

СЗУ1.2Г  
3-426

7/vii - 69  
e

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

D7 - 4542



И.Звара, Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов, Г.В.Букланов,  
Б.Б.Захватаев, Т.С.Зварова, О.Д.Маслов,  
Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ОПЫТЫ

ПО ХИМИИ 104-ГО ЭЛЕМЕНТА - КУРЧАТОВИЯ

V. Адсорбция хлорида курчатовия  
из газового потока на поверхности стекла  
и хлористого калия

1969

D7 - 4542

И.Звара, Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов, Г.В.Букланов,  
Б.Б.Захватаев, Т.С.Зварова, О.Д.Маслов,  
Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский

ОПЫТЫ  
ПО ХИМИИ 104-ГО ЭЛЕМЕНТА - КУРЧАТОВИЯ

V. Адсорбция хлорида курчатовия  
из газового потока на поверхности стекла  
и хлористого калия \*

Направлено в журнал "Радиохимия" и в журнал "Inorg. Nucl. Chem."

---

\* Экспериментальные данные доложены на совещании по быстрым радиохимическим методам в Дубне и на 155-ом Национальном собрании Американского химического общества в Сан-Франциско, 1968.

Содержательный отдел  
Института химической физики  
Академии наук СССР

7861/2 нр

## В в е д е н и е

Ранее сообщалось<sup>/1,2/</sup> о химической идентификации элемента с порядковым номером 104 – курчатовия путем сравнения летучести его хлорида с летучестью хлоридов элементов III –ей и IV–ой групп. Были описаны метод<sup>/3/</sup> и аппаратура<sup>/4/</sup>, применяющиеся в этих исследованиях. Опыты были выполнены с единичными атомами 104–го элемента, которые синтезировались при облучении плутония–242 ионами неона–22<sup>/5/</sup>. Всего было зарегистрировано 14 атомов по осколкам спонтанного деления их ядер.

Для оценки летучести хлорида курчатовия измерялась адсорбция его молекул на поверхности твердых тел с использованием следующей схемы эксперимента (см. также рис. 1). Атомы отдачи, вылетающие из мишени за счёт импульса от бомбардирующих частиц, тормозились в потоке инертного газа и затем хлорировались. Молекулы хлоридов поступали в газоадсорбционную хроматографическую колонку, на выходе которой устанавливались детекторы спонтанного деления.

По времени удерживания оценивались теплоты адсорбции хлоридов. Было показано, что новый элемент по летучести хлорида является аналогом элементов IV –ой группы (гафния и циркония) и резко отличается от элементов III –ей группы (калифорния, фермия). Недав-

но /6,7/ прямыми опытами было установлено, что 102-ой элемент - жолитий и 103-ий элемент ведут себя в подобных условиях как элементы третьей группы и, следовательно, являются экаиттербием и экалютецием, соответственно.

В настоящей работе было продолжено изучение соединения курчатовия с хлором с целью уточнения результатов первого исследования и получения дополнительных доказательств четырехвалентности 104-го элемента. Для этого изучалась адсорбция хлорида курчатовия при 300-350° из газообразной смеси хлористых соединений на стекле и на кристаллах КСl. Для сравнения одновременно прослеживалось поведение хлоридов фермия, калифорния, кюрия, америция, плутония, скандия, натрия. В опытах с мечеными атомами на экспериментальных установках, не связанных с ускорителем, определялась адсорбция хлоридов ряда других элементов в аналогичных физико-химических условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура

На рис. 1 приведена схема экспериментальной газоадсорбционной хроматографической установки для опытов на выведенном пучке циклотрона У-300 Объединенного института ядерных исследований. (Предыдущие эксперименты были выполнены на внутреннем пучке ускорителя с использованием другой аппаратуры). Мишень площадью 1,8 см<sup>2</sup> представляла собой слой окиси плутония или америция (800 мкг/см<sup>2</sup>), нанесенный на алюминиевую фольгу толщиной 9 мк. За мишенью продувался азот с расходом ≈ 5 л/мин (нормальные условия) при давлении 1,15 ата и температуре 300-350°. Пробег атомов курчатовия в этих условиях, по оценке, равен ≈ 10 мм. Глубина объема за мишенью составляла 20 мм. Объем сужался по направлению газового потока и заканчивался соплом, через которое атомы отдачи вместе с газом поступали в камеру хлорирования. Эта камера представляла собой трубку из молибденового стекла диаметром 8 мм и длиной 60 мм. Трубка переходила в капилляр диаметром 2 мм и длиной 650 мм, герметически

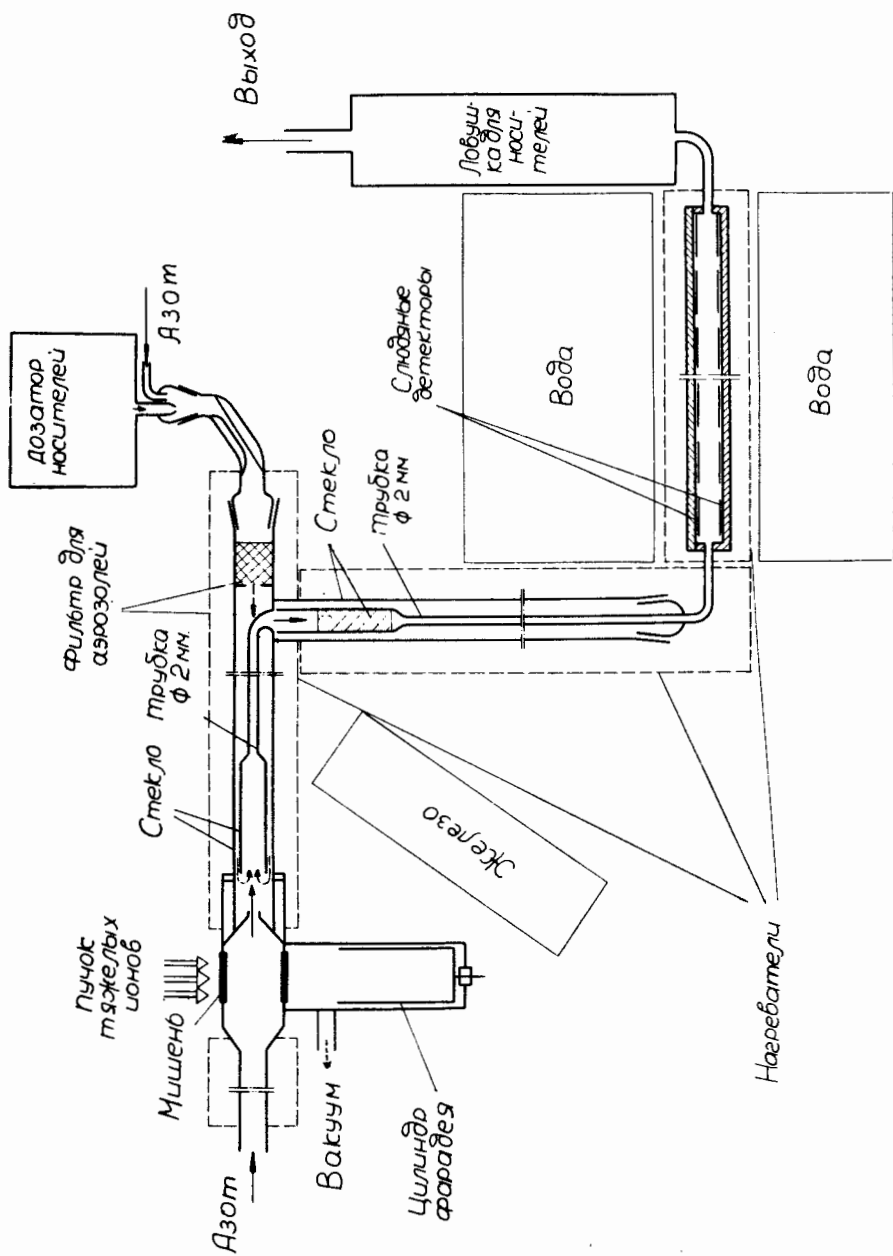


Рис. 1. Схема экспериментальной аппаратуры на выведенном пучке циклотрона У-300.

впаянный в широкую внешнюю трубку, по которой в камеру хлорирования поступал азот ( $\approx 0,3$  л/мин) с парами "хлоридов носителей"<sup>/3/</sup> — тионилхлорида, пятихлористого ниобия и четыреххлористого циркония. Парциальные давления паров указанных хлоридов после смешивания потоков были равны 60; 0,03; 0,005 мм рт. ст., соответственно. Для поддержания постоянства концентрации хлоридов служило дозирующее устройство, с помощью которого в аппаратуру непрерывно вводился (с последующим испарением) титрованный раствор солей  $NbCl_5$  и  $ZrCl_4$  в тионилхлориде. Конструкция установки позволяла также при необходимости насыщать газ, подаваемый в камеру хлорирования, парами  $NbCl_5$  и  $ZrCl_4$ , путем пропускания его через слой кристаллических веществ (на рис. 1 не изображено)<sup>/2/</sup>. Продолжением газоадсорбционного тракта служил капилляр диаметром 2 мм и длиной 550 мм, который имел расширенный участок длиной 100 мм с увеличенной внутренней поверхностью.

Таким образом, видимая поверхность всей колонки была равна  $120 \text{ см}^2$ , свободный объем  $10,3 \text{ см}^3$  и время прохождения газа-носителя через колонку 0,065 сек.

Поворот второй половины капилляра под углом  $90^\circ$  к первоначальному направлению позволил разместить защиту слюдяных детекторов осколков деления от нейтронного потока, генерируемого при попадании пучка ионов на мишень. Детекторы находились в стальной камере, которая располагалась на выходе газоадсорбционной колонки. Внутренние размеры камеры были  $600 \times 60$  мм при зазоре между слюдяными пластинами 6 мм. Давление в объеме с детекторами было близко к атмосферному, температура  $280^\circ$ . Рабочая площадь детекторов составляла  $720 \text{ см}^2$ . Время прохождения газового потока через камеру равнялось 1,5 сек.

## Фон детекторов

Реальными источниками "фоновых" следов осколков деления, не связанных с продуктами ядерных реакций, могли быть вынужденное деление урана, содержащегося в слюде, нейтронами и попадание на детекторы вещества мишени - спонтанно делящегося плутония-242. Для защиты от нейтронов использовались железный экран толщиной 300 мм, водяная "рубашка" толщиной 300-400 мм и чехол из металлического кадмия толщиной 0,5 мм (на рис. 1 не показан). Интегральный поток нейтронов в камере для детекторов измерялся в каждом эксперименте с помощью уранового эталона в контакте со слюдой. Определено, что количество урана, имеющееся в слюдяных пластинках, под действием потока нейтронов может дать 1 акт деления за 40 дней.

Определение количества плутония-242 на слюдяных детекторах и за ними по газовому тракту производилось по плутонию-238, который присутствовал в веществе мишени (см. ниже) и обуславливал его относительно высокую удельную  $\alpha$  - активность ( $\approx 10^7$  расп/сек.мг). Для этого после каждого опыта производился обмер всех слюдяных пластин на ионизационной камере с сеткой (геометрия  $2\pi$ ). Чувствительность обнаружения  $^{242}\text{Pu}$  составляла  $10^{-4}$  долю от "опасной" величины. Такой контроль показал, что во всех проведенных опытах за счёт этого источника фона не могло быть зарегистрировано больше одного акта деления.

## Синтез и идентификация изотопов

Энергия выведенных ускоренных ионов измерялась по поглощению в алюминиевых фольгах с точностью 1,5%. Изменение энергии ионов осуществлялось изменением толщины алюминиевой фольги, стоявшей перед мишенью. Интегральный поток ионов, прошедший через мишень за время

эксперимента, измерялся вакуумным коллектором ионов, представляющим собой цилиндр Фарадея.

Авторы работы по ядернофизической идентификации курчатовия<sup>/5/</sup> приписали полученному ими спонтанно делящемуся изотопу ( $T_{1/2} \approx 0,3$  сек) массовое число 260. Они полагали, что форма и положение максимума экспериментальной кривой возбуждения соответствуют параметрам, которые можно ожидать для реакции  $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{260}\text{104}$ . Позже, однако, выяснилось, что максимумы кривых возбуждения реакций с испарением 3,4 и 5 нейтронов из составного ядра должны лежать в узком интервале энергий возбуждения<sup>/8,9/</sup>, что должно привести к одновременному присутствию в продуктах облучения более чем одного изотопа элемента 104 и не исключает неточности первоначального определения массового числа упомянутого выше изотопа. Эффективное сечение образования 0,3-секундного изотопа достигает максимума ( $\approx 1.10^{-34}$  см<sup>2</sup>) при энергии ионов  $^{22}\text{Ne}$ , равной 114 Мэв, полуширина кривой возбуждения составляет  $\approx 10$  Мэв<sup>/5/</sup>. Отсюда в максимуме выхода один атом должен образоваться на  $5,10^{15}$  частиц  $^{22}\text{Ne}$ , прошедших через мишень ( $\approx 1,7.10^{18}$  атомов  $^{242}\text{Pu}$  /см<sup>2</sup>).

Изотопный состав плутония (%), используемого в качестве мишени:  $^{244}\text{Pu} - 0,1$ ,  $^{242}\text{Pu} - 92,6$ ,  $^{241}\text{Pu} - 1,5$ ,  $^{240}\text{Pu} - 3,2$ ,  $^{230}\text{Pu}' - 1,2$ ,  $^{239}\text{Pu} - 1,4$ ; состав америциевой мишени (%):  $^{243}\text{Am} - 94$ ,  $^{241}\text{Am} - 4,9$ ,  $^{242, 244}\text{Cm} - 1,1$ . Среди продуктов бомбардировки плутония имеются два других спонтанно делящихся ядра<sup>/5/</sup>, одно из которых идентифицировано как  $^{242m}\text{Am}$  ( $T_{1/2} = 14$  мсек), а порядковый номер другого ядра ( $T_{1/2} \approx 8$  сек) не установлен. Оно является, по-видимому, изотопом одного из трансурановых элементов. При взаимодействии ионов с ядрами мишени образуется ряд долгоживущих  $\alpha$ -активных изотопов трансурановых элементов за счёт реакций передачи нуклонов (неполного слияния). В газовый поток попадали также



изотопы, входящие в состав мишени из-за незначительного распыления вещества мишеней пучком ионов. В опытах прослеживалось поведение изотопов  $^{252}\text{Fm}$ ,  $^{246}\text{Cf}$ ,  $^{240, 242, 244}\text{Cm}$ ,  $^{241, 243}\text{Am}$  и  $^{238}\text{Pu}$ , а также  $^{44}\text{Sc}$  и  $^{24}\text{Na}$ , которые получаются в ядерных реакциях, идущих в алюминии /10/. Для этого после окончания каждого опыта установка разбиралась, и определялось распределение долгоживущих изотопов вдоль всего газового тракта. Методы химического выделения изотопов и их идентификация по энергии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучения и периодам полураспада описаны подробнее в работах /10, 11/.

### Материалы

В экспериментах использовался 99,9%-ный технический азот, который дополнительно очищался от кислорода с помощью активной меди и от паров воды - на молекулярных ситах марки 5А. По данным газохроматографического анализа, содержание кислорода после очистки было  $< 0,005\%$ . Применялись тионилхлорид марки "технический", пятихлористый ниобий специальной очистки, содержащий  $0,035\%$  Та, четыреххлористый цирконий марки "чистый", дополнительно перегнанный в токе водорода и в вакууме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Всего было проведено 20 отдельных опытов продолжительностью по 40-50 часов. Они сведены в четыре серии, и результаты представлены в табл. 1. В ее четырех последних столбцах указаны: интегральный поток  $J$  частиц, прошедших через мишень, рассчитанное число образующихся атомов 0,3-секундного изотопа  $N_0$ , число зарегистрированных актов деления  $N$  (в скобках указано число случаев регистрации обоих осколков делящегося ядра на противоположных детекторах) и отношение  $N/N_0$ .

Таблица I

| № серии | Изотоп | Частица (энергия в МэВ) | Материал капиллярной колонки | Температура (°C) | Число опытов | $I \cdot 10^{-17}$ | $N_0$ | N      | $\frac{N}{N_0}$ (%) |
|---------|--------|-------------------------|------------------------------|------------------|--------------|--------------------|-------|--------|---------------------|
| I       | 242 Pu | 22 Ne / I13-I17/        | стекло                       | 300              | 3            | 8,6                | 172   | 13/    | 8                   |
|         |        |                         |                              | 350              | 1            | 4,8                | 96    | 6/2/   | 6                   |
| II      | 242 Pu | 22 Ne / I13-I18/        | стекло                       | 300              | 8            | 12,1               | 242   | 28/10/ | 12                  |
|         |        |                         |                              | 350              | 2            | 6,5                | 130   | 16/4/  | 12                  |
| III     | 242 Pu | 22 Ne / I16-I18/        | KCl                          | 300              | 1            | 3,4                | 68    | 0      | 0                   |
| IV      | 242 Pu | 22 Ne / I29/            | стекло                       | 300              | 2            | 6,0                | (=12) | 2/1/   | (=16)               |
|         |        |                         |                              |                  |              |                    |       |        |                     |
| IV      | 243 Am | 180 /92-94/             | стекло                       | 300              | 2            | 6,0                | 0     | 1      | -                   |

х) Хлориды носители - /мм,рт.ст. / NbCl<sub>5</sub> - (0,15) + ZrCl<sub>4</sub> /0,05/. В остальных сериях см. эксперимент. часть.

В первых трех сериях экспериментов использовалась мишень из плутония-242. Энергия ионов  $^{22}\text{Ne}$  находилась в отдельных опытах в пределах 113–118 Мэв, что соответствует области максимума кривой возбуждения реакции  $^{242}\text{Pu} (^{22}\text{Ne}, 4n)$ . В сериях I и II отношение  $\frac{N}{N_0}$  в среднем близко к 10%.

Чтобы убедиться в том, что зарегистрированные акты деления связаны с курчатовием, а не с какими-либо другими спонтанно делящимися продуктами (см. выше), были проведены некоторые контрольные облучения. В них изменялась энергия ионов  $^{22}\text{Ne}$  и использовались другие мишени (серия IV) с целью увеличения выхода других спонтанно делящихся нуклидов при одновременном подавлении образования 104-го элемента.

Так, в двух опытах плутоний-242 облучался ионами неона-22 с энергией  $\approx 129$  Мэв. Такое увеличение энергии (по сравнению со 114 Мэв) приводит к примерно десятикратному возрастанию выхода активностей с  $T_{1/2} = 0,014$  сек и 8 сек при ожидаемом снижении выхода 0,3-секундного изотопа в 10 раз<sup>/5/</sup>. На интегральный поток  $6 \cdot 10^{17}$  частиц было зарегистрировано всего два акта деления, т.е. в  $\approx 8$  раз меньше, чем на такое число ионов с энергией 114 Мэв, что согласуется с оценкой  $N_0 \approx 12$ . Этот результат указывает на высокую степень очистки от короткоживущих спонтанно делящихся изотопов, образующих нелетучие хлориды. Однако, так как время удерживания трихлоридов лантаноидных и трансплутониевых элементов сопоставимо с длительностью опыта, то некоторая доля долгоживущих изотопов этих элементов проходит через хроматографическую колонку и обнаруживается дальше по тракту. Среднее значение (из всех опытов II-ой серии) этой доли составило для  $^{252}\text{Fm}$  или  $^{255}\text{Fm}$   $6,6 \pm 1,0\%$ , для  $^{246}\text{Cf}$   $3,4 \pm 0,3\%$  и для  $^{242,244}\text{Cm}$   $3,9 \pm 0,1\%$ . Данные прежних работ<sup>/2,7/</sup> не указывали на повышенный перенос хлорида фермия через

колонку по сравнению с хлоридами кюрия и калифорния. Поэтому "избыточные" атомы фермия могут быть генетически связаны с изотопами 104-го элемента с массовыми числами 260 и 259. Неопределенность вызвана тем, что энергии альфа-частиц и периоды полураспада изотопов  $^{252}\text{Fm}$  и  $^{255}\text{Fm}$  практически совпадают. Так как в настоящее время способы и цепочки распада изотопов  $^{260}\text{104}$  и  $^{259}\text{104}$  недостаточно изучены, то указанное наблюдение нуждается в дальнейшем изучении.

Далее были проведены облучения мишеней из плутония-242 и америция-243 более легкой частицей - ионами  $^{18}\text{O}$ . При этом ядра с  $Z = 104$  образоваться не могут, в то время как выход ядер с  $Z < 104$  возрастает. В сумме на интегральный поток  $8,6 \cdot 10^{17}$  частиц были зарегистрированы всего два акта деления. Эти опыты, а также рассмотрение источников фона (см. экспериментальную часть) подтверждают, что акты деления, зарегистрированные в I -ой и II -ой сериях обусловлены практически полностью спонтанно делящимися ядрами курчатовия.

### Период полураспада

Распределение вдоль детекторов актов деления из II -ой серии опытов, в которой зарегистрировано наибольшее число событий, показано в нижней части рис. 2. В верхней части этого рисунка представлена "кривая распада". Она вычерчена в предположении, что молекулы хлорида перемещаются вдоль камеры со скоростью газового потока и что благодаря этому изменение частоты треков на единицу длины отражает распад изотопа во времени без заметных искажений. По оси ординат отложено полное число актов деления (A), зарегистрированных после некоторой отметки времени. Эти данные соответствуют периоду полураспада, который несколько меньше одной секунды. В первой работе<sup>1,2/</sup>

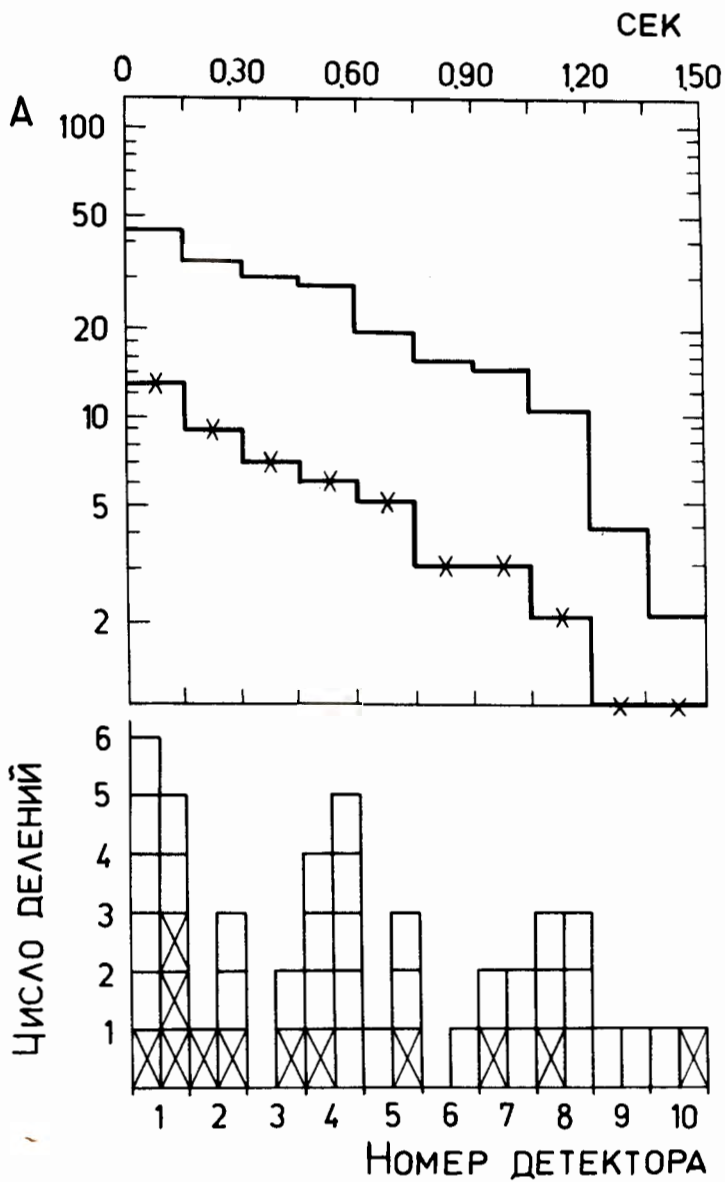


Рис. 2. Распределение актов деления, зарегистрированных в опытах II -ой серии вдоль детекторов (низ) и "кривая распада" изотопа курчатовия (верх).

и во всех описанных здесь опытах при облучении плутония ионами неона в сумме было зарегистрировано 79 актов деления. Из их распределения, полученного при упомянутом выше предположении, период полураспада получается равным приблизительно 0,5 сек. Эта последняя величина близка к значению 0,3 сек, найденному для изотопа курчатовия в ядернофизических опытах. Однако справедливость предположения, которое лежит в основе способа измерения периода полураспада, нельзя считать полностью доказанной. Время удерживания хлорида курчатовия в камере с детекторами может превышать время прохождения газа-носителя через этот объем, что приведет к занижению экспериментально полученного времени жизни по сравнению с действительным.

#### Время удерживания и теплота адсорбции.

В пяти опытах II -ой серии (23 акта деления) измерялось также распределение по детекторам той доли изотопов скандия ( $\approx 3\%$ ) и плутония ( $\approx 15\%$ )<sup>17/</sup>, которая попадает туда за время опыта. Эти элементы образуют сильно адсорбирующиеся (нелетучие) хлориды. Процентное распределение осколков деления, Sc и Pu представлено на рис. 3 (аналогично рис. 2). Видно, что несмотря на короткое время жизни курчатовия, распределение треков осколков деления существенно более пологое. Это свидетельствует о том, что хлорид курчатовия адсорбируется намного слабее хлоридов скандия и плутония и еще раз доказывает, что наблюдаемые осколки деления не могут быть обусловлены частичным проскоком через колонку элементов, образующих нелетучие хлориды.

Время удерживания  $t_R$  короткоживущего изотопа в колонке можно оценить из очевидного соотношения

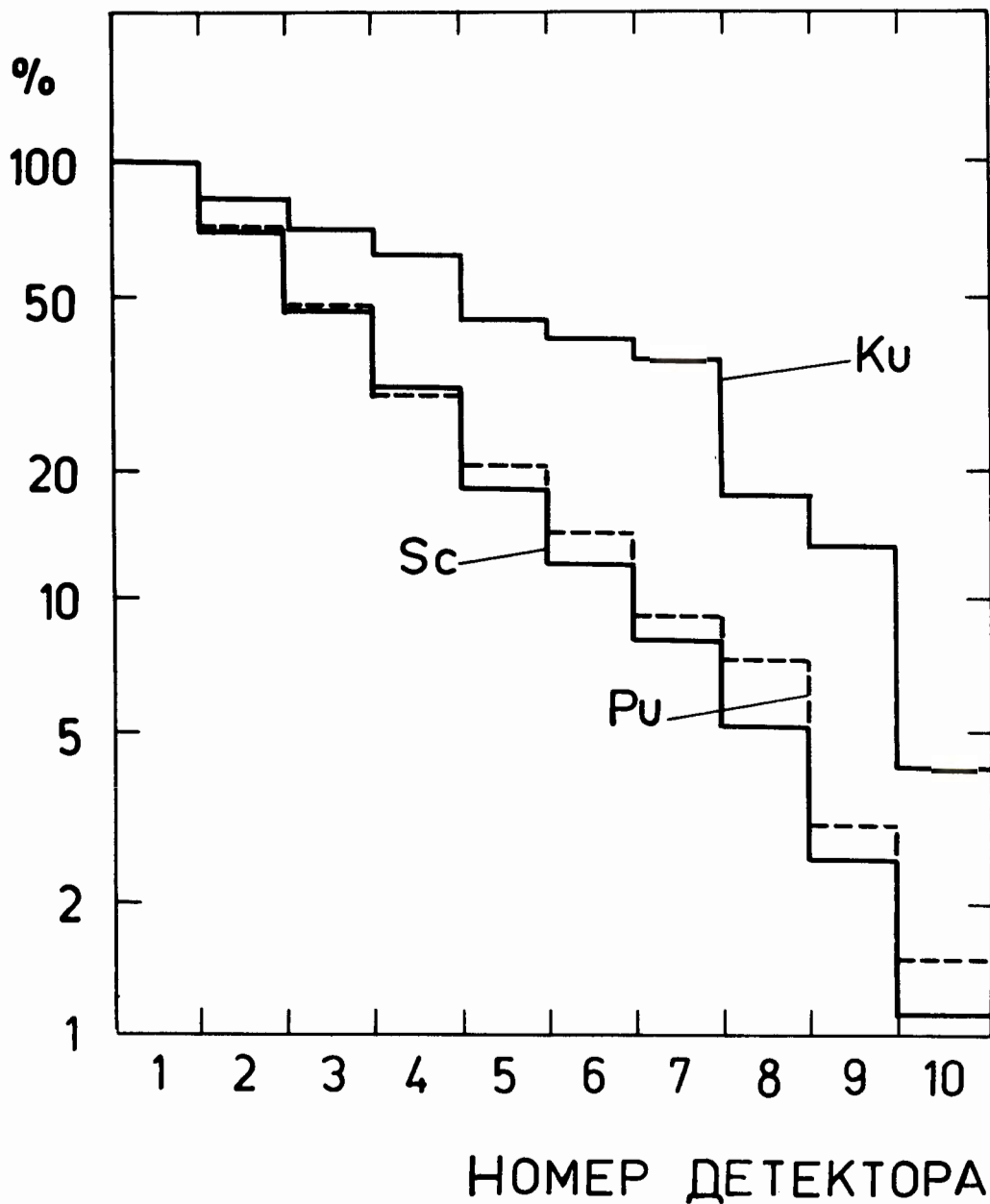


Рис. 3. Распределение актов деления вдоль детекторов в сравнении с распределением изотопов плутония и скандия.

$$N = \eta N_0 e^{-\frac{t_{\text{H}} \ln 2}{T_{1/2}}}$$

где  $\eta$  — коэффициент, учитывающий потери, связанные с неполным вылетом атомов отдачи из мишеней (10%), потери за счёт необратимой адсорбции атомов в объеме за мишенью (для  $\text{Sm}$ ,  $\text{Cf}$ ,  $\text{Fm}$ ,  $\text{Hf}$ ) определены в 10% и эффективность детектирующего устройства  $\approx 80\%$ . Для расчёта принималось  $T_{1/2} = 0,5$  сек. Отсюда в первой серии опытов  $t_{\text{H}} = 1,7$  сек., во второй —  $t_{\text{H}} = 1,4$  сек.

Необходимо отметить, что отношение  $N/N_0$ , а следовательно, и вычисленное по нему  $t_{\text{H}}$  не меняется значительно при повышении температуры колонки с  $300$  до  $350^\circ$  в отличие от ранее наблюдавшегося резкого возрастания  $N/N_0$  при переходе от  $250$  к  $300^\circ$  <sup>1,2/</sup>. Скорее всего, повышение температуры выше некоторого предела приводит к ослаблению модифицирующего действия носителей вследствие уменьшения степени покрытия поверхности. Результирующее возрастание эффективной теплоты адсорбции микрокомпонента тогда может компенсировать сокращение времени адсорбции, обусловленное увеличением температуры. Другое возможное объяснение состоит в том, что принятое нами значение  $\eta N_0$  существенно завышено.

Если воспользоваться приведенными выше значениями времени удерживания и рассчитать теплоту адсорбции хлорида курчатовия по обсуждавшемуся ранее молекулярно-кинетическому уравнению <sup>14/</sup>, получается величина  $Q_a = 24$  ккал/моль (при  $300^\circ$ ).

На других экспериментальных установках <sup>12,13/</sup> с помощью меченых атомов изучалась адсорбция хлоридов  $\text{Th}$ ,  $\text{Pa}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{In}$  и были рассчитаны их теплоты адсорбции. Все эти данные относятся к адсорбции на поверхности стекла, модифицированной парами тионилхлорида, пятихлористого ниобия и четыреххлористого циркония.



Между значениями теплоты адсорбции и теплоты испарения (конденсации)  $L$  существует линейная зависимость<sup>/13/</sup>, показанная на рис. 4, которая может быть использована для определения летучести хлоридов новых элементов. Для построения этой прямой взяты теплоты адсорбции хлоридов элементов Na, Sc, Nb, In, Hf, Ta, Th, Am, для которых имеется уверенность относительно формы их нахождения в газовой фазе и известна величина  $L$  для соответствующих химических соединений. Для Pa, U, Pu такой уверенности нет, и экспериментальные данные по теплотам адсорбции их хлористых соединений нанесены на прямую, чтобы показать положение этих элементов в "адсорбционном ряду".

Можно также отметить, что в работе<sup>/7/</sup> в идентичных условиях удалось экспериментально установить некоторые нижние пределы для значений теплоты адсорбции хлоридов элемента 102 и элемента 103. Они оказались равными соответственно 30 и 33 ккал/моль, что указывает на малую летучесть этих соединений.

Откладывая указанное выше экспериментальное значение  $Q_a$  для хлорида курчатовия на прямую на рис. 4, получаем величину для теплоты испарения  $L \approx 21$  ккал/моль.

### Взаимодействие с хлористым калием

Как показано выше, соотношение теплот адсорбции (времени удерживания) отражает соотношение теплот испарения хлоридов. Имеются данные<sup>/11/</sup>, что, подобно этому, различие в поведении молекул хлоридов при прохождении через фильтры из хлористого калия согласуется с соотношением эндотермических эффектов разложения  $\Delta H_p$  двойных соединений изучаемых хлоридов с KCl на кристаллический KCl и парообразный хлорид  $[K_m Me Cl_{n+m}] \rightarrow m[KCl] + (Me Cl_n) + \Delta H_p$ .

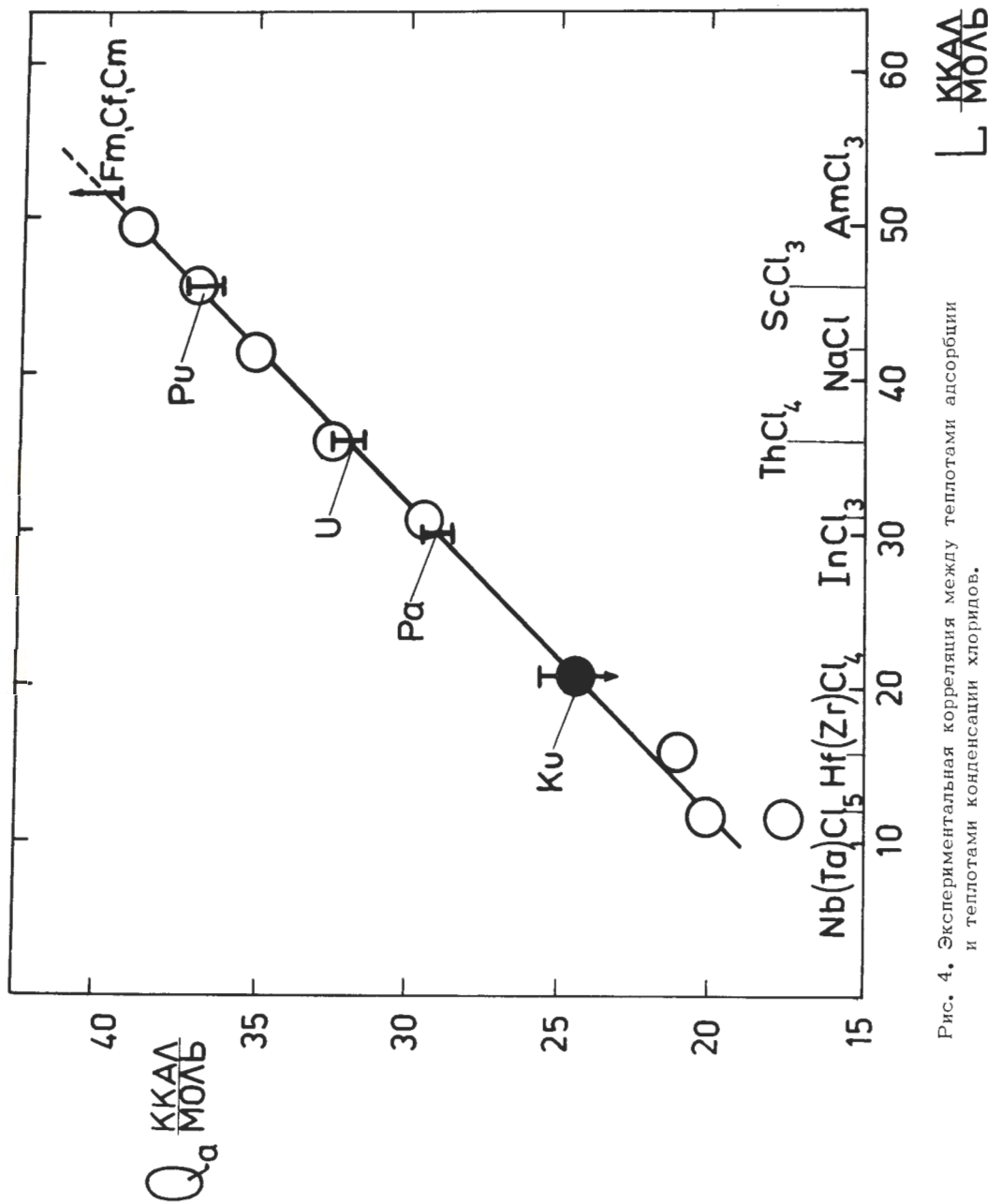


Рис. 4. Экспериментальная корреляция между теплотами адсорбции и теплотами конденсации хлоридов.

Поэтому можно ожидать, что при замене стеклянной колонки на капилляр с поверхностью, покрытой  $KCl$ , изменение времени удерживания будет отражать разность  $\Delta H_p - L$ . По термохимическим данным, взятым из работ /14-17/ для соединений  $KLuCl_4$ ,  $K_2HfCl_6$  и  $KNbCl_6$  эта разница составляет около 10,30 и 10 ккал/моль, соответственно. Следовательно, время удерживания хлоридов элементов четвертой группы должно резко возрасти.

И действительно, в опыте третьей серии, в котором одна треть длины стеклянного капилляра была заменена на капилляр того же диаметра из хлористого калия, на интегральный поток частиц, равный  $3,4 \cdot 10^{17}$ , не было зарегистрировано ни одного акта спонтанного деления. При этом доля молекул хлоридов америция, кюрия и калифорния, прошедших к детекторам, уменьшилась несущественно (стала равной приблизительно - 1%), а пятихлористый ниобий, используемый в качестве носителя, свободно проходил через колонку. Это показывает, что хлорид курчатовия, аналогично высшему хлориду гафния /11/ и в отличие от трех- и пентавалентных элементов, обладает повышенной сорбционной способностью по отношению к поверхности хлористого калия и указывает на существование курчатовия в виде молекул  $KuCl_4$ .

### З а к л ю ч е н и е

Таким образом, в настоящей работе подтверждено, что курчатовий образует хлорид  $KuCl_4$ , по свойствам близкий к хлориду  $HfCl_4$ , и, следовательно, является аналогом гафния и циркония, т.е. членом

IV б подгруппы периодической системы Д.И.Менделеева. Это заключение согласуется с выводом из первого цикла работ по химической идентификации курчатовия /1,2/.

Совокупность данных настоящей и предыдущих работ является экспериментальным доказательством факта, что семейство 5f элементов заканчивается на 103-ем элементе, так же как семейство 4f заканчивается на лютеции, и что седьмой период системы Менделеева имеет строение, аналогичное строению шестого периода.

По-видимому, хлорид курчатовия несколько менее летуч, чем хлорид гафния, в то время как  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  отличаются очень мало. Если это так, то это указывает на более слабое f-сжатие в седьмом периоде, что важно учитывать при химической идентификации последующих элементов.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постановку проблемы и постоянный интерес к работе, Б.В.Шилову за помощь при конструировании и наладке аппаратуры, Ю.С.Короткину за изготовление мишеней, а также А.И.Климовской и В.П.Доманову за помощь в проведении экспериментов, группе циклотрона У-300 во главе Б.А.Загером за обеспечение работы ускорителя и фотоэмульсионной группе В.П.Перелыгина за обработку детекторов.

#### Л и т е р а т у р а

1. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, Т.С.Зварова, М.Р.Шалаевский, Б.В.Шилов. Атомная энергия, 21, 2, 83 (1966).
2. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский. Препринт ОИЯИ, Р7-3783, Дубна, 1968; Радиохимия, 11, 2, 163 (1969).
3. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Т.С.Зварова, Р.Цалетка. Препринт ОИЯИ, Д6-3281, Дубна, 1967; Радиохимия, 11, 2, 154 (1969).
4. Ю.Т.Чубурков, И.Звара, Б.В.Шилов. Препринт ОИЯИ, Р7-4021, Дубна, 1968; Радиохимия, 11, 2, 173 (1969).

5. Г.Н.Флеров, Ю.Ц.Оганесян, Ю.В.Лобанов, В.И.Кузнецов, В.А.Друин, В.П.Перельгин, К.А.Гаврилов, С.П.Третьякова, В.М.Плотко. Атомная энергия, 17, 4, 310 (1964).
6. Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский, И.Звара. Препринт ОИЯИ, Р6-3076, Дубна, 1966; Радиохимия, 9, 6, 637 (1967).
7. Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский, И.Звара. Препринт ОИЯИ, Д7-4085, Дубна, 1968.
8. T.Sikkeland, A.Ghiorso, M.J.Nurmi. Phys.Rev., 172, 1232(1968).
9. T.Sikkeland. Private communication.
10. Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский. Препринт ОИЯИ, Р7-3855, Дубна, 1968.
11. И.Звара, Т.С.Зварова, Р.Цалетка, Ю.Т.Чубурков, М.Р.Шалаевский. Радиохимия, 9, 2, 231 (1967).
12. Т.С.Зварова, Ю.Т.Чубурков, И.Звара. Препринт ОИЯИ, 6-4130, Дубна, 1968.
13. Ю.Т.Чубурков, Г.В.Букланов, И.Звара. Препринт ОИЯИ, Р12-4547, Дубна, 1969.
14. И.С.Морозов, Д.Я.Топтыгин. Изв. АН СССР, сер. хим, 144, 11, 1920 (1959).
15. И.С.Морозов, Сун Инь-чжу. ЖНХ, 4, 11, 2551 (1959).
16. Г.И.Новиков, В.Д.Толмачева. ЖНХ, 10, 12, 2712 (1965).
17. Г.И.Новиков, А.К.Баев. Вестник ЛГУ № 22, 4, 116 (1961).

Рукопись поступила в издательский отдел

19 июня 1969 года.