

19/8/14

7-818

Радиохимия 1969, т. 11,
в. 4, с. 394-399

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

D7 - 4085



Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов, Р.Цалетка,
М.Р.Шалаевский, И.Звара

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 103:
АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДА ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1968

D7 - 4085

Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов, Р.Цалетка,
М.Р.Шалаевский, И.Звара

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 103:
АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДА ИЗ ГАЗОВОГО ПОТОКА ^{х)}

Направлено в журнал "Радиохимия" и
Journal Inorganic of Nucl.Chemistry

х) Данные доложены на 155 национальном собрании американского химич. общества. Сан-Франциско, апрель 1968.



7554/2 up.

Ранее сообщалось о первых экспериментах по химии элемента 102 жолития х) /1/ и элемента 104 - курчатовия /2,3/, в которых изучалась адсорбция их хлоридов из газового потока на твердых поверхностях. Было найдено, что при температуре 300° хлорид 102 элемента, подобно хлоридам тербия, калифорния и фермия, сильно адсорбируется. Следовательно, он нелетуч и резко отличается в этом отношении от хлоридов 104 элемента и гафния, которые настолько летучи, что при указанной температуре практически не адсорбируются. Эти результаты, несомненно, доказывают, что, в противоположность 104 элементу, элемент 102 близок по химическому характеру к предшествующей плеяде тяжелых трансурановых элементов ("актиниды" /4/, "кюриды" /5/).

В настоящей работе с целью дальнейшего изучения вопроса об общем химическом характере трансменделеевиевых элементов сравнивалась адсорбируемость хлоридов 103 элемента и некоторых элементов III и IV групп. Опыты проводились с нуклидами, получаемыми в ядерных реакциях с многозарядными ионами. Так как изотопы трансменделеевиевых элементов имеют очень короткие времена жизни, в исследованиях применялся ранее описанный экспрессный метод /6,7/, позволяющий проводить химические опыты непосредственно на пучке ускорителя. Для изучения был выбран изотоп $^{256}_{103}$ ($T_{1/2} = 35$ сек). Как следует из критического анализа работ /8/ по синтезу 103 элемента, только этот изотоп надежно идентифицирован и достаточно полно изучен /9-11/. В химических опытах $^{256}_{103}$ идентифицировался и регистрировался по продукту его радиоактив-

х) Название, предложенное Г.Н. Флеровым и др.

ного распада, относительно долгоживущему изотопу ^{252}Fm ($T_{1/2} = 22$ часа). Этот принцип был использован уже при изучении химических свойств элемента 102 /1/.

Экспериментальная часть

Аппаратура и постановка опытов.

Эксперименты были выполнены на газо-адсорбционной хроматографической установке, применявшейся в опытах с курчатовием, которая работала на выведенном пучке циклотрона многозарядных ионов У-300 Объединенного института ядерных исследований. Аппаратура сконструирована по типу прибора для экспериментов на внутреннем пучке циклотрона /7/, и ее подробное описание будет опубликовано отдельно. Принципиальная схема установки дана в верхней части рис. 1. Она состоит из четырех основных участков: объема за мишенью, камеры хлорирования, хроматографической колонки и объемов, где происходит детектирование осколков деления спонтанно делящихся ядер курчатовия и улавливание хлоридов - "носителей".

Продукты ядерных реакций за счет отдачи вылетали из тонкой мишени, тормозились в потоке азота и переносились им в камеру хлорирования. Объемный расход газа тионилхлорида равен 5 л/мин (приведен к нормальным условиям). В камере к основному потоку добавлялась струя азота (0,3 л/мин), содержащая носители - пары тионилхлорида, пятихлористого ниобия и четыреххлористого циркония. Примерное результирующее парциальное давление паров этих веществ после смешивания потоков было равно соответственно 60, 0,03 и 0,005 мм рт.ст. Равномерность подачи носителей достигалась путем испарения их жидкой смеси, дозируемой с расходом 1 мл/мин. Образовавшиеся хлориды всех микроэлементов поступали в газо-хроматографическую колонку, работающую в режиме фронтального анализа. Опыты проводились в диапазоне температур 300-330° (см. рис.1).. Продолжительность эксперимента составляла 20-40 часов. После его окончания радиохимически

определялось содержание изотопов на стенках различных участков газового тракта и в ловушке для носителей по описанным ранее методикам^{1/}.

Материалы и реактивы

Камера хлорирования и газоадсорбционная колонка составляли одно целое и изготавливались из молибденового стекла ЗС-8. Камера имела диаметр 10 мм при длине 60 мм, колонка - соответственно 2 мм и 1100мм. В опытах применялся азот чистотой 99,9%, который дополнительно очищался от следов кислорода на фильтре с активной медью и от паров воды на фильтре с цеолитом 5А. Использовался тионилхлорид марки "технический".

Ядерные реакции

В таблице 1 показаны ядерные реакции и процессы распада, в результате которых получались изотопы исследуемых трансурановых элементов. Энергия бомбардирующих частиц дана в лабораторной системе. Пунктирной рамкой отмечены изотопы, химические свойства которых изучались в опытах, сплошной рамкой - изотопы, которые были использованы для радиометрических измерений. Так как ^{252}Fm служит метчиком поведения атомов $^{256}\text{103}$ или же $^{256}\text{102}$, то энергия ускоренных частиц бралась с таким расчетом, чтобы ^{252}Fm образовывался в максимально возможной мере (примерно на 50%), как продукт распада изотопа элемента 102 или 103, а не другими путями (см. реакции 1-3 в табл. 1). Соотношение выходов реакций $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, 4n) ^{256}\text{102}$ и $^{238}\text{U} (^{22}\text{Ne}, \alpha 4n) ^{252}\text{Fm}$ приведено в таблице на основании результатов Донца и др. /12/. Исходя из этих и аналогичных данных, можно полагать, что при облучении ^{243}Am ионами ^{18}O с энергией 94 Мэв эффективное сечение реакции $^{243}\text{Am} (^{18}\text{O}, 5n) ^{256}\text{103}$ примерно равно сечению реакции $(^{18}\text{O}, \alpha 5n)$, в результате которой возникает ^{252}Md , который также распадается в ^{252}Fm .

В опытах по изучению поведения фермия и калифорния энергия бомбардирующих частиц была существенно повышена (реакции 4 и 5). Это приводит к снижению выхода продуктов, возникающих через испарение нейтронов из составного ядра и к возрастанию сечения реакции $(^{18,18}\text{O}, \alpha 4n)$.

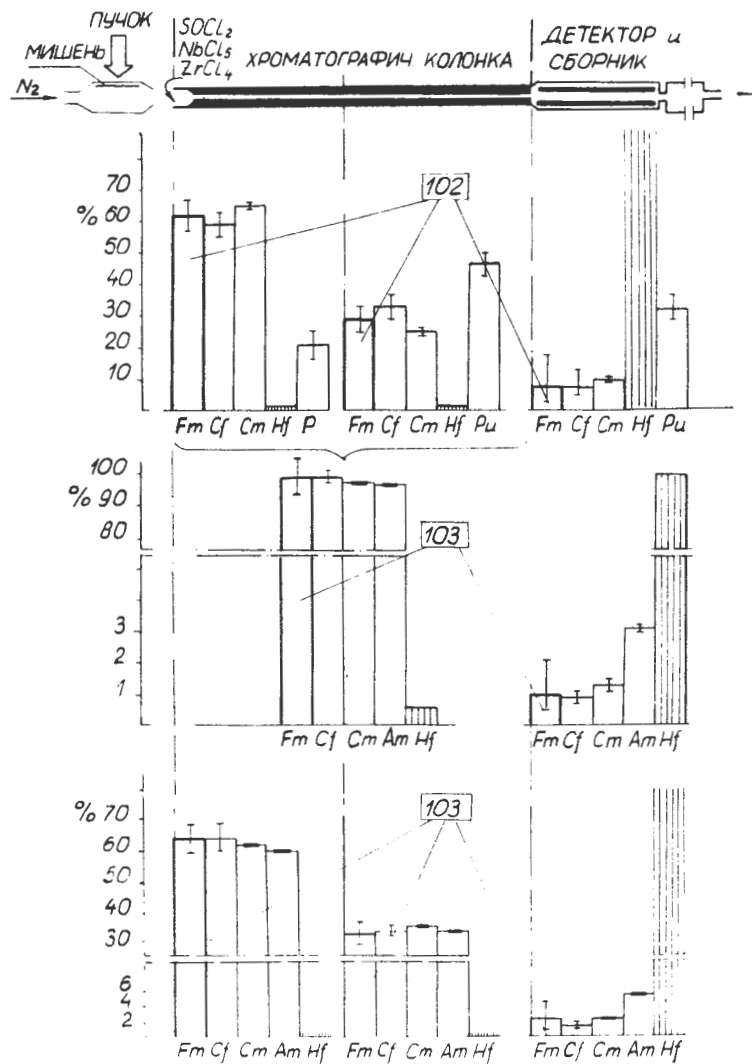


Рис.1. Схема химической установки на выведенном пучке циклотрона У-300 и распределение изотопов ²⁵²Fm (элементы 102 и 103), ²⁴⁶Cf, ^{240, 242, 244}Sm, ^{241, 243}Am, ²³⁸Pu и ^{170, 171}Hf по участкам газового тракта. Условия опытов:

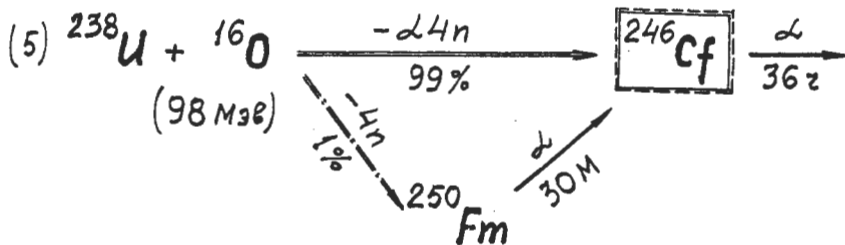
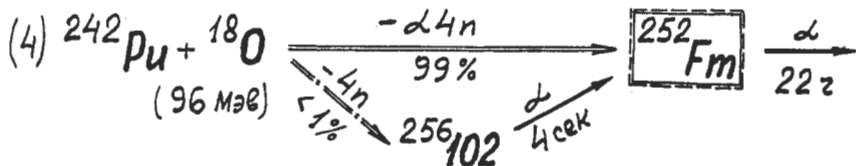
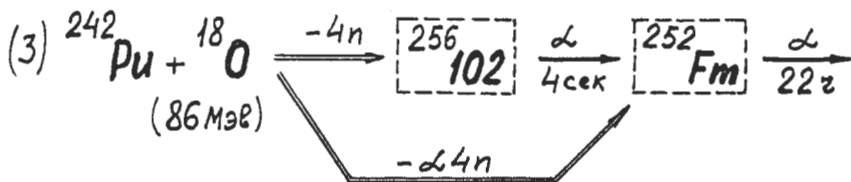
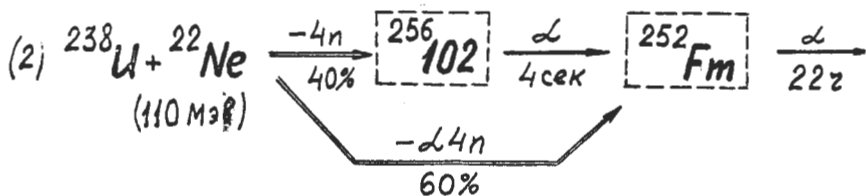
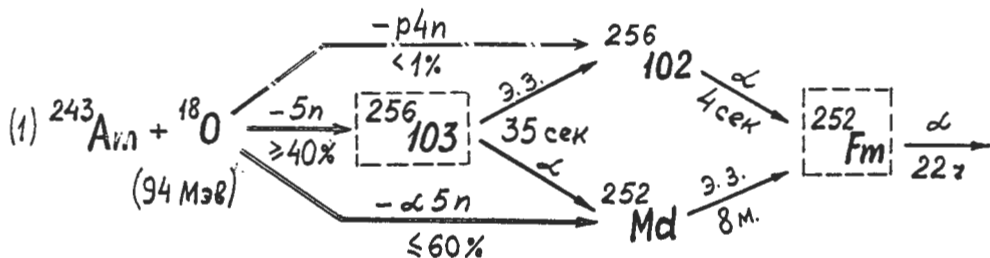
Продолжительность, сек	Температура камеры хлорирования и колонки, °С	Давление паров носителей	
		SOCl ₂	NbCl ₅ , ZrCl ₄ , мм рт.ст.
а) 1,6·10 ⁵	300	60	0,03 0,005
б) 1,4·10 ⁵	310	60	0,03 0,005
в) 7,9·10 ⁴	330	60	0,05 0,01

В результате подавляющая доля ²⁵²Fm и ²⁴⁶Cf образуется непосредственно в ядерной реакции. На ускорителе облучались мишени, изготовленные нанесением на алюминиевые фольги толщиной 9 мк тонких слоев (500-700 мкг/см²) окисей америция (²⁴³Am -94%, ²⁴¹Am -4,9%, ^{242, 244}Sm -1,1%), плутония (²⁴²Pu -92,6%, ²⁴¹Pu -1,5%, ²⁴⁰Pu -3,2%, ²³⁹Pu -1,2%, ²³⁸Pu -1,4%) и естественной смеси изотопов урана. Помимо указанных в таблице 1 нуклидов в продуктах облучения мишеней присутствовали изотопы ^{241, 243}Am, ^{244, 242, 240}Sm, ²⁴⁶Cf, ²³⁸Pu, ⁴⁴Sc и другие. Некоторые изотопы трансурановых элементов образуются за счет реакций передачи нуклонов, другие, входя в состав мишени, попадают в газовый поток преимущественно за счет частичного распыления вещества мишени пучком ионов. ⁴⁴Sc образуется в реакциях тяжелых ионов с ядрами алюминия. Реакции синтеза изотопов гафния и курчатовия подробно рассмотрены в прежних работах [3,13].

Результаты и обсуждения

На рис. 1 показано распределение долгоживущих изотопов гафния и трансурановых элементов по отмеченным участкам газового тракта. Такая картина распределения выявлена в результате отдельных опытов с элементами 102 и 103. Различные изотопы Am и Sm распределены совершенно одинаково. Для каждого элемента число атомов, поступивших в колонку, принято за 100%. На гистограмме указаны стандартные ошибки измеренной доли, вычисленные из стандартного отклонения полного числа зарегистрированных актов распада. В случаях, когда были зарегистрированы только единичные распады, указаны соответствующие 84%-ные доверительные границы из пуассоновского распределения [14,15]. По прямым измерениям время переноса атомов курчатовия от мишени к детекторам в условиях проведенных опытов было равно ~1 секунде, что много меньше продолжительности опыта и времени переноса известных трансурановых элементов. Долгоживущий изотоп курчатовия распределился бы поэтому вдоль тракта таким же образом, как долгоживущий изотоп гафния.

Таблица 1



В отдельных опытах, не представленных на рис. 1, было показано, что поведение фермия и калифорния, получаемых по реакциям 4 и 5 (табл.1), не отличается взаимно и от поведения кюрия, америция и тербия. Поэтому, если бы 102 и 103 элементы образовывали значительно более летучие хлориды, чем у предшествующих элементов, т.е. были бы членами IV или более высоких групп, то распределение ^{252}Fm сместилось бы в сторону движения газа и было бы промежуточным, например, между распределением кюрия и распределением гафния. Такое смещение могло быть обнаружено с достаточной чувствительностью, так как число атомов элементов III группы, успевших за время опыта пройти через всю колонку, не превышает нескольких процентов. Наиболее показательны опыты, в которых колонка делилась на две части. Доля фермия и калифорния в первой части (примерно 60%) определена с абсолютной точностью в 5%, доля кюрия и америция – с точностью 0,8%. В пределах ошибок распределение элементов 102 и 103, измеренное по ^{252}Fm , не отличается от распределения кюрия и калифорния. Поведение плутония объясняется, по-видимому, большей летучестью его хлорида.

Ранее /16/ были рассмотрены процессы хлорирования, сорбции и десорбции, которые имеют место при переносе атомов отдачи вдоль тракта. Среднее время удерживания молекул хлорида в хроматографической колонке, которым в основном определяется время переноса, можно выразить как произведение числа столкновений молекулы с поверхностью колонки на среднее время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии после столкновения. Это время при прочих равных условиях является функцией теплоты адсорбции.

Время удерживания хлорида можно оценить по данным о распределении изотопов по тракту и особенно по колонке. В табл. 1 даны эффективные значения теплот адсорбции, рассчитанные по времени удерживания из уравнения, которое обсуждалось в предыдущих работах /3,7/. Все эти величины относятся к поверхности стекла в контакте со сложной смесью носителей, состав которой приведен в экспериментальной части. Указанные в таблице элементы находятся в газовой фазе в виде своих высших хлоридов: для гафния и ниобия это проверялось экспериментально /13/, для

скандия и кюрия трехвалентное состояние является единственно возможным. Известно, что для близких по характеру соединений различных элементов теплоты адсорбции находятся в соотношении, близком к соотношению их теплот испарения. Сопоставление величин теплот адсорбции дает возможность грубой оценки теплот испарения хлоридов 102 и 103 элементов, а следовательно, и определения формы, в которой они существуют в газовой фазе. Из рис. 1 видно, что поведение 103 и 102 элементов, фермия и калифорния не отличается от поведения кюрия, обладающего устойчивой валентностью, равной трем. Полученные данные не позволяют, однако, исключить возможность того, что 102 и 103 элементы полностью или частично находятся в газе в двухвалентном состоянии. Время, в течение которого хлориды самих этих элементов могут двигаться по колонке, определяется временем жизни $^{256}\text{102}$ или $^{256}\text{103}$, т.е. оно намного меньше продолжительности опыта. Поэтому различие в их поведении и поведении фермия, калифорния, кюрия и америция могло быть замечено только в случае, если бы теплота адсорбции хлорида 102 элемента была <30 ккал/моль, а теплота адсорбции хлорида 103 элемента <33 ккал/моль. Эти значения даны в табл. 2 в качестве экспериментальной нижней границы для теплот адсорбции, и их можно считать также нижней границей для теплот испарения. Эти величины ниже ожидаемых теплот испарения не только для 103Cl_3 и 102Cl_3 , но и для 103Cl_2 и 102Cl_2 .

Таблица 2

Хлориды элементов	103	102	Fm, Cf, Cm, Am	Sc	Hf (Zr)	Nb
Теплота адсорбции <u>ккал</u> <u>моль</u>	≥ 33	≥ 30	37-40	37,5	20	18^{x}
Теплота испарения <u>ккал</u> <u>моль</u>	(> 33)	(>30)	50^{xx} (Am)	46^{xx}	$(16)^{\text{xx}}$	12^{xx}

x) Данные из работы /6/.

xx) По справочнику /17/.

На основании опытов, проведенных с ≈ 300 атомами, живущими меньше минуты, нет возможности дать исчерпывающую химическую характеристику новых элементов. К тому же они могут иметь по сравнению с тяжелыми лантанидами более разнообразные химические свойства, как это имело место у легких актинидов. Однако из полученных данных следует, что элементы 102 и 103 ни в коей мере не похожи на элементы IV или более высоких групп и должны быть отнесены к третьей группе периодической системы. Возможная двухвалентность этих элементов ^{x)} не противоречит такому выводу, так как она встречается и у лантанидов. В совокупности результаты опытов с жолитием, элементом 103 и курчатовием свидетельствуют о том, что эти элементы по Менделееву являются экаиттербием, экалютецием и экагафнием, соответственно.

После экспериментального определения границы семейства f-элементов в седьмом периоде, закономерности периодической системы Менделеева дают основание ожидать, что химический характер последующих элементов будет определяться заполнением 6d-и далее 7p-электронных оболочек. Элемент 105 будет тогда экалантаном, элемент 106 - экавольфрамом и т.д. до элемента 118 - экарадоном. Экафранций и экарадий должны положить начало новому, VIII периоду, структуру которого, видимо, нельзя сколько-нибудь надежно предсказать и ответ может дать только эксперимент.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н. Флерову за постановку проблемы и постоянный интерес к работе, а также Ю.С. Короткину за изготовление мишеней, Б.В. Шилову, Г.В. Букданову, Б.Б. Захватаеву, О.Д. Маслову, А.И. Малову и А.И. Климовской за помощь в экспериментах.

Выводы

1. Проведено сравнение адсорбционных свойств хлоридов 103 и 102 элементов, плутония, кюрия, калифорния, фермия и элементов IV груп-

^{x)} Элемент 102, по-видимому, может существовать в растворе в двухвалентном состоянии ¹⁸⁷.

пы - гафния и курчатовия (ат. номер 104).

2. Показано, что 102 и 103 элементы должны размещаться в периодической системе в положении экаиттербия и экалютеция соответственно.

Л и т е р а т у р а

1. Ю. Т. Чубурков, Р. Цалетка, М. Р. Шалаевский, И. Звара. *Радиохимия*, 9, 6, 637 (1967).
2. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Р. Цалетка, Т. С. Зварова, М. Р. Шалаевский, Б. В. Шилов. *Атомная энергия* 21, 2, 83 (1966).
3. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Р. Цалетка, М. Р. Шалаевский. *Препринт ОИЯИ Р7-3783*, Дубна, (1968).
4. J.J.Katz, G. T. Seaborg. *The Chemistry of the Actinide Elements*. Meth, Lon, 1957, p. 470.
5. M. Haissinski. *XVIIth Congress Pure Appl. Chem. Butherworths, London*, p.186.
6. И. Звара, Ю. Т. Чубурков, Т. С. Зварова, Р. Цалетка. *Препринт ОИЯИ Д6-3281*, Дубна (1967).
7. Ю. Т. Чубурков, И. Звара, Б. В. Шилов. *Препринт ОИЯИ Р7-4021*, Дубна (1968).
8. Е. Д. Донец, В. А. Друин, В. Л. Михеев. *Ат. энергия* 25, 2, 87 (1968).
9. Е. Д. Донец, В. А. Щеголев, В. А. Ермаков. *Атомная энергия*, 19, 2, 109 (1965).
10. G.N. Flerov, Yu. S. Korotkin, V. L. Mikheev, M. B. Miller, D. M. Polikanov, V. A. Schegolev. *Nucl. Phys.*, A106, 2, 476 (1967).
11. Г. Н. Флеров, Г. Н. Акапьев, А. Г. Демин, В. А. Друин, Ю. В. Лобанов, Б. В. Фефилов. *Препринт ОИЯИ Р7-3556*, Дубна, (1967).
12. Е. Д. Донец, В. А. Щеголев, В. А. Друин, *Ат. энергия*, 16, 3, 195 (1964).
13. И. Звара, Т. С. Зварова, Р. Цалетка, Ю. Т. Чубурков, М. Р. Шалаевский. *Радиохимия*, 9, 2, 231, (1967).
14. V. N. Regener, *Phys. Rev.*, 84, 1, 161 (1951).
15. R. E. Bell. *Amer. J. Phys.*, 33, 3, 219 (1965).
16. И. Звара, Т. С. Зварова, М. Крживанек, Ю. Т. Чубурков. *Радиохимия*, 8, 1, 77, (1966).

17. А.П. Зефиров. Справочник "Термодинамические свойства неорганических веществ, М., Атомиздат, (1965).
18. A. Chiorso, J. Maly, T. Sikkeland, R. J. Silva. Report on 155th ACS Nat. Meeting, San Francisco, April (1968).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 сентября 1968 года.