

С 413 8  
2-813

4/5-67

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р6 - 3076



Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский,  
И. Звара

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 102.  
1. АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДА 102-ГО ЭЛЕМЕНТА  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

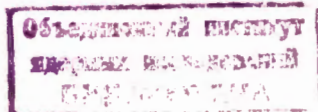
1966

Р6 - 3076

Ю.Т. Чубурков, Р. Цалетка, М.Р. Шалаевский,  
И. Звара

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 102.  
1. АДСОРБЦИЯ ХЛОРИДА 102-ГО ЭЛЕМЕНТА  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Направлено в "Радиохимию"



4701/1 ср.

Первые сведения о химическом поведении 102-го элемента, по-видимому, были получены в работе <sup>/1/х/</sup>, посвященной изучению химических свойств 104-го элемента. В спонтанно делящихся продуктах облучения плутония-242 ионами неона-22, наряду со <sup>260</sup>104, присутствует изотоп 102-го элемента с массой 256<sup>/2/</sup>,  $T_{1/2} = 6+2$  сек<sup>/3/</sup>. (Это в основном  $\alpha$ -активное ядро в  $\sim 1/150$  случаев испытывает спонтанное деление<sup>/4/</sup>). В продуктах облучения мишени скорость счета осколков деления нуклидов <sup>260</sup>104 и <sup>256</sup>102 примерно одинакова (одно событие за несколько часов работы)<sup>/2/</sup>. В опытах по химии курчатовия молекулы хлорида <sup>260</sup>104 подавались потоком газа к детекторам осколков деления через 4-метровую трубку и адсорбционный фильтр, на которых сорбировались, как было показано, хлориды элементов III группы - кюрия и калифорния.

Осколки деления ядер <sup>256</sup>102 не были зарегистрированы на этих детекторах. Предполагалось, что хлорид 102-го элемента также сорбируется, так как, по существующим предсказаниям, этот элемент должен быть "акти-нидом"<sup>/5/</sup> или же "кюридом"<sup>/6/</sup>.

Принципиально отсутствие треков на детекторе можно было объяснить большой летучестью хлорида 102-го элемента (период полураспада 6 сек., а время счета на детекторе 0,7 сек). Не исключив этой возможности, нельзя было делать окончательного вывода о химическом характере нового элемента.

Следовательно, еще не было однозначного ответа на вопрос, является ли 102-ой элемент аналогом элементов III группы или значительно отличается от них.

---

х/Работа<sup>/13/</sup> с сообщением об открытии и изучении химических свойств nobelia оказалась ошибочной.<sup>/14,3,8,15,16,17/</sup>

Поэтому мы провели специальные опыты со  $^{256}_{102}$ , чтобы экспериментально проверить представления о свойствах 102-го элемента и структуре VII периода Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Цель настоящей работы заключалась в сравнении поведения 102-го элемента с поведением элементов Tb, Cf и Fm в процессах хлорирования и адсорбции.

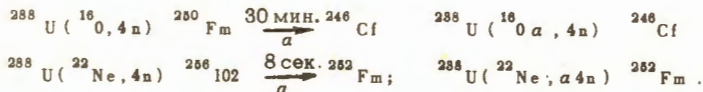
### Экспериментальная часть

Опыты проводились на аппаратуре для экспрессного непрерывного разделения продуктов ядерных реакций, установленной в камере циклотрона многозарядных ионов ОИЯИ (У-300)<sup>/7/</sup>. Она схематически показана на рис. 1.

Мишень (1), облучаемая потоком ускоренных тяжелых ионов (2) берется настолько тонкой, чтобы продукты ядерных реакций вылетали из нее за счет отдачи. Атомы отдачи тормозятся в потоке азота, непрерывно продуваемого за мишенью (объем 3), и затем хлорируются с помощью паров  $NbCl_5 + ZrCl_4$  или одного  $NbCl_5$ .

Хлориды в большей или в меньшей степени транспортируются газовым потоком и в результате распределяются между последующими частями аппаратуры. Конкретные условия экспериментов - температура, парциальные давления паров хлоридов, материал стенок газового тракта - даны в табл. 1.

В настоящей работе использованы  $\alpha$ -активные изотопы:  $^{149}_{Tb}$ ,  $T_{1/2} = 4,1$  часа (10%  $\alpha$ -распад);  $^{246}_{Cf}$ ,  $T_{1/2} \approx 37$  часов;  $^{260}_{Fm}$ ,  $T_{1/2} \approx 30$  мин;  $^{282}_{Fm}$ ,  $T_{1/2} \approx 23$  часа, и  $^{256}_{102}$ ,  $T_{1/2} = 6$  сек. Эти изотопы получались облучением сложной мишени, состоящей из окисей  $^{238}_{U}$  и  $^{144}_{Sm}$  (обогащение 95%) в весовом отношении 9:1. Облучение проводилось ионами кислорода - 16 и неона - 22 (энергии указаны в табл. 1). Калифорний, фермий и 102-ой элемент получались в результате следующих реакций и процессов /8,9/:



$^{148}_{Gd}$  и  $^{149}_{Tb}$  образуются в результате реакций передачи нуклонов при облучении  $^{144}_{Sm}$ .

Из данных об эффективных сечениях указанных реакций <sup>18</sup>/ следует, что при энергии <sup>22</sup>Ne, равной 110 Мэв, примерно 40% общего количества <sup>252</sup>Fm, находящегося в продуктах длительного облучения, образовалось в результате распада <sup>256</sup>102. Аналогично существенная часть <sup>246</sup>Cf, найденного после облучения ионами <sup>16</sup>O, является продуктом распада <sup>250</sup>Fm. Производилось определение количества <sup>149</sup>Tb, <sup>246</sup>Cf и <sup>252</sup>Fm на четырехметровой трубке (4), инертном фильтре (5) и на химическом фильтре (6) или в ловушке (7), где конденсировался хлорирующий агент. С этой целью после окончания облучения аппаратура разбиралась на части и продукты ядерных реакций смывались с каждой части отдельно. В растворы, которые использовались для смывов, добавлялись в качестве носителей La (1 мг), Ce (10 мг) и <sup>166</sup>Eu, который служил для определения химического выхода. Затем осаждались фториды LaF<sub>3</sub> и CeF<sub>3</sub>, проводилось окисление KBrO<sub>3</sub> и отделение церия осаждением йодата. Для дальнейшей очистки использовалась экстракционная хроматографическая колонка с ди-(2-этил-гексил)-фосфорной кислотой на фторопласте (0,25 мл/г); размер колонки 80 x 3 мм. Вымывание лантана проводилось при комнатной температуре 0,5N HNO<sub>3</sub>, калифорний, фермий, тербий а также европий элюировались вместе 3N HNO<sub>3</sub>, и раствор упаривался на платиновой подложке.

Идентификация изучаемых изотопов осуществлялась по энергии  $\alpha$ -частиц и периодам полураспада.

Альфа-радиоактивные препараты измерялись на спектрометрических установках с полупроводниковыми детекторами площадью 2,5 см<sup>2</sup> и 100-канальным амплитудным анализатором. Эффективность детекторов = 20%, стабильность аппаратуры давала возможность проводить многосуточные измерения. Фон в области энергий  $\geq$  8 Мэв был равен нулю. Альфа-активность препаратов измерялась в диапазоне энергий от 2,5 до 9 Мэв, чтобы одновременно регистрировать  $\alpha$ -частицы всех изучаемых элементов и возможных примесей. Измерения проводились почти непрерывно в течение нескольких суток.

На рис. 2 показаны участки спектра в области энергий  $\alpha$ -частиц <sup>149</sup>Tb, <sup>246</sup>Cf и <sup>252</sup>Fm за 35 часов измерений. За время всех измерений не было зарегистрировано  $\alpha$ -частиц с энергией выше энергии  $\alpha$ -частиц <sup>252</sup>Fm.

## Результаты и обсуждение

Распределение данного изотопа вдоль газового тракта, которое устанавливается в продолжительном опыте, является результатом ряда процессов. Оно зависит от кинетики реакции хлорирования атома, массопередачи из потока газа на поверхность стенок, адсорбции и десорбции молекул хлоридов, образования и осаждения аэрозольных частиц, химического взаимодействия молекул с поверхностью стенок и т.п.

Основную роль в изучаемых нами системах играет, по-видимому, адсорбционная задержка молекул на поверхности тракта<sup>/7,10/</sup>. Она замедляет скорость переноса молекул адсорбирующегося соединения по тракту по отношению к скорости потока инертного газа. Это явление, как известно, используется в газовой хроматографии.

Время прохождения потока от мишени до химического фильтра или ловушки конденсата составляет  $\approx 0,2$  сек. При условиях, указанных в табл. 1, изотопы элементов, образующих сравнительно летучие хлориды ( $Sb, Nb, Zr, Hf, Cu$ ), проходят это расстояние за время  $\leq 0,4$  сек., т.е. без существенной задержки, и накапливаются только на химически активном фильтре (6) или в ловушке (7) (рис. 1). В химических фильтрах использовалась хемосорбция на хлориде натрия<sup>/7/</sup>. В то же время изотопы элементов, образующих менее летучие хлориды ( $Na, Sc$ , лантаниды,  $Sm, Cf$ ), после опытов продолжительностью до 70 часов на 98-99% сорбировались на трубке и фильтре<sup>/1,7/</sup>.

Исследование распределения хлоридов последней группы между трубкой и фильтром показало, что и они несколько дифференцируются.

Данные, приведенные в табл. 2, иллюстрируют сказанное выше.

Процессы конденсации и адсорбции обусловлены одними и теми же силами. Поэтому в первом приближении теплоты адсорбции молекул различных соединений находятся в соотношении, близком к соотношению их теплот испарения или же температур кипения. Этим объясняется наблюдаемое соответствие между адсорбционным поведением и летучестью хлористых соединений.

Результаты, полученные при изучении элемента 102, приведены в табл. 1. Для каждого изотопа количество атомов, найденное на трубке, принято за 100; число атомов на фильтрах выражено в долях от этого количества. Указаны

стандартные отклонения, определяемые полным числом зарегистрированных актов распада изотопа. В случаях, когда приводимая величина основана на регистрации очень малого или нулевого числа распадов, указаны наиболее вероятные величины и их соответствующие доверительные границы из пуассоновского распределения <sup>11,12/</sup>. Как уже отмечалось выше, поведение атомов <sup>246</sup>Cf определяется по дочернему изотопу <sup>282</sup>Fm. В случае отличия свойств хлорида 102-го элемента от свойств хлоридов III группы <sup>282</sup>Fm должен распределиться между частями аппаратуры таким образом, чтобы имело место неравенство отношений:

$$\frac{\text{количество атомов } ^{246}\text{Cf} ( ^{149}\text{Tb} ) \text{ на хим. фильтре,}}{\text{количество атомов } ^{246}\text{Cf} ( ^{149}\text{Tb} ) \text{ , полученных в опыте.}} \neq \frac{\text{количество атомов } ^{282}\text{Fm} \text{ на хим. фильтре}}{\text{количество атомов } ^{282}\text{Fm} \text{ , полученных в опыте.}}$$

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что доли атомов на инертном и химическом фильтрах, полученные для <sup>282</sup>Fm, не превышают соответствующих долей для <sup>246</sup>Cf и <sup>149</sup>Tb. Если бы хлорид 102-го элемента был заметно летуч, распределение <sup>282</sup>Fm должно было бы сместиться в сторону движения газа. Так как на фильтре и последующих за ним частях аппаратуры количество <sup>246</sup>Cf, <sup>149</sup>Tb не превышает нескольких процентов, то принципиально достижимая чувствительность обнаружения такого смещения является достаточно высокой. Следует подчеркнуть, что поведение <sup>246</sup>Cf определяется в значительной мере химическим поведением его материнского изотопа <sup>250</sup>Fm (см. выше).

Полученные результаты и изложенные выше представления показывают, что элемент 102 образует сильно сорбирующийся и, следовательно, мало летучий хлорид. Подобие свойств хлоридов 102-го элемента и хлоридов фермия, калифорния и лантанидов, получило прямое подтверждение. Оно, несомненно, указывает на сходство химического характера 102-го элемента, более легких тониевых и лантанидных элементов.

#### В ы в о ы

1. Впервые изучались химические свойства 102-го элемента.
2. Хлорид 102-го элемента по летучести (адсорбируемости из газовой фазы на поверхности твердых тел) близок к хлоридам Tb, Cf и Fm.

3. Высокая степень очистки 104-го элемента от спонтанно делящегося <sup>256</sup>102 в экспериментах по химической идентификации <sup>280</sup>104 /1/ была обусловлена резким различием в летучести хлоридов этих элементов.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н. Флерову за постановку проблемы и постоянный интерес к работе, а также Б.В. Шилову, Б.Ф. Бутенко, Г.В. Букланову и В.З. Белову за помощь в экспериментах.

#### 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, 83 (1966); Доклад на Международной конференции по физике тяжелых ионов. Дубна, 1966.
2. Г.Н. Флеров, Ю.Ш. 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, 310 (1964).
3. Г.Н. Акальев, А.Г. Демин, В.А. Друин, Ю.В. Лобанов, Б.В. Фефилов, Г.Н. Флеров, Л.П. Челноков. Препринт ОИЯИ, Р-2938, Дубна, 1966.
4. В.А. Друин, Н.К. Скобелев, Б.В. Фефилов, Г.Н. Флеров. Препринт ОИЯИ, Р-1580, Дубна, 1964.
5. Г. Сиборг, Дж.Кац. Актиниды. ИЛ, М., 1955.
6. М.И. Райссинский. Ядерная химия и ее приложения. ИЛ, М, 1961.
7. И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка, Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ, Р-2548, Дубна, 1966.
8. Е.Д. Донец. Диссертация, ОИЯИ, Дубна, 1966.
9. Е.Д. Донец, В.А. Шеголев, В.А. Ермаков. Атомная энергия, 16, 195(1964).
10. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Ю.Т. Чубурков. Радиохимия, 8, 77 (1966).
11. V.N. Regener. Phys. Rev., 84, 161 (1951).
12. R.E. Bell. Amer. J. Phys., 33, 219 (1965).
13. P. Fields, A. Friedman, J. Milsted, H. Atterling, W. Forsling, Z. Holm, B. Astrom. Phys. Rev., 107, 1460 (1957).
14. A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. Walton, G.T. Seaborg. Phys. Rev. Lett., 1, N 1, 17 (1958).
15. Г.Н. Флеров и др. Доклад на Международной конференции по физике тяжелых ионов, Дубна, 1966.



16. В.Л. Михеев, В.И. Илющенко, М.Б. Миллер, С.М. Поликанов, Г.Н. Флеров, Ю.П. Харитонов. Препринт ОИЯИ, Р-2839, Дубна, 1966.
17. Б.А. Загер, М.Б. Миллер, В.Л. Михеев, С.М. Поликанов, А.М. Сухов, Г.Н. Флеров, Л.П. Челноков. Препринт ОИЯИ, Р-2470, Дубна, 1966.

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 декабря 1966 г.

Таблица 1

№№ эксп.	Энергия ионов, эв		Носитель	Части аппара- туры	Т (°С)	Матери- ал	Распределение изотопов вдоль пробника <sup>x/</sup>		
	<sup>18</sup> O	<sup>22</sup> Ne					<sup>140</sup> Tb ***	<sup>246</sup> Cf [ <sup>260</sup> Fm + <sup>246</sup> Cf]	<sup>262</sup> Fm [ <sup>266</sup> 102 + <sup>262</sup> Fm]
I	90	II0	NbCl <sub>5</sub> 0,2мм. рт.ст	трубка	250- 300	тефлон	100±7	100±18	100±10
				инертн. фильтр	250	стекло	8,7 <sup>+2,1</sup> -1,7	5,4 <sup>+7,4</sup> -3,9	1,2 <sup>+2,7</sup> -1,0
				химич. фильтр	300	NaCl	1,1 <sup>+0,5</sup> -0,4	1,4 <sup>+2,3</sup> <sup>xx</sup> -1,4	0,7 <sup>+1,4</sup> -0,6
2	90	II0	NbCl <sub>5</sub> 0,2мм. рт.ст	трубка	300- 350	стекло	100±6	100±11	100±15
				инертн. фильтр	300	стекло	7,5 <sup>+2,2</sup> -1,1	16 <sup>+10</sup> -6,7	5,5 <sup>+8,2</sup> -3,9
				химич. фильтр	300	NaCl	6,5 <sup>+2,2</sup> -1,7	2,5 <sup>+4,8</sup> -2,1	2,0 <sup>+3,3</sup> <sup>xx</sup> -2,0
3	98	II0	NbCl <sub>5</sub> 0,2мм. рт.ст. ZrCl <sub>4</sub> 0,05мм. рт.ст	трубка	300- 350	стекло	100±0,5	100±12	100±22
				инертн. фильтр	300	стекло	1,3±0,05	0,5 <sup>+0,9</sup> <sup>xx</sup> -0,5	1,4 <sup>+2,3</sup> <sup>xx</sup> -1,4
				ловушка	30	конденс. NbCl <sub>5</sub> + ZrCl <sub>4</sub>	1,3±0,1	0,8 <sup>+1,3</sup> <sup>xx</sup> -0,8	2,4 <sup>+4,0</sup> <sup>xx</sup> -2,4

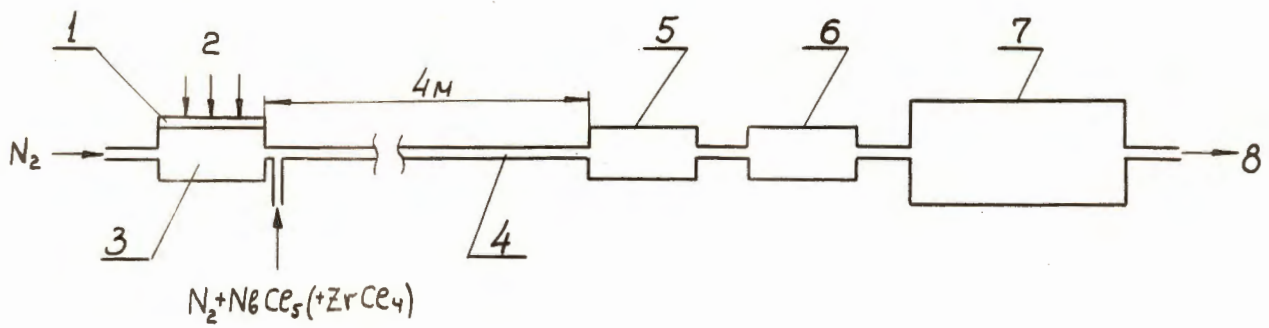
<sup>x/</sup> Количество изотопов, осевших на трубке, в каждом эксперименте принято за 100.

<sup>xx/</sup> Не было зарегистрировано ни одного импульса.

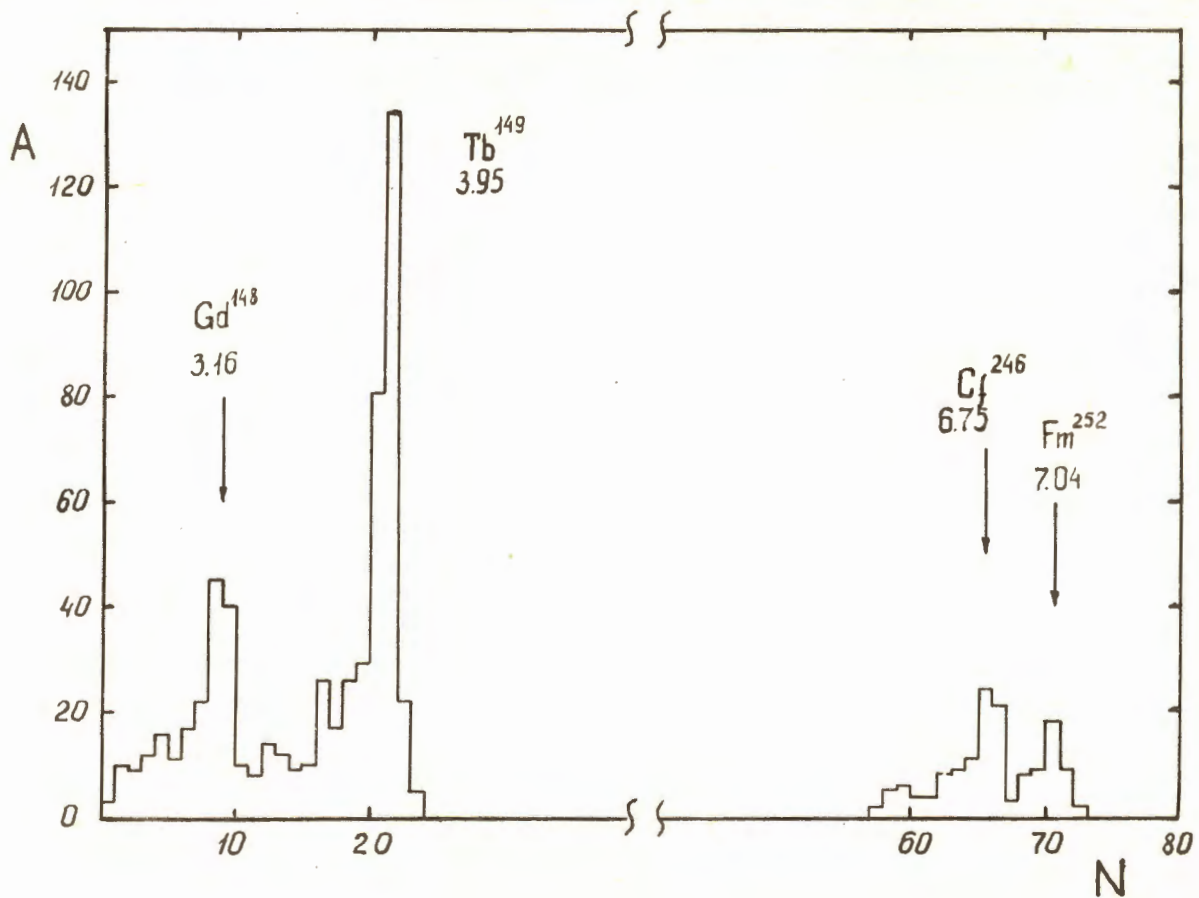
<sup>xxx/</sup> Распределение <sup>146</sup>Gd отдельно не приводится.

Т а б л и ц а 2

Х л о р и д	$T_{\text{кип}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{опыта}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	П р и м е ч а н и е
$\text{SnCl}_4$	113	200	Не задерживается на трубке и инертном фильтре.
$\text{HfCl}_4$	317 возг.	250-350	- , -
$\text{ZrCl}_4$	331 возг.	250-350	- , -
$\text{JnCl}_3$	498 возг.	250	Задерживается на инертном фильтре.
		350	Не задерживается на инертном фильтре.
$\text{ScCl}_3$	1077	250	Задерживается на трубке и инертном фильтре.
		350	> 20% проходит через инертный фильтр.
$\text{LnCl}_3$	1700	250-350	> 80% задерживается на трубке.
$\text{AmCl}_3$	1752	250-350	Кюриум: > 90% задерживается на трубке.



Р и с. 1



Р и с. 2