

С4136

3-426

1619 / 2-77

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



25/4-77

P6 - 10334

И.Звара, В.З.Белов, В.П.Доманов, Б.Л.Жуйков,  
Т.Реетц, З.Хюбнер, М.Р.Шалаевский

ЛЕТУЧЕСТЬ МЕНДЕЛЕВИЯ  
И ЕГО БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. I

1976

P6 - 10334

И.Звара, В.З.Белов, В.П.Доманов, Б.Л.Жуйков,  
Т.Реец, З.Хюбнер, М.Р.Шалаевский

ЛЕТУЧЕСТЬ МЕНДЕЛЕВИЯ  
И ЕГО БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. I



## Летучесть менделевия и его бинарных соединений.

Изучалось испарение металлического менделевия из жидкого лантана при температуре 1150° в сравнении с поведением ряда лантаноидных и актиноидных элементов. Менделевий и фермий проявляют большую летучесть, чем калифорний и двухвалентные редкоземельные элементы.

Изотоп  $^{256}\text{Md}$  получался при облучении берклия-249 ионами неона-22 с энергией 125 МэВ, эффективное сечение реакции достигает  $3,10^{-30}\text{см}^2$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1976

## The Volatility of the Mendeleevium and Its Binary Compounds

The evaporation of the metallic mendeleevium from molten lanthanum at a temperature of 1150°C has been investigated in comparison with the behaviour of some lanthanides and actinides. The mendeleevium and the fermium have higher volatility compared with that of californium and bivalent lanthanides. The isotope  $^{256}\text{Md}$  was produced by bombarding a  $^{249}\text{Bk}$  target with  $^{22}\text{Ne}$  ions with the energy of 125 MeV, the effective cross section of the reaction was about  $3,10^{-30}\text{см}^2$ .

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1976

## Введение

Давно известно, что элементы семейства 5f обнаруживают намного большее разнообразие валентностей, чем элементы семейства 4f - лантаноиды. Однако "актиноидная концепция" /1/ часто толковалась слишком прямолинейно, и в результате долгие годы лишь немногие исследователи занимались поиском новых окислительных состояний трансурановых элементов. Ситуация изменилась после открытия семивалентного состояния нептуния /2/, и сейчас широко изучаются состояния элементов первой половины актиноидного семейства. Несравненно меньше имеется экспериментальных работ по тяжелым актиноидам ввиду трудностей их получения и уменьшающихся с ростом атомного номера времен жизни. Изучена прежде всего сравнительная устойчивость  $2^+$ -состояния в водных растворах, которое обнаружено уже у Cf, а у элемента 102 оно даже устойчивее состояния  $3^{+3/3}$ . Имеются указания на существование  $\text{Md}^+$  в жестких восстановительных условиях в неводной среде /4,5/. Отклонения от "строго лантаноидного /или актиноидного/" характера элементов 4f и 5f соответственно проявляются и в свойствах летучести металлов /т.е. в металлической валентности /6/ / и обнаруживают замечательную корреляцию с устойчивостью окислительных состояний. В частности, Sm, Eu, Tm и Yb намного более летучи, чем остальные лантаноиды, и таким же образом ведут себя Cf и Fm /7,8/ по сравнению с Ac, Cm и Bk. Эти данные очень ценны для теоретической химии. Полуколичественное их объяснение основывают на сопоставлении энергии промотирования основного состояния свободных атомов в валентное состояние E.

Промотирование обычно требует перехода f электрона на d уровень более высокой оболочки /5,9-12/. Для лантаноидов и для актиноидов до кюрия значения E уже точно известны из оптических спектров /12/. Поэтому, в свою очередь, данные о химических свойствах тяжелых актиноидов могут быть использованы для суждения о структуре их атомов и для предсказания других свойств.

Мы заинтересовались изучением летучести самых тяжелых актиноидов и их соединений. В своих прежних работах по соединениям трансактиноидов /13-15/ мы доказали, что можно создать экспрессные методики измерения летучести и таким образом преодолеть трудности, обусловленные малыми временами жизни самых тяжелых элементов. Кроме того, для известных элементов удалось показать, что "микролетучесть" /т.е. испарение единичных атомов и молекул, или же десорбция их с поверхности/ хорошо коррелирует с "макролетучестью", т.е. с характеристиками чистых фаз соответствующих веществ /энтальпия сублимации, температура кипения и т.п./. Таким образом можно оценивать последние величины из результатов опытов с единичными атомами /16-18/.

В настоящей работе излагается экспериментальный подход к изучению летучести менделевия и его соединений и приводятся результаты первых опытов.

### О получении $^{256}\text{Md}$

До настоящего времени для химического изучения использовался только изотоп  $^{256}\text{Md}$  /изотопы с массами 257 и 258 более долгоживущие, но их синтез представляет очень трудную задачу/.  $^{256}\text{Md}$  имеет период полураспада 1,3 ч, в 90% случаев испытывает К-захват /в 10% -  $\alpha$ -распад/ /19,20/, превращаясь в  $^{256}\text{Fm}$ .

Последний имеет период полураспада 2,63 ч /92% - спонтанное деление, 8% - альфа-распад/ /21/. Регистрацию  $^{256}\text{Md}$  обычно ведут по  $^{256}\text{Fm}$ .

Американские авторы применяли при изучении менделевия для синтеза реакцию  $^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$ . Преимуществом этого способа является высокий выход: эффективное сечение реакции достигает  $10^{-27} \text{ см}^2$  /при  $E_\alpha = 30 - 42 \text{ МэВ}$ / /19/, и вследствие этого при токе  $\alpha$ -частиц 10 мкА и толщине мишени в несколько мкг  $^{253}\text{Es} / \text{см}^2$  получается около миллиона атомов  $^{256}\text{Md}$  в час. Энергия отдачи достаточна для выбивания атомов  $^{256}\text{Md}$  из столь тонкого слоя, что используется для отделения продукта от материала мишени. Однако  $\alpha$ -активный  $^{253}\text{Es}$  имеет период полураспада всего 20 дней, и для осуществления долговременной программы изучения менделевия приходится многократно готовить эту высокоактивную мишень /0,5 Ки/10 мкг  $^{253}\text{Es}$  /.

В дубненских химических работах ранее /4,23/ использовалось облучение толстой урановой мишени ионами  $^{22}\text{Ne}$  с максимально достижимой на ускорителе У-300 энергией 176 МэВ. Реакция  $^{238}\text{U}(\text{Ne}, p \text{ Zn})^{256}\text{Md}$  имеет эффективное сечение около  $10^{-33} \text{ см}^2$  при  $E_{\text{Ne}} = 130 - 145 \text{ МэВ}$  /24/. Реальный выход при максимальном токе  $^{22}\text{Ne}^{4+}$  на внутреннем пучке У-300 /около 50 мкА/ достигает тысячи атомов  $^{256}\text{Md}$  в час. Этот способ требует предварительного химического извлечения менделевия из облученной мишени с ее разрушением, причем замена мишени на внутреннем пучке приводит к потерям ускорительного времени.

Вместе с тем в недавних опытах по синтезу  $^{260}\text{Ku}$  при облучении  $^{249}\text{Bk}$  ионами  $^{15}\text{N}$  /энергия 80-90 МэВ/, выполненных в Дубне /25/ и в Беркли /26/, было замечено, что как один из "побочных продуктов" облучения образуется  $^{256}\text{Md}$  с эффективным сечением порядка  $10^{-31} \text{ см}^2$ . Полагая, что образование  $^{256}\text{Md}$  вряд ли специфично для данной бомбардирующей частицы, мы облучали  $^{249}\text{Bk}$  также другими тяжелыми ионами. Мы нашли /см. ниже/, что при облучении  $^{249}\text{Bk}$  ионами  $^{22}\text{Ne}$  с энергией 123 МэВ эффективное сечение реакции образования  $^{256}\text{Md}$  равно примерно  $3 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2$ . Тогда при токе ионов  $^{22}\text{Ne}$  в  $10^{12} / \text{с}$ , что представляет стандартное значение для выведенного пучка У-300, и толщине мишени 500 мкг  $^{249}\text{Bk} / \text{см}^2$  /при этом большая часть атомов отдачи вылетает из мишени/ можно получать

десятки тысяч атомов  $^{256}\text{Md}$  в час. Этот способ получения  $^{256}\text{Md}$  лишен недостатков других двух способов, упомянутых выше.

#### Осуществление синтеза и измерение активности $^{256}\text{Md}$

Мишень представляла собой слой окиси берклия толщиной  $150 \text{ мкг/см}^2$ , нанесенный в виде пятна диаметром 8 мм на титановую /7 мк/ или золотую /5 мк/ фольгу, которая зажималась для отвода тепла в медную "кассету", охлаждаемую проточной водой. Для снижения энергии пучка от начальных 176 МэВ до нужного значения использовались алюминиевые тормозные фольги. Атомы отдачи вбивались в "сборник" - алюминиевую фольгу толщиной 5 мк, размещенную на расстоянии 5 мм от мишени. Интенсивность пучка ионов непрерывно измерялась цилиндром Фарадея.

Для измерения спонтанного деления использовались проточные пропорциональные счетчики размерами  $18 \times 30 \times 45 \text{ мм}^3$  с одной нитью по оси, работающие на смеси  $\text{Ar}$  с 5-10%  $\text{CH}_4$  в качестве рабочего газа. При помещении препарата на внутреннюю стенку счетчика эффективность счета событий спонтанного деления составляла около 80% при практически полном отсутствии фона.

На рис. 1 приведена кривая распада спонтанно делящихся активностей при облучении  $^{249}\text{Bk}$  ионами  $^{22}\text{Ne}$ . В результате обработки этой кривой и других аналогичных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ "Минск-32" было найдено, что эффективное сечение образования  $^{256}\text{Fm}$  прямо в ядерной реакции составляет <10% от выхода  $^{256}\text{Md}$ . Поэтому, если время облучения значительно меньше периода полураспада  $^{256}\text{Md}$ , можно получать весьма чистые препараты  $^{256}\text{Md}$  для химических экспериментов.

Заметим еще, что  $^{256}\text{Fm}$  образуется также при  $\beta^-$ -распаде изомера  $^{256\text{m}}\text{Es}$  с  $T_{1/2} = 7,6 \text{ ч}$ . Кривые распада прослеживались нами в некоторых случаях на протяжении

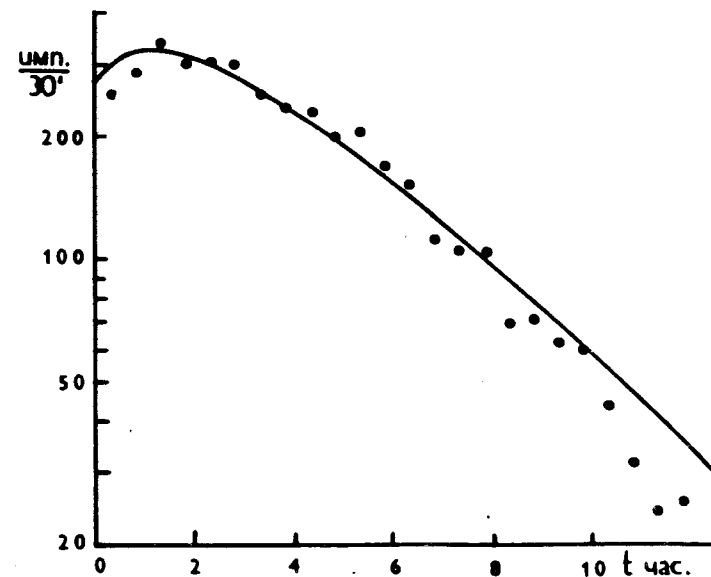


Рис. 1. Распад спонтанно делящейся активности /точки/ при облучении  $^{249}\text{Bk} + ^{22}\text{Ne}$ . Время облучения - 2,0 ч. Сплошная кривая - расчет после определения параметров методом наименьших квадратов.

нескольких суток; компонента с  $T_{1/2} = 7,6 \text{ ч}$  не была замечена, что дает для эффективного сечения образования  $^{256}\text{Es}$  предел  $< 10^{-31} \text{ см}^2$ .

#### Испарение Md из жидкого лантана

Эксперименты проводились на установке, схематически изображенной на рис. 2. В кварцевую трубку внутренним диаметром 12 мм, выложенную внутри титановой фольгой, подавался гелий со скоростью 30 мл/мин, причем технический газ очищался пропусканием через стружку металлического циркония, нагретую до  $700^\circ\text{C}$ . В титановый тигель внутренним размером  $\Phi 6 \times 3 \text{ мм}$  помещалось 50 мг металлического лантана, механически очищенного от слоя окисла непосредствен-

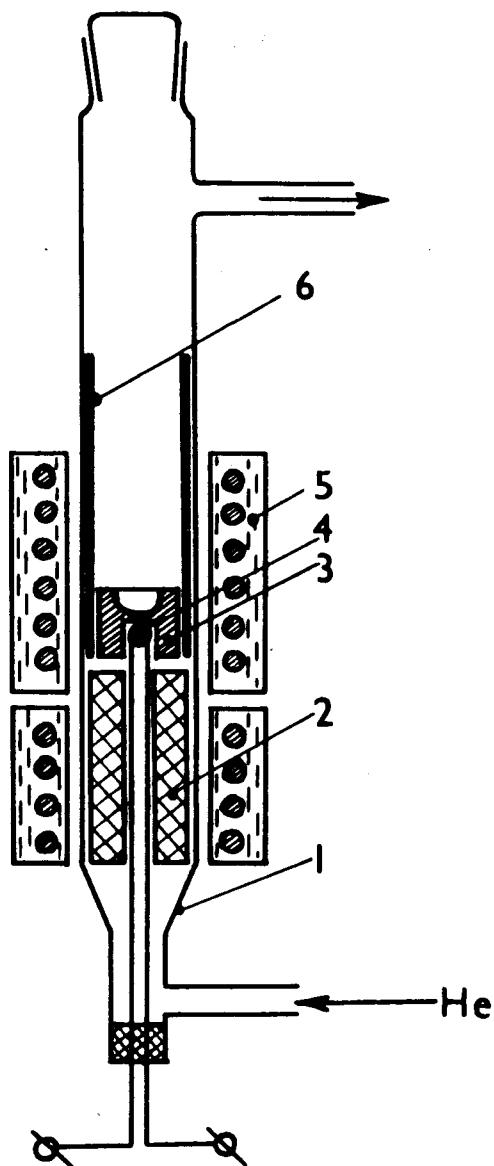


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 - кварцевая трубка, 2 - геттер /цирконий/, 3 - титановый тигель, 4 - спай термопары, 5 - нагреватель, 6 - танталовая фольга.

но перед использованием. Сюда же помещался алюминиевый сборник /1 мг/, содержащий Md, а также кусочек алюминиевой фольги /2 мг/, на которой был выпарен азотнокислый раствор различных радиоактивных элементов - отметчиков. Тигель помещали в трубку и нагревали в течение 10 или 30 мин до 1150°C, при этом испарившиеся продукты осаждались на танталовой фольге, температура которой изменялась от 1150 до 100°C. Затем фольгу вынимали из печи, разрезали на несколько частей по температурным зонам и немедленно помещали в счетчик спонтанного деления. После окончания этих измерений /как правило, через сутки/ с помощью Ge(Li) детектора  $\gamma$ -излучения и Si(Au) детектора  $\alpha$ -излучения измерялось распределение ряда элементов на танталовой фольге. Так как измерение остаточного количества Md в расплаве затруднено, часть алюминиевого сборника помещали сразу в счетчик спонтанного деления и вычисляли количество переработанного Md и Fm по

Таблица 1  
Свойства радиоактивного излучения, использованные для количественного определения изотопов

Изотоп	Вид излучения	Энергия излучения (% на распад)	Другие линии в спектре, подтверждающие идентификацию (% на распад)
$^{249}\text{Cf}$	$\gamma$ , $\alpha$	388,2 кэВ (70) 5,8 МэВ (85)	333,5 кэВ (16) .
$^{241}\text{Am}$	$\gamma$ , $\alpha$	59,54 кэВ (35,3) 5,48 МэВ (85)	- .
$^{154}\text{Eu}$	$\gamma$	123,1 кэВ (40,5)	248, кэВ (6,6)
$^{169}\text{Yb}$	$\gamma$	197,8 кэВ (40)	177, кэВ (22) 110 кэВ (18)
$^{139}\text{Ce}$	$\gamma$	165,85 кэВ (81)	-

Таблица 2

№ опыта	Время опыта, мин.	Образец	% осажденной активности					Идентиф. с. д. активности		
			Ce	Eu	Yb	Am	Cf			
1	30	Ta 1	-	28	32	6	30	3 модельный опыт		
		Ta 2	-	27	42	1	41			
		Ta 3	-	5	2	-	3			
		Ta 4	-	12	1	-	2			
		Ta 5	-	-	-	-	-			
		Σ	0	72	77	7	76			
2	10	Ta 1	-	9	33	2	33	4 модельный опыт		
		Ta 2	-	6	13	-	9			
		Ta 3	-	13	9	-	4			
		Ta 4	-	-	-	-	-			
		Σ	0	28	55	2	46			
3.	30	Ta 1	-	26	66	5	51	13	Fm (Md)	
		Ta 2	-	8	10	-	15			
		Ta 3	-	16	-	-	12	93	Md, Fm	
		Ta 4	-	28	-	-	1			
		Ta 5	-	-	-	-	-			
		Σ	0	78	76	5	79	106		
4.	30	Ta 1	-	12	37	6	23	5	Fm (Md)	
		Ta 2	-	11	23	-	40			
		Ta 3	-	36	1	-	3	45		
		Ta 4	-	-	-	-	-			
		Σ	0	59	61	6	66	50		
5.	10	Ta 1	-	18	39	3	26	6	33	Fm (Md)
		Ta 2	-	7	3	-	3			
		Ta 3	-	-	-	-	-	13	Md (Fm)	
		Ta 4	-	3	-	-	-			
		Ta 5	-	-	-	-	-			
		Σ	0	28	42	3	29	52		
6.	10	Ta 1	-	26	52	1	42	63	Fm (Md)	
		Ta 2	-	11	1	-	3			
		Ta 3	-	-	-	-	-	2		
		Ta 4	-	-	-	-	-			
		Σ	0	37	53	1	45	65		

соотношению наведенных  $\gamma$ -активностей этой части и образца, подлежащего химической обработке.

В табл. 1 приведены сводные данные об излучении изотопов, поведение которых прослеживалось в наших экспериментах.

В предварительных методических опытах было установлено, что редкоземельные и актиноидные металлы адсорбируются из газовой фазы на поверхности тантала и не диффундируют вглубь; диффузия наблюдалась в случае никеля, который также испытывался для сбора летучих продуктов. На титане же при 1150°C ни один из изучаемых элементов не адсорбировался. Этим и определился выбор материала для тигля и фольги для осаждения паров.

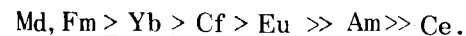
В табл. 2 представлены результаты выполненных нами опытов с Md, а также результаты некоторых модельных опытов. Зоны осаждения на танталовой фольге пронумерованы в порядке уменьшения температуры. Некоторое различие в данных опытах обусловлено различным порядком измерения спонтанной активности, а также неодинаковым температурным режимом.

Анализ кривых распада спонтанно делящейся активности показал, что как Fm, так и Md испаряются из расплава, при этом иногда удавалось на более низкотемпературной части танталовой фольги собрать большее количество Md, чем Fm.

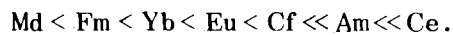
Наблюдаемый в большинстве случаев второй пик Eu, возможно, обусловлен образованием летучего низшего окисла /29/.

Проведенные опыты позволяют сделать следующие выводы:

1. Актиноиды и лантаноиды по эффективности испарения из жидкого La(Al) образуют следующий ряд:

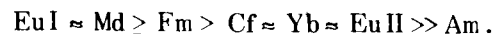


При этом за 30 мин из 50 мг расплава La(Al) улетучивается большая часть Md, Fm, Yb, Cf, Eu, а Ce не испаряется вовсе. Это говорит, скорее всего, о соотношении давления паров этих элементов, поскольку по значениям энтальпии сублимации они образуют ряд /11,27/.



Хотя, возможно, играет роль и различная скорость диффузии в жидком La(Al).

2. По "летучести" /по величине обратной температуры осаждения/ на тантале актиноиды и лантаноиды располагаются в следующем порядке:



Cf, Yb и Eu адсорбируются на тантале при 1150°С обратимо, а Am — необратимо. Md, Fm имеют существенно более низкую температуру осаждения на тантале, чем Am и Cf.

Авторы приносят глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постановку темы и постоянную поддержку данной работы. Мы признательны В.Н.Косякову и Ю.С.Короткину за изготовление циклотронных мишеней и Д.В.Петрову за помощь в проведении экспериментов.

#### Литература

1. G.T.Seaborg. Paper 21.1. The Transuranium Elements NNEs, Vol. 14B, Div. IV. N.Y. Mc Graw Hill Co. 1949.
2. Н.Н.Крот, А.Д.Гельман. ДАН, 177, 124 /1967/.
3. N.B.Mikheev, A.N.Kamenskaya, I.A.Rumer, V.I.Spitsyn, R.A.Dyachkova, N.A.Rozenkovitch. Radiochem. Radioanal. Lett. 9, 247 (1972).
4. J.Maly, T.Sikkeland, R.Silva, A.Chiorso. Science, 160, 1114 (1968).
5. Н.Б.Мухеев, В.И.Спицын, И.А.Румер, А.Н.Каменская, Б.А.Гвоздев, Н.А.Розенкевич, Л.А.Ауэрман. ДАН, 208, 1146 /1973/.
6. W.H.Zachariasen. J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 3487 (1973).
7. J.A.Fahey, J.R.Peterson, R.D.Baybarz. Inorg.Nucl.Chem.Lett., 8, 101 (1972).
8. J.Merinis, Y.Legoux, R.Boussieres. Radiochem.Radioanal.Lett., 13, 221 (1973).
9. L.J.Nugent, R.D.Baybarz, J.L.Burnett. J.Phys.Chem., 73, 1177 (1969).
10. О.П.Чаркин. Ж. структ. хим., 15, 985 /1974/.
11. B.Johanssen, A.Rosengren. Phys.Rev. B, 11, 1367 (1975).
12. L.Brewer. J.Opt.Soc.Am., 61, 1101 (1971).

13. И.Звара, Л.К.Тарасов, М.Крживанек, Су Хун-Гуй, Т.С.Зварова. ДАН, 148, 555 /1963/.
14. I.Zvara. In: Transplutonium 1975, North Holland-Elsevier, 1976, p. 11.
15. И.Звара, В.З.Белов, В.П.Доманов, М.Р.Шалаевский. Радиохимия, 18, 371 /1976/.
16. 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. Радиохимия, 12, 565 /1970/.
17. V.Eichler. J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4001 (1973).
18. И.Звара. Сб. Прогнозирования в учении о периодичности. М., Наука, 1976, с. 92.
19. R.W.Hoff, E.K.Hulet, R.J.Dupzyk, R.W.Lougheed, J.E.Evans. Nucl.Phys.A. A169, 641 (1971).
20. P.R.Fields, J.Ahmad, R.F.Barnes, R.K.Sjoblom, E.P.Horwitz. Nucl.Phys., A154, 407 (1970).
21. R.W.Hoff, J.E.Evans, E.K.Hulet, R.J. Dupzyk, B.J.Qualheim. Nucl.Phys., A115, 225 (1968).
22. A.Ghiorso, B.G.Harvey, G.R.Choppin, S.G.Thompson, G.T.Seaborg. Phys.Rev., 98, 1518 (1955).
23. K.A.Gavrilov, E.Gwuzd, J.Stary, Wang Tung Seng. Talanta, 13, 471 (1966).
24. Г.Беранова, И.Брандштетр, В.Друин, В.Ермаков, Т.Зварова, М.Крживанек, Я.Малы, С.Поликанов, Су Хун-Гуй. Nukleonika, 7, 462 (1962).
25. G.N.Flerov. JINR E7-10128, Dubna, 1976: CERN 76-13, Geneva, 1976, p. 742.
26. A.Ghiorso. CERN 76-13, Geneva, 1976; p. 548.
27. F.David, K.Samhoun, R.Guillaumont, L.J.Nugent. In: Heavy Element Properties, North Holland/Amer. Elsevier, 1976; p.97.
28. J.W.Ward, W.Müller, G.F.Kramer. In: Transplutonium 1975, North Holland Elsevier, p.161.
29. H.A.Eick, N.C.Baenziger, L.Eyring. J.Amer.Chem.Soc., 78, 5147 (1956).

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 декабря 1976 года.