

3-426

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



D6 - 3281

И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Т.С. Зварова, Р. Цалетка

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104-КУРЧАТОВИЯ

1. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

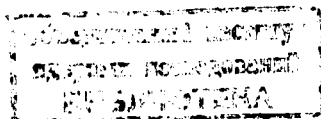
1967.

D6 - 3281

И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Т.С. Зварова, Р. Цалетка

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104-КУРЧАТОВИЯ

1. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИЗОТОПОВ



4988/3 ч

При синтезе и изучении новых трансурановых элементов встречаются всевозрастающие трудности: резко падает выход в ядерных процессах, используемых для синтеза /1-4/, и сокращается время жизни изотопов по отношению к альфа-распаду и особенно к спонтанному делению /5-6/.

Для изучения химических свойств новых элементов невозможно использовать классические методы соосаждения, экстракции и ионного обмена из водных растворов /7,8/, так как они являются слишком медленными. Короткое время жизни и низкий выход доступных изотопов новых элементов вызывают необходимость в высокоэффективном непрерывном или квазинепрерывном автоматизированном процессе выделения нужного элемента из смеси продуктов облучения мишени и подачи его фракции на измерение, причем время от момента образования атома до завершения элементарного опыта должно быть очень малым. Такие процессы имели бы большое значение и для химической идентификации, т.е. определения порядкового номера короткоживущих изотопов известных элементов.

При отмеченных требованиях существенными преимуществами должны обладать методы, основанные на взаимодействиях, протекающих в газовой фазе и на поверхности твердых тел. Использование газообразных соединений выделяемых элементов позволяет добиться большой скорости радиохимического разделения. Это было реализовано пока только в простейших случаях: при изучении короткоживущих изотопов благородных газов /8,10/, галогидных элементов /11/ и элементов, образующих летучие гидриды /12-14/.

Задача изучения химических свойств 104-го элемента является примером сочетания возникающих трудностей. Элемент был впервые получен Г.Н. Флеровым с сотрудниками /15/, которые синтезировали и идентифицировали ядерно-

физическими методами его спонтанноделящийся изотоп с периодом полураспада 0,3 секунды. В опытах наблюдали один акт деления в среднем за 5 часов работы ускорителя тяжелых ионов, на котором проводился синтез.

Требовалось сравнить основные химические свойства нового элемента со свойствами представителей различных групп периодической системы, чтобы затем по обнаруженным аналогиям и различиям определить его место в системе. По современным представлениям 104-й элемент должен быть экагафнием, в отличие от ранее синтезированных тяжелых трансплутониевых элементов, которые должны быть аналогами лантанидов. Поэтому сравнение со свойствами представителей подгрупп III б и IV б было наиболее важным. Следует, однако, отметить, что в момент синтеза 104-го элемента экспериментальные данные о химических свойствах элементов 102 и 103 отсутствовали. Для решения задачи мы надеялись использовать одно из характерных отличий между элементами названных подгрупп - резко различную летучесть их высших галогенидов, в частности, хлоридов. Так, например, температура возгонки HfCl_4 равна 315° , в то время как трихлориды лантанидов кипят выше 1500° .

Выбранная нами принципиальная схема эксперимента для изучения химических свойств 104-го элемента показана на рис. 1. Ядра нового элемента получают в результате взаимодействия ускоренных ионов ^{22}Ne с ядрами ^{242}Pu /15/. Если взять достаточно тонкую мишень, то ядра-продукты различных ядерных реакций, протекающих одновременно, будут вылетать из нее за счет своей энергии отдачи (≈ 10 мэв). Предполагалось тормозить их в потоке газа, непрерывно протекающего за мишенью, и вводить в газ хлорирующий агент (условно показан хлор) и носитель для 104-го элемента - пары ZrCl_4 или HfCl_4 - соединений, как ожидалось, химически родственных его хлориду. Мы предполагали, что можно подобрать условия так, что хлориды элементов III группы будут в значительной степени адсорбироваться на стенках газового тракта или на специальном фильтре, в то время как $(104)\text{Cl}_4$ без задержки будет транспортироваться газовым потоком. Газ будет направляться затем в зазор между слюдяными детекторами осколков деления. Появление следов осколков на детекторах будет свидетельствовать о том, что атомы 104-го элемента прохлорировались, и его хлорид прошел через адсорбционный фильтр и, следовательно, об определенных химических свойствах элемента. Распределение следов вдоль

детекторов должно соответствовать периоду полураспада детектируемого изотопа. Предполагалось, что в таком опыте можно будет отделить, а, следовательно, и отличить 104-й элемент - экагафний не только от элементов III группы, но и от ряда элементов других групп, которые образуют нелетучие хлориды.

Чтобы убедиться в осуществимости предложенного эксперимента, мы изучали поведение радиоактивных атомов различных элементов (прежде всего переходных металлов) в подобного рода процессах в зависимости от температуры, природы неизотопных хлоридных носителей и хлорирующих агентов, и от выбора материала стенок газового тракта. Было выявлено, как эти факторы влияют на возможность переноса элементов от мишени к детекторам и на скорость, с которой элементы проходят это расстояние. Условия, необходимые для быстрого отделения гафния от редкоземельных элементов (простейшая модель опыта по химии 104-го элемента), оказались технически осуществимыми.

Постановка эксперимента

Многие опыты проводились непосредственно на установке, сконструированной для изучения 104-го элемента. Схема газового тракта этой установки в опытах с долгоживущими β - и α -активными изотопами известных элементов, показана на рис. 2 (сравни рис. 1).

Для получения различных радионуклидов использовались ядерные реакции под действием ускоренных ионов O , Ne или Ar . Подбирая соответствующие мишени и бомбардирующие частицы в реакциях типа (тяжелый ион, xn), удается получить удобные для эксперимента изотопы почти любого элемента.

Мишень размером 10x20 мм представляла нанесенный на тонкой алюминиевой фольге слой окисла элемента, толщиной около 1 мг/см^2 , что сравнимо с пробегом атомов отдачи. Эти атомы тормозились в объеме с глубиной 11 мм, через который непрерывно пропускался газ с давлением несколько выше атмосферного и с истинным объемным расходом ≈ 30 л/мин. Фильтр и последующие за ним части газового тракта находились на расстоянии 4 м от мишени. Газ проходил туда по трубке диаметром 3,5 мм, т.е. при указанном расходе примерно за $\approx 0,1$ сек. Фильтр заполнялся всегда тем же материалом (раздробленным), из которого была изготовлена трубка (тефлон, стекло, нержавеющая сталь 1X18H9T),

причем внутренняя поверхность фильтра была не больше внутренней поверхности трубки. За фильтром на месте показанных на рис. 1 слюдяных детекторов устанавливались "химические фильтры"^{/17/}, задерживающие изучаемый элемент за счет химического взаимодействия или хемосорбции и ловушка для конденсата паров носителя. В специальных опытах проверялась полнота улавливания изотопов в этих двух частях тракта. Весь газовый тракт, за исключением ловушки носителя, нагревался. Опыты проводились при температурах от 200 до 350°C.

После непрерывного облучения мишени в течение нескольких часов, что необходимо для получения количества атомов, достаточного для регистрации, аппаратура разбиралась и измерялось распределение изучаемого изотопа по отдельным ее частям. Это давало возможность сравнивать поведение различных элементов.

Эксперименты по изучению адсорбции хлоридов микроэлементов в присутствии разных хлоридных носителей проводились также на специальной лабораторной установке, не связанной с ускорителем, по методу, описанному ранее^{/18/}. Он состоит в том, что струя азота с парами носителя, в которой на время опыта создается определенное постоянное парциальное давление пара изучаемого хлорида, меченого радиоизотопом, пропускается через трубку, вдоль которой температура падает по ходу газа. Вещество осаждается на трубке в результате адсорбции или конденсации и распределяется в виде зоны с переменной концентрацией на единицу длины трубки. Это распределение определялось радиометрически.

Результаты и обсуждение

Эффективность переноса

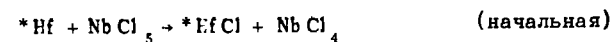
Мы назвали "эффективностью переноса" η - долю от общего количества изотопа, попавшего в газовый поток, перенесенную на заданное расстояние от мишени по тракту в результате эксперимента определенной длительности^{/19/}. В данной работе η определялось по количеству радиоизотопа, обнаруженному за фильтром, т.е. на химическом фильтре или в ловушке конденсата носителя (рис. 2) после 3-6 часового облучения.

Очевидно, что эффективность переноса зависит от явлений, происходящих при химическом взаимодействии атомов со средой и при прохождении образовавшихся продуктов по газовому тракту.

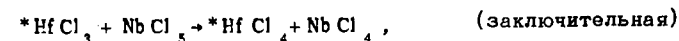
Влияние некоторых факторов на величину η изучалось ранее. Было найдено, что в отсутствие хлоридных носителей атомы изучаемых элементов (Sc, Hf, Zr, Mo и др.) только механически увлекаются потоком газа (N₂, CO₂, Ar и др.) на короткое расстояние по трубке с последующей практически необратимой адсорбцией на ее поверхности. Переноса нет и в потоке хлора при температуре до 200°. Но при введении паров хлористых соединений (например, NbCl₅ ~ 0,2 мм рт.ст.) некоторые элементы начинают переноситься. Эффективность переноса определяется при этом в основном выбором хлорсодержащего носителя и температурным режимом. Общая тенденция состоит в уменьшении для данного элемента при понижении температуры тракта и при использовании носителя с большей летучестью. Эффективность переноса одинакова в присутствии и отсутствии свободного хлора. Оказалось, далее, что она не меняется, если вместо торможения атомов отдачи в присутствии хлоридного носителя подействовать парами носителя на атомы, замедленные предварительно в атмосфере чистого инертного газа^{/16,17,19/}.

Это позволяет сделать определенные выводы о картине процессов, влияющих на возможность переноса.

Сами пары хлоридных носителей способны служить хлорирующими агентами для атомов отдачи, причем хлорирование может быть чисто тепловым процессом, не требующим избыточной энергии атома отдачи. Видимо, оно протекает в несколько стадий типа



и



причем, не исключена возможность передачи более чем одного атома хлора в одной стадии. Благодаря большому избытку хлорирующего агента по отношению к микроэлементу хлорирование должно протекать даже тогда, когда какая-либо из стадий реакций термодинамически невыгодна. Поэтому можно ожидать, что всегда будут получаться молекулы высшего устойчивого хлорида микроэлемента. Энергия активации таких реакций с участием радикалов должна быть очень низкой и соответственно реакции - быстрыми. Из-за соотношения концентраций

реагентов это, формально реакции первого порядка. Среднее время хлорирования в какой-либо стадии в типичных условиях эксперимента будет $\approx 10^{-2}$ сек при $E_{\text{акт}} \approx 10$ ккал/моль.

Из всего сказанного следует, что само хлорирование не должно являться процессом, определяющим ту или иную эффективность переноса микроэлемента в присутствии хлорирующих носителей.

Следовательно, эффективность переноса определяется процессом движения молекул по тракту. Необходимо подчеркнуть, что закономерности в переносе изучались при температурах, как правило, заметно более низких, чем критические температуры или даже нормальные температуры кипения хлоридов изучаемых элементов. Это заведомо требует рассмотрения адсорбционных явлений.

В таблице 1 приведены сводные данные об эффективности переноса, полученные на аппаратуре, предназначенной для опытов с элементом 104. В отличие от принципиальной схемы на рис. 1 на этой установке ядра отдачи тормозились в потоке чистого азота и приводились в контакт с носителем на расстоянии 30 мм от мишени (см. рис. 2). В качестве носителей исследовались $NbCl_5$, $ZrCl_4$ и их смесь, которая обладает нужными технологическими свойствами по сравнению с чистым $ZrCl_4$ при применении в длительных экспериментах /18/.

Как видно из таблицы, в присутствии носителя не переносятся лишь те элементы, хлориды которых имеют значительно более высокую температуру кипения, чем носитель. Пример поведения индия показывает, что с повышением температуры начинают эффективно переноситься все более высококипящие хлориды.

Вполне аналогичная закономерность была установлена при изучении влияния природы носителей на эффективность переноса одного и того же микроэлемента: большая эффективность переноса достигается при условии, что температура кипения носителя или превышает температуру кипения хлорида микроэлемента или лишь немного ниже. Так, например, (при 200° в тефлоновой аппаратуре) ^{97}Zr не переносился с парами $TiCl_4$ (т.кип. 138°), $SnCl_4$ (113°) и $SeCl_4$ (возг. 196°), но количественно переносился с $TaCl_5$ (232°), $NbCl_5$, $ZrCl_4$ (246°) и $ZrCl_4$ (возг. 331°). В то же время ^{101}Mo (т.кип. $MoCl_5$ 268°) заметно переносился в присутствии $TiCl_4$ или $SnCl_4$, а при использовании $TaCl_5$, $MoCl_5$ или $ZrCl_4$ перенос был количественным /19/.

Таким образом, наблюдается закономерная связь между эффективностью переноса и летучестью хлорида микроэлемента и носителя. Как будет показано ниже,

летучесть веществ лучше характеризовать не температурой кипения, а теплотой испарения. Значения этой величины даны в таблице 1.

Важным выводом из данных таблицы 1 является отсутствие заметного влияния природы поверхности на эффективность переноса при работе с хлоридными носителями.

Действие носителей

Мы полагаем, что роль неизотопного хлоридного носителя состоит в том, что носитель сам адсорбируется и, насыщая прежде всего активные центры адсорбции, а далее и менее активные участки, модифицирует поверхность. Она становится более однородной, теплота адсорбции соединения микрокомпонента на поверхности, покрытой адсорбированным слоем, должна быть значительно ниже, чем в отсутствие носителя и близка к его теплоте испарения /21/, так как процессы конденсации и адсорбции обусловлены одними и теми же силами. Свойства поверхности тогда не должны зависеть от материала, что подтверждается на опыте; а должны характеризоваться лишь величиной отклонения теплоты адсорбции от теплоты испарения хлорида микроэлемента, которое зависит от применяемого носителя. Если применить сравнительно летучий носитель, который сам слабо адсорбируется и насыщает только наиболее активные центры поверхности, эффективность переноса будет меньше, чем при использовании более высококипящего носителя. Количественная сторона этих предположений оценивалась ранее с использованием изотермы Ленгмюра /19/.

Относительная эффективность действия различных носителей при подавлении адсорбции микроэлемента хорошо иллюстрируется результатами изучения адсорбции ^{95}Nb (вероятная форма $NbCl_5$) в трубке с градиентом температуры. На рис. 3 сведены результаты опытов с различными носителями и хлорирующими агентами. По условиям эксперимента высокотемпературная ветвь зоны представляет собой своеобразную "изобару адсорбции" микроэлемента. Ее особенность связана с тем, что свойства поверхности меняются с изменением температуры вдоль трубки под действием отмеченного механизма, модифицирующего действия носителя. Когда адсорбция происходит в зоне конденсации неизотопного носителя, на форму кривой влияют такие добавочные факторы, как величина поверхности

конденсата, понижение давления паров носителя и др. Форма низкотемпературной части зоны определяется, по-видимому, кинетикой ряда протекающих здесь процессов (адсорбция, диффузия в газе).

Как видно из рисунка 3, даже при высокой концентрации весьма летучего $SOCl_2$ (т. кип. 75°) ^{95}Nb сильно адсорбируется, начиная с 240° . Пары $TiCl_4$ (т. кип. 138°) в значительно меньшей концентрации уже заметно сдвигают зону адсорбции в сторону более низкой температуры. При применении изотопного носителя ^{95}Nb переходит в конденсат носителя. В присутствии паров $ZrCl_4$ сильная адсорбция наступает только при температуре ниже 120° , т.е. далеко за началом зоны конденсации носителя, где его равновесная упругость пара порядка всего 0,01 мм рт.ст. Весьма эффективным носителем оказался также Al_2Cl_6 . Это соединение возгоняется при 180° (сравни с $TiCl_4$), но его теплота возгонки (27 ккал/моль) близка к теплоте возгонки $ZrCl_4$ (25 ккал/моль) и соответственно, по-видимому, близки их теплоты испарения. Это и объясняет равную эффективность этих носителей.

Все приведенные результаты показывают, что высокая эффективность переноса микроэлемента в присутствии некоторых носителей или наоборот отсутствие переноса не являются следствием каких-либо особенностей взаимодействия в выбранной комбинации микроэлемент-носитель. Подавляя адсорбцию, благодаря модифицирующему действию на поверхность носитель действует неспецифически. Как было отмечено выше, он является также неспецифически действующим хлорирующим агентом. Оба обстоятельства очень важны для обоснования метода изучения нового элемента, для которого изотопного носителя не существует.

Время переноса

Эффективность переноса, измеренная в длительных опытах, является лишь грубой характеристикой поведения микроэлемента. Представляет интерес более детальное изучение корреляции между поведением микроэлемента и свойствами его хлорида. Дополнительные данные были получены, когда измерялось распределение плохо переносимых изотопов трубкой и фильтром. Оказалось, что они отчетливо дифференцируются по этому показателю. Так, например, в тефлоновой аппаратуре при 250° изотопы лантанидных и актинидных элементов более чем

на 90% задерживаются на трубке и лишь несколько процентов от общего количества достигает фильтра. Sc был обнаружен на трубке и фильтре в сравнимых количествах, а изотоп In в основном задерживался фильтром. Это опять находится в соответствии с летучестью хлористых соединений этих элементов (см. табл. 1).

Эти данные указывают на то, что, по-видимому, все элементы способны переноситься, а эффективность переноса определяется временем переноса. В некоторых случаях оно может быть очень большим.

Время переноса (транспортировки) t_t в принципе представляет сумму двух величин. Первым слагаемым является время, затрачиваемое на хлорирование атома до высшего хлорида. Второе слагаемое – время удерживания t_d – величина, играющая определяющую роль в газовой хроматографии. Это среднее суммарное время, которое молекула проводит в "колонке", находясь в движущемся потоке газа или в неподвижной фазе. В нашем случае газовый тракт представляет подобие адсорбционной хроматографической колонки и сам процесс разделения – фронтальной хроматографии. В конкретной аппаратуре молекула испытывает в среднем $\approx 10^4$ столкновений при давлении по трубке через фильтр к детекторам излучения.

Выше было установлено, что время хлорирования атома, по-видимому, очень мало и поэтому время переноса должно практически совпадать с временем удерживания.

Время переноса оценивалось и измерялось следующими тремя методами:

А. Так как процесс аналогичен фронтальной хроматографии, большая эффективность переноса имеет место тогда, когда время переноса много меньше продолжительности опыта t . Отсутствие заметного переноса наоборот означает, что $t_t > t$ (лантанидные и актинидные элементы).

В случае ^{24}Na и ^{44}Sc в длительных опытах ($t = 30 - 70$ час) наблюдался частичный перенос этих изотопов через трубку, увеличивающийся при возрастании t . Это позволяет оценить t_t более точно по скорости движения фронта.

Б. Времена переноса меньше секунды измерялись прямым методом с использованием работы ускорителя короткими импульсами /17/.

В. Основное соотношение теории хроматографического разделения, связывающее время удерживания вещества в колонке с объемной скоростью подвижной фазы (w), свободным объемом колонки v и распределением изучаемого вещества между фазами, целесообразно записать в форме

$$t = \frac{v}{w} \left(1 + \frac{S N_s}{v N_v} \right),$$

где S — поверхность колонки, N_s — равновесное количество молекул, адсорбированных на 1 см^2 , когда концентрация молекул в газе равна N_v молекул/см³. Величины N_s и N_v для разных температур определялись из данных опытов по адсорбированному осаждению вещества из газовой фазы в трубке с градиентом температуры (высокотемпературная ветвь зоны адсорбции на рис. 3).

Все данные о временах переноса приведены в таблице 2. Можно отметить удовлетворительное согласие между значениями для Rf , полученными с помощью разных методов. Видно, что существует однозначное соответствие между временами переноса и теплотой испарения хлорида микроэлемента (см. табл. 1). Зависимость между этими показателями очень резкая. Так, например, время переноса для сравнительно близких по температуре возгонки InCl_3 и HfCl_4 отличается более чем на три порядка. В этой связи следует подчеркнуть одну особенность задачи разделения короткоживущих изотопов в процессе типа фронтальной хроматографии (сравни рис. 1). Чтобы предотвратить прохождение к детекторам изотопа, который требуется отделить, условие $t_i > t$ не является необходимым. Достаточно, если время переноса настолько большое, чтобы изотоп распадался до того, как пройти через тракт к детекторам. Эффективность переноса атомов данного элемента, определенная в продолжительном опыте с долгоживущим изотопом, всегда больше, чем реальное η короткоживущего изотопа того же элемента.

Заслуживает внимания заметное сокращение t_i изотопов Hf в присутствии ZrCl_4 по сравнению со значением, полученным при применении NbCl_5 . Это указывает на возможность тонкого регулирования t_i путем использования различных носителей.

Время переноса изотопов Hf в присутствии ZrCl_4 на экспериментальной установке при 250° лишь немногим больше периода полураспада изотопа

104-го элемента, а при 300° оно становится даже меньше периода. Поэтому эти условия должны быть подходящими для опытов с экагафнием. Время переноса для изотопов лантанидных и актинидных элементов в $> 10^5$ раз больше, что дает возможность четкого разделения элементов, принадлежащих к разным группам. В опытах различной продолжительности многократно измерялась эффективность переноса лантанидных элементов, для которой получалось значение $\eta = 1-2\%$. Соответствующий этому значению коэффициент очистки 50-100, как указывалось выше, может быть значительно большим для короткоживущих изотопов. Не исключено, однако, что 1-2%-ный перенос происходит не за счет обычного адсорбционно-десорбционного механизма движения молекул, а обусловлен, например, адсорбцией молекул на частицах тонкодисперсных аэрозолей, образование которых нельзя заранее исключить.

Скорость движения аэрозолей подчиняется другим законам и может быть больше скорости молекул нелетучих хлоридов и даже близка к скорости потока. В последнем случае коэффициент очистки, определенный для долгоживущего изотопа, не будет увеличиваться в случае короткоживущих изотопов, если их $T_{1/2} > 0,1$ сек.

Условия для быстрого переноса экагафния, подобранные в опытах с гафнием, далеки от условий, в которых должны быстро переноситься такие элементы как Th , редкоземельные элементы Ce , Fm , Na , Sc и др. Поэтому различие в свойствах 104-го элемента и названных элементов может быть доказано с помощью принципиально простого опыта. Задача разделения хлоридов элементов IV, V и VI групп, которые все летучи и могут переноситься в условиях, благоприятных для экафния из-за неспецифичности действия носителей, может быть, по-видимому, решена, если усложнить схему эксперимента. Так, например, в ^{17/} было показано, что фильтр из KCl извлекает из газового потока элементы IV группы, а элементы V группы беспрепятственно проходят через такой фильтр.

Полученные данные позволили перейти непосредственно к опытам со 104-ым элементом и дают возможность разработать ряд других методов радиохимического разделения на указанном принципе.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н. Флерову за постановку задачи, постоянный интерес и поддержку при выполнении работы, М.Р. Шалаевскому, Л.К. Тарасову, М. Крживанеку и Су Хун Гуи за помощь в разработке метода.

Л и т е р а т у р а

1. Е.Д. Донец, В.А. Шеголев, В.А. Ермаков. Ядерная физика, 2, 1015 (1965).
2. T. Sikkeland. UCRL - 16348, Berkeley, 1965.
3. G.I. Bell. Phys. Rev., 139, B1207 (1965).
4. G.I. Bell. LA - DC - 8513 (1967).
5. Г.Н. Флеров, Е.Д. Донец, В.А. Друин. Атомная энергия, 14, 18 (1963).
6. V.E. Viola, G.T. Seaborg. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 741 (1966).
7. G.T. Seaborg. The Transuranium Chemistry, p.282. Yale Univ. Press, New Haven, 1958.
8. Г.Т. Сиборг, Д.Д. Кац. Химия актинидных элементов, стр. 522. Атомиздат, М., 1960.
9. D.W. Oeckenden, R.H. Tomlinson. Canad. J. Chem., 40, 1594 (1962).
10. A.C. Wahl. J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 263 (1958).
11. G.I. Perlow, A.F. Stehney. Phys. Rev., 113, 1267 (1959).
12. A.E. Greendale, D.L. Love. Anal. Chem., 35, 632 (1963).
13. R.H. Tomlinson. Anal. Chem., 32, 157 (1965).
14. A.E. Greendale, D.L. Love. Anal. Chem., 35, 1712 (1963).
15. Г.Н. Флеров, Ю.Ц. Оганесян, Ю.В. Лобанов, В.И. Кузнецов, В.А. Друин, В.П. Передыгин, С.П. Третьякова, В.М. Плотно. Атомная энергия, 17, 310 (1964).
16. И. Звара, Л.К. Тарасов, М. Крживанек, Су Хун-гуй, Т.С. Зварова. ДАН, 148, 555 (1963).
17. И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка, Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ Р-2548, Дубна 1966.
18. И. Звара, Л.К. Тарасов. Ж. неорг. химии, 7, 2685 (1962).
19. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Ю.Т. Чубурков, Радиохимия, 8, 77 (1966).
20. Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский, И. Звара. Препринт ОИЯИ Р6-3076, Дубна 1967.

21. Я. де Бур. Динамически характер адсорбции. ИЛ, М., 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 апреля 1967 г.

Таблица I.

Эффективность переноса изотопов с парами $ZrCl_4$ и $NbCl_5$ в различных условиях.

(НП - нет переноса ($\eta < 5\%$);

П - практически количественный перенос).

Температура $^{\circ}C$	носитель (упругость пара мм рт.ст.)	Материал трубки и фильтра	256	252	246	240	157	149	148	44	24	109	170, 171	186, 187	148	110	
			^{256}Fm	^{252}Fm	^{246}Cf	^{240}Cm	^{157}Dy	^{149}Tb	^{148}Oa	^{44}Ce	^{24}Mg	^{109}Th	$^{170, 171}Hf$	$^{186, 187}Nb$	^{148}Y	^{110}Sn	
250	$NbCl_5$ (0,2)	сталь тефлон	- НП	- НП	- НП	- -	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- П	- П	- -	- П	- П
	$ZrCl_4$ (0,1)	сталь тефлон	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- НП	- НП	- НП	- -	- П	- -	- -	- -
	$NbCl_5$ (0,15) $ZrCl_4$ (0,5)	сталь тефлон	- -	- -	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- -	- НП	- НП	- НП	- П	- -	- -	- -
300	$NbCl_5$ (0,2)	сталь стекло	- НП	- НП	- НП	- -	- НП	- НП	- -	- НП	- НП	- НП	- П	- П	- -	- -	- -
	$NbCl_5$ (0,15) $ZrCl_4$ (0,05)	сталь стекло	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- НП	- -	- НП	- НП	- П	- П	- -	- -	- -
Вероятная хим. форма изотопа			(102) Cl_2 , $FmCl_3$, $CfCl_3$, $SmCl_3$, $DyCl_3$, $TbCl_3$, $GdCl_3$, $CeCl_3$, $ScCl_3$, $NaCl$, $JnCl_2$, $HfCl_4$, $NbCl_5$, YCl_3 , $SnCl_4$														
Температура кипения (возгонки) $^{\circ}C$			- - - (1700) 1530 1550 1580 1700 967 1465 498 316 246 164 113														
Теплота испарения ккал/моль			- - - - 58 ^a 59 ^a 59 ^b 64 ^b 46 41 ^a (30) (16) 12 8,2 8,3														

а) при температуре плавления ($\sim 800^{\circ}$).

б) подробнее см. в работе (20).

Таблица II.

Время переноса (t_{tr}) некоторых изотопов (секунды).

Изотоп	252	246	149	44	24	234	109	170, 171	181	95	
	Fm, Cf, Tb	Sc	Na	Th	Jn	Th	Jn	Hf	Hf	Nb	
Носитель (мм рт.ст.)	$NbCl_5$ (0,2); $NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$ZrCl_4$ (2)	$NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$ZrCl_4$ (2)	$NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$NbCl_5$ (0,2)	$NbCl_5$ (0,15) + $ZrCl_4$ (0,05)	$NbCl_5$ (2,5)	$SOCl_2$ (80) $ZrCl_4$ (0,5)
Температура $^{\circ}C$	250 ^o тефлон	$>> 2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	10^4	1	0,4	0,5	1,3	0,1
	300 ^o стекло	$>> 2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	10^4	10^3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1
Метод определения t_{tr} (см. текст)	A	A	A	B ^x	A	B	B	B ^x	B ^x	B ^x	B ^x

х) В предположении, что $t_{tr} = t_R$.

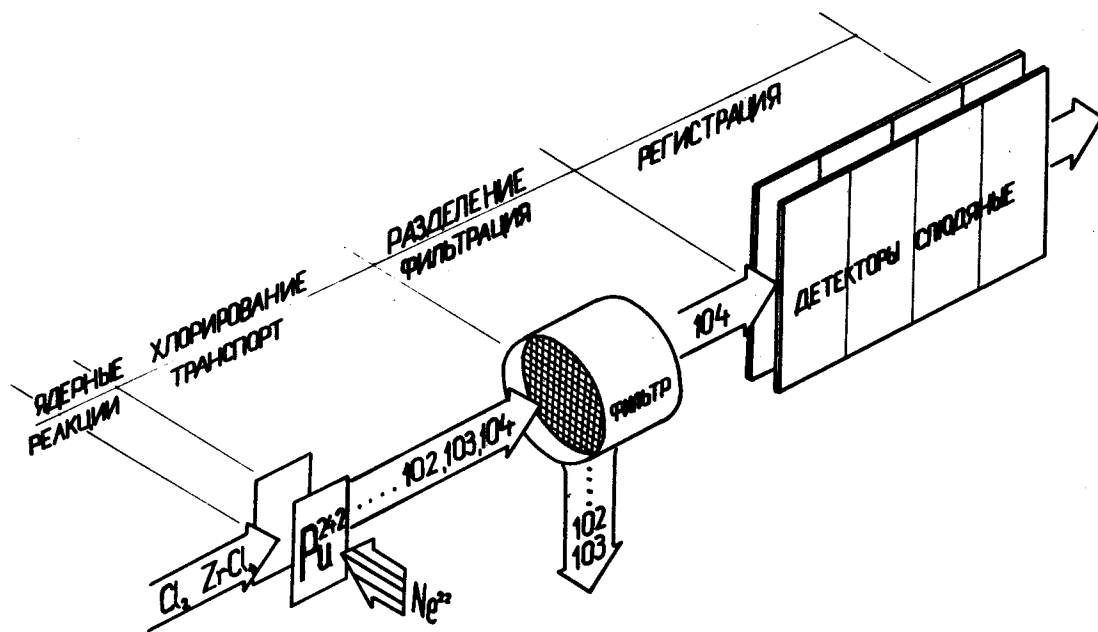


Рис. 1. Предполагаемая принципиальная схема эксперимента по изучению химических свойств короткоживущего изотопа элемента 104.

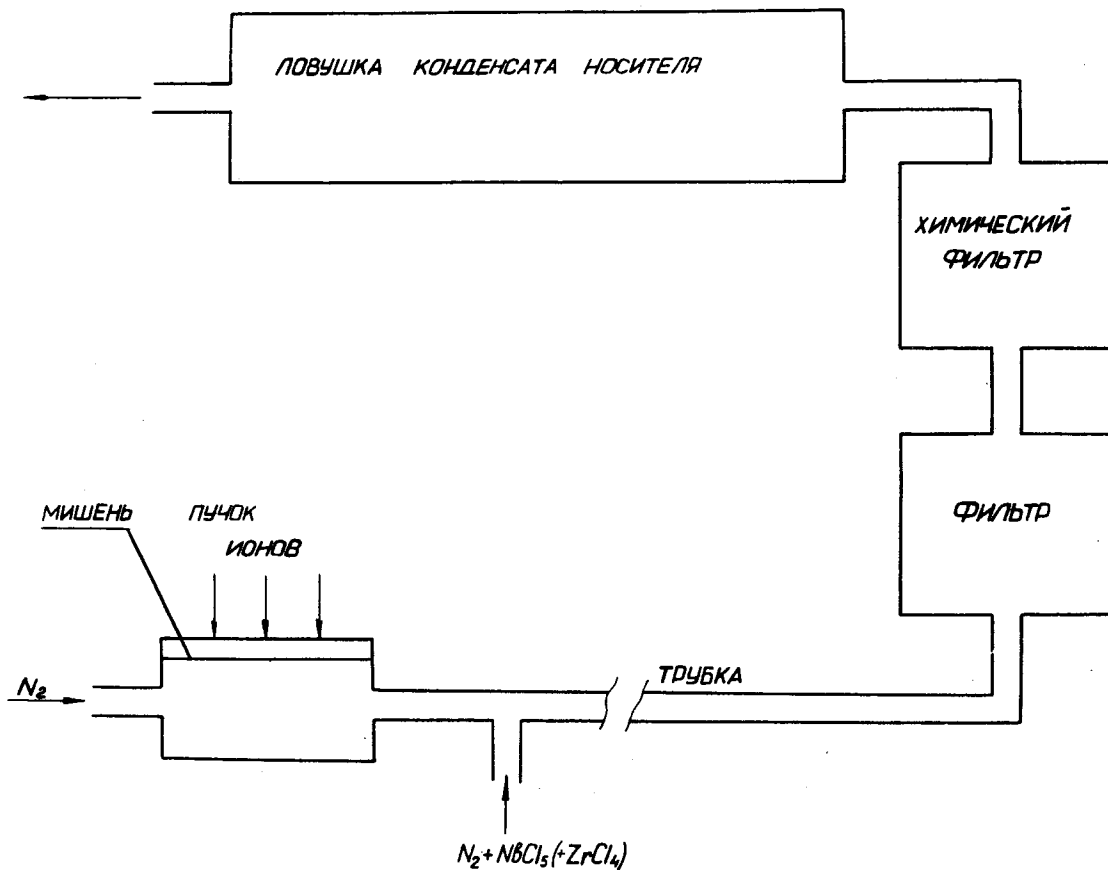


Рис. 2. Блок-схема газового тракта экспериментальной установки.

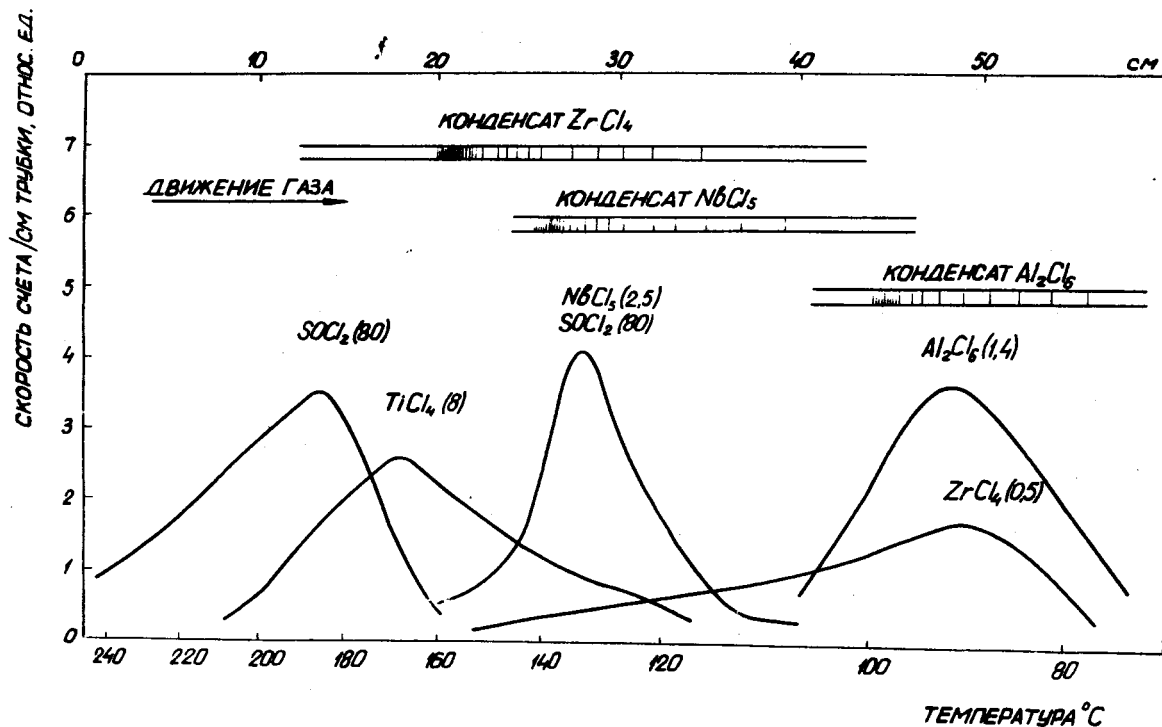


Рис. 3. Адсорбция следовых количеств ^{95}Nb из газовой фазы в трубке с градиентом температуры в присутствии различных хлоридных носителей. Условия опытов: инертный газ – азот при атмосферном давлении, упругость пара носителей в мм рт.ст. дана в скобках за формулой. Расход азота (привед. к норм. условиям) – 28 мл/мин, продолжительность опыта 10 мин. Стеклянная трубка (пирекс) внутренним диаметром 7 мм. В опыте использовалось 5 микюри Nb без носителя. Распределение измерено по γ -излучению через щель шириной 10 мм.