

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Ж 847

Р6-88-109

**Б.Л.Жуйков, Ю.Т.Чубурков, С.Н.Тимохин,
Ким У Зин, И.Звара**

**ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ ЭЛЕМЕНТ 104 - КУРЧАТОВИЙ
p-ЭЛЕМЕНТОМ?**

Хроматография атомов в токе водорода

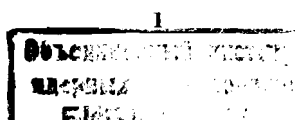
Направлено в журнал "Radiochemica Acta", ФРГ

1988

ВВЕДЕНИЕ

Изучение химии новейших трансурановых элементов открывает возможность по-новому осмыслить закономерности Периодической системы Менделеева. В 1966 году в нашей лаборатории были впервые экспериментально исследованы химические свойства элемента 104 в работе, нацеленной на его химическую идентификацию^{1/}. Было показано, (см. также работы^{2-5/}), что элемент 104 - курчатовий (Ku) образует относительно легколетучее хлористое соединение, близкое по поведению к хлориду гафния, в то время как элементы 103, 102 и другие трансплутониевые элементы дают труднолетучие соединения, напоминающие хлоридов лантаноидов. Это означало, что была экспериментально локализована верхняя граница "актиноидного семейства" в VII периоде и окончательно подтверждено его существование. Согласно известной концепции Сиборга, оно должно в целом напоминать семейство лантаноидов в VI периоде. Немногочисленные работы по химии растворов элемента 103^{6/} и элемента 104^{7,8/} также подтверждают эту границу. На основании этого нового доказательства высокой симметрии таблицы Менделеева можно было ожидать, что в атомах "трансактиноидных" элементов будет постепенно заполняться электронная оболочка 6d. Тогда Ku, как первый из них, должен характеризоваться электронной структурой $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$, т.е. входить в подгруппу Ti, Zr, Hf и быть химическим аналогом гафния в традиционном понимании.

В последнее время, однако, высказывались некоторые сомнения, дает ли простая экстраполяция вниз по подгруппе Периодической системы правильное предсказание электронной структуры атомов трансактиноидов и некоторых физико-химических свойств этих элементов. Согласно опубликованным релятивистским расчетам атомной электронной структуры элемента 103^{9/}, "релятивистские эффекты" приводят к тому, что основным состоянием атома является $[Rn]5f^{14}d^07s^2p_{1/2}^1$ вместо ожидаемого по аналогии с лутецием $[Rn]5f^{14}6d^13/27s^2$. Основываясь на этих результатах, Келлер^{10/} предположил, что и у 104-го элемента структура $[Rn]5f^{14}6d^07s^2p_{1/2}^2$ может быть устойчивее, чем $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$. Тогда элемент 104 мог бы оказаться р-элементом, в какой-то степени близким к свинцу, имеющему структуру



$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 p_{1/2}^2$; отметим, однако, замкнутость d-оболочки в последнем случае. В этой связи следует обратить внимание на то, что тяжелые p-элементы обладают довольно большой летучестью в металлическом состоянии и в соединениях, в частности, Rb несравненно более летуч, чем металлы и оксиды подгруппы Ti, Zr, Hf. Это является одной из наиболее ярких характеристик различий между тяжелыми элементами двух подгрупп IV группы Периодической системы. Известно, что значения энтальпии сублимации и термодинамические свойства ионов элементов в растворе связаны циклом Борна-Габера для электрохимического потенциала $\chi_{IO, II}$. Таким образом, вопрос о летучести элементарного курчатовия принципиально важен и с точки зрения обсуждения других химических свойств Cu. Поэтому мы сочли необходимым получить экспериментальные данные, которые позволили бы оценить хотя бы граничное значение энтальпии возгонки. Отметим, однако, что ни в одной из прежних работ по химии Cu $\chi_{I-3, 6-8}$ не было получено каких-либо указаний на его принадлежность к p-элементам.

Ранее в нашей лаборатории разрабатывался термохроматографический метод выделения и разделения тяжелых p-элементов. Айклер χ_{I2} нашел, что с водородом в качестве газа-носителя, в кварцевых колонках имеет место хорошая корреляция между значениями температур осаждения микроколичеств p-элементов или их энтальпий адсорбции (на кварцевой поверхности) и значениями энтальпии сублимации металлов. Эти факты были положены в основу подхода к экспериментальному изучению летучести металлического курчатовия. Основным результатом работы коротко сообщался ранее χ_{I3} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Необходимо было учесть особенности, обусловленные возможностью получения в реакциях с тяжелыми ионами лишь считанных атомов изотопа ^{259}Cu , живущего всего секунды и испытывающего спонтанное деление. Осколки деления можно регистрировать с помощью твердотельных трековых детекторов (слюда, кварц), которые, однако, работают лишь при температурах не выше 400°C . Поэтому мы не использовали термохроматографическую методику, а измеряли прохождение металлов через изотермическую колонку, нагретую до 1170°C , с последующим сбросом этой температуры по ходу газа, чтобы зарегистрировать спонтанно-делящиеся ядра Cu, если они, подобно свинцу, попадут на холодные детекторы, помещенные за колонкой.

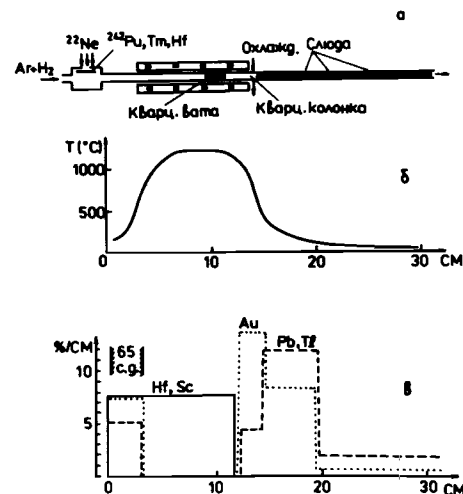


Рис. I.
 а - схема экспериментальной установки.
 б - температурный режим опыта.
 в - распределение радионуклидов, найденное после опыта (нормировано на суммарную активность каждого элемента в трубке).

На рис. Iа, б показана схема опыта, который был выполнен на пучке циклотрона У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Изотоп курчатовия ^{259}Cu ($T_{1/2} = 4,5$ с; 7% с.д.) получали, как и ранее χ_{I-3} , в ядерной реакции $^{242}\text{Pu} + ^{22}\text{Ne}$. Для одновременного синтеза изотопов Hf, Rb, Au в мишень из оксида плутония ($1 \text{ мг } ^{242}\text{Pu} / \text{см}^2$ на алюминиевой фольге, площадь около 2 см^2) были добавлены оксиды Sm ($0,2 \text{ мг/см}^2$), Tm ($0,2 \text{ мг/см}^2$) и Hf ($0,1 \text{ мг/см}^2$). Алюминиевая подложка мишени давала изотопы Sc. Продукты ядерных реакций - ядра отдачи, выбиваемые из мишени, тормозились в камере размерами $\varnothing 22 \text{ мм} \times 20 \text{ мм}$ в потоке газа - Ar + 5 об.% H₂ (высушен P₂O₅), непрерывно подаваемого в камеру с расходом 1 л/мин, и увлекались им в кварцевую трубку (колонку) внутренним диаметром 4 мм. Некоторая доля - в целом 70% - всех образовавшихся нуклидов осаждалась в камере и на коротком необогреваемом отрезке трубки и не доходила до зоны высокой температуры, которая служила собственно хроматографической колонкой. Элементы, нелетучие в условиях опыта, например, гафний, затем практически полностью задерживались в начальной части колонки и на фильтре из кварцевой ваты, размещенном в зоне 1170°C . Летучие элементы, такие, как Rb, проходили через фильтр и осаждались на выходе из печи на внутренней поверхности трубки и на поверхности вложенных слюдяных детекторов. В этой части трубка снаружи интенсивно охлаждалась водой, и температура здесь резко падала. За счет диффузионной кинетики осаднения на детекторы, размещенные при температуре ниже 430°C , падала значительная доля атомов и тех элементов, которые проходили

через колонку при 1170°C , но не прошли бы при 430°C . Детекторы в самом конце трубки были запылены золотом и палладием ($50 \text{ мкг}/\text{см}^2$), чтобы обеспечить поглощение даже столь легколетучих р-элементов, таких, как ртуть /14,15/.

Был проведен опыт продолжительностью 39 часов при энергии ионов ^{22}Ne на мишенном слое 120 МэВ и флюенсе ионов $1,3 \cdot 10^{17}$. Гамма-спектрометрическими измерениями отрезков трубки после опыта было найдено (рис.1в), что на участке с детекторами находится 70% от общего количества $^{196,197}\text{Tl}$ на трубке и 40% ^{186}Ir и ^{186}Pt . В то же время на этом участке обнаружено меньше 0,1% ^{165}Tm и ^{161}Er и столь же малая доля активности изотопов $^{43,44}\text{Sc}$. Указанные элементы адсорбируются практически целиком на коротком отрезке в начале трубки и колонки и на фильтре. На внутренних стенках кварцевой трубки, на сравнительно холодном самом начальном отрезке, было обнаружено 65 треков осколков деления (об их происхождении см. ниже).

За горячей зоной, на слюде и на внутренних стенках кварцевой трубки на участке со слюдой не было найдено ни одного трека осколка деления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В реакциях ускоренных ионов ^{22}Ne с Hg образуются нейтронодефицитные очень короткоживущие (по сравнению с продолжительностью эксперимента на ускорителе) изотопы золота. Из них ^{186}Au ($T_{1/2} = 11 \text{ мин}$) в результате распада превращается в ^{186}Pt (2 ч) и ^{186}Ir (16 ч). Платина и иридий нелетучи в атмосфере водорода при 1200°C /16/. Таким образом, распределение измеряемых нами ^{186}Pt и ^{186}Ir по колонке отражает поведение золота, которое достаточно летуче и проходит через колонку.

^{196}Tl (1,5 ч) и ^{197}Tl (2,8 ч) являются дочерними от ^{196}Pb (37 мин) и ^{197}Pb (43 мин; 8 мин). Так как в работе /12/ температура осаждения Tl в термохроматографической колонке была несколько ниже, чем у Pb , распределение изотопов Tl в настоящих опытах скорее всего отражает поведение именно таллия, а не свинца. Однако не должно быть существенной разницы в прохождении колонки между этими элементами.

В реакциях ^{22}Ne с $^{149,144}\text{Sm}$ образуются короткоживущие ^{165}Hg (75 с) и ^{161}Hg (17 с), которые в результате цепочек распада превращаются в относительно долгоживущие ^{165}Tm (30 ч) и ^{161}Er (3,6 ч) соответственно. Отсутствие последних на выходе высокотемпературной колонки означает, что гафний, а также и Er , Tm , Yb и

Lu нелетучи в условиях опыта. Металлические Yb , Tm и Er имеют существенно более низкую энтальпию возгонки $\Delta H_{\text{g}}^{\circ}$, чем золото, а Lu — лишь немного более высокую (рис.2). Это, по-видимому, означает, что все редкоземельные элементы, т.е. и скандий (примерно равный по летучести золоту) химически взаимодействуют с кварцем. Термодинамические оценки также указывают на это.

Треки осколков деления, зарегистрированные на коротком начальном участке трубки, могут происходить от спонтанного деления ^{259}Ku , имеющего эффективное сечение образования по спонтанному делению $6 \cdot 10^{-34} \text{ см}^2 /17/$, и от спонтанного деления ^{256}Fm (2,6 ч), который получается с примерно равным эффективным сечением /17/. Обнаруженное число треков — 65 — не противоречит оценкам ожидаемого суммарного их количества от Fm и Ku (учитывалось, что часть атомов могла попасть и в зону с более высокой температурой, где кварц как детектор не работает).

На основе эффективного сечения образования ^{259}Ku , оценки полного выхода в 35% (по Tl) и эффективности регистрации 60%, курчатовый, если он вел бы себя подобно свинцу, должен был дать не менее 30 регистрируемых треков и не менее 20 треков, если бы распределился подобно золоту (см.рис.1в).

Как было отмечено выше, значения энтальпии адсорбции, которые главным образом определяют различия во временах хроматографического удерживания микроколичеств разных элементов в атомарном состоянии, хорошо коррелируют со значениями $\Delta H_{\text{g}}^{\circ}$ металлических элементов. Необходимо помнить, что в режиме опытов истинное время эксперимента для короткоживущих нуклидов равно их времени жизни, а не номинальной продолжительности непрерывного опыта на пучке ускорителя. Поэтому полное отсутствие треков осколков деления на детекторах при ожидаемых $20+30$ означает лишь, что время удерживания атомов Ku на колонке по крайней мере в 4 раза больше периода полураспада ^{259}Ku , т.е. превышает 20 с. В то же время практически количественное прохождение ^{186}Au через горячую колонку позволяет утверждать, что время удерживания Au не менее чем в 6 раз ниже периода полураспада синтезируемого изотопа, т.е. оно короче 2 мин. Разница этих крайних оценок времен удерживания Au и Ku невелика, мы можем ее не учитывать и принять значение $\Delta H_{\text{g}}^{\circ}$ золота 370 кДж/моль в качестве оценки нижнего предела значения этой величины для Ku .

Оценка $\Delta H_{\text{g}}^{\circ}$ 370 кДж/моль для Ku , а также значения $\Delta H_{\text{g}}^{\circ}$ для элементов обеих подгрупп IV группы Периодической системы и результаты эмпирической экстраполяции по подгруппам на курчатовый приведены на рис.2.

Таким образом, энтальпия возгонки Ku по крайней мере в 2 раза больше, чем у Pb (180 кДж/моль). Экспериментальные данные как таковые не позволяют исключить возможности, что в условиях опыта Ku находится в виде, например, молекул оксидов, а не в виде

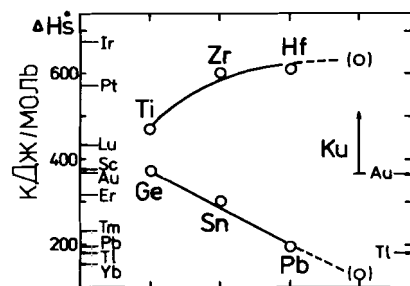


Рис.2.

Энтальпия возгонки элементов различных групп.

○ - ΔH_s° известных элементов IV группы;

(○) - ΔH_s° для Ku из экстраполяции по подгруппам;

↑ - экспериментальный предел ΔH_s° для Ku (настоящая работа).

свободных атомов. Однако Pb находится в атомарном состоянии и поэтому в любом случае показано, что курчатовий нельзя считать аналогом свинца.

Тот факт, что гафний, так же как и курчатовий, не проходит колонку, еще не доказывает близость свойств этих элементов в металлическом состоянии. К сожалению, методика настоящей работы и тем более термохроматография не могут быть использованы для более количественной характеристики различий в летучести между Ku и Ti , Zr , Hf . Для этого нужно было бы добиться заметного частичного прохождения колонки атомами $Ti + Hf$, что можно ожидать лишь при температурах, заведомо выше 1500°C. Это создает большие технические трудности, равно как и необходимость отделения курчатовия от актиноидов, которые могут быть источником "фона" при детектировании ядер курчатовия по спонтанному делению (см. выше о Fm). Еще более серьезным препятствием может быть образование оксидных форм $Ti + Hf$ в системе. Последние как твердые фазы исключительно малолетучи. Нет уверенности, что вообще можно выбрать газ-носитель и материал колонки так, чтобы экспериментировать со свободными атомами обсуждаемых элементов и при их истинно физической адсорбции на поверхности колонки.

Более реальна попытка количественного определения различий в свойствах курчатовия и гафния с использованием термохроматографии летучих галогенидов. Этому посвящены другие работы нашей лаборатории (см. обзор /13/).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность академику Г.Н.Флерову за поддержку и внимание к настоящей работе. Мы признательны В.П.Доманову за обсуждение результатов.

Литература

1. Звара И. и др. - Атомная энергия, 1966, т. 21, с. 83.
2. Звара И. и др. - Радиохимия, 1969, т. II, с. 163.
3. Звара И. и др. - Радиохимия, 1972, т. I4, с. II9.
4. Чубурков Ю.Т. и др. - Радиохимия, 1967, т. 9, с. 637.
5. Чубурков Ю.Т. и др. - Радиохимия, 1969, т. II, с. 394.
6. Silva R. et al. - Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1970, v. 6, p. 733.
7. Silva R. et al. - Inorg.Nucl.Chem.Lett., 1970, v. 6, p. 871.
8. Hulet E. et al. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1980, v. 42, p. 79.
9. Desclaux J.P., Fricke B. - J.Phys., 1980, v. 41, p. 943.
10. Keller O.L. - Radiochim.Acta, 1984, v. 37, p. 169.
11. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976.
12. Айхлер Б. Сообщение ОИЯИ Р12-7767, Дубна, 1974; J.Inorg.Nucl.Chem., 1973, v. 35, p. 4001.
13. Звара И. - В сб.: Международная школа-семинар по физике тяжелых ионов, Д7-87-68, Дубна: ОИЯИ, 1987, с. 145-156.
14. Айхлер Б., Ким Сон Чун. Сообщение ОИЯИ Р12-83-206, Дубна, 1983.
15. Жуйков Б.Л. Сообщение ОИЯИ Р12-82-63, Дубна, 1982. p. 11.
16. Zhuikov B.L. et al. - J.Radioanal.Nucl.Chem.Lett., 1987, v. 117,
17. Флеров Г.Н. и др. - В сб.: Международная конференция по физике тяжелых ионов, Д7-5769. Дубна: ОИЯИ, 1971, с. 125-143.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 февраля 1988 года.