

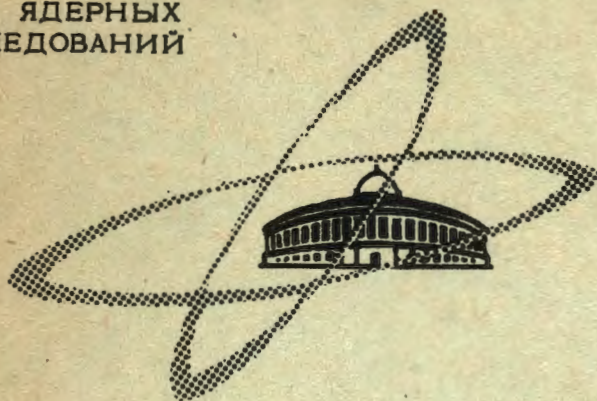
3-426

4/vii-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P7 - 3783



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

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104 - КУРЧАТОВИЯ

II. Химическое исследование спонтанно делящегося
изотопа с периодом полураспада 0,3 секунды ^{x/}

1968

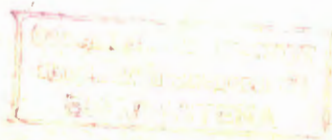
И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский

ОПЫТЫ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТА 104 - КУРЧАТОВИЯ

II. Химическое исследование спонтанно делящегося
изотопа с периодом полураспада 0,3 секунды ^{x/}

Направлено в Journal of Inorganic Nuclear Chemistry

^{x/} Часть I . Разработка метода изучения короткоживущих изотопов ^{/1/}.



Предсказания химических свойств 104 элемента, находящегося в седьмом периоде системы Менделеева, неизбежно основываются на определенном представлении о размещении элементов с $5f$ -электронами в этой системе. Поэтому экспериментальное изучение свойств нового элемента должно способствовать решению этой многократно обсуждавшейся проблемы.

Ранние попытки рассчитать порядковый номер, с которого начнется в атомах заполнение электронной подоболочки $5f$, приводили к сильно отличающимся результатам: указывались z от 90 до 95. Обзор этих работ дан Гайссинским^{/2/} и Сиборгом^{/3/}.

Другой подход заключался в отыскании правил, определяющих порядок заполнения подоболочек в зависимости от главного и азимутального квантовых чисел в первых шести периодах. Так, например, Виллар^{/4/} приводит сравнительно простые арифметические выражения для расчёта атомного номера элемента заданного периода и подгруппы. Клечковский^{/5/} нашёл, что общая тенденция состоит в последовательном заполнении групп квантовых уровней с одинаковой величиной суммы $(n + \ell)$ и внутри такой группы сначала заполняются уровни с большим n . Он указал, что найденные правила следуют из статистической теории атома. У обоих авторов получается полная аналогия электронного строения элементов шестого и седьмого периодов.

В настоящее время атомные структуры рассчитывают по наиболее строгому методу - Хартри-Фока^{/6,7/} с использованием современных электронных вычислительных машин, однако строение внешних оболочек тяжелых атомов все еще не удается предсказать вполне надежно^{/8/}. В сущности, как неоднократно отмечалось в^{/9,10/}, вопрос об электронной струк-

туре свободных атомов представляет только одну сторону проблемы, так как в случае тяжелых элементов химические свойства трудно вывести из этих структур. Поэтому размещение элементов с заполняющейся подоболочкой $5f$ в периодической системе должно основываться прежде всего на химических данных.

До открытия трансурановых элементов почти не возникало сомнений в том, что Th , Pa и V являются полными аналогами соответственно Nf , Ta и W . Исключением явились работы Виллара^{/11/}, приводившего некоторые физико-химические данные в пользу предположения об актинии как родоначальнике нового семейства, и Гольдшмидта^{/12/}, указывавшего на основании кристалло-химических и геохимических данных на возможность существования семейства торидов.

Однако после накопления сведений о свойствах первых трансуранов и особенно после опытов с америцием и кюрием Сиборг^{/3, 14-16/} пришел к выводу, что "ожидаемое семейство, подобное редкоземельному, начинается с актиния в том же смысле, как редкоземельное или лантанидное семейство начинается с лантана"^{/16/}. При этом своеобразный ход химических свойств элементов от актиния до америция объясняется близостью энергетических уровней $6d$ и $5f$ электронов. Подчеркивается, что важной опорной точкой для локализации семейства в периодической системе является устойчивость трехвалентного состояния кюрия, ион которого имеет семь $5f$ электронов. Сиборг помещает элементы, начиная с тория по элемент 103, отдельным рядом под таблицей, совершенно аналогично семейству лантанидов. Гайссинский^{/10, 17/} оспаривает интерпретацию некоторых химических данных, которые, по мнению Сиборга, свидетельствуют об определяющей роли подоболочки $5f$ электронов в развитии свойств по всему ряду трансактиниевых элементов. Гайссинский считает, что существенные различия в некоторых свойствах тория, протактиния и урана и известных элементов соответственно IV, V и VI групп, обусловлены скорее обычным развитием свойств элементов в группах. Поэтому он помещает торий, протактиний, уран под гафний, тантал и вольфрам и выделяет из таблицы два семейства - ураниды ($U-Am$) и кюриды (См - 103 элемент).

Если, по одним представлениям, 104 элемент должен однозначно быть экагафнием, то, по другим, можно, по-видимому, ожидать и некоторой аналогии с торием. Новые экспериментальные данные о самых тяжелых из известных элементов по очевидным причинам появляются редко. Исследования с весовыми количествами проводятся в настоящее время с элементами вплоть до калифорния ($z = 98$)/18,19/. По результатам качественных магнитных измерений в ионе $+8 \text{ Cf}$ имеется девять электронов $5f$.

Химическое поведение еще более тяжелых элементов до менделевия ($z = 101$)^{x/} включительно в следовых количествах изучалось в процессах соосаждения, хроматографического разделения на экстракционных и ионообменных колонках в присутствии комплексообразователей. Основной результат состоит в том, что имеется общее сходство химического поведения этих элементов с поведением трехвалентных лантанидов. Эти свойства с возрастанием атомного номера плавно изменяются, что, по-видимому, обусловлено, как и в случае лантанидов, постепенным уменьшением радиуса иона. 102 и 103 элементы не изучены.

Мы могли проводить исследования с $0,3$ -секундным спонтанно делящимся изотопом 104 элемента, впервые полученным в 1964 г. в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований путем облучения ^{242}Pu ускоренными ионами ^{22}Ne /28/. Идентификация порядкового номера нового нуклида в цитируемой работе выполнена ядерно-физическими методами: было показано, что функция возбуждения ядерной реакции имеет вид, характерный для реакций, идущих через компаунд-ядро с последующим испарением нейтронов. Добавочным подтверждением правильности идентификации служило отсутствие $0,3$ -секундной активности в продуктах облучения при таких комбинациях мишень-бомбардирующая частица, в которых могли образовываться только ядра с $z < 104$ ($^{242}\text{Pu} + ^{18}\text{O}$; $^{238}\text{U} + ^{22}\text{Ne}$).

Изучение и идентификация продуктов ядерных реакций, образующихся с предельно низкими выходами (регистрировался один акт распада $0,3$ -секундного изотопа за 6 часов работы ускорителя) встречает очевидные трудности. Поэтому исследование химических свойств изотопа представ-

^{x/}Работа/21/ с сообщением об открытии и изучении химических свойств элемента 102 - нобеля оказалась ошибочной/22-27/.

ляло первостепенный интерес и как возможность независимого подтверждения его атомного номера путем определения его места в периодической системе элементов. Из-за крайне низкого выхода изучаемого изотопа и малого времени его жизни требовался простейший способ сравнения свойств какого-либо соединения 104 элемента со свойствами однотипных соединений сопоставляемых с ним элементов.

Исходя из изложенного выше, важно было сравнить 104 элемент с гафнием, тяжелыми трансплутониевыми элементами, а также с торием. Наиболее подходящим для этого нам представлялось изучение летучести хлорида 104 элемента. Элементы, выбранные для сравнения, образуют устойчивые безводные хлориды, причём весьма характерное различие между элементами III и IV групп состоит в резко отличающейся летучести их высших хлоридов и соединений некоторых других типов. Трихлориды лантанидных элементов, америция, кюрия и др. известны как нелетучие вещества (т.кип. выше 1500°), в то же время тетрахлориды элементов IV группы сравнительно легко испаримы ($TiCl_4$ кипит при 136° , $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ возгоняются соответственно при 330° и 315°).

Согласно Полингу, это различие объясняется не разным характером химической связи в молекулах хлоридов элементов этих соседних групп, а различным пространственным строением их молекул, отражающим валентность элементов. Связь имеет сильно полярный характер в обоих случаях, так как электроотрицательность переходных металлов III и IV групп равна $1,1-1,5$, в то время как у хлора, например, она равна $3,1^{30/}$.

Но при конденсации пара, состоящего из плоских молекул трихлоридов редкоземельных элементов, ничто не препятствует сближению центрального металлического атома одной молекулы с атомами хлора соседних молекул. Это приводит к образованию решетки ионного типа и, следовательно, к высокой теплоте испарения. С другой стороны, в тетраэдрических молекулах четыреххлористых циркония и гафния центральный атом практически экранирован оболочкой из атомов хлора. Такие молекулы, соприкасаясь, связываются только дисперсионными силами. Образуются кристаллы с молекулярной структурой, где каждая молекула сохраняет свою индивидуальность. Молекулы парообразного четыреххлористого тория также имеют тетраэдрическое строение, но длина связи $Tb-Cl$ ($2,61 \text{ \AA}$) сущест-

венно больше, чем длина связи $Zr - Cl$ ($2,33 \text{ \AA}$). Отсюда, видимо, менее полная экранировка атома в молекуле, объясняющая тот факт, что в кристаллическом $ThCl_4$ на близкое расстояние к иону тория подходят четыре атома хлора от соседних молекул. Этим, вероятно, и определяется сравнительно высокая температура кипения $ThCl_4$ (920°).

Таким образом, летучесть хлористых соединений (величина температуры кипения и теплоты испарения) может быть чувствительным индикатором не только валентности элемента, но и деталей пространственного строения молекул, связанных с электронной структурой центрального атома.

В 1 части настоящего сообщения / 1/ был рассмотрен экспрессный непрерывный метод разделения элементов - продуктов ядерных реакций - с тяжелыми ионами, основанный на хлорировании атомов отдачи в газовой фазе и последующем адсорбционном разделении газообразных хлоридов. Было показано, что в условиях, подобранных для изучения 104 элемента, адсорбционное поведение хлористых соединений известных элементов находится в однозначном соответствии с теплотами испарения этих соединений. Таким образом, этот метод позволяет решить поставленную задачу, так как по теплотам испарения соединений можно судить, аналогом какой группы элементов является новый элемент.

На рис. 1 показана схема экспериментальной аппаратуры. Принцип опыта сводится к следующему. Атомы - продукты облучения мишени, вылетающие из нее за счёт отдачи, тормозятся в потоке азота, непрерывно пропускаемого за мишенью. Они хлорируются до высших хлоридов вводимыми в газ парами пятихлористого ниобия и четыреххлористого циркония, которые одновременно служат носителями следовых количеств других летучих хлоридов /31/. Ранее было показано, что при $250-300^\circ$ атомы элементов, образующих хлориды с температурой кипения (возгонки) ниже 300° и с теплотой испарения $\Delta H_{\text{исп.}} \leq 16$ ккал/моль (в частности, гафний), проходят по газовому тракту (трубка, инертный фильтр) от мишени к детекторам спонтанного деления за время $t_d \leq 0,5$ сек. Более высококипящие хлориды имеют значительно большее время переноса t_d и, например, даже долгоживущие изотопы лантанидных элементов в опыте продолжительностью до нескольких суток не попадают на детекторы (ко-

эфициент очистки (k) равен ≈ 100). На основании результатов изучения модельной системы лантаниды – гафний были выбраны условия опытов с 0,3-секундным спонтанно делящимся изотопом.

Если 104 элемент – экагафний, и образует летучий хлорид, то при температуре 200° или несколько выше его молекулы должны достаточно быстро проходить по газовому тракту (трубка – инертный фильтр), и его распад (спонтанное деление) будет зарегистрирован слюдяными детекторами осколков деления, вдоль которых направляется газовый поток. Если же 104 элемент не является экагафнием и образует нелетучий хлорид, он будет транспортироваться и детектироваться при значительно более высокой температуре.

Как показано ниже, в результате опытов было установлено, что 0,3-секундный изотоп образует сравнительно летучее (слабо адсорбирующееся) хлористое соединение, близкое по свойствам к хлоридам элементов четвертой побочной группы. Краткое сообщение о выполнении этих экспериментов было опубликовано ранее^{/32/}, в настоящей работе дается полное описание проведенных исследований и приведены данные и результаты экспериментов, выполненных позже.

Экспериментальная часть

Аппаратура

Схема экспериментальной установки на рис. 1 включает лишь те части, которые были необходимы в экспериментах с 0,3-секундным спонтанно делящимся изотопом. Отдельные узлы аппаратуры будут подробно описаны в следующей части настоящей серии.

Мишень размером 10 x 20 мм² представляла собой слой двуокиси плутония (800 мкг/см²), нанесенный на алюминиевой фольге толщиной 9 мк. Изотопный состав плутония: ²⁴²Pu – 97%, ²⁴⁰Pu – 1,5 %, ²³⁸Pu – 1,5%. Атомы отдачи, среди которых были спонтанно делящиеся изотопы с z , равным 104 и меньше, тормозились в объеме за мишенью. Через него непрерывно пропускался поток нагретого до 300° азота при давлении в объеме 1,5–1,8 ата. Объемный расход азота составлял 18–20л/мин.

(здесь и ниже объемные расходы приведены к нормальным условиям). Пробег атомов отдачи в азоте и типичных условиях эксперимента по оценке равен ≈ 6 мм, среднеквадратичный разброс $\approx 2,5$ мм. Глубина объема составляла 11 мм. Заторможенные атомы увлекались газовым потоком в отводящую трубку, в которую на расстоянии 3 см от мишени вводился поток азота (0,5 - 1 л/мин), содержащий пары пятихлористого ниобия и четыреххлористого циркония. Отказ от введения носителей в объем за мишенью позволяет избежать их радиолиза под действием пучка ускоренных ионов. В противном случае радиолиз носителей приводит к образованию нелетучих продуктов, которые осаждаются на мишени и препятствуют вылету атомов отдачи. Количественные данные о результирующем составе газовой смеси приведены в таблице 1.

Отводящая трубка длиной 4 м состояла из оболочки, изготовленной из нержавеющей стали 1X18N9T, в которую закладывались трубки-вкладыши внутренним диаметром $\approx 3,5$ мм из различных материалов. По трубке газ подавался к фильтру, который вместе с последующими частями аппаратуры находился уже вне камеры циклотрона. Фильтр представлял собой герметическую оболочку из нержавеющей стали, внутрь которой, в случае необходимости, вставлялись сосуды из других материалов, чтобы поверхность всего тракта была одинаковой природы. Зазоры между внутренними сосудами и оболочкой уплотнялись. Фильтр заполнялся, как правило, раздробленным материалом стенок тракта. Переходные отрезки коммуникаций также выкладывались соответствующим материалом (см. таблицу 1).

Слюдяные детекторы для обнаружения спонтанно делящихся изотопов, переносимых газовым потоком, размещались в двух последовательно соединенных плоских камерах из нержавеющей стали. Внутренние размеры камеры - 10 x 60 x 600 мм или 8 x 60 x 600 мм. Дно и крышка камер были покрыты пластинками слюды толщиной 30 мк. Таким образом, общая рабочая площадь детекторов составляла 1400 см^2 при объеме 720 или 430 см^3 в зависимости от высоты. Давление в камере с детекторами было 1,2-1,3 ата.

После прохождения между детекторами газ направлялся в охлаждаемую воздухом цилиндрическую ловушку, в которой происходила конденсация паров хлоридных носителей. С целью более эффективного улавливания пылевидного конденсата в сосуде был сделан лабиринт из неполных пере-

городок для инерционного осаждения аэрозолей. Газ, выходящий из ловушки, выбрасывался в атмосферу через жидкостный фильтр.

Отдельные части аппаратуры нагревались с помощью электродочей или нагревательных спиралей, навитых прямо на коммуникациях. Отклонения температуры от среднего значения вдоль тракта от мишени до детекторов не превышали 15°C .

Газовая смесь

Основным компонентом газового потока был азот. Применялся технический газ, содержащий меньше 1% кислорода. Перед подачей в установку азот пропускался через слой металлического кальция, нагретого до 200° , ватный фильтр и ловушку, охлаждаемую жидким азотом через хладопровод до -150° . Чтобы получить определенную упругость пара носителей, часть азота пропусклась через сосуд объемом 600 см^3 , заполненный NbCl_5 или смесью NaNbCl_6 с ZrCl_4 . Поступление носителей в аппаратуру регулировалось изменением расхода газа через сосуд и температуры, которая поддерживалась на заданном уровне терморегулятором.

При применении в качестве носителей смеси паров NbCl_5 и ZrCl_4 вместо простого испарения твердого NbCl_5 использовалось термическое разложение соединения NaNbCl_6 . Это позволяло загружать в сосуд вместе кристаллы ZrCl_4 и NaNbCl_6 причем в выходящем газе отношение парциальных давлений паров NbCl_5 и ZrCl_4 имело нужное значение, равное ≈ 3 .

Для контроля за содержанием носителей в рабочей смеси в точке между детекторами осколков деления и ловушкой конденсата непрерывно отбиралась часть горячего газа ($0,5\text{ л/мин}$) и анализировалась на суммарное содержание хлоридов один раз в 10 минут. Кроме того, по общей убыли веса сосудов с кристаллическими хлоридами и по весу конденсата в ловушке осуществлялась дополнительная проверка данных анализа.

В качестве носителей использовались пятихлористый ниобий специальной очистки, содержащий 0,035% Ta и $< 0,01\%$ Fe, Ti, Si, Al. Двой-

ное соединение готовилось сплавлением порошка пентахлорида ниобия с химически чистым хлористым натрием в пирексовых запаянных ампулах при 250° . Ампулы перед закрытием эвакуировались. Тетрахлорид циркония марки "чистый" подвергался добавочной очистке двукратной возгонкой или сплавлением с хлоридом натрия и последующим термическим разложением полученного двойного соединения. Кристаллы NaNbCl_6 и ZrCl_4 в сухом боксе дробились до размера 3–5 мм и загружались в сосуд для носителей.

Слюдяные детекторы осколков деления

Для детектирования редких актов деления нужна высокая эффективность регистрации при практически полном отсутствии фона. Слюда оказалась наиболее подходящим материалом для детекторов в условиях химических экспериментов/33/. В специальных опытах было показано, что при температуре 300° в атмосфере паров применяемых носителей первичные треки заметно не отжигаются в течение нескольких суток, в то время, как, например, на стекле они регрессируют полностью через 6–8 часов при 200° .

Существуют следующие возможные источники ложных событий на детекторах, не связанных со спонтанным делением продуктов ядерных реакций:

- треки осколков спонтанного деления примесей урана в слюде за геологические промежутки времени;

- спонтанное деление примесей и поверхностных загрязнений ураном за время эксперимента;

- вынужденное деление примесей и загрязнений ураном в результате облучения детекторов нейтронами, излучаемыми работающим ускорителем.

- спонтанное деление вещества мишени – плутония, который может в определенной степени переноситься газовым потоком к детекторам.

В естественной слюде имеется от 10 до 10^5 следов осколков спонтанного деления на см^2 , поэтому она не может прямо применяться для детектирования редких событий. В нашей лаборатории был разработан

надежный метод предварительной обработки слюды, позволивший полностью избавиться от помех, вызываемых этими "древними" следами^{/33/}. Это достигалось отжигом пластинок слюды в течение 6 часов при 600° с последующим травлением концентрированной плавиковой кислотой в течение 72 часов при комнатной температуре. Число следов осколков уменьшается на 30–40%, а оставшиеся приобретают форму ромбических пирамидальных углублений глубиной 3–4 мк и размером 100 мк.

Обработанная слюда, применявшаяся в качестве детектора, для проявления "свежих" треков травилась в течение трех часов. При этом свежие следы имели ромбическое сечение с поперечным размером 15 мк и глубиной ≈ 10 мк. Это обеспечивало их надежную идентификацию в присутствии большого числа следов "древнего" происхождения – в контрольном опыте отжигалась площадь слюды, на которой имелось $1 \cdot 10^7$ древних треков и не было обнаружено ни одного события, которое можно было бы принять за свежий след.

Для детекторов, применяемых в химических опытах, отбирались партии мусковита с содержанием урана 0,01 – 0,02 мкг/см³, имеющего не более 100 древних следов на 1 см² поверхности. С помощью облучения выборочных образцов слюды интенсивным потоком нейтронов проверялось, что примеси урана распределены в слюде гомогенно. Комбинированная обработка для снятия "древних" следов проводилась непосредственно перед использованием слюды в экспериментах, травление и просмотр на свежие следы – сразу после окончания опыта. При указанном содержании урана на площади 1400 см² должен возникать один след спонтанного деления примерно за 1000 лет, поэтому такой источник фона неопасен.

Большую опасность представляет вынужденное деление урана. Поэтому сосуд с детекторами защищался слоем 20 см парафина и 0,5 мм кадмиевой жести, что снижало эффект вынужденного деления в 5 раз. С помощью урановых препаратов в контакте со слюдой, размещенных в различных точках вблизи детекторов, проводились прямые измерения нейтронного потока от работающего ускорителя. При указанной выше концентрации урана в слюде нейтроны должны вызывать одно деление на всей площади детекторов за 300 суток. Это время в несколько раз больше суммарной продолжительности всех экспериментов. Принимались специаль-

ные меры, чтобы исключить возможность случайного загрязнения поверхности детекторов ураном (3 мкг урана должен дать один акт деления за 3 суток работы на ускорителе). Для контроля поиски треков велись не только на поверхности слюды, обращенной к газовому промежутку, но и на обратной стороне пластинок. Загрязнения детекторов не наблюдалось.

При указанном выше составе смеси изотопов плутония в мишени происходит около $7 \cdot 10^6$ α -распадов и 70 актов спонтанного деления в минуту (общее количество плутония на мишени равно 1,5 мг). Поэтому при попадании на детекторы 0,005 мкг плутония, т.е. $3 \cdot 10^{-6}$ доли его общего количества на мишени будет зарегистрирован один акт деления за трое суток. Альфа-активность такого количества плутония равна 2000 расп./мин. После опыта слюда помещалась в ионизационную камеру с сеткой (геометрия 2π) для измерения α -активности. В этих условиях легко могло быть обнаружено загрязнение слюды плутонием в количествах, гораздо меньших опасного.

Используемые ядерные реакции и измерения

По имеющимся данным /28/, эффективное сечение ядерной реакции синтеза 0,3-секундного изотопа имеет вид колоколообразной функции с максимумом при энергии ионов ^{22}Ne в 114 Мэв (л.с.) полуширина кривой около 8 Мэв. Одновременно с изотопом 104 элемента при облучении плутониевой мишени ионами неона образуются два других спонтанно делящихся нуклида, принадлежащих к трансплутониевым элементам.

Это, во-первых, ^{242}Am ($T_{1/2} = 0,014$ сек), который при энергии ^{22}Ne , равной 114 Мэв, имеет выход (по спонтанному делению) приблизительно в 150 раз больше, чем выход изотопа 104 элемента. С повышением энергии его сечение образования растет, и при 125 Мэв становится в ~5 раз больше.

Выход (по спонтанному делению) другого нуклида при 114 Мэв приблизительно равен выходу 0,3-секундного изотопа. При 125 Мэв его сечение достигает $8 \cdot 10^{-32}$ см² /28/. В работе /28/ этот эффект деления был приписан изотопу $^{256}\text{102}$. Однако в настоящее время можно лишь утверж-

дать, что он принадлежит одному из тяжелых трансураниевых элементов/29/.

Один эксперимент продолжался, как правило, в течение 2-3 суток. Интенсивность пучка ионов $^{22}\text{Ne}^{4+}$ достигала 1,2 мка, т.е. $1,8 \cdot 10^{12}$ частиц в секунду. Исходя из эффективного поперечного сечения реакции $1,2 \cdot 10^{-34} \text{ см}^2$, толщины мишени $1,8 \cdot 10^{18}$ атомов ^{242}Pu на см^2 , можно ожидать образования одного атома изотопа 104 элемента на интегральный поток частиц $5 \cdot 10^{15}$.

В продуктах облучения мишени был идентифицирован ряд нуклидов ($^{242,244}\text{Cm}$, ^{246}Cf , ^{24}Na , $^{44,44m}\text{Sc}$ и др.). В некоторых опытах одновременно с плутониевой мишенью облучалась небольшая мишень из смеси изотопов самария для получения изотопов $^{170,171}\text{Hf}$.

Поведение некоторых из этих нуклидов в химическом процессе контролировалось. Для этого после окончания длительного эксперимента вся активность из отдельных частей аппаратуры смывалась, растворы радиохимически анализировались на содержание соответствующих элементов и проводились радиометрические измерения. Изотопы кюрия и калифорния окончательно идентифицировались с помощью экстракционной хроматографии с ДЭГФК и по спектрам α -частиц, которые измерялись на спектрометрах с кремниевыми детекторами (разрешение 30-50 кэВ). Изотопы ^{44}Sc и ^{24}Na идентифицировались по сцинтилляционным спектрам без химического выделения. Получение и идентификация $^{170,171}\text{Hf}$ были описаны ранее/3/.

Результаты и обсуждения

Всего было проведено четыре серии опытов, в которых менялись температура, материал стенок газового тракта и фильтра, а также природа носителей. При всех использованных условиях экспериментов после опыта на детекторах и в ловушке конденсата носителя обнаруживалось не более 2% общего количества ^{44}Sc , ^{24}Na , $^{242,244}\text{Cm}$ и ^{246}Cf , т.е. коэффициент очистки от этих элементов превышал 50. В то же время имел место полный перенос изотопов гафния в конденсат носителя.

Данные о наблюдаемом эффекте приведены в таблице 1. Отчётливо проявляется зависимость числа зарегистрированных актов деления от температуры: в опытах при температуре 300° (энергия ионов ^{22}Ne 114 Мэв) было зарегистрировано 10 событий, в то время как в трех сериях опытов при 250° , когда интегральный поток был в 5 раз больше, наблюдались только 4 акта деления.

На рис. 2 показано распределение всех актов деления вдоль детекторов по интервалам времени. Временная шкала определяется линейной скоростью газа в зазоре между детекторами. Римскими цифрами отмечено, в какой серии экспериментов получен трек. Крестиками обозначены случаи, когда были зарегистрированы оба осколка делящегося ядра. Направление оси трека определялось с точностью, позволяющей указать на противоположном детекторе место, где должен находиться след второго осколка, с точностью до 3 мм. Это практически исключало возможность случайных совпадений. Частота наблюдения таких событий согласуется в пределах статистических отклонений с оценкой вероятности регистрации обоих треков при распаде ядра в газовом промежутке, которая должна составлять примерно 40% от числа зарегистрированных актов деления.

Следует отметить следующие данные:

а). Распределение отсчётов во времени (рис. 2) совместимо с периодом полураспада 0,3 сек., найденным ранее по 150 зарегистрированным событиям/28/. Оно само по себе дает уверенность в том, что эффект не обусловлен в заметной степени распадом спонтанно делящихся нуклидов с периодами 0,014 сек и 3,7 сек (^{242}Am и $^{256}\text{102}$ соответственно);

Как видно из рис. 1, детекторы, соответствующие началу и концу интервала счёта, находились почти в одном и том же месте, а детекторы в середине интервала находились в несколько другом геометрическом положении. Поэтому случайные эффекты (например, поверхностное загрязнение слюды ураном) должны были привести к распределению отсчётов, симметричному относительно середины интервала;

б). Треки не могут происходить и от других возможных источников фона, не связанных с продуктами облучения мишени (см. раздел "Слюдяные детекторы" в экспериментальной части).

в). Суммарное количество плутония, найденное на слюдяных детекторах и дальше по тракту путем измерения α -активности, во всех экспериментах, вместе взятых, было меньше величины, при которой можно ожидать всего один акт спонтанного деления плутония -242 при экспозиции 2-3 суток.

г). По прямым измерениям трансплутониевые элементы (Am , Cm , Cf , 102) более чем на 98% сорбируются на стенках газового тракта, не доходя до детекторов. В случае короткоживущих изотопов на эффективности регистрации также будет сказываться время переноса от мишени до детекторов. ^{242}Am распадается в 10^3 раза уже за время, необходимое газовому потоку для прохождения этого расстояния (0,15 сек). Исходя из данных о коэффициенте очистки и эффективности регистрации детекторами (см. ниже), можно ожидать, что во всех четырех сериях опытов с общим интегральным потоком $5,2 \cdot 10^{18}$ частиц число треков за счёт распада $^{256}102$ и ^{242}Am меньше единицы.

В четвертой серии был проведен опыт при энергии ионов ^{22}Ne 128 Мэв, при которой сечение образования 0,3 сек. изотопа в несколько раз меньше, а сечение образования двух других делящихся изотопов в несколько раз больше, чем при энергии 114 Мэв. В этом опыте не наблюдалось ни одного акта деления. Отсюда прямо следует, что с учётом выхода вероятность зарегистрировать детекторами спонтанное деление мешающих изотопов составляет величину меньше $5 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-6}$, соответственно.

Все вышесказанное подтверждает, что зарегистрированные акты деления обусловлены распадом 0,3-секундного изотопа.

В экспериментальной части показано, что можно ожидать образования одного такого атома на интегральный поток $5 \cdot 10^{15}$ частиц. Имеются следующие основные неизбежные факторы, снижающие вероятность регистрации полученных атомов детекторами:

- адсорбция атомов на стенках объема за мишенью и на участке отводящей трубки между мишенью и точкой ввода носителя.
- невозможность регистрации осколков, движущихся под малыми углами к поверхности детекторов из-за их торможения в газовой прослойке;

– конечное время прохождения газа мимо детекторов, что приводит к распаду части атомов уже в объеме после детекторов;

– радиоактивный распад за время переноса атомов через трубку и фильтр к детекторам.

Указанные потери были определены экспериментально или оценены с различной точностью. Они слабо зависят от имевших место изменений условий эксперимента от серии к серии за исключением потерь за счёт радиоактивного распада. Последние зависят от времени переноса атомов от мишени к детекторам и, следовательно, от химических свойств элемента и условий опыта. Эффективность счёта, определяемая потерями, обусловленными первыми тремя причинами, равна 55–60%. Зная выход изотопа в ядерной реакции, значение этой эффективности счёта и число зарегистрированных событий, и считая, что добавочная потеря эффективности счёта полностью обусловлена распадом атомов за время переноса, можно вычислить отношение времени переноса к периоду полураспада изотопа. При такой оценке использовался верхний предел периода полураспада для изучаемого изотопа (0,4 сек) и, соответственно, получен верхний предел для времени переноса, равный при 250° и 300° соответственно ≈ 1 и ≈ 3 сек.

В присутствии паров $NbCl_5$ гафний переносился от мишени к детекторам за 1 сек. при 250° . В присутствии паров $ZrCl_4$ время переноса значительно меньше. Оно не превышает 0,5 сек. при 250° и 0,2 сек. при 300° . Поэтому после того, как в первой серии было зарегистрировано лишь очень малое число делений, дальнейшие опыты проводились с применением паров $ZrCl_4$ в качестве носителя. Использование $ZrCl_4$ в длительных экспериментах вызывает затруднения, так как в аппаратуре образуется заметное количество нелетучих продуктов разложения носителя. Было найдено, что добавление паров $NbCl_5$ к парам $ZrCl_4$ в отношении 3:1 уменьшает образование нелетучих продуктов до безопасного уровня.

Поэтому вместо чистого $ZrCl_4$ применялась указанная смесь как технологически более удобная. Времена переноса гафния близки при работе с чистым $ZrCl_4$ и со смесью $NbCl_5 + ZrCl_4$.

Из данных о времени переноса можно получить оценку летучести хлорида изучаемого элемента.

В первой части было сказано, что для времени переноса (t_t)

можно пользоваться уравнением для времени удерживания (t_R)

$$t_t \approx t_R = \frac{V}{W} \left(1 + \frac{S}{V} \frac{N_a}{N_g} \right),$$

где V — объем газового тракта, W — истинная объемная скорость газа, S — поверхность тракта, N_a — адсорбция микрокомпонента (молекула/см²), N_g — концентрация микрокомпонента в газе (молекула/см³).

Но

$$N_a = n r,$$

где n — число молекул, ударяющихся об 1 см² поверхности в секунду, r (сек) — среднее время пребывания молекулы на поверхности. Воспользовавшись уравнением Френкеля/35/ для r и уравнениями кинетической теории газов для n , получаем выражение

$$\frac{t_R}{t_g} = 1 + \frac{S}{V} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} r_0 \ell \frac{Q_a}{RT},$$

где $\frac{1}{r_0}$ — частота колебаний адсорбированной молекулы по нормам к поверхности и Q_a — теплота адсорбции. Введено обозначение $\frac{V}{W} = t_g$ для времени прохождения газовым потоком данного расстояния по тракту.

На рис. 3 изображена зависимость $\frac{t_R}{t_g}$ от энергии адсорбции, рассчитанная по этому уравнению. Слабой зависимостью t_R от молекулярного веса можно пренебречь. Величина r_0 трудно поддается расчёту, поэтому было принято ее типичное значение $r_0 = 10^{-13}$ сек/35/. Эти кривые можно использовать для приблизительного сравнения теплот адсорбции различных молекул. С этой целью экспериментальные значения и пределы t_R , измеренные для различных хлоридов, нанесены на расчётные кривые. Полученные с помощью кривых (рис. 3) значения для теплот адсорбции даны в табл. 2. Приведенные данные показывают, что новый изотоп по величинам t_R и Q_a , полученным для его хлорида при 250° и 300°, стоит близко к

гафнию и резко отличается от других исследованных элементов.

Из всей совокупности ядерных и химических свойств следует, что новый спонтанно делящийся изотоп не может принадлежать ни к одному из известных элементов и является изотопом 104 элемента - курчатовия. Близость теплот адсорбции хлоридов курчатовия и гафния говорит в пользу аналогии их строения и валентного состояния атома металла.

Для тетрахлорида гафния (циркония) в этих условиях полученное значение теплоты адсорбции на 4 ккал/моль больше его теплоты испарения. Следовательно, верхняя граница для теплоты адсорбции тетрахлорида курчатовия, равная 23 ккал/моль, тем более может быть принята как верхняя граница для его теплоты испарения. Так как t_g заметно больше для 104 элемента, чем для гафния, то хлорид курчатовия, по-видимому, менее летуч, чем хлорид гафния (циркония). Поэтому в качестве нижнего предела для теплоты испарения тетрахлорида курчатовия можно взять экспериментально найденную теплоту испарения тетрахлорида циркония, равную 16 ккал/моль. Значение теплоты испарения ($16 < L < 23$ ккал/моль) для хлорида курчатовия очень резко отличается от величин теплоты адсорбции хлоридов трехвалентных тяжелых трансплутониевых элементов вплоть до элемента 102 (см. таблицу 2). Экспериментальных данных по химии 103 элемента пока нет.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г.Н.Флерову за постановку задачи, постоянный интерес к работе и поддержку при ее выполнении, Т.С.Зваровой за помощь в разработке метода, Б.В.Шилкову за участие в создании установки и Т.Д.Зайцевой, Б.Ф.Бутенко за помощь в проведении экспериментов. Также благодарим группу эксплуатации циклотрона У-300 во главе с А.Н.Филипсоном за обеспечение столь длительной работы ускорителя.

Л и т е р а т у р а

1. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Т.С.Зварова, Р.Палетка. Препринт ОИЯИ Д6-3281, Дубна (1967).
2. M.Haissinski, Nouveau Traite de Chim. Min., dirige par P.Pascal, v.15, fasc.III, p.181, Masson, Paris (1962).
3. Г.Сиборг, Дж.Кац. Актиниды. Изд. И.Л., Москва (1955).
4. G.E.Villar, Proc.2-nd Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, UN Geneva, vol. 28, 385 (1958).
5. В.М.Клечковский, ЖЭТФ, 41, 465 (1961).
6. F.Herman, S.Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall Inc. (1963).
7. В.Ф.Братцев. Таблицы атомных волновых функций. Наука, М.-Л. (1966).
8. G.P.Ford, J.T.Waber, Частное сообщение (1966).
9. Б.Кеннингем, в сб. Успехи органической и элементоорганической химии, с. 104. Изд. И.Л., М. (1963).
10. M.Haissinski, C.K.Iorgensen, J.Chim. Phys., 63, 1135 (1966).
11. G.E.Villar, Ann. Acad. Brasil. Sci., 12, 51 (1940).
12. В.М. Гольдшмидт. Труды юбилейного менделеевского съезда, т. 2., с. 397 (1934).
13. G.T.Seaborg, C.Wahl, J.Am. Chem. Soc., 70, 1128 (1948).
14. G.T.Seaborg, The Transuranium Elements, Paper 21.1 NNES-IV-14B, New York (1949).
15. G.T.Seaborg Science, 104, 379 (1946).
16. G.T.Seaborg, Nucleonics, 5, 16 (1949).
17. М.Гайссинский. Ядерная химия и ее приложения. с.247. Изд. И.Л., М. (1961).
18. R.McLaughlin, R.G.Gutmacher, W.P.Carnall, J.G.Conway, P.Fields, S.Fried, R.M.Latimer, J.Inorg. Nucl. Chem., 28, 3064 (1966).
19. J.L.Green, UCRL-16516, Berkeley (1965).
20. S.G.Thompson, M.L.Muga, Proc. 2. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, UN Geneva, vol.28, 331 (1958).
21. P.Fields, A.Friedman, L.Milsted, H.Atterling, W.Forsling, Z.Holm, B.Astrom, Phys. Rev., 107, 1460 (1957).

22. A.Ghiorso, T.Sikkeland, I.Walton, G.T.Seaborg, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 17 (1958).
23. Г.Н.Акапьев, А.Г.Демин, В.А.Друин, Ю.В.Лобанов, Б.В.Фефилов, Г.Н.Флеров, Л.П.Челноков. *Ат. энергия*, 22, 127 (1967).
24. Е.Д.Донец. Автореферат канд. диссертации. Препринт ОИЯИ 2919 (1966).
25. В.Л.Михеев, В.И.Илющенко, М.В.Миллер, С.М.Поликанов, Г.Н.Флеров, Ю.П.Харитонов. *Ат. энергия*, 22, 90 (1967).
26. Б.А.Загер, М.В.Миллер, В.Л.Михеев, С.М.Поликанов, А.М.Сухов, Г.Н.Флеров, Л.П.Челноков, *Ат. энергия* 20, 230 (1966).
27. Г.Н.Флеров, Е.Д.Донец, В.А.Друин, Ю.В.Лобанов, В.Л.Михеев, С.М.Поликанов, В.А.Шеголев. Труды международной конференции по физике тяжелых ионов (Дубна, 1966), вып. 3, с.3.
28. Г.Н.Флеров, Ю.Ц.Оганесян, Ю.В.Лобанов, В.И.Кузнецов, В.А.Друин, В.П.Перельгин, К.А.Гаврилов, С.П.Третьякова, В.М.Плотко, *Ат.энергия*, 17, 310 (1964).
29. Г.Н.Флеров, А.Г.Демин, В.А.Друин, Ю.В.Лобанов, В.Л.Михеев, С.М.Поликанов, В.А.Шеголев. Препринт ОИЯИ Р7-3423, Дубна (1967).
30. L.Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. Cornell Univ. Press, Ithaca (1960).
31. И.Звара, Т.С.Зварова, М.Крживанек, Ю.Т.Чубурков, *Радиохимия*, 8, 77 (1966).
32. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, Т.С.Зварова, М.Р.Шалаевский, Б.В.Шилов. *Ат.энергия*, 21, 83 (1966).
33. А.Капусцик, В.П.Перельгин, В.И.Свидерский, С.П.Третьякова, Препринт ОИЯИ Р-2705, Дубна (1966).
34. Ю.Т.Чубурков, Р.Цалетка, М.Р.Шалаевский, И.Звара. *Радиохимия*, 9, 637 (1967).
35. Я.де.Бур. *Динамический характер адсорбции*. Изд. И.Л., М. (1962)

Рукопись поступила в издательский отдел
1 апреля 1968 года.

Таблица I.

Номер серии	Число опытов	Материал стенок газового тракта	Носитель (упругость паров, мм рт.ст)	Температура трубки и фильтра, °С	Энергия ионов ^{22}Ne , Мэв	Интегральный поток частиц, $\times 10^{-17}$	Расстояние между детекторами Время измерения, сек	Число зарегистрированных актов деления
I	6	нерж.сталь	NbCl_5 (0,15)	250	II4	20,9	$\frac{10}{1,2}$	2
II	3	"-	NbCl_5 (0,16)		II4	4,5	$\frac{10}{1,2}$	1
III	4	тефлон	ZrCl_4 (0,05)	300	II4	17,7	$\frac{6}{0,72}$	1
IV	I	стекло	NbCl_5 (0,16)		II4	2,9	"-	3
	I		ZrCl_4 (0,05)		II4	4,5	"-	5
	I				I28	3,2	"-	0
	I			II4	2,5	"-	2	

Таблица II.

Хлорид	NbCl_5	HfCl_4 (ZrCl_4)	10Cl_4	InCl_3	NaCl	ThCl_4	SnCl_4	FmCl_3	CeCl_3	ThCl_3
Изотермическая теплота адсорбции (Q_a) в ккал/моль (250-300°)	18	20	$20 < Q_a < 23$	~31	34-36	34,4-35	34-38	> 38	> 38	> 38
Теплота испарения в ккал/моль	12	(16)	$16 < L < 23$	30	40,8	36,5	46	-	-	59

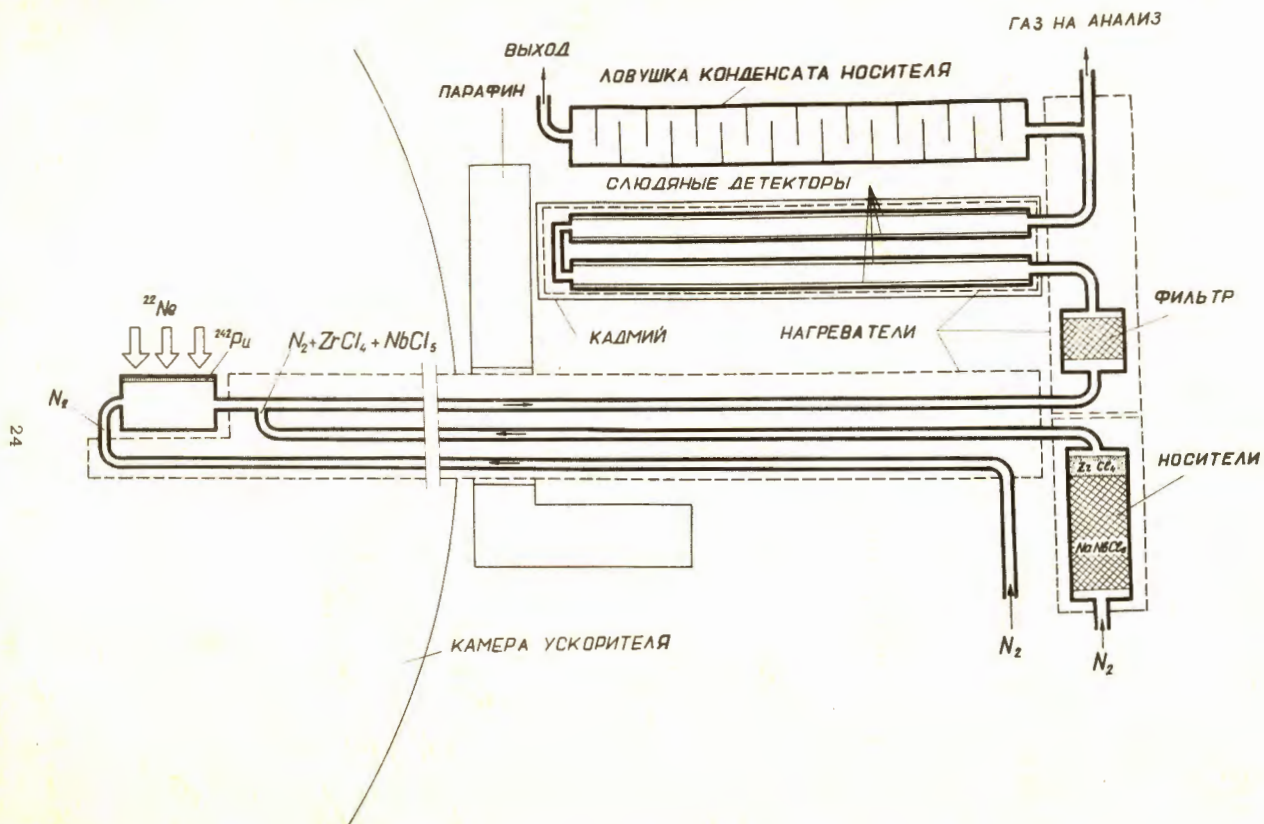


Рис. 1. Схематичный разрез химической аппаратуры на внутреннем пучке циклотрона.

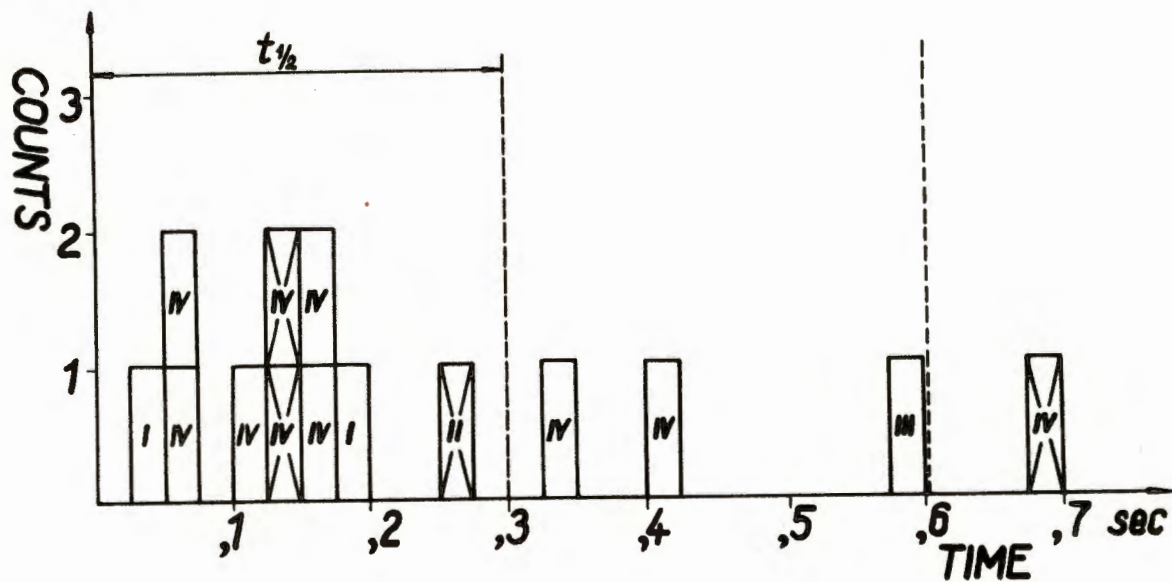


Рис. 2. Распределение треков осколков деления вдоль детекторов во времени.

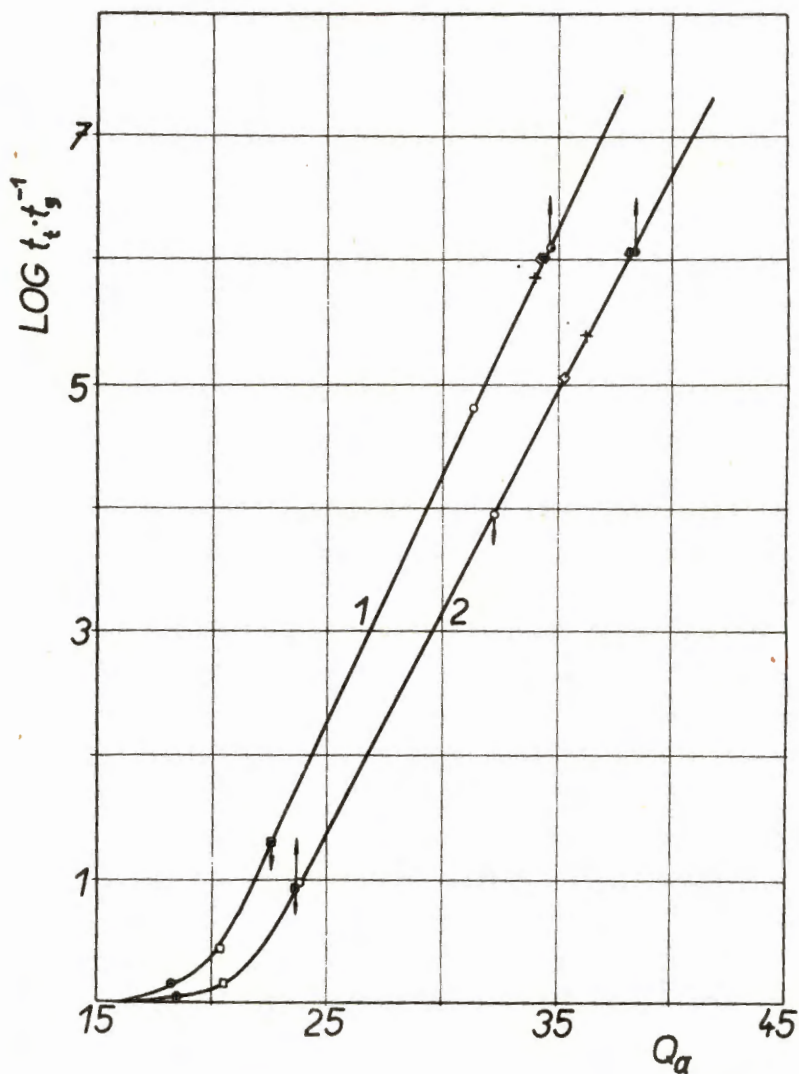


Рис. 3. Зависимость времени удерживания, отнесенного ко времени прохождения газовым потоком хроматографической колонки, от теплоты адсорбции.

Экспериментальные данные

обозначены значками: \bullet - NbCl_5 , \square - HfCl_4 , \blacksquare - $^{104}\text{Cl}_4$.

\circ - InCl_3 , $+$ - NaCl , \diamond - ThCl_4 , \blacklozenge - ScCl_3 , \odot хлориды Tb , Cl , Fm .