

С 341.21  
М-695

6 - 6341

Н.Б.Михеев, А.Н.Каменская, В.И.Спицын,  
И.А.Румер, Б.А.Гвоздев, Н.А.Розенкевич

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕНДЕЛЕВИЯ  
ДО ОДНОВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ

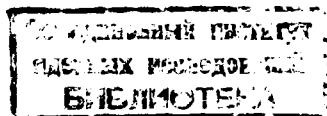
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1972

6 - 6341

Н.Б.Михеев, А.Н.Каменская, В.И.Спицын,  
И.А.Румер, Б.А.Гвоздев, Н.А.Розенкевич

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕНДЕЛЕВИЯ  
ДО ОДНОВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ

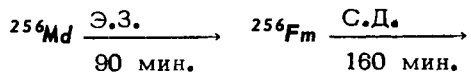


В 1967 году Хюлетом и др. /1/ было показано, что менделевий может быть получен в двухвалентном состоянии и что его стандартный окислительно-восстановительный потенциал составляет  $-0,2$  в. В соответствии со строением атома менделевия допустима возможность получения его в состоянии окисления  $1^+$ , когда произойдет полное заполнение  $5f$  уровня. Поскольку двухвалентные редкоземельные и актинидные элементы по своим свойствам аналогичны  $Sr^{2+}$ , можно предположить, что  $Md^{1+}$  будет аналогом  $Rb^{1+}$ .

Менделевий-256 мы получали с помощью ускорителя многозарядных ионов У-300 Объединенного института ядерных исследований (Дубна) по следующей реакции:



Выход менделевия при облучении в течение 1,5 час. составлял сотни атомов. Образующийся  $^{256}\text{Md}$  распадается по следующей схеме:



Его регистрация проводилась по дочернему  $^{256}\text{Fm}$  с помощью счетчиков спонтанного деления, пластмассовых детекторов и фосфатных стекол. Менделевий выделялся путем переработки урановой мишени по фторидной схеме, при этом в качестве носителя использовались соли тех редкоземельных элементов, которые требовались для восстановительных процессов.

Для изучения возможности восстановления менделевия до одновалентного состояния нами была использована та же восстановительная система,

которая применялась ранее для получения двухвалентного фермия <sup>/2,3/</sup>. В качестве среды для восстановления использовался этанольный раствор хлоридов редкоземельных элементов и хлористого водорода, содержащий менделевий, а в качестве восстановителя – металлический магний. В этой системе, как было показано ранее <sup>/2,3/</sup>, развивается потенциал, достаточный для восстановления до двухвалентного состояния  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , причем первые два элемента, переходя в двухвалентное состояние, образуют малорастворимые хлориды и выпадают в осадок.

При изучении процесса восстановления фермия нами было установлено, что в этой системе он восстанавливается до двухвалентного состояния при потенциале восстановления  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Sm}^{2+}$  и за счет истинно-изоморфной сокристаллизации переходит в твердую фазу дихлорида самария. В противоположность этому, фермий не сокристаллизуется с  $\text{EuCl}_2$ , образующимся при восстановлении  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку здесь не достигается требуемого окислительно-восстановительного потенциала. В связи с тем, что в водных растворах потенциал пары  $\text{Md}^{2+} / \text{Md}^{3+}$  примерно на 0,25 в положительнее соответствующего потенциала европия, можно было ожидать, что при кристаллизации  $\text{EuCl}_2$  восстанавливающийся  $\text{Md}$  будет переходить в твердую фазу.

Опыты проводились следующим образом. В специальную пробирку помещали 0,5 мл этанольного раствора, содержащего менделевий-256, его дочерний продукт фермий-256 и около 50 мг  $\text{EuCl}_3$ . К раствору добавляли 0,5 мл 7M раствора хлористого водорода в 96% этаноле и 25 мг металлического магния. В результате реакции  $2\text{EuCl}_3 + \text{Mg} \rightarrow 2\text{EuCl}_2 + \text{MgCl}_2$  образовывался осадок  $\text{EuCl}_2$ , который отделяли центрифугированием и тщательно промывали раствором того же состава, что и маточный, но не содержащим радиоактивных изотопов. Аликвота исходного и конечного растворов, а также полученный осадок были подвергнуты измерениям числа актов спонтанного деления. На основании этих данных был рассчитан процент захвата менделевия осадком  $\text{EuCl}_2$ . Средние результаты из нескольких параллельных опытов приведены в таблице 1. Для сравнения в той же таблице представлены результаты, полученные ранее по захвату фермия  $\text{EuCl}_2$  и  $\text{SmCl}_2$ . Оказалось, что захват менделевия осадком  $\text{EuCl}_2$  значительно ниже ожидаемого. Это можно было объяснить двумя причинами:

1). В противоположность данным американских ученых, потенциал восстановления  $Md^{3+}$  до  $Md^{2+}$  лежит отрицательнее соответствующего потенциала для европия. Тогда менделевий должен остаться в 3-валентном состоянии и, аналогично фермию, не должен захватываться осадком  $EuCl_2$ .

2). При потенциале восстановления  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$  в спиртовых растворах  $Md^{3+}$  восстанавливается до  $Md^{1+}$ . В этом случае менделевий также не должен захватываться осадком  $EuCl_2$ . Аналогичные опыты, проведенные нами с использованием индикатора  $^{137}Cs$ , показали, что цезий захватывается осадком  $EuCl_2$  в количестве менее 1%.

Предположение о возможности восстановления менделевия до одновалентного состояния нам представлялось вероятным.

Из литературных данных <sup>/4/</sup> известно, что соли, имеющие кристаллическую решетку типа  $CsCl$ , в противоположность солям с кристаллической решеткой  $NaCl$ , не образуют аномальных смешанных кристаллов. Это обстоятельство является очень важным, поскольку облегчает идентификацию одновалентного менделевия. Несмотря на это, нами были поставлены специальные опыты по изучению захвата осадком хлористого цезия 2- и 3-валентных редкоземельных элементов и стронция в условиях проведения эксперимента. Было установлено (таблица 2), что редкоземельные элементы в 2- и 3-валентном состоянии, а также  $Sr^{+2}$  практически не захватываются осадком  $CsCl$ . Следовательно, осадок хлористого цезия может явиться коллектором менделевия только в одновалентном состоянии, и захват им  $Md^{2+}$  или  $Md^{3+}$  практически невозможен.

Основываясь на полученных результатах, мы провели серию опытов, в которых осуществлялась кристаллизация одновременно двух осадков  $EuCl_2$  и  $CsCl$ . Для этого после начала кристаллизации  $EuCl_2$  в систему вводили 0,1 мл этанола, насыщенного хлористым цезием. Вследствие уменьшения растворимости  $CsCl$  выпадал осадок. Таким образом, образующаяся твердая фаза состояла из  $EuCl_2$  и  $CsCl$ . Средние результаты нескольких опытов по захвату менделевия смесью двух осадков приведены в таблице 3. Полученные данные, вероятно, можно

объяснить тем, что менделевий при восстановлении  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$  переходит в одновалентное состояние и образует твердый раствор с  $CsCl$  за счет истинно-изоморфной сокристаллизации.

Следующая серия опытов была поставлена нами в условиях, когда твердая фаза содержала только один осадок -  $CsCl$ . Для этих опытов в качестве солевого фона был выбран раствор  $YbCl_2 - YbCl_3$ . В данной системе развивается потенциал, значительно более высокий, чем при восстановлении европия, и такие ионы, как  $Sm^{3+}$  и  $Fm^{3+}$ , переходят при этом в двухвалентное состояние. Опыты проводились аналогично описанным выше.

Спиртовой раствор хлористого цезия вводился в систему в тот момент, когда достигалось максимальное восстановление иттербия до двухвалентного состояния, о чем можно было судить по появлению зеленой окраски раствора. Осадок  $CsCl$  отделялся центрифугированием и тщательно промывался. Промывание его осуществлялось раствором того же состава, что и маточный, но не содержащим радиоактивных изотопов. Оказалось, что, как и в предыдущих опытах, менделевий практически полностью переходит в твердую фазу  $CsCl$  (таблица 3).

На основании полученных результатов можно сделать только один вывод: при восстановлении иттербия и европия до двухвалентного состояния в растворе  $HCl$  в этаноле металлическим магнием менделевий переходит в состояние окисления  $I^+$  и за счет истинно-изоморфной сокристаллизации захватывается осадком  $CsCl$ . Эти же опыты позволяют сделать предположение о том, что химические свойства менделевия похожи на свойства тяжелых щелочных металлов.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н. Флерову за постоянный интерес к выполнявшейся работе, О.А. Балаховскому и С.П. Третьяковой - за помощь в ее проведении, а также сотрудникам отдела ускорителей ЛЯР ОИЯИ за обеспечение четкой работы циклотрона.

#### Литература

1. E.K.Hulet, R.W.Lougheed et al. Science 158, No.3800, 486 (1967).
2. Н.Б. Михеев и др. ДАН 201, №6, 1393 (1971).

3. Н.Б. Михеев и др. Препринт ОИЯИ 6-6000, Дубна, 1971.

4. О. Хан. "Прикладная радиохимия". Госхимиздат, М-Л., 1947, стр. 113.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 марта 1972 года.

Таблица I.

Захват менделевия и фермия осадками хлоридов самария  
и европия.

Микроэлемент.	Осадок.	Захват микро- элемента осад- ком. (%)
Fm	$\text{EuCl}_2$	$1,8 \pm 0,2$
Fm	$\text{SmCl}_2$	$30 \pm 5$
Md	$\text{EuCl}_2$	$12 \pm 2$

Таблица 2.

Захват осадком хлористого цезия микроколичеств редко-  
земельных элементов.

Двухвалент- ный ион.	$\text{Yb}^{2+}$	$\text{Eu}^{2+}$		$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Sm}^{2+}$
Ионный радиус (А)	0,93	1,10		1,10	1,11
Захват осад- ком (%)	0,17	0,14		0,13	0,16
Трехвалентный ион.	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$
Ионный радиус (А)	0,86	0,88	0,95	0,96	1,03
Захват осадком (%)	0,2	0,4	0,5	0,3	0,4

Таблица 3.

Сокристаллизация менделевия и микроколичеств рубидия  
с хлористым цезием.

Твердая фаза.	Микроэлемент	Количество микроэлемента в твердой фазе (%)
$\text{CsCl}$	Rb	$85 \pm 5$
$\text{CsCl} + \text{EuCl}_2$	Md	$70 \pm 10$
$\text{CsCl}$	Md	$80 \begin{matrix} +20 \\ -30 \end{matrix}$