

С 4138

A-374

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



12/2-24

P12 - 7767

Б. Айхлер

1831/2-74

ПРЕДСКАЗАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ

СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ХЛОРИДОВ

ПРИ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P12 - 7767

Б. Айхлер

ПРЕДСКАЗАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ
СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ХЛОРИДОВ
ПРИ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ

ВВЕДЕНИЕ

Оценка свойств сверхтяжелых элементов и их соединений является необходимой предпосылкой при проведении процессов обогащения и разделения, а также при приготовлении препаратов для измерения радиоактивности. В случае синтеза на ускорителе она нужна также для выбора подходящих условий транспорта между мишенью и детектором или масс-сепаратором. Наконец, без предсказания свойств нельзя подойти к "химическому" определению порядкового номера Z нового элемента. Методически "строгий" способ такого предсказания состоит в расчете строения электронных оболочек, атомного и ионного радиусов, энергии ионизации и т.д. /1-13/. Исходя из результатов расчетов, можно установить некоторые характеристики химических свойств элементов: вероятные и предпочтительные степени окисления, возможную гибридизацию электронных оболочек, поляризацию связей и т.д. При рассмотрении соединений такой подход пока неосуществим.

Дальнейшая возможность предсказания химических свойств сверхтяжелых элементов состоит в экстраполяции термодинамических параметров внутри групп периодической системы /14-22, 29/ /табл. I/. Экстраполяция функций $F = f(Z)$ где F - термодинамическая величина, предполагает их монотонное изменение. Во-первых, функции определены только по нескольким точкам. Экстраполяция в далекую область Z ведет к заведомым ошибкам, особенно в случае нелинейной зависимости. К тому же не все литературные данные о термодинамических свойствах легких гомологов являются вполне точными. Следует учесть, что термодинамические вели-

Таблица I. Литературные данные о летучести элементов II2-II8 и их хлоридов.

	II2	II3	II4	II5	II6	II7	II8
Наиболее устойчивые степени окисления	+I/I5/	+I/I6/	+2/I6/	+I,+3/2I/	+2,+4/2I/	+3,+I/2I/	+4/I4/
T _{плав.} [°C]		430/I6/	67/I6/			350-550/I5/	-I5/I4/
T _{кип.} [°C]		II30/I6/	I47/I6/			6I0/I5/	-I0/I4/
			950-I200/2I/				
Теплота испарения при T _{кип.} [ккал/моль]		3I/I6/	9/I6/				4,70/I4/
"			23-29/2I/				
"	5±2/I7/	26±3/I7/	20,0±I,5/I7/	33±6/I7/	I0±/I7/		
Теплота сублимации [ккал/моль]		34/I6/	I0/I6/				5,9/I4/
T _{кип.} хлоридов [°C]			II4Cl ₄ : (I76-182) /22/		II5Cl ₃ (600±20) /22/		
			II4Cl ₂ (9I6)/22/				

чины не могут быть функциями только Z . Несмотря на указанные ограничения, экстраполяция все-таки является необходимой как вспомогательное средство для построения рабочей гипотезы. Примером может служить использование предсказанных свойств трансактиноидов при осуществлении процессов разделения в опытах по хлоридам элементов курчатовия и нильсбория /30-32/. Эти соединения, как и следовало из экстраполированных данных, оказались летучими. Результаты расчетов и экстраполяционные данные представлены и интерпретированы в работах /23-28/.

МЕТОДИКА

Как расчет, так и определение термодинамических констант путем экстраполяции относятся к свойствам "весовых количеств" вещества и не позволяют предугадать поведения микроколичеств элемента в химических процессах. А новые элементы становятся, как правило, доступными сперва лишь как единичные атомы. Поэтому названные предсказания необходимо проводить в совокупности с модельными опытами, которые характеризуют поведение легких гомологов в безносительном состоянии.

1. Исходя из результатов расчета структуры электронных оболочек /25/, а также из экстраполятивно полученных данных о стабильности в рассматриваемой системе возможных химических состояний, можно указать на наиболее предпочтительные состояния.

2. Путем экстраполяции термодинамических величин /например, стандартной теплоты сублимации $\Delta H_{298\text{субл.}}$ / для элементов соответствующей группы периодической системы были определены значения этих функций для соединений неизвестных элементов.

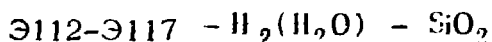
3. В модельных опытах с легкими гомологами в безносительных количествах определялись эмпирические корреляции между практически измеримыми величинами /например, температурой осаждения $T_{\text{ос}}$ при термохроматографии/ и термодинамическими параметрами /например, $\Delta H_{298\text{субл.}}$ /.

4. На основе корреляции следует "перевод" термодинамических величин для сверхтяжелых элементов, определенных экстраполяцией (ΔH_{298}° субл.) и характеризующих только макроскопическое состояние, в величины, которые измеряются в реальном эксперименте с безносительными активностями (T_{oc}).

Ниже приводятся данные о предполагаемой летучести элементов 112-117 и хлоридов элементов 112-115. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения возможности термохроматографического разделения продуктов ядерных реакций.

ПРЕДСКАЗАНИЯ

1. Определение наиболее вероятных состояний в системе



Окиси элементов 112-117 с большой вероятностью должны восстанавливаться водородом ^{/33/}. Несмотря на это, нужно проверить возможность существования окисей типа ЭО в газовой фазе в опытах по термохроматографическому разделению элементов в токе водорода.

На рис. 1 представлены стандартные теплоты образования окисей этого типа из атомов для легких гомологов элементов 112-117 ^{/35-40/}. Возможность образования окисей типа Э₂O в безносительных количествах, по видимому, исключена. В группах обнаруживается тенденция к более положительным величинам $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭO}_2/$ с увеличением Z, которая, вероятно, продолжается до области элементов с Z = 112-117. В экспериментальной системе в качестве источника кислорода могут действовать SiO₂ и H₂O. Рассмотрение стандартных теплот образования этих веществ позволяет сделать вывод о том, что образование окисей типа ЭО интересующих нас элементов не является предпочтительным и, вероятно, не влияет на транспорт элементов 112-117 в потоке водорода.

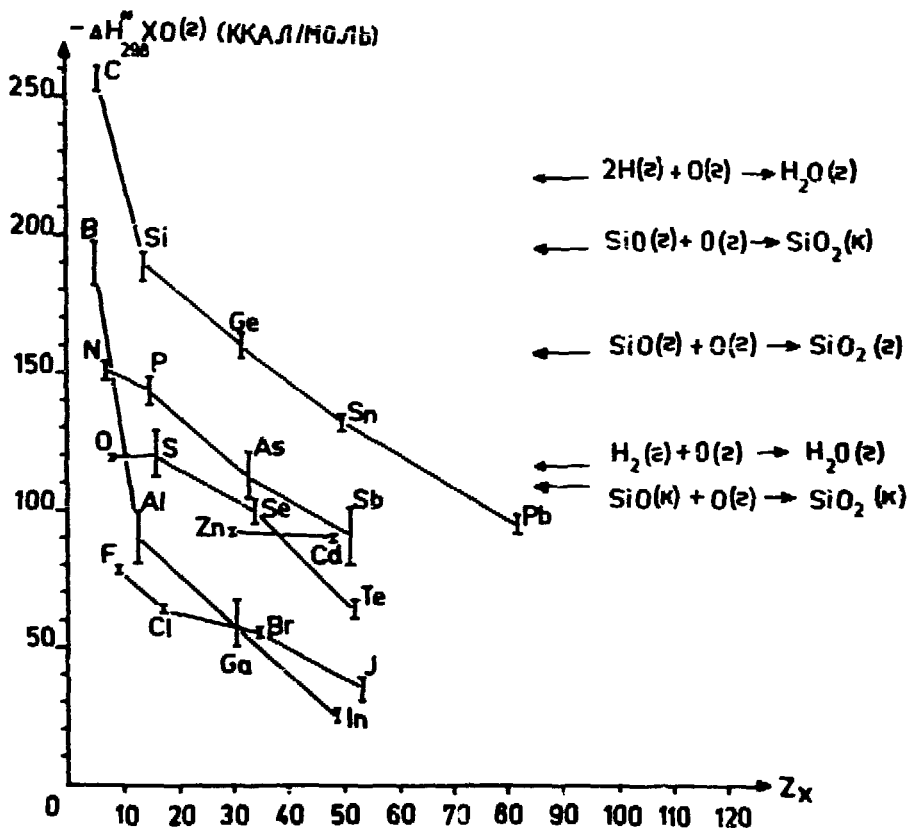


Рис. 1. Стандартная теплота образования газообразных окисей типа ЭО в зависимости от Z.

На рис. 2 представлены стандартные теплоты образования гидридов из атомов для легких гомологов элементов 112-117 /35-40/. Возможность образования полимерных гидридов в случае безносительных количеств исключена. Для гидридов одинакового типа внутри группы с увеличением Z наблюдается сильное изменение величин $\Delta H_{298}^{\circ} /z/$ в сторону положительных значений. С повышением температуры устойчивость указанных гидридов, как известно, уменьшается; при термохроматографическом разделении элементов Hg, Tl, Pb, Bi и Po в безносительных количествах признаки образования летучих гидридов не наблюдаются /33/. Так как гидриды элементов 112-117 должны быть менее устойчивы, чем

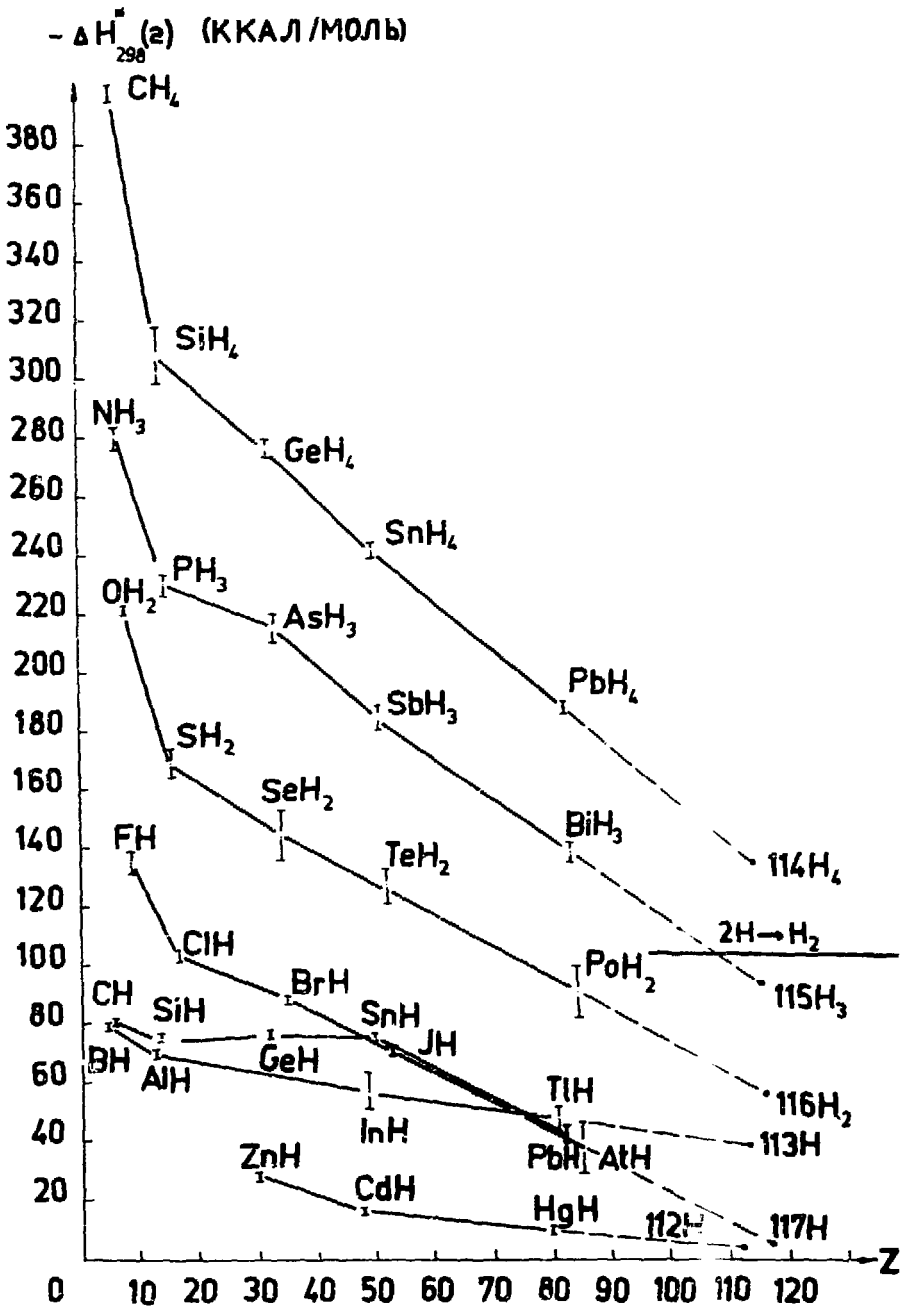


Рис. 2. Стандартная теплота образования газообразных гидридов из атомов в зависимости от Z

гидриды элементов 6 периода, то их существование в условиях термохроматографических экспериментов представляется маловероятным.

2. Определение вероятных химических состояний в системе /Э112-Э115/ - Cl_2

Расчетные электронные структуры элементов 112-115 /25/ указывают на то, что в случае взаимодействия этих элементов с сильными окислительными реагентами, например, Cl_2 , должны, по-видимому, иметь место следующие окислительные состояния: 112Cl_2 , 113Cl , 114Cl_2 и 115Cl_3 . Внутри группы с увеличением порядкового номера падает устойчивость высших газообразных хлоридов /см. окислительное состояние +3 в группе III и +4 в группе IV /. Это следует из рассмотрения стандартной теплоты образования газообразных хлоридов из атомов ($\Delta H_{298}^* \text{ЭCl}_x$ /г/ в зависимости от Z /рис. 3/. Термическое разложение макроскопических количеств хлоридов TlCl_3 и PbCl_4 , которые наступают при температуре около 110°C , подтверждает эту тенденцию. Для элемента 112 образование хлорида типа 112Cl не представляется возможным. В безносительных количествах не существует возможности стабилизации этого хлорида в виде молекул $(112)_2\text{Cl}_2$. Для объяснения относительной устойчивости низших окислительных состояний в системе /Э112-Э115/ - Cl_2 в табл. 2 представлены стандартные теплоты образования газообразных хлоридов, которые рассчитаны из уравнения:

$$\Delta H_{298}^\circ \text{ЭCl}_x /г/ = \Delta H_{298}^* \text{ЭCl}_x + \Delta H_{298}^\circ \text{Э}(г) + \Delta H_{298}^\circ \text{Cl}(г)$$

Эти данные, полученные экстраполяцией, подтверждают, что в газовой фазе, в потоке Cl_2 следует ожидать существования хлоридов 112Cl_2 , 113Cl , 114Cl_2 и 115Cl_3 . По-видимому, те же самые окислительные состояния являются устойчивыми в твердом состоянии /рис. 4/.

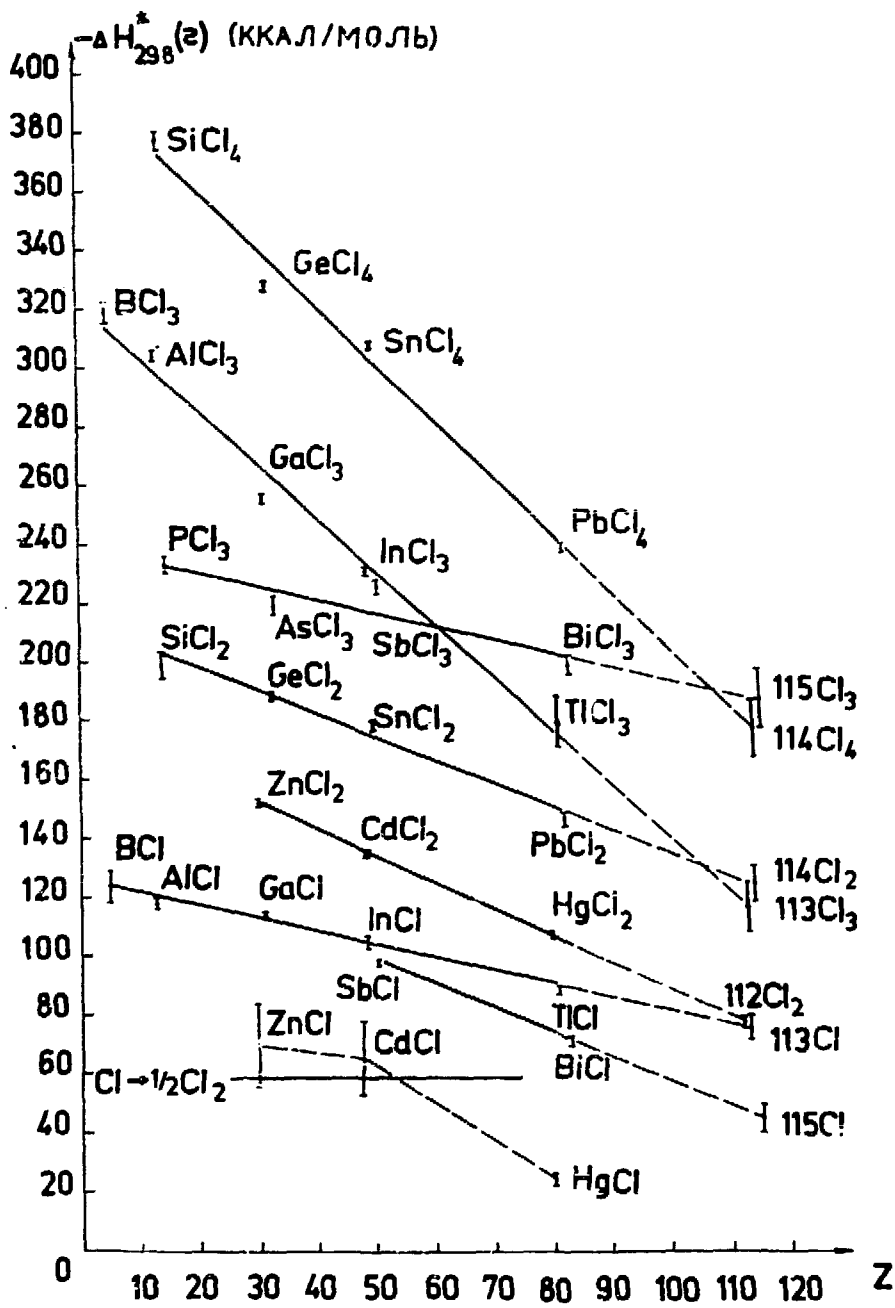


Рис. 3. Стандартная теплота образования газообразных хлоридов из атомов в зависимости от Z .

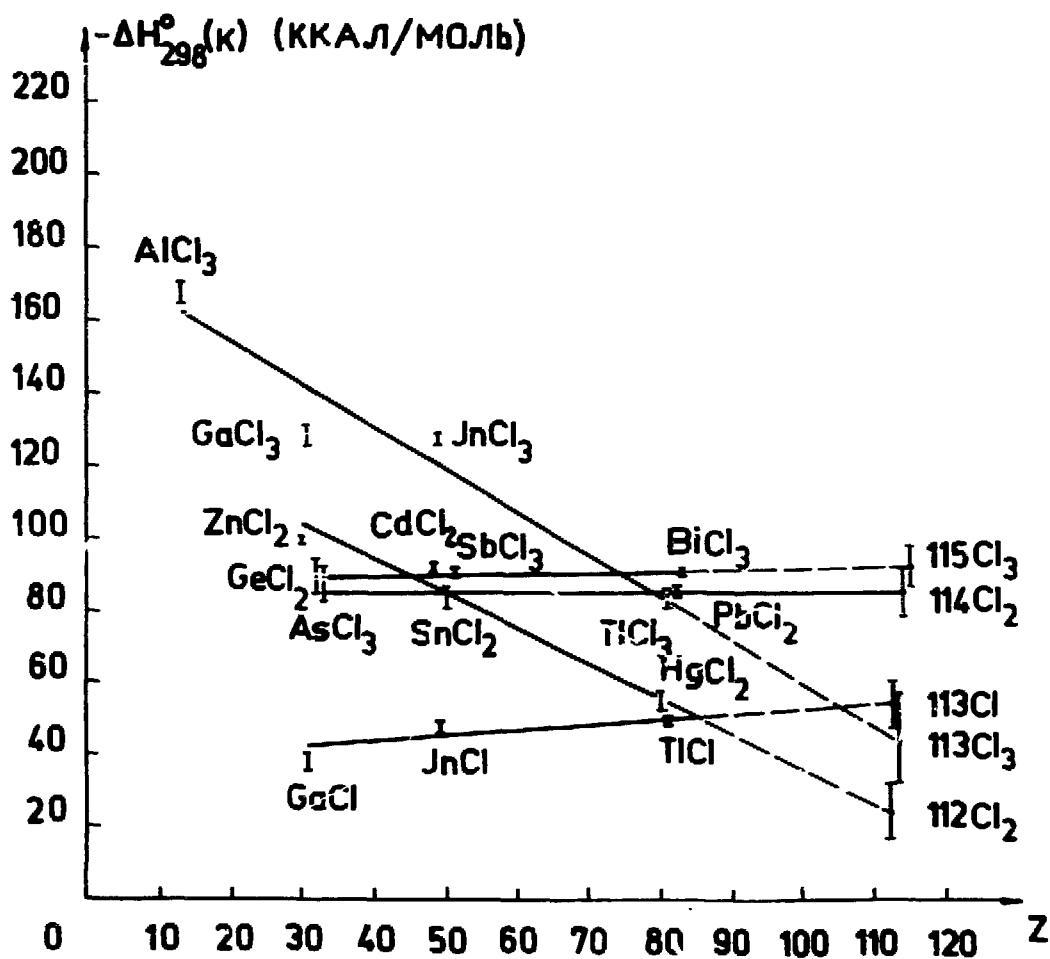


Рис. 4. Стандартная теплота образования твердых хлоридов в зависимости от Z .

3. Определение стандартных теплот сублимации элементов 112-117 и хлоридов элементов 112-115 путем экстраполяции

В качестве сравнительной меры летучести элементов и их хлоридов здесь рассматривается стандартная энтальпия газообразных моноатомных элементов $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Э}$, а также стандартная теплота сублимации хлоридов / мономерное состояние в газовой фазе $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x / \text{субл.}$

мономер/. Данные состояния выбраны потому, что ассоциацию таких частиц в безносительном состоянии рассматривать не нужно. Эти функции состояния характеризуют энергию взаимодействия между одинаковыми частицами в макроскопических системах, которая скорее всего существенно определяет также интенсивность взаимодействия между отдельной частицей и макроскопическими поверхностями, несмотря на возможную различную природу этого взаимодействия. На рис. 5 представлены стандартные энтальпии газообразных моноатомных элементов в интересующей нас области периодической системы в зависимости от Z .

В табл. 2 представлены данные, полученные путем линейной экстраполяции литературных данных /35-40/ по методу наименьших квадратов. Результаты показывают, что элементы 112-117 более летучи, чем их легкие аналоги.

Трудность экстраполяционного определения стандартных теплот сублимации хлоридов заключается в том, что не существует монотонной зависимости между $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x(\text{субл})$ и Z . Кроме того, для некоторых хлоридов данные отсутствуют. Поэтому стандартные теплоты сублимации хлоридов элементов 112-115 оценивались нами по следующему уравнению:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x(\text{субл}) = \Delta H_{298}^* \text{ЭCl}_x(\text{г}) + \Delta H_{298}^{\circ} \text{Э}(\text{г}) +$$

$$+ x \Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl}(\text{г}) - \Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x(\text{кр})$$

$\Delta H_{298}^* \text{ЭCl}_x(\text{г})$ представляет собой энтальпию образования газообразных хлоридов из атомов /рис. 3/. $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl}(\text{г})$ составляет 28,97 ккал/г-атом /36/. $\Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x(\text{кр})$ и $\Delta H_{298}^* \text{ЭCl}_x(\text{г})$ определены как $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Э}(\text{г})$ путем линейной экстраполяции /рис. 3-5/ литературных данных /35-40/ по методу наименьших квадратов.

В табл. 2 представлены результаты экстраполяции и значения стандартных теплот сублимации хлоридов элементов 112-115, которые найдены из уравнения /1/.

Таблица 2. Результаты экстраполяции термодинамических данных сверхтяжелых элементов и их хлоридов

Предсказание температуры их осаждения.

Элемент или хлорид	$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{г})$	$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{г})$ [ккал/моль]	$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{лр})$	$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{кубл})$	Интервал температуры осаждения $^{\circ}\text{C}$	
					систем H_2	систем $\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$
II2	+5,3 \pm 1,0				-167 \pm 46	
II2 Cl ₂	-14,5 \pm 2,8	-77,7 \pm 1,8	-24,64 \pm 8,46	+10,1 \pm 11,3		-35 \pm 133
II3	+26,4 \pm 1,7				+168 \pm 56	
II3 Cl ₃	-3,5 \pm 11,1	-116,7 \pm 9,4	-44,81 \pm 13,98	+41,3 \pm 25,1		
II3 Cl	-20,2 \pm 5,4	-75,5 \pm 3,7	-54,60 \pm 7,19	+34,4 \pm 12,6		+257 \pm 150
II4	+17,14 \pm 3,62				+21 \pm 74	
II4 Cl ₄	-42,7 \pm 13,3	-175,6 \pm 9,7				
II4 Cl ₂	-48,8 \pm 9,7	-123,8 \pm 6,1	-85,27 \pm 6,86	+36,5 \pm 16,6		+232 \pm 200
II5	+35,6 \pm 2,6				+315 \pm 68	
II5 Cl ₃	-63,8 \pm 12,5	-186,2 \pm 9,9	-92,87 \pm 5,78	+29,1 \pm 18,3		+193 \pm 220
II5 Cl		-45,0 \pm 5,0				
II6	+20,5 \pm 4,2				+75 \pm 82	
II7	+19,5 \pm 1,2				+59 \pm 50	
II8	0			+5/14/	-172 \pm 44	

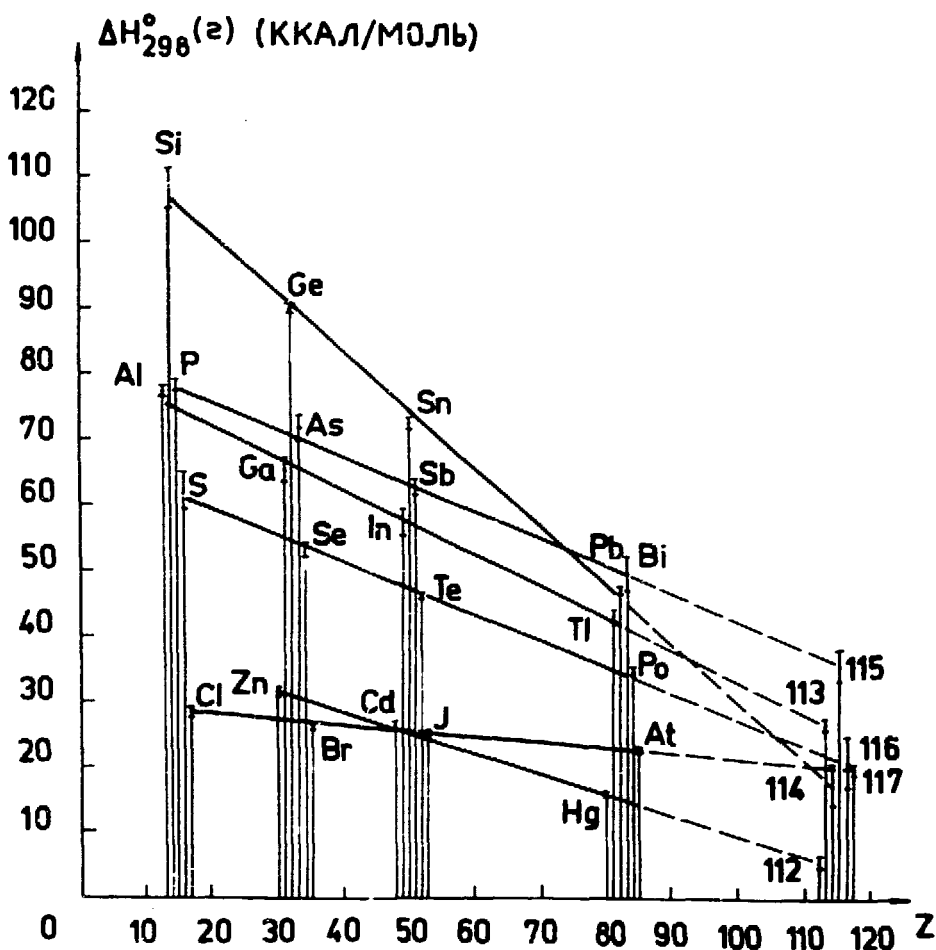


Рис. 5. Стандартная энтальпия газообразных элементов в атомарном состоянии в зависимости от Z .

4. Корреляции между температурами осаждения элементов и их хлоридов и стандартными теплотами сублимации

Опытные данные, позволившие выявить корреляцию между $\Delta H^\circ_{298} \Theta(\Gamma)$ и температурами осаждения в колонке с температурным градиентом, представлены на рис. 6. Для разделения на температурном градиенте в потоке H_2 /³³/, а также смеси $Cl_2 - CCl_4$ /³⁴/ наблюдались

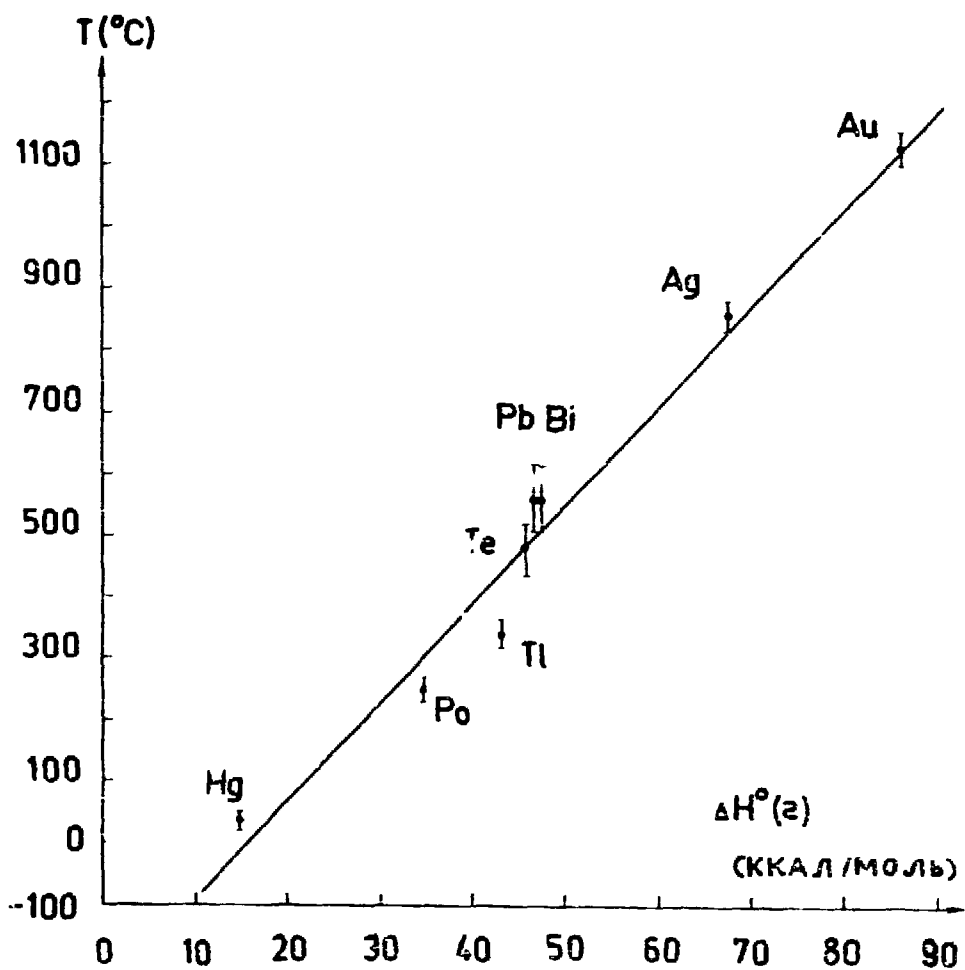


Рис. 6. Корреляция между температурами осаждения и стандартными энтальпиями газообразных элементов в атомарном состоянии.

следующие условия: колонка - кварцевая, внутренний диаметр - 2,5 мм, длина - 60 см; наполнитель колонки: кварцевый порошок, 200 мкм, расход газа-носителя - 20 мл/мин; время опыта: 60 мин.

По методу наименьших квадратов найдено следующее уравнение:

$$T_{\text{ос.Э}} = (-251,51 \pm 43,14) + (15,923 \pm 0,903) \cdot \Delta H_{298}^{\circ} \text{Э} (\text{г})$$

Из этого уравнения и из найденных путем экстраполяции данных для $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Э} (\text{г})$ элементов 112-117 оценивались температуры осаждения, которые представлены в табл. 2. Эти данные относятся исключительно к описанной экспериментальной системе. Соотношение между температурами осаждения и стандартными теплотами сублимации для хлоридов представлено в /34/:

$$T_{\text{ос.Э}}(\text{Cl}_x) = (-155,10 \pm 15,62) + (11,97 \pm 0,364) \cdot \Delta H_{298}^{\circ} \text{ЭCl}_x(\text{субл.})$$

Из стандартных теплот сублимации хлоридов элементов 112-115, найденных путем экстраполяции, и из приведенного уравнения следуют представленные в табл. 2 температуры осаждения этих хлоридов.

ОБСУЖДЕНИЯ И ВЫВОДЫ

1. При получении элементов в реакциях с тяжелыми ионами нельзя исключить одновременного образования нескольких трансактиноидных элементов. Результаты предсказания температур осаждения в потоке H_2 или Cl_2 представлены для сравнения на рис. 7 и 8. Указанные ошибки на рисунках представляют собой усредненные ошибки функций, использованных для расчета этих величин. На этих рисунках представлены также температуры осаждения элементов 6 периода, которые получены в модельных опытах. Из рисунков видно, что нельзя идентифицировать элементы на основе температу-

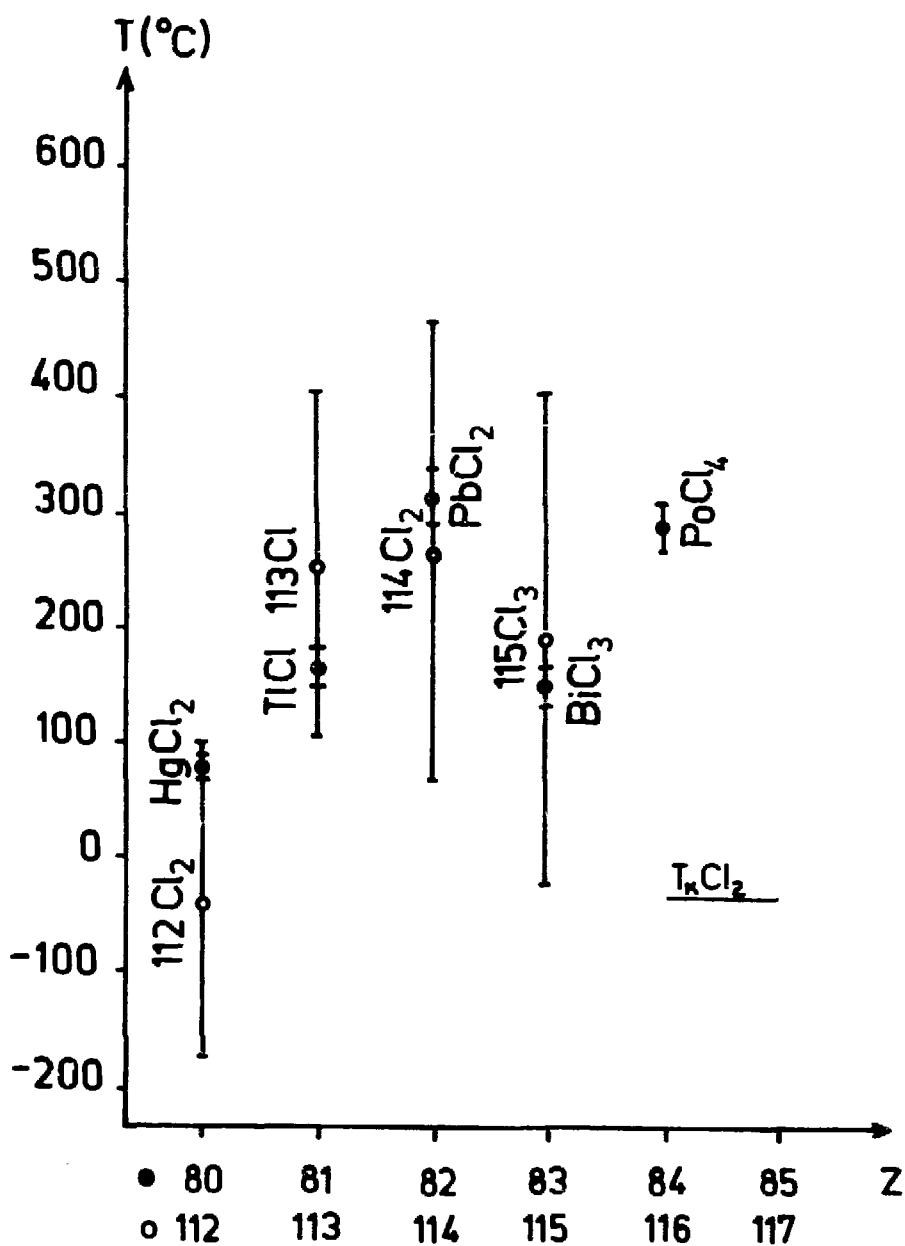


Рис. 7. Температура осаждения хлоридов элементов 6 периода и вероятные области температуры осаждения хлоридов элементов 112-115.

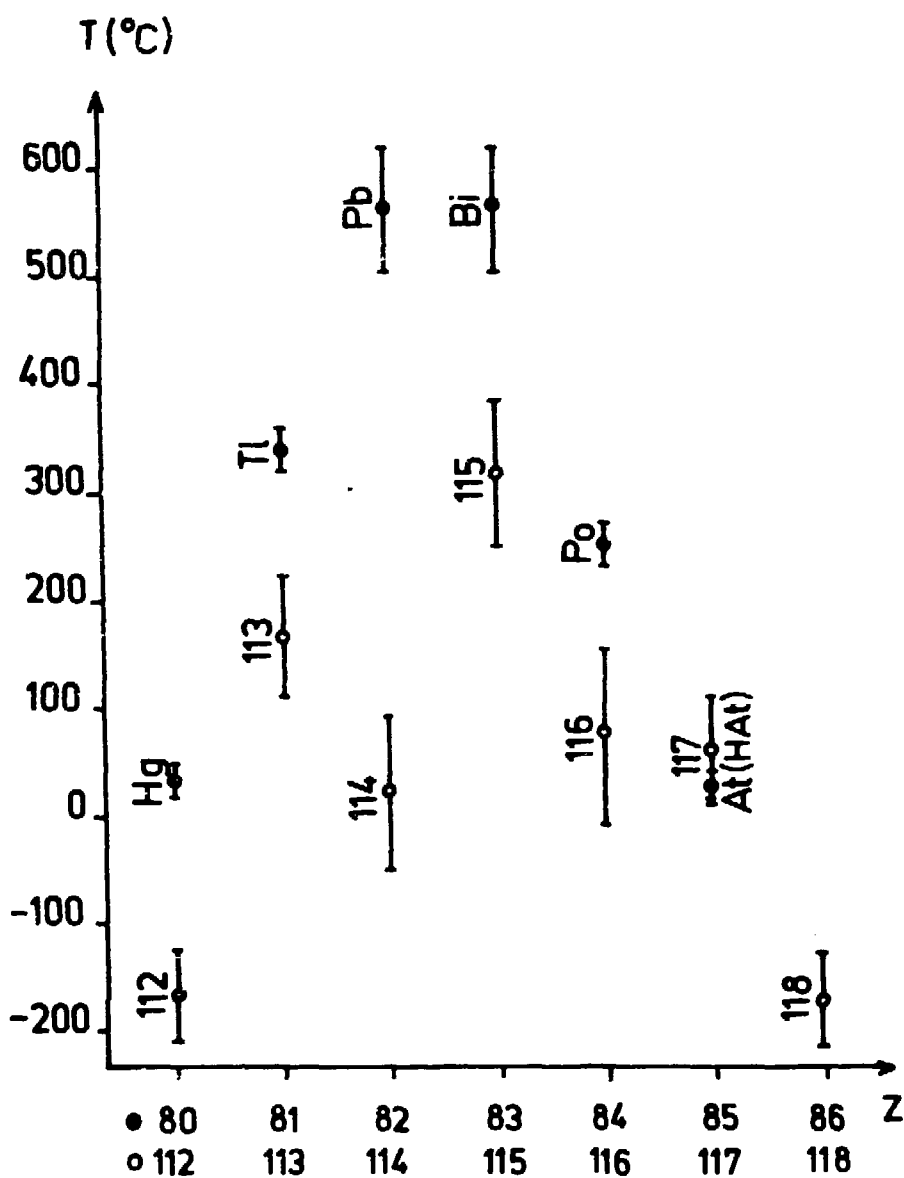


Рис. 8. Температуры осаждения элементов 6 периода и вероятные области температур осаждения элементов 112-118 (ΔH_{298}° субл. $118/14^{\circ}$).

ры осаждения в случае следующих комбинаций /хотя они и могут разделяться/:

- в потоке H_2 : 114+116+117, 113+116, 112+118.
- в потоке Cl_2 : 112+115, 113+114+115 /+116/.

2. При идентификации нельзя ограничиться изучением исключительно одной из названных систем, если только возможность образования некоторых элементов не исключена по физическим причинам.

3. Сравнение ожидаемых температурных зон осаждения элементов 112-118 в потоке H_2 , а также хлоридов элементов 112-115 в потоке Cl_2 с положением элементов 6 периода показывает, что совпадение температуры осаждения нового элемента с зоной какого-либо элемента 6 периода не позволяет с достаточной достоверностью определить Z .

4. Несмотря на большой интервал ошибок и ненадежность предсказания и интерпретации модельных опытов, способ разделения и идентификации путем транспортировки в газовой фазе и осаждения в колонке с температурным градиентом имеет некоторые преимущества по сравнению с методами жидкой химии. Предсказание поведения микроколичеств в водной фазе, которое надо делать по аналогичной методике, усложняется из-за существования большого числа возможных химических состояний.

5. При использовании для транспорта реакционно-способных газов, обладающих восстанавливающим действием, можно сделать ошибки в интерпретации летучести соответственных соединений вследствие летучести элементов 112-118. Поэтому нужно доказать, что предполагаемое соединение действительно образуется.

6. Элементы 112-118 отличаются по летучести больше, чем их хлористые соединения. Поэтому для разделения элементов 112-118 система с H_2 более выгодна, и позволяет более надежную интерпретацию путем срав-

нения с предсказанными температурами осаждения. Это особенно относится к области $Z = 114 \pm 1$.

7. Предсказания химических состояний элементов в системе $\text{Э} - \text{H}_2(\text{H}_2\text{O}) - \text{SiO}_2$ по сравнению с другими системами более надежны. Метод термохроматографии позволяет провести высокоэффективное отделение сверхтяжелых элементов от актиноидов, а также от трансактиноидных элементов 104-111.

Реакционный газ является инертным по отношению к материалу колонки и насадки. Можно проводить непосредственное осаждение продуктов ядерных реакций на детекторы спонтанного деления. Разделение можно проводить на пучке циклотрона в режиме он-лайн или путем обработки вещества мишени или сборника после облучения при высоких температурах в потоке водорода.

Автор благодарен академику Г.Н.Флерову за интерес к работе, члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за конструктивные советы и ценные замечания, а также Г.Байеру за проведение облучений.

Литература

1. J.T.Waber, D.T.Cromer, D.Liberman. *J.Chem.Phys.*, 51, 664 (1969).
2. J.T.Waber. Robert A.Welch Foundation Conference "The Transuranium Elements". Houston, Texas, Nov. (1969).
3. J.B.Mann, *J.Chem. Phys.*, 51, 841 (1969).
4. B.Fricke, W.Grainer. *Phys.Lett.*, 30B, 317 (1969).
5. J.B.Mann. Robert A.Welch Foundation Conference "The Transuranium Elements". Houston, Texas, Nov. (1969).
6. J.B.Mann, J.T.Waber. *J.Chem. Phys.*, 53, 2397 (1970).
7. R.A.Renneman, J.B.Mann, C.K.Jorgenson. *Chem.Phys. Lett.*, 8, 321 (1971).
8. B.Fricke, W.Grainer, J.T.Waber. *Theor. Chim. Acta.*, 21, 235 (1971).
9. T.C.Tucker, L.D.Roberts, C.W.Nestor. *Phys.Rev.*, 174, 118 (1968).
10. D.C.Griffin, K.L.Andrew. *Phys.Rev.*, 177, 62 (1969).
11. A.C.Larson, J.T.Waber. *J.Chem.Phys.*, 48, 5021 (1968).
12. C.C.Lu, T.A.Carison, F.B.Malik, T.C.Tucker, C.W.Nestor. *Atomic Data.*, 3 (1), 1 (1971).
13. B.Fricke, J.T.Waber. *J.Chem.Phys.*, 56 (7), 3246 (1972).
14. A.V.Grosse. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 27, 509 (1965).

15. B.B.Cunnigham, Robert A.Welch Foundation Conference "The Trans-uranium Elements". Houston, Texas, Nov. (1969).
16. O.L.Keller, J.L.Burnett, T.A.Carlson, C.W.Nestor. *J.Phys.Chem.*, 74, 1127 (1970)
17. E.Anders, I.W.Larimer. *Science*, 175 (4029) 981 (1972).
18. K.Bachmann, P.Hoffmann. *Radiochimica Acta* 15 (4), 153 (1971).
19. M.Haissinsky. *J.Cjm.Phys.*, 69 (5), 845 (1972).
20. P.Hoffmann. *Radiochimica Acta*. In print (1973).
21. P.Hoffmann, K.Bächmann. *Radiochem. Radioanal. Letters.*, 14 (3), 207 (1973).
22. P.Hoffmann. *Radiochimica Acta*. In print (1973).
23. B.Fricke, W.Scheid. *Kerntechnik.*, 13 (10), 443 (1971).
24. G.Herrmann. *Nsturwissenschaften*, 56, 590 (1969).
25. B.Fricke, J.T.Waber. *Actinides Reviews*, 1, 433 (1971).
26. G.T.Seaborg. *J.Chem. Educ.*, 46, 626 (1969).
27. S.G.Thompson, C.F.Tsang. *Science*, 178 (4065), 21 (1972).
28. G.Herrmann. "Superheavy Elements" *MTP International Review of Science. Ser. 2.Radiochemistry*, In print (1973).
29. F.David. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 12 (6), 311 (1972).
30. В.З.Белов, И.Звара. Препринт ОИЯИ, Р6-6685, Дубна, 1972.
31. И.Звара, В.З.Белов и др. Препринт ОИЯИ, Р12-5120, Дубна, 1970.
32. И.Звара, Ю.Т.Чубурков и др. Препринт ОИЯИ, Д6-3281, Дубна, 1967.
33. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, Р12-6662, Дубна, 1972.
34. Б.Айхлер, В.П.Домансв.Препринт ОИЯИ, Р12-7775, Дубна, 1974.
35. В.И.Веденеев. Энергии разрыва химических связей. потенциалы ионизации и средство к электрому. Москва, 1962.
36. М.Х.Карапепьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Москва, Химия, 1968.
37. У.Д.Верятин. Термодинамические свойства неорганических веществ, Москва, Атомиздат, 1965.
38. С.Е.Wicks, F.Е.Block. *Report, Bureau of Mines, Bulletin* 605 (1963).
39. E.Sirtl. *Zeitschrift fur Naturforschung.*, 21 a (11), 2001 (1966).
40. O.Kubaschewski, E.L.L.Evans. *Metallurgical Thermochemistry. 5. Thermochem. Data Pergamon Press, London* (1967).

Рукопись поступила в издательский отдел
12 февраля 1974 года.