$  и  $EuCl_2$ . \*)

Элемент	Осадок $SmCl_2$		Осадок $EuCl_2$
	кристаллизация	перекристаллизация	кристаллизация
$Y^{88}$	$0,004 \pm 0,001$	-	-
$Eu^{155}$	$1,3 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,5$	-
	$1,5 \pm 0,3^{**})$		
$Yb^{175}$	$0,28 \pm 0,02$	$0,042 \pm 0,007$	$< 0,005 \pm 0,001$
	$0,11 \pm 0,03^{**})$		
$Fm^{252}$	0,95	1,20	0,015
	0,72	1,10	
	1,30		
	$0,71^{**})$	$0,72^{**})$	

\*) Доверительный интервал дан с надежностью 0,68.

\*\*\*) Процесс кристаллизации проводился в присутствии  $LaCl_3$ ,  
 $[La] - 1 \text{ мг/мл}$ .

этому,  $Eu$  и  $Yb$ , восстанавливающиеся при образовании  $SmCl_3$ , захватываются осадком со своими собственными коэффициентами кристаллизации, причем  $\lambda_{Yb} < \lambda_{Eu}$ , т.к. растворимость  $YbCl_2$  значительно больше, чем растворимость  $EuCl_2$ . Фермий также сокристаллизуется с осадком  $SmCl_2$ . Иттербий и фермий не сокристаллизуются с  $EuCl_2$ , хотя последний изоструктурен с  $SmCl_2$ . Добавка лантана не сказывается на величину  $\lambda_{Eu}$ , но несколько снижает  $\lambda$  для  $Yb$  и  $Fm$ , что может быть объяснено изменением отношения коэффициентов активности  $Yb/Sr$  и, соответственно,  $Fm/Sr$  в растворе. На основании этих фактов можно сделать однозначный вывод о том, что  $Fm$  при восстановлении  $SmCl_3$  до  $SmCl_2$  переходит в двухвалентное состояние.

Основываясь на том, что фермий, так же как и иттербий, мало захватывается осадком  $EuCl_2$ , можно заключить, что стандартный потенциал перехода  $Fm^{2+} \rightarrow Fm^{3+} + e$  более отрицателен, чем для европия. При сравнении распределения микроэлементов с осадком  $SmCl_2$  во время его кристаллизации и перекристаллизации, видно, что эти коэффициенты постоянны для  $Fm$  и  $Eu$ , но отличаются для  $Yb$ . Таким образом, отношение  $[Sm^{2+}]/[Sm^{3+}]$  сказывается на полноте восстановления  $Yb$ , но не влияет на степень восстановления  $Eu$  и  $Fm$ , следовательно, стандартный потенциал  $Fm$  положительнее, чем  $Yb$ .

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н. Флерову за большой и постоянный интерес к выполнявшейся работе.

#### Л и т е р а т у р а

1. G.T. Seaborg. Annual Review of Nuclear Science 18, 53 (1968).
2. L.J. Nugent, R.D. Baybarz, J.L. Burnett, J. Phys.Chem., 73, 1177 (1969).
3. F.L. Moore. Analyt.Chem., 36, 2158 (1964).
4. N.B. Mikheev, V.I. Spitsyn. Atomic Energy Review 3, 3 (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел

12 августа 1971 года.