

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

2599 / 82

31/1-82

P12-82-64

Б.Л. Жуйков

ВОЗМОЖНОСТЬ
ГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ
СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1982

ПРИНЦИПЫ ГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ и в ряде других лабораторий мира ведутся поиски сверхтяжелых элементов /СТЭ/ с $Z \geq 108$ как в продуктах ядерных реакций на ускорителях, так и в природных образцах. Поиски в метеоритах^{/1,2/} и в геотермальных водах полуострова Челекен^{/3/} привели к обнаружению неизвестного спонтанно делящегося нуклида, возможно, относящегося к СТЭ, обладающего высокой летучестью^{/4-6/}. Кроме выбора перспективного объекта для исследования задача химии состоит также в максимальном концентрировании активности, чтобы применить разработанные высокочувствительные ядерно-физические методики детектирования СТЭ, а также в химической идентификации неизвестного нуклида. Для решения этих проблем, очевидно, необходимо разработать специальные методики с использованием наиболее точно предсказанных свойств СТЭ и изучить поведение максимально большого числа элементов в выбранных условиях.

Для переработки природных образцов мы применили методику, основанную на возгонке элементов в токе водорода и кислорода и взаимодействии с SiO_2 , CaO и жидким алюминием*. Меняя температурный режим, состав газовой и стационарной фазы, можно сделать макрокомпоненты природной смеси значительно менее или, наоборот, значительно более летучими, чем предполагаемые сверхтяжелые элементы, и таким образом выделить и разделить СТЭ.

Большинство наиболее распространенных в природе элементов не возгоняются в токе водорода или кислорода /табл.1 в^{/53/}/. В табл.1 приведены условия очистки от элементов, которые так же, как и СТЭ, летучи в H_2 или O_2 . Селен можно перевести в газообразное соединение H_2S / $T_{\text{кип}} = -60^\circ\text{C}$ / в токе водорода, как уже описывалось нами^{/4/}. Марганец нелетуч в токе кислорода. Мышьяк в токе кислорода поглощается фильтром из CaO с образованием $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ /см.табл.3 в^{/53/}/, а в токе водорода - фильтром из жидкого алюминия на графите /образование устойчивого AlAs /7//. Свинец, цинк, а также натрий, поглощаются в токе кислорода фильтром из SiO_2 с переменным во времени температурным градиентом с образованием силикатов различного состава^{/8,9/}. Летучие хлориды меди и титана с помощью такого же фильтра переводятся в нелетучие окислы или силикаты.

* Общие вопросы разделения элементов в токе водорода и кислорода рассмотрены нами в^{/53/}.



Таблица 1

Очистка в токе водорода или кислорода от летучих макрокомпонентов, обычно содержащихся в природных образцах

Химические формы макро-элементов, летучие в H_2 или O_2	Условия очистки			
	Газ	Фильтр	Температура, °C	Соединения
S_x, H_2S, SO_2, SO_3	H_2	-	650	H_2S
Mn	O_2	-	1100	Mn_2O_4
As_2, As_4O_6	H_2	Al-C	1100	AlAs
	O_2	CaO	1100	$Ca_3(AsO_4)_2$
Pb, Pb_4O_6	O_2	SiO ₂	300-1100	силикаты
Zn, ZnO	O_2	SiO ₂	300-1100	силикаты
$TiOCl_2, TiCl_4$	O_2	SiO ₂	300-1100	TiO ₂ , ...
Cu_2Cl_2	O_2	SiO ₂	300-1100	$Cu_2O, ...$

СТЭ в условиях этих экспериментов могут вести себя по-разному, и опыты, проведенные в определенной последовательности, могут обеспечить идентификацию нового элемента.

Возгонка СТЭ в токе водорода и кислорода /первая стадия идентификации/

Первая, наименее селективная стадия - разделение всех элементов возгонкой в кварцевой аппаратуре на три основные фракции: летучие в водороде, летучие в кислороде /но нелетучие в водороде/ и нелетучие в водороде и кислороде /табл.1 в^{53/} /.

Фракция 1 - элементы, которые могут возгоняться в токе водорода при 1000-1200°C. Это СТЭ 112-118, некоторые их легкие аналоги, а также частично Ag и Mn. Как указывается в многочисленных предсказаниях свойств этих СТЭ /например, в^{10,11/}, простая экстраполяция по группам дает более высокую летучесть для элементов 112-116, чем летучесть соответствующих аналогов. Расчеты электронных оболочек различными методами с учетом релятивистских эффектов дают высокие значения энергий промотирования электронов в валентное состояние, что обуславливает еще более низкие значения энтальпий сублимации, чем следует из экстраполяций^{12/}. При этом летучими даже при комнатной температуре могут оказаться не только элементы 112 и 118 /аналоги

ртути и радона/, но и 114, 116. Резко отличное утверждение о низкой летучести элемента 114 в работе^{13/} представляется не вполне обоснованным. По нашему мнению, предсказание, что элементы 112-118 должны оказаться во фракции водородного возгона, можно считать надежным.

В то же время более легкие элементы седьмого периода не должны возгоняться в токе водорода. Окисные соединения элементов W-Pt при высокой температуре легко восстанавливаются в водороде до элементарного состояния и имеют очень низкую летучесть. Для сверхтяжелых элементов 108-110 можно ожидать только еще большую инертность и способность восстанавливаться, а также большие теплоты сублимации /предсказано более 800 кДж/моль^{10/} /, что обуславливается возрастанием сложности атомов и участием в связи внутренних электронных оболочек^{14/}. Из распространенных спонтанно делящихся элементов только калифорний обладает невысоким значением теплоты сублимации /176 кДж/моль^{15/} / и может возгоняться при 1000-1200°C^{16/}. Все актиниды могут возгоняться также в виде низших окислов^{17/}. Однако восстановление до этих форм требует очень сильных восстановителей - таких, как металлические лантан, титан, цирконий. С кварцевой же поверхности в токе водорода все актиниды совершенно не улетучиваются. Коэффициенты очистки аналогов элементов 112-118 от актинидов превышают 10⁹^{18/}.

Отметим, что за исключением марганца элементы фракции 1 летучи также в атмосфере кислорода. Возгонка в токе O_2 или воздуха почти всегда для этих элементов сопровождается частичной диссоциацией окислов^{19/}, именно поэтому СТЭ этой фракции, которые легко летучи в элементарном состоянии и слабее своих аналогов взаимодействуют с кислородом^{12/}, будут обязательно возгоняться в токе O_2 . Однако не исключено слабое взаимодействие с кварцем наименее летучего из этих СТЭ - элемента 115, а также элемента 116, который в двухвалентном состоянии может иметь некоторые свойства щелочноземельных металлов^{20/}.

Фракция 2 - элементы, нелетучие в токе водорода, но возгоняющиеся в токе кислорода-группы VI-VIII B, в том числе СТЭ 108-110 /см. табл.1 в^{53/} /. Возгонка этих элементов в кислороде обуславливается существованием летучих окисных соединений в высоких степенях окисления, таких, как $(WO_3)_3$, H_2WO_4 , ReO_3 , $HReO_4$, OsO_4 , IrO_3 , IrO_2 , PtO_2 . Осаждение некоторых из этих соединений связано, по-видимому, с восстановлением на поверхности до более низких валентных состояний^{21/}, что может быть еще более характерно для элементов 108-110. Однако соединения этих элементов в высокой степени окисления в газовой фазе все же должны существовать^{22/}, что, по-видимому, нельзя утверждать наверняка для химии экса-платиноидов в растворах^{10/}. Поэтому можно ожидать, что в случае отсутствия

с CaO существуют для индия в валентном состоянии +3 $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{O}_8$, CaIn_2O_4 ^{/30/}, а для моновалентного индия и для таллия такие соединения неизвестны. Для свинца в степени окисления +4 существует соединение Ca_2PbO_4 ^{/31,32,27/} /разлагается при 815°C / и, возможно, CaPbO_3 ^{/32/}, однако для двухвалентного свинца соединений с CaO нет^{/31/}.

В наших экспериментах цинк и кадмий лишь частично поглощались фильтром из CaO при 1100°C, а ртуть проходила через этот фильтр. Индий поглощался необратимо, а таллий не задерживался фильтром из окиси кальция /см. табл. 3 в^{/53/}/. По данным термохроматографических опытов, в токе воздуха теплота адсорбции ртути на CaO, как и на SiO₂, составляет около 85 кДж/моль, таллия - 225 кДж/моль /на кварце 212 кДж/моль/. Свинец также прошел первые сантиметры фильтра окиси кальция /см. табл. 3 в^{/53/}/. Его температура осаждения на гранулах CaO существенно зависит от начальной температуры колонки, возможно, вследствие сложного механизма поглощения свинца с образованием твердых растворов при относительно высоких температурах.

Для элементов 112, 113 и 114 можно ожидать лишь еще большую летучесть и большую склонность к низшим валентным состояниям по сравнению с Hg, Tl, Pb^{/11,10/}, поэтому не вызывает сомнений, что эти СТЭ не менее легко проходят фильтр из CaO, чем их легкие аналоги.

Иное положение для элементов групп VA и VIA. Хотя окись трехвалентного висмута, по данным работы^{/33/}, не взаимодействует с CaO, а, по данным^{/34/}, при высоких температурах образует лишь твердые растворы, но в присутствии кислорода образуются соединения с CaO и BaO, в которых висмут частично пятивалентен^{/35/}. Арсениты кальция при высоких температурах не существуют, тогда как арсенаты $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и др. очень устойчивые соединения^{/36,37/}. То же самое можно сказать и о соединениях сурьмы^{/38/}.

Элементы группы VIA образуют соединения с CaO как в степени окисления +4, так и +6. При этом термически более устойчивы соединения шестивалентной серы^{/39,40/} и теллура^{/41,42/}, четырехвалентных селена^{/39,43,44/} и, по-видимому, полония^{/45/}, хотя прямых данных о взаимодействии PoO_2 с окислами щелочноземельных металлов в литературе нет.

В наших экспериментах Bi, Sb, As, так же, как и Po, Te, полностью поглощались уже первыми миллиметрами фильтра из CaO при 1100° в токе кислорода. Теплоты адсорбции As и Bi - более 320 кДж/моль /см. табл. 3 в^{/53/}/. Такое поведение резко отличает элементы групп VA и VIA от элементов групп IIB, IIIA, IVA. Поэтому если новый элемент - летучий в водороде - в токе кис-

лорода поглощается фильтром из CaO, то он должен относиться к группам VA или VIA.

Однако, если элемент не поглощается фильтром из CaO, это еще не говорит о его принадлежности к группам IIB, IIIA или IVA, так как вследствие релятивистских эффектов для элементов 115 и 116, возможно, совсем нехарактерны высокие степени окисления +5 и +4^{/10/}, что может привести к неустойчивости соединений с CaO.

В случае СТЭ, летучих только в кислороде /z = 108-110/, надежная идентификация с применением фильтра из CaO вряд ли возможна. Тенденция в периодической системе указывает на меньшую склонность к взаимодействию с CaO всех этих СТЭ по сравнению с их аналогами. Так, 1 см фильтра из окиси кальция пропускает не более 1% Ru и 0,01% Tc, но 95% Os, 53% Ir, 7% Pt, 72% Re. Опубликованные данные также указывают на меньшую устойчивость соединений с CaO для тяжелых платиновых металлов^{/46/}. В области z = 108-110, по-видимому, есть некоторые возможности для идентификации с помощью фильтра из металлического золота: элемент 108, как и его легкий аналог Os, должен проходить через фильтр, в то же время аналог Pt - элемент 110, восстанавливаясь до элементарного состояния, может задерживаться таким фильтром.

Важно, что макропримеси летучих элементов существенно не влияют на поглощение микроэлементов окисью кальция, по крайней мере, если фильтр не насыщен летучим макрокомпонентом. Наши опыты показали, что присутствие макроколичеств мышьяка и молибдена и частичное превращение CaO в арсенаты и молибдаты не приводит к поглощению свинца и цинка. Для такого поглощения требовалось бы, чтобы летучая окись микрокомпонента более активно взаимодействовала с двойной окисью, чем с CaO, что кажется вообще маловероятным для всех летучих элементов. Литературных данных на этот счет не обнаружено.

Таким образом, вторая стадия с использованием окиси кальция может быть применена для идентификации элементов в сложной природной смеси.

Термохроматография в токе водорода на кварцевой поверхности /третья стадия идентификации/

Дальнейшую идентификацию СТЭ в области z = 112-114 и 115-116 можно снова проводить в токе водорода путем термохроматографического разделения на кварцевой поверхности, как это предложено и обосновано Айхлером^{/11,47/}. В этой стадии необходимы уже более конкретные и точные предположения о летучести СТЭ. Данные в работе^{/11/} представляются наиболее надежными и не отличаются значительно от большинства других серьезно обоснованных предсказаний.

Максимумы пиков при термохроматографии на кварцевой колонке в токе водорода в обычных условиях эксперимента для элемента 112 предсказаны в интервале от -213 до -121°C , для элемента 114 - от -53 до $+95^{\circ}\text{C}$, для 113 - от $+112$ до $+224^{\circ}\text{C}$, что дает возможность различить эти элементы.

Так же можно разделить элементы, которые могут поглощаться CaO в кислороде: температура осаждения элемента 116 в водороде должна быть от -7 до $+157^{\circ}\text{C}$, а 115 - от $+247$ до $+283^{\circ}\text{C}$.

Выводы о z в этой стадии будут правильны, лишь если в ходе предшествующего концентрирования, например с помощью фильтров из CaO , SiO_2 , жидкого Al /табл.1/ или термохроматографии в токе O_2 /см.рис.2 в $^{53}/$, достигнута очистка от летучих макрокомпонентов. Если же их содержание более 1 мкг, как в примере на рис.1 в $^{53}/$, то осаждение возможно не только на кварцевой поверхности колонки, но и на металлической поверхности возогнанного макрокомпонента, что может привести к повышению температуры осаждения и затруднит интерпретацию результатов.

Однако в любом случае можно подойти к определению z сверхтяжелых элементов в области элементов 108-116 газохимически, изменяя состав атмосферы, стационарной фазы и температуру. Окончательная идентификация требует, безусловно, использования нескольких независимых физических или химических методов.

ПОИСК СТЭ В НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦАХ - ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ПОЛУОСТРОВА ЧЕЛЕКЕН

Изложенные выше принципы мы применили в газохимической переработке некоторых образцов, полученных при попытках концентрировать СТЭ из глубинных рассолов полуострова Челекен $^{3}/$. Наша переработка осуществлялась с целью получения тонких мишеней - концентрированных препаратов ожидаемых СТЭ для детектирования их по методу вынужденного деления на пучке α -частиц циклотрона с измерением полной кинетической энергии осколков деления $^{48}/$. Основное требование, предъявляемое к мишеням, - при общей толщине не более 200 мкг/см^2 малое содержание урана $< 10^{11}$ атомов/. Чувствительность метода в этом случае рекордная и достигает 10^8 атомов СТЭ.

В ходе газохимического концентрирования мы приготавливали такие мишени двумя способами: наиболее летучие из возогнанных элементов осаждали на подложку непосредственно из газовой фазы, а другие - смывали с кварцевой поверхности и накапывали смывы на тонкую подложку мишени.

Газохимическая переработка образца "двуокись марганца"

Образец с массой 0,6 г, основным компонентом которого был MnO_2 , содержал по данным рентгено-флуоресцентного анализа значительные количества летучих элементов: As, Zl, Pb и др. /табл.3/. Содержание урана, определенное методом активации резонансными нейтронами на микротроне $^{49}/$, составило 30 мкг.

Нагревание "двуокиси марганца" мы производили только в токе кислорода /в токе водорода возгоняется сам марганец/, предполагая, что искомый элемент, как и нуклид, обнаруженный в метеорите Алленде, по летучести в O_2 близок к ртути, осмию или таллию $^{4}/$ и не поглощается фильтром из CaO и фильтром из SiO_2 с переменным температурным градиентом.

На рис.1 изображена установка для переработки образца. Печь /1/, нагревающая фильтры до 1100°C , сначала находилась в положении I. Печью /2/ нагревали "двуокись марганца" в токе кислорода 10 мл/мин 10 часов до 1100°C , и затем эту печь выключали. После этого, пропуская газ, реакционную трубку медленно в течение 12 часов механически протягивали влево так, что печь /1/ оказывалась в положении II, при этом кварцевую трубку справа от печи постоянно охлаждали водой. В положении II трубку нагревали еще 4 часа. Продукты, прошедшие через фильтры, осаждались на отрезке свободной кварцевой трубки. Для улавливания легколетучих элементов, плохо адсорбирующихся

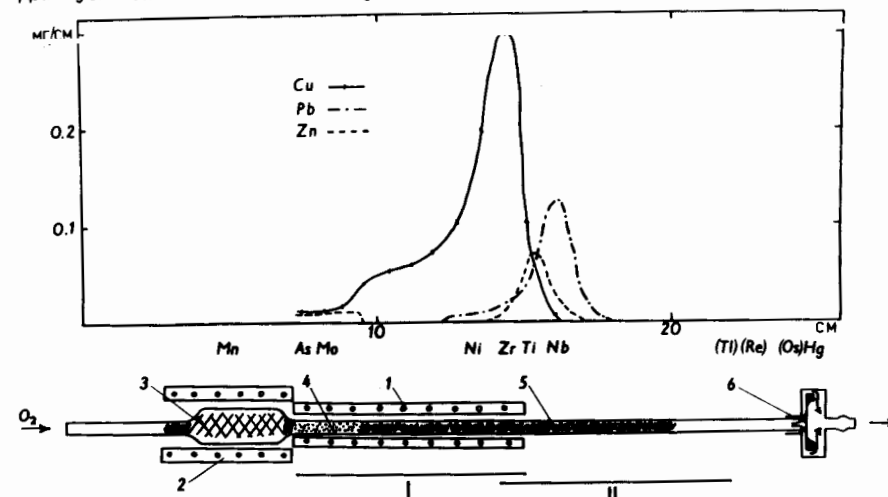


Рис.1. Установка для концентрирования СТЭ из челекенского образца "двуокись марганца" и распределение элементов после опыта: 1 - подвижная печь / 1100°C /; 2 - стационарная печь / 1100°C /; 3 - исходный образец; 4 - фильтр из CaO ; 5 - фильтр из SiO_2 ; 6 - тонкая фольга из металлического золота в кассете для управления легколетучих элементов.

Таблица 3

Распределение элементов в установке для выделения СТЭ из "двуокиси марганца" по окончании опыта %/

Элемент	Содержание, мкг	Старт $MnO_2 (SiO_2)$	Фильтр CaO		Фильтр SiO_2		Фракции СТЭ	
			1-й см	2-й см	Изотермич.	Переменный градиент	Кварцевая трубка	Золотая фольга
Mn	$4 \cdot 10^5$	100	-	-	-	-	-	-
Fe	...	100	-	-	-	-	-	-
Sr	120	100	-	-	-	-	-	-
Se	...	100	-	-	-	-	-	-
Cu	$4 \cdot 10^3$	57	I	I	8	33	-	-
Zn	$3 \cdot 10^3$	89	I	I	I	8	-	-
Pb	$3 \cdot 10^2$	9	-	-	3	88	?	-
Zr	12	10	-	-	-	90	-	-
Ti	...	38	-	-	-	62	-	-
As	$3 \cdot 10^3$	+	+	-	-	-	-	-
Mo	60	+	+	-	-	-	-	-
Hg	0,5	-	-	-	-	-	-	+
Ni	...	+	-	-	-	+	-	-
Nb	-	-	-	+	-	-
Модельный эксперимент								
^{203}Hg	бн	-	-	-	-	-	5	95
^{202}Tl	бн	-	-	-	-	-	100	-
^{212}Pb	бн	25	-	-	3	64	II	-
^{207}Bi	бн	44	56	-	-	-	-	-
^{210}Po	бн	-	100	-	-	-	-	-
^{183}Re	бн	5	27	58	-	-	5	5
^{185}Os	бн	I	3	2	-	-	-	89
^{189}Ir	бн	-	46	52	-	2	-	-
^{188}Pt	бн	20	50	30	-	-	-	-

бн - без носителя, - - не обнаружено, + - обнаружено качественно.

на кварце, использовали тефлоновую кассету, в которой закрепили кольцо с тонкой пленкой из графита /30 мкг/см²/ и напыленного на него золота /50 мкг/см²/ так, что выходящая из трубки струя газа была в золото.

Распределение элементов на фильтрах после опыта /рентгенофлуоресцентный анализ/, а также в модельном эксперименте с радиоактивными изотопами элементов - аналогов СТЭ в состоянии без носителя, показано на рис.1 и в табл.3. На фильтре из CaO, где задерживался весь мышьяк и молибден, оставалось лишь незначительное количество меди и цинка. Большая часть Cu, а также элементы Pb, Zn, Ti, Zr, Nb, Ni, проходили изотермическую часть фильтра SiO_2 и задерживались в части фильтра с переменным градиентом температуры. В модельном опыте ультрамикрочастицы Hg, Tl, Os, частично Pb и Re, проходили через фильтры. Как уже обсуждалось выше, так же должны вести себя элементы 113, 114 и, возможно, элементы 115-117, 108-110, если они возгонялись из образца при 1100°C.

Для приготовления тонких мишеней возгоны смывали с кварцевой трубки специально очищенными кислотами - азотной, затем соляной /выход в смывы не менее 80-90%/ и накапливали растворы на тонкую золотую подложку /50-100 мкг/см²/. Перед облучением α -частицами на циклотроне эти мишени, как и мишени легколетучих элементов из тефлоновой кассеты, накрывали пленкой графита 30 мкг/см² для предотвращения улетучивания в вакууме циклотрона.

По результатам вынужденного деления на пучке α -частиц /48/ содержание урана в мишенях из смывов с кварцевой поверхности составило /4-7/ $\cdot 10^{10}$ атомов /определялось, вероятно, содержанием урана в кислоте/, а в мишени из тефлоновой кассеты - $3 \cdot 10^9$ атомов, то есть коэффициенты очистки этих фракций СТЭ от урана составили соответственно 10^6 и $2 \cdot 10^7$; коэффициенты концентрирования аналогов СТЭ Hg, Tl, Os - 10^4 при выходе 70-90%.

Переработка образца "сера"

Состав этого образца, содержащего из летучих макрокомпонентов только серу /2,5 г/ и мышьяк /5 мг/, а также, по-видимому, хлор, позволил осуществить концентрирование фракций СТЭ с более широким диапазоном химических свойств.

Первая стадия переработки предусматривала очистку от серы и разделение элементов на три основные фракции: летучие в водороде, летучие в кислороде и нелетучие. Для этого образец нагревали сначала в токе водорода /20 мл/мин/ в установке /рис.2/ /кварцевая трубка длиной 50 см, ϕ = 1 см/. Температуру в печи /1/ поднимали до 280°, в реакционной печи /2/ подерживалась температура 650°C. После перевода серы в H_2S обе

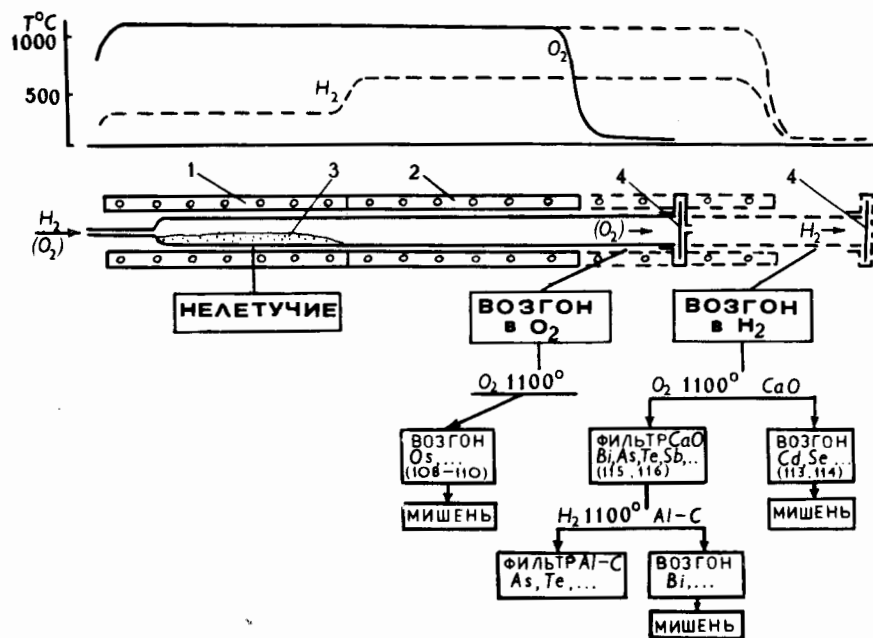


Рис.2. Схема переработки челякенинского образца "сера": 1,2 - трубчатые печи; 3 - исходный образец; 4 - тонкие фольги из металлического палладия /50 мкг/см²/ в кассетах.

печи нагревали в течение 15 часов при 1100°C. Возгоняющиеся продукты улавливали на охлаждаемой кварцевой трубке на выходе из печи на тонкой фольге металлического палладия, поглощающего более летучие элементы, а также в жидкостной ловушке с раствором NaOH, из которой впоследствии проводили осаждение гидроокисей и сульфидов железа при pH=9.

По окончании нагревания в водороде конец трубки с возогнанными элементами отрезали и производили нагревание установки в токе воздуха 7 мл/мин в течение 10 часов /рис.2/. Легколетучие элементы также улавливали на фольге из палладия и в ловушке с раствором 5% NaOH, из которой затем осаждали Cu при pH=3.

О поведении элементов в первой стадии переработки судили по результатам рентгено-флуоресцентного анализа и поведению γ -активных изотопов ²⁰⁷Bi, ¹⁸⁵Os, ¹³⁹Ce. Количество урана в возгонках определяли по результатам анализа на пучке α -частиц. Как видно из табл.4, все элементы распределились по трем

Таблица 4

Распределение элементов по основным фракциям переработки образца "сера" /%/

Элемент	Возгон в H ₂	Возгон в O ₂	Нелетучий остаток
²⁰⁷ Bi	>98	-	-
Pb	>97	-	-
As	99,4	-	0,6
Se	>99,6	-	-
Te	>99,6	-	-
Sb	98	-	2
Zn	97	-	3
Cd	+	-	-
In	+	-	-
(II3-II6)	(+)	(-)	(-)
¹⁸⁵ Os	-	98	-
(I08-II0)	(-)	(+)	(-)
U	-	-	>99,999
¹³⁹ Ce	-	-	>97
Fe	-	-	>99,9
Cu	-	-	>99,99
Ni	-	-	+
Ti	-	-	+
Zr	-	-	+
V	-	-	+
(актиниды)	(-)	(-)	(+)

- - не обнаружено; + - обнаружено качественно; () - предполагаемое поведение.

основным фракциям с большими выходами, что было обусловлено практически полным разрушением матрицы образца. Летучие хлориды /в основном CuCl / в такой постановке опыта переходили в нелетучие окислы и силикаты и обнаруживались лишь в средней

части кварцевой трубки, но не во фракциях возгонов. На фольгах из палладия было обнаружено 10 мкг As/0,3%/ , 15 мкг Se /5%/ , Hg, Br /нагревание в H₂ / и 20% Os /нагревание в воздухе/. Фракцию элементов, летучих в кислороде, снова возгоняли на трубку $\varnothing=3$ мм и из кислотных смывов приготавливали мишени.

Из смыва водородного возгона вследствие большого содержания мышьяка приготавливали мишень, содержащую лишь 3% всей фракции.

Вторая стадия переработки этой фракции состояла в возгонке элементов, летучих в водороде, уже в токе воздуха и пропускании через фильтр из окиси кальция с целью очистки от мышьяка /рис.2/; при этом Bi, As, Te, Sb, а возможно, и элементы 115, 116 сорбировались на CaO.

В третьей стадии элементы, поглощенные фильтром из CaO, возгоняли в токе чистого /Zr-геттер/ водорода и очищали от мышьяка другим методом - пропусканием через фильтр, состоящий из кусочков фольги алюминия /100 мг/, перемешанных с зернами прокаленного реакторного графита /1100°С /. Фильтр поглощал мышьяк, вероятно, с образованием устойчивого нелетучего AlAs⁷⁷ /коэффициент очистки Bi от As в модельных опытах >10²/. Так же поглощался теллур. В то же время из нашей работы⁵⁰ следует, что аналоги СТЭ Hg, Tl, Pb, Bi, Po не должны взаимодействовать с таким фильтром. Такое же поведение можно ожидать и от самих СТЭ, так как для более тяжелых элементов теплоты смешения с алюминием здесь уменьшаются⁵¹.

Из смывов возгонов приготавливали тонкие циклотронные мишени. В результате экспериментов по вынужденному делению на пучке α -частиц однозначных выводов о содержании СТЭ сделать не удалось⁵². Причинами могли быть и отсутствие долгоживущего сверхтяжелого элемента в исходных образцах, и другие физические или химические свойства СТЭ, чем предполагалось. Поиск новых элементов во фракциях переработки будет продолжен с регистрацией спонтанного деления.

Автор глубоко признателен акад. Г.Н.Флерову за ободряющую поддержку, проф. И.Зваре за руководство и советы в работе, доктору Б.Айхлеру за ценные замечания и Ю.С.Короткину, представившего интересные образцы для переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. и др. ЯФ, 1977, 26, с. 449.
2. Звара И. и др. ЯФ, 1977, 26, с. 455.
3. Flerov G.N. et al. Z.Physik, 1979, A292, p. 43.
4. Zhuikov B.L., Zvara I. Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, 44, p. 47.
5. Жуйков Б.Л. В кн.: Межд. симп. по синтезу и свойствам новых элементов. ОИЯИ, Д7-80-556, Дубна, 1980, с. 39.

6. Чубурков Ю.Т. и др. ОИЯИ, P12-80-662, Дубна, 1980.
7. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Гос. научн.-техн.изд-во лит. по черной и цветной металлургии, М., 1962, с. 82.
8. Hausel S., Willgallis A., Heyer H. Glastechn.Ber., 1976, 49, p. 207.
9. Kuxmann U., Fischer P. Erzmetall, 1974, 27, p. 533.
10. Fricke B. Structure and Bonding, 1975, 21, p. 89.
11. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-7767, Дубна, 1974.
12. Pitzer K. J.Chem.Phys., 1975, 63, p. 1032.
13. Чайхорский А.А. Радиохимия, 1972, 14, с. 122.
14. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. "Металлургия", М., 1969, с. 25.
15. David et al. J. Inorg. Nucl.Chem., 1978, 40, p. 69.
16. Hübener S. Radiochem. Radioanal. Lett., 1980, 44, p. 79.
17. Reetz T. Dissertation. Technische Universität, Dresden, 1977, p. 46-48.
18. Reetz T. et al. Radiochimica Acta, 1977, 24, p. 69.
19. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. "Наука", М., 1976.
20. Grant I.P., Pyper N.C. Nature, 1977, 265, p. 215.
21. Аналитическая химия платиновых металлов /под ред. Виноградова А.П./. "Наука", М., 1972, с. 88, 97.
22. Rosen A., Fricke B., Morović T. Phys.Rev.Lett., 1978, 40, p. 856.
23. Keiler U.L. et al. J.Phys.Chem., 1973, 77, p. 1806.
24. Спицин В.Н., Шостак В.И. Ж. общей хим., 1949, 19, с.1801.
25. Селиванова Н.М., Шнейдер В.А., Зубова Г.А. Ж. неорг.хим., 1958, 3, с. 1295.
26. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. "Мир", М., 1980, с. 208.
27. Бабин П.Н. и др. Вестн. АН Каз.ССР, 1976, №3, с. 37.
28. Natta G., Passerini L. Gazz. chim. ital., 1929, 59, p.129.
29. Rigamonti R. Gazz. chim.ital., 1946, 76, p. 474.
30. Schneck R.V. Müller-Buschbaum H. Z. Anorg. allg.Chem., 1973, 398, p. 15.
31. Martini P.L., Bianchini A. J.Appl.Chem., 1969, 19, p.147.
32. Levy-Clement C., Michel A. Ann.Chim., 1975, 10, p. 63.
33. Carli F. Atti R. Accad.Lincei.Rend., 1925, 1, p. 533.
34. Conflaut P., Boivin J.-C., Tridot G. C.R.Acad.Sci., 1974, C279, p. 457.
35. Aurivillius B. Ark.Kem.Min., 1943, 16A, p. 1.
36. Горохова Л.Г., Махметов М.Ж., Чупраков В.И. Деп.ВИНИТИ 22 дек. 1975, №3723-75 Деп.

37. Yanagase T., Suginochara Y., Shigematsu K. J. Mining. Met. Inst. Jap., 1975, 91, p. 673.
38. Wanmaker W.L., Hoekstra A.H., Verriet J.G. Recueil trav. chim., 1967, 86, p. 537.
39. Селиванова Н.М., Шнейдер В.А., Стрельцов Н.С. Ж. неорг. хим., 1959, 4, с. 1481.
40. Шатемиров К.Ш., Лоцикая С.Ф. Изв. АН Кирг. ССР, сер. естеств. и техн. наук, 1960, 2, с. 79.
41. Trömel M., Zietzen-Reichnack H. Z. anorg. allg. Chem., 1970, 378, p. 232.
42. Князева Р.Н., Гущина А.С. Ж. неорг. хим., 1968, 13, с. 1703.
43. Селиванова Н.М., Шнейдер В.А., Стрельцов Н.С. Ж. неорг. хим., 1960, 5, с. 2272.
44. Caillere S., Robegnin T. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 1962, 85, p. 48.
45. Абакумов А.С., Хохлов А.Д., Резникова Н.Ф. Радиохимия, 1980, 22, с. 137.
46. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Ж. неорг. хим., 1978, 23, с. 2902.
47. Eichler B. Kernenergie, 1976, 19, p. 307.
48. Оганесян Ю.Ц. и др. ОИЯИ, P15-12370, Дубна, 1979.
49. Маслов О.Д. и др. ОИЯИ, 18-12210, Дубна, 1979.
50. Bruchertseifer H. et al. Radiochemica Acta, 1979, 26, p. 139.
51. Данилин В.Н., Яценко С.П. Труды ин-та хим. Уральского фил. АН СССР, 1968, №18, с. 86.
52. Flerov G.N., Ter-Akopian G.M. Pure Appl. Chem., 1981, 53, p. 909.
53. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, P12-82-63, Дубна, 1982.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 января 1982 года.

Жуйков Б.Л.

P12-82-64

Возможность газохимической идентификации сверхтяжелых элементов

Предложен метод газохимического концентрирования из природных образцов и идентификации сверхтяжелых элементов /СТЭ/ в области $z=108-116$, включающий возгонку в токе водорода / $z=112-116$ / и кислорода / $z=108-110$ /, поглощение элементов 115 и 116 фильтром из CaO при 1100°C в кислороде и термохроматографическое разделение в водороде. Проведено концентрирование фракций ряда аналогов СТЭ из некоторых образцов - продуктов переработки геотермальных вод полуострова Челекен с очисткой от летучих макрокомпонентов As, Mo, Pb, Zn и др. с помощью фильтров из CaO, SiO₂ и жидкого алюминия. Из фракций возгонов приготовлены ультратонкие чистые /от урана/ мишени, необходимые для поиска СТЭ методом вынужденного деления на пучке α -частиц.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Zhujkov B.L.

P12-82-64

The Possibility of Gas Chemical Identification of Superheavy Elements

A method for gas-chemical isolation from natural samples as well as for identification of superheavy elements (SHE) in the $z=108-116$ region is suggested, including sublimation in a hydrogen stream ($z=112-116$), oxygen stream (108-110), absorption of elements 115 and 116 by CaO-filter (1100°C) in oxygen and thermochromatographic separation in hydrogen. Isolation of fractions of some analogues of SHE from a few samples obtained from the Cheleken peninsula water is carried out. The isolation include purification from As, Mo, Pb, Zn a.o. volatile microcomponents by using CaO, SiO₂ and liquid Al filters. Ultrathin and pure targets are prepared and used for searching for SHE by the method of induced fission on the cyclotron α -particle beam.

The investigation has been performed at the Laboratory of the Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.