

Трансактинидные сверхтяжелые элементы: выделение и изучение химических свойств в растворах †

Л.И.Гусева

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук
117975 Москва, ул. Косыгина, 19, факс (095)938–2054*

Впервые обобщены результаты исследований по выделению и изучению химических свойств трансактинидных элементов и их гомологов в растворах, полученные с использованием хроматографических, экстракционных и других методов. Особое внимание уделено модельным экспериментам по прогнозированию химических свойств и исследованию релятивистских эффектов этих элементов на основании изучения поведения элементов-гомологов в растворах, содержащих различные комплексообразующие лиганды. Обсуждены результаты и перспективы исследований.

Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	484
II. Принципы получения и выделения трансактинидных сверхтяжелых элементов	486
III. Выделение и изучение химических свойств трансактинидных элементов с $Z = 104–118$ и их гомологов	487
IV. Заключение	498

I. Введение

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области синтеза новых трансактинидных (ТАЭ) или, как их еще называют, сверхтяжелых элементов (СТЭ). В лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛИЯР ОИЯИ, г. Дубна, РФ) впервые синтезированы элементы с порядковыми номерами $Z = 114, 115, 116$ и 118 , а также наиболее долгоживущие (из известных к настоящему времени) изотопы элемента 106 (^{265}Sg и ^{266}Sg).^{1–4} Элемент с $Z = 113$ был зарегистрирован в цепочке распада элемента 115 (см.²). Повышенная стабильность к различным видам радиоактивного распада ядер вблизи деформированных ($Z \approx 108, N = 162$) и сферических ($Z = 114, N = 184$) ядерных оболочек, установленная экспериментальным и расчетным путем, указывает на наличие так называемых «островов стабильности» в области сверхтяжелых элементов, предсказанных еще в середине 1960-х годов.

При синтезе новых элементов в первую очередь определяют их ядерно-физические характеристики ($T_{1/2}$, вид распада и др.) путем регистрации α -распада или спонтанного деления образующегося ядра и корреляции распадов материнских и дочерних радионуклидов. Однако точное место-

положение нового элемента в Периодической системе должно подтверждаться его химической идентификацией. Изучение химических свойств СТЭ позволяет глубже исследовать их электронную структуру.

К настоящему времени синтезировано 14 трансактинидных элементов и ~ 70 их изотопов. В 1997 г. ИЮПАК утвердил названия и химические символы ТАЭ с $Z = 104–109$, а в 2003–2004 гг. — элементов 110 и 111 (табл. 1). Остальные ТАЭ названий пока не имеют. В растворах исследованы химические свойства только двух ТАЭ — резерфордия и дубния. Выполнены два эксперимента по выделению и изучению химии сиборгия и один — по химии хассия. В табл. 2 представлены изотопы ТАЭ, с которыми проводили химические исследования в растворах. Наиболее долгоживущим является изотоп ^{261}Rf с $T_{1/2} = 78$ с, который был открыт еще в 1970 г. Однако детальное исследование химических свойств резерфордия в растворах началось только в начале 1990-х годов, что связано с развитием новых подходов к технике выделения ТАЭ. Изучение химии трансактинидных и особенно элементов с $Z \geq 106$ — сложный и трудоемкий процесс. Трудности обусловлены очень короткими временами жизни и малыми сечениями образования ТАЭ в реакциях с многозарядными ионами. Такие эксперименты проводят лишь в нескольких научных центрах мира (см. табл. 2).

Поиск оптимальных условий для выделения и изучения химических свойств этих труднодоступных элементов начинают с проведения предварительных экспериментов с элементами-гомологами в различных системах. Такие экспери-

Л.И.Гусева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН.
Телефон: (095)939–7080, e-mail: l.i.guseva@inbox.ru
Область научных интересов: химия и радиоаналитическая химия актинидных и трансактинидных элементов; разработка методов выделения, разделения и концентрирования, а также изучение химических свойств ультрамалых количеств короткоживущих радионуклидов.

Дата поступления 17 ноября 2004 г.

† Посвящается памяти академика Георгия Николаевича Флерова, под руководством которого в нашей стране были начаты исследования по синтезу и химической идентификации сверхтяжелых элементов.

Таблица 1. Названия и символы трансактинидных элементов.

Атомный номер (Z)	Название		Символ
	на русском языке	на латыни	
104	Резерфордий	Rutherfordium	Rf
105	Дубний	Dubnium	Db
106	Сиборгий	Seaborgium	Sg
107	Борий	Bорий	Bh
108	Хассий	Hassium	Hs
109	Мейтнерий	Meitnerium	Mt
110	Дармштадтий	Darmstadtium	Ds
111	Рентгений	Roentgenium	Rg

менты необходимы еще и потому, что вследствие проявления релятивистских эффектов в химическом поведении тяжелых элементов могут наблюдаться значительные отклонения от общих закономерностей.

Изучение химических свойств ТАЭ проводят в газовой и в жидкой фазах. В первом случае имеются преимущества, позволяющие исследовать ТАЭ с очень короткими временами жизни. Именно методами газовой хроматографии были выполнены первые эксперименты по химии ТАЭ.³³ Однако исследования в газовой фазе ограничены изучением только летучих соединений. Кроме того, электронное строение валентных оболочек атомов элементов в газовом и жидком состояниях может быть различным, что сказывается на их химическом поведении.

В модельных экспериментах по выделению и исследованию ТАЭ в растворах методом ионообменной хроматографии в непрерывном (on-line) режиме показана возможность изучения физико-химических свойств радионуклидов с

периодами полураспада $\sim 5-10$ с.^{34,35} Используя сверхскоростную экстракционную систему SISAK III (Short-lived Isotopes Studies by the AKUFVE Technique), проводили выделение и определение короткоживущих радионуклидов с периодами полураспада ≤ 1 с.³⁶

За последнее десятилетие интерес к изучению химических свойств ТАЭ в растворах заметно усилился. В 2000–2001 годах начаты работы по синтезу ТАЭ во всемирно известных ядерных центрах Orsay (Франция) и JAERI (Япония), в частности с использованием метода ионообменной хроматографии. Резко возросло количество публикаций, в том числе работ, посвященных релятивистским квантово-химическим расчетам состояния атомов ТАЭ в различных системах.³⁷

Опубликовано несколько обзоров с анализом работ по выделению и изучению химического поведения ТАЭ в газовой и в жидкой фазах (в растворах рассмотрено поведение только Rf, Db и Sg и их гомологов).^{38–41} В то же время практически отсутствуют данные модельных экспериментов по исследованию ТАЭ в растворах, содержащих различные комплексобразующие лиганды,^{42–54} хотя такие эксперименты необходимы для поиска оптимальных условий выделения и прогнозирования химических свойств ТАЭ, а также для выявления релятивистских эффектов.

В настоящем обзоре рассмотрены общие подходы к разработке методов выделения и изучения химических свойств ультрамалых количеств короткоживущих ТАЭ в растворах. На примере исследования поведения элементгомологов в различных системах показана возможность изучения химических свойств ТАЭ (форм существования в растворе, гидролиза, комплексообразования, валентного состояния и др.) в том числе для элементов с $Z \geq 106$. Представлены результаты по выделению и исследованию

Таблица 2. Изотопы ТАЭ, с которыми проводили химические исследования в растворах.

Изотоп	$T_{1/2}$, с	Реакция образования	Метод исследования	Место проведения эксперимента (год)	Ссылки
²⁶¹ Rf	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	Ионообменная хроматография	LBL (1970)	5
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	То же	ЛЯР ОИЯИ (1990)	6
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	»	ЛЯР ОИЯИ (1998)	7
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	»	PSI (2000)	8
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	»	JAERI (2002)	9
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	»	JAERI (2004)	10
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	»	GSI (2004)	11
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	Экстракционная хроматография	LBL (1980)	12
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	То же	PSI (1998)	13
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	Жидкостная экстракция	LBL (1994)	14, 15
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	То же	LBL (1996)	16, 17
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	Сорбция	LBL (1996)	18
	78	²⁴⁸ Cm(¹⁸ O, 5n)	То же	ЛЯР ОИЯИ (2001)	19
²⁵⁷ Rf	3.5	²⁰⁸ Pb(⁵⁰ Ti, n)	Экстракция (on-line)	LBL (2002)	20
²⁶² Db	34	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 5n)	Сорбция, экстракция	LBL (1988)	21
	34	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 5n)	Экстракционная хроматография	LBL (1989)	22, 23
	34	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 5n)	То же	LBL (1992)	24
	34	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 5n)	»	LBL (1999)	25
²⁶³ Db	27	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 4n)	Ионообменная хроматография	LBL (1992)	26
	27	²⁴⁸ Cm(¹⁹ F, 5n)	То же	IN2P3-UPS (2002)	27
²⁶² Db	27	²⁴⁹ Bk(¹⁸ O, 4n)	»	GSI (2003)	28
	34	²⁴⁸ Cm(¹⁹ F, 5n)	»	JAERI (2004)	29
²⁶⁵ Sg	7.4	²⁴⁸ Cm(²² Ne, 5n)	»	GSI (1997)	30
	7.4	²⁴⁸ Cm(²² Ne, 5n)	»	GSI (1998)	31
²⁶⁹ Hs	~ 10	²⁴⁸ Cm(²⁹ Mg, 5n)	CALLISTO	GSI (2004)	32

Примечание. Приняты следующие сокращения: LBL — Lawrence Berkley Laboratory (Беркли, США), PSI — Paul Sherrer Institute (Виллиген, Швейцария), JAERI — Japan Atomic Energy Research Institute (Токай-Мура, Япония), GSI — Gesellschaft für Schwerionenforschung (Дармштадт, Германия); IN2P3-UPS — Institut de Physique Nucleaire, Radiochimie (Орсэ, Франция), CALLISTO — Countinuously Working Arrangement for Clusterless Transport of In-situ Produced Volatile Oxides.

химического поведения короткоживущих изотопов Hf, Ta, W, Re, Os, Hg, Pb, как гомологов Rf, Db, Sg, Bh, Hs и элементов 112 и 114 соответственно. Приведены экспериментальные данные по выделению и изучению химических свойств Rf, Db и Sg в растворах с использованием хроматографических, экстракционных и иных методов. Показана возможность выявления релятивистских эффектов путем сравнительного исследования поведения ТАЭ и их гомологов в растворах, содержащих различные комплексообразующие лиганды. Обсуждены результаты и перспективы использования методов выделения и изучения химических свойств ТАЭ в растворах.

II. Принципы получения и выделения трансактинидных сверхтяжелых элементов

1. Синтез тяжелых и сверхтяжелых элементов

Первые искусственные актинидные элементы были синтезированы в основном в реакциях последовательного захвата нейтронов в высокопоточных ядерных реакторах или при подземных ядерных взрывах в потоках нейтронов большой мощности. Последним элементом, полученным таким путем, является ^{257}Fm ($T_{1/2} \approx 100$ сут, $Z = 100$). Синтез более тяжелых ядер оказался невозможным из-за малых времен жизни. Трансфермиевые элементы синтезировали в реакциях с многозарядными ионами на ускорителях.[‡] Элементы с $Z = 101 - 105$ были получены в реакциях так называемого «горячего слияния» путем бомбардировки мишеней из тяжелых изотопов трансурановых элементов (от U до Es) ускоренными ионами ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{18}O , ^{20}Ne , ^{22}Ne и ^{24}Mg . Элементы с $Z = 106 - 112$ получали в реакциях «холодного слияния» ядер ^{208}Pb , ^{209}Bi с ионами от ^{54}Cr до ^{70}Zn . Более долгоживущие изотопы Sg, Bh и Hs синтезировали по реакциям $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 4.5\text{n})$, $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4\text{n})$ и $^{248}\text{Cm}(^{24}\text{Mg}, \text{xn})$ соответственно. Используя в качестве мишени тяжелые изотопы актинидов (^{242}Pu , ^{244}Pu , ^{243}Am , ^{248}Cm и ^{249}Cf), а в качестве бомбардирующего снаряда — ядра редкого изотопа ^{48}Ca , удалось получить элементы с $Z = 114, 115, 116$ и 118.

В модельных экспериментах, как правило, исследуют поведение короткоживущих изотопов элементов-гомологов без носителя. Такие изотопы также получают в ядерных реакциях с многозарядными ионами на циклотроне или при делении урана. Для изучения химических свойств элемента 114 на примере его гомолога (свинца) был разработан радиоизотопный генератор для получения короткоживущего ^{211}Pb (см.⁵⁴).

2. Специфика работы с ультрамалыми количествами короткоживущих элементов

При работе с ультрамалыми количествами ТАЭ возникает вопрос о надежности результатов, полученных на основании исследования поведения нескольких или даже единичных атомов. Насколько поведение ультрамалых количеств элементов адекватно их поведению в макроколичествах? Классический закон действующих масс, используемый для описания равновесия химических реакций, не может быть применен к реакциям с одиночными атомами, так как один и тот же атом не может находиться в различных химических формах одновременно. Для решения этой задачи предложено^{55, 56} выражение, эквивалентное закону действующих масс, в котором концентрация (активность, парциальное давление) заменена вероятностью нахождения химической

формы элемента в соответствующей фазе (твердой, жидкой, газообразной). Таким образом, константа равновесия (коэффициент распределения) между двумя фазами будет определяться вероятностью нахождения атома (иона) элемента в той или иной фазе. Очевидно, что хроматографические системы, в которых переход вещества из одной фазы в другую повторяется многократно, можно с большой надежностью использовать для изучения химического поведения ультрамалых количеств элементов. Классическим примером, подтверждающим это, является использование хроматографического метода в экспериментах по выделению 17 атомов ^{256}Md ($T_{1/2} = 75$ мин). Химическая идентификация менделевия была проведена по положению пика на кривой элюирования с катионообменной колонки раствором α -оксиизобутирата аммония. Пики менделевия и его химического аналога тулия точно совпали.⁵⁷ Было показано,⁵⁸ что поведение элемента в индикаторных количествах идентично его поведению в макроколичествах, если отсутствуют какие-либо дополнительные факторы, например влияние загрузки смолы макрокомпонентом при хроматографическом разделении элементов. На наш взгляд, именно изучение химии на уровне микроколичеств дает наиболее правильное представление о химических свойствах элементов, так как в этом случае отсутствуют побочные процессы (полимеризация, диспропорционирование и др.), которые часто имеют место при работе с макроколичествами.

3. Техника выделения и определения короткоживущих радионуклидов, образующихся в реакциях с многозарядными ионами

Детальное описание техники выделения и определения ТАЭ и короткоживущих изотопов элементов-гомологов, полученных в ядерных реакциях с многозарядными ионами на ускорителях, приведено в работах^{38–41}. Перенос продуктов ядерных реакций от облучаемой мишени на соответствующую химическую аппаратуру обычно осуществляется по тонкому капилляру с помощью аэрозольной газовой струи (KCl/H_2 и др.). Для выделения и изучения химических свойств ТАЭ используют прерывный (циклический) и непрерывный режимы. Первый состоит из многократно повторяющихся циклов выделения, разделения и определения ТАЭ путем корреляции α – α -распадов материнских и дочерних радионуклидов. Второй основан на непрерывном выделении короткоживущих ТАЭ и отделении от радионуклидов, мешающих регистрации, в процессе их получения с последующим определением по долгоживущим продуктам распада.

При выделении и исследовании поведения ТАЭ методом жидкостной экстракции в циклическом режиме все химические операции проводят вручную. Оптимальное время, затрачиваемое на один эксперимент, составляет несколько минут. Экстракционный метод был применен для выделения и изучения химических свойств ^{261}Rf (см.^{14–17}). При использовании хроматографических методов процесс автоматизирован. Быстродействующую автоматизированную установку ARCA (Automated Rapid Chemistry Apparatus), включающую микроколонки и микропроцессорные компьютеры, применяли для выделения и изучения Rf,^{8–10} Db (см.^{22, 23, 25, 26}) и Sg.^{30, 31} Эта прецизионная и дорогостоящая аппаратура детально описана в работах^{38, 39, 59}. Центральной частью установки являются сборник аэрозоля и два магазина, содержащие по 20 микроколонок размером 1.6×8 мм. Колонки заполняют необходимым сорбентом (ионообменной смолой, экстрагентом на инертном носителе и др.). На сборник подают раствор, в котором аэрозоль растворяется; образующийся раствор, содержащий радионуклиды (сорбат), поступает на одну из движущихся микроколонок. Колонка про-

[‡] Изотопы $^{254} - ^{258}\text{Md}$ были получены в реакциях $^{253, 254}\text{Es}(\alpha, \text{xn})$.

двигается дальше и на нее подают другой раствор (элюат, десорбат). На место первой колонки поступает вторая колонка, на которую подают новую порцию сорбата, содержащего радионуклиды, и т.д. Растворы из-под каждой колонки собирают на отдельные подложки, высушивают и направляют на α -спектрометрические измерения. Минимальное время, затрачиваемое на каждый цикл (растворение аэрозоля, сорбция, элюирование, десорбция и изготовление источника для радиометрических измерений), составляет 45–90 с; 2/3 этого времени затрачивается на приготовление источника. Автоматизированная система позволяет проводить циклы выделения короткоживущих радионуклидов многократно; число циклов может составлять несколько тысяч. Однако возможности использования установки ARCA для изучения химии СТЭ ограничены из-за очень низкого выхода радионуклидов в единицу времени и ненадежности статистики.

Наиболее перспективным представляется выделение и определение короткоживущих изотопов ТАЭ в непрерывном (on-line) режиме. Подобный подход с применением метода ионообменной хроматографии разработан в ЛЯР ОИЯИ.^{6,60} Схема используемой аппаратуры представлена на рис. 1. Продукты ядерных реакций с помощью аэрозольно-газовой струи поступают в абсорбер, куда непрерывно подают исследуемый раствор, в котором аэрозоль растворяется. Далее раствор, содержащий ТАЭ и другие радионуклиды, пропускают через три последовательно соединенные ионообменные колонки. На первой (катионообменной) колонке ТАЭ отделяются от актинидных (главным образом трансплутониевых) элементов (ТПЭ), которые прочно удерживаются катионитом, в то время как ТАЭ остаются в растворе и сорбируются на второй (анионообменной) колонке. На третьей (катионообменной) колонке сорбируются продукты распада ТАЭ — дальние ТПЭ (No, Fm, Es). Идентификацию ТАЭ проводят по долгоживущим продуктам распада после их десорбции с третьей колонки и приготовления одного образца (источника) для α -спектрометрических измерений. Таким образом, метод позволяет проводить непрерывное выделение и отделение короткоживущих ТАЭ от ТПЭ, образующихся в побочных ядерных реакциях, с их последующим определением по долгоживущим продуктам распада, которые накапливаются в течение всего эксперимента. Последнее обстоятельство имеет существенное значение при выделении ультрамалых количеств радионуклидов

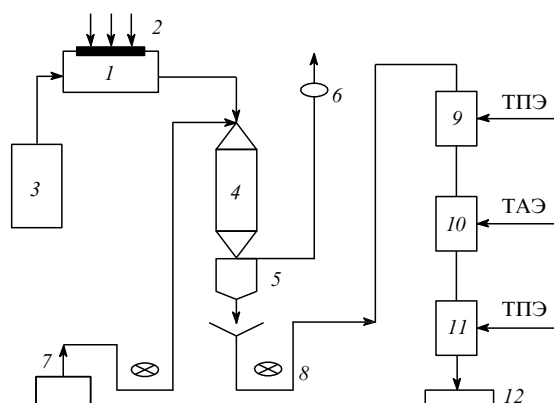


Рис. 1. Схема непрерывного радиохимического выделения ТАЭ.^{6,60} 1 — облучаемая мишень, 2 — пучок тяжелых ионов, 3 — генератор аэрозоля (KCl), 4 — абсорбер, 5 — дегазатор, 6 — фильтр, 7 — исследуемый раствор, 8 — перистальтические насосы, 9 — первая катионообменная колонка, 10 — анионообменная колонка, 11 — вторая катионообменная колонка, 12 — элюат.

(одиночных атомов) с малым сечением образования в ядерных реакциях. Способ непрерывного выделения ТАЭ был успешно использован для выделения и изучения ^{261}Rf (см.^{6,7,60}; в этих работах элемент называется курчатовий, Ку) и ^{262}Db (см.²⁷) в разбавленных растворах фтористоводородной кислоты. Этот подход использован и в модельных экспериментах по выделению и исследованию поведения короткоживущих изотопов переходных d-элементов — гомологов ТАЭ. Определение этих радионуклидов проводили также в режиме on-line с использованием HPGe-детекторов с высокой разрешающей способностью, соединенных с компьютером.^{34, 35, 43, 44, 46, 48, 52, 61–64}

Для экстракционного выделения и определения ТАЭ в режиме on-line разработана быстроедействующая установка SISAK III, включающая смесители и миницентрифуги, а также жидкостной сцинтилляционный детектор. Определение радионуклидов проводят в проточной органической фазе. Установка успешно применена для разделения короткоживущих радионуклидов, включая гомологи ТАЭ.^{36, 50, 65–67} С использованием системы SISAK впервые был выделен (2001 г.) и химически идентифицирован короткоживущий изотоп ^{257}Rf ($T_{1/2} \approx 4$ с).²⁰

III. Выделение и изучение химических свойств трансаактинидных элементов с $Z = 104–118$ и их гомологов

1. Резерфордий

а. Теоретические предпосылки

Резерфордий открывает серию переходных d-элементов седьмого периода таблицы Д.И.Менделеева.⁸ Согласно релятивистским расчетам методом Дирака–Фока,⁶⁸ электронная конфигурация изолированного атома элемента 104 в основном состоянии должна быть: $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^{27}s^2$. Таким образом, Rf принадлежит к IVB группе элементов и должен проявлять химические свойства, аналогичные свойствам Hf и Zr. Предположена³⁸ также возможность реализации электронных конфигураций $5f^{14}6d^{7}s^27p^1$ или $5f^{14}7s^27p^2$ (после заполненной радоновой оболочки). В этом случае резерфордий может проявлять химические свойства, сходные со свойствами р-элементов (например, Pb). Однако атом свинца имеет полностью заполненную d-оболочку: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Если учитывать только внешние электронные оболочки, то электронным аналогом резерфордия является и торий: $[\text{Rn}] f^{14}6d^{27}s^2$. Поэтому торий считают псевдогомологом резерфордия. В качестве псевдогомолога рассматривают также плутоний, поскольку в некоторых системах Pu(IV) ведет себя аналогично элементам IVB группы.

б. Закономерности поведения элементов IVB группы в растворах

Для выделения и изучения химических свойств резерфордия методом ионообменной хроматографии исследовано поведение его гомологов и псевдогомологов — Hf, Zr, Th, Pu — в растворах, содержащих неорганические и органические комплексообразующие лиганды (при их сорбции на катионитах и анионитах).^{6, 8, 42–45, 47, 60, 62, 69}

§Здесь и далее группы элементов обозначены римскими цифрами (I–VIII), как принято в «короткопериодном» варианте Периодической таблицы Д.И.Менделеева. В «длиннопериодном» варианте группы элементов обозначают арабскими цифрами (1–18).

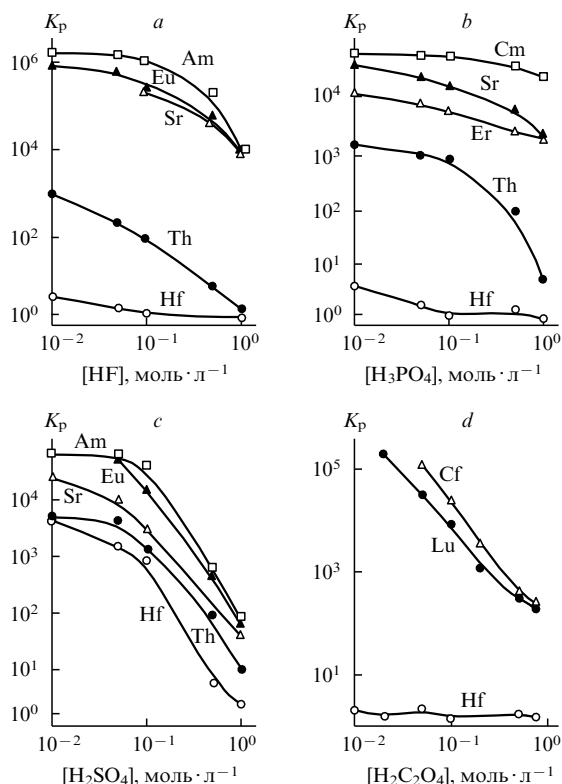
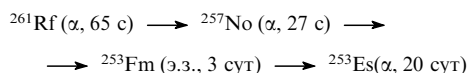


Рис. 2. Зависимости коэффициентов распределения элементов от концентрации кислоты в растворах при сорбции на катионите Дауэкс-50 $\times$ 8.^{43, 45, 47}

Кислота: *a* — HF, *b* — H_3PO_4 , *c* — H_2SO_4 , *d* — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Использование катионитов. Влияние природы и концентрации кислоты на коэффициенты распределения (K_p) гафния, тория, некоторых ТПЭ и РЗЭ, а также стронция при сорбции на катионите Дауэкс-50 $\times$ 8 иллюстрирует рис. 2. Стронций в этих экспериментах исследовался как гомолог элемента 102 (No), который образуется в цепочке распада



(э.з. — электронный захват).

Знать поведение No, как и трехвалентных ТПЭ (РЗЭ), которые образуются в значительных количествах при синтезе ТАЭ, особенно важно, если идентификацию последних проводят по дочерним продуктам распада.

Гафний практически не сорбируется катионитом из растворов HF, H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, но проявляет высокую сорбируемость в растворах H_2SO_4 с концентрацией ≤ 0.1 моль $\cdot$ л $^{-1}$. Торий значительно сильнее (по сравнению с Hf) сорбируется катионитом, причем наиболее ярко это различие проявляется в разбавленных растворах HF и H_3PO_4 . Трансплутониевые элементы и РЗЭ, а также стронций имеют очень высокие значения коэффициентов распределения ($\geq 10^4 - 10^6$) в кислотах с концентрацией $\leq 0.1 - 0.5$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. При увеличении концентрации кислоты сорбция элементов резко снижается из-за конкурирующей сорбции ионов H^+ катионитом.

Последовательность вымывания элементов с катионита отражает их тенденцию к образованию комплексов в растворе. Низкая сорбируемость Hf на катионите объясняется большей склонностью переходных d-элементов к образова-

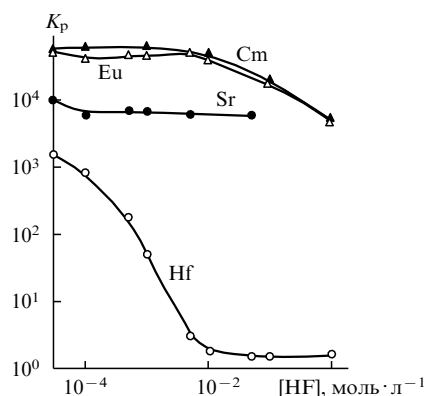


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения элементов при сорбции на катионите Дауэкс-50 $\times$ 8 от концентрации HF в 0.05 М растворе H_2SO_4 .^{45, 47}

нию нейтральных и отрицательно заряженных комплексов с F^- , H_2PO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ по сравнению с ионами HSO_4^- . Наличие в растворах H_2SO_4 анионов F^- приводит к резкому уменьшению коэффициентов распределения гафния уже при концентрации $\text{HF} > 5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, тогда как коэффициенты распределения стронция и ТПЭ (РЗЭ) практически не меняются (рис. 3).⁴⁵ Аналогичное поведение гафния и циркония наблюдается и при их сорбции на катионите из смешанных растворов HNO_3/HF . С увеличением содержания HF от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ в 0.1 М растворах HNO_3 значения коэффициентов распределения циркония и гафния уменьшаются на ~ 3 порядка.⁸ Эти данные свидетельствуют об образовании устойчивых нейтральных и отрицательно заряженных комплексов данных элементов с ионами F^- в растворах с концентрацией $\text{HF} \geq 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. При более низкой концентрации HF могут образовываться катионные комплексы и различные гидролизные формы, сорбируемые катионитом. Таким образом, по способности к образованию комплексов с Hf и Zr неорганические лиганды можно расположить в последовательности $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^-$.

Различием значений коэффициентов распределения Hf, Zr, ТПЭ (РЗЭ) и Sr обусловлены высокие факторы разделения этих элементов на катионите в разбавленных растворах HF, H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$. Поэтому такие системы можно использовать для выделения Hf, Zr (Rf) из больших объемов раствора и для отделения от ТПЭ с коэффициентами очистки $\geq 10^5 - 10^6$ на маленьких катионообменных колонках в непрерывном режиме.^{6, 42 - 45, 47} При этом слабо сорбируемые элементы (Hf, Zr, Rf) будут непрерывно вымываться, в то время как ТПЭ, РЗЭ и Sr (No) останутся на колонке.

Использование анионитов. Зависимости коэффициентов распределения Hf, Sr и ТПЭ (РЗЭ) от концентрации кислоты при их сорбции на анионите Дауэкс-1 $\times$ 8 из растворов HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ представлены на рис. 4. Коэффициенты распределения гафния и циркония имеют достаточно высокие значения ($> 10^2 - 10^4$), в то время как ТПЭ (РЗЭ) и стронций практически не сорбируются анионитом из HF, H_3PO_4 и H_2SO_4 , но проявляют значительную сорбируемость в разбавленных растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сорбция ТПЭ (РЗЭ) и Sr в растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ резко уменьшается при добавлении небольших количеств HCl (рис. 5). Таким образом, анионообменные колонки можно применять как для концентрирования Rf, Hf, Zr, так и для их отделения от дочерних радионуклидов (ТПЭ, РЗЭ) в разбавленных растворах HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$.^{5, 43 - 47}

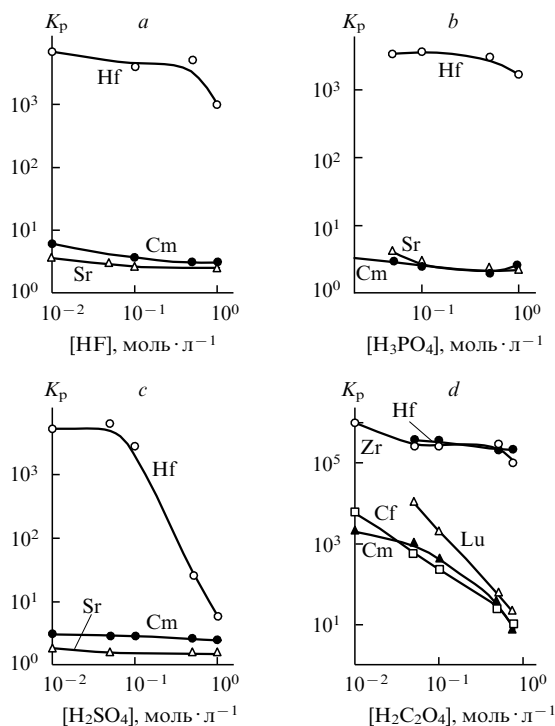


Рис. 4. Зависимости коэффициентов распределения элементов от концентрации кислоты в растворах при сорбции на анионите Дауэкс-1 $\times$ 8.^{43–45, 47}

Кислота: а — HF, б — H_3PO_4 , с — H_2SO_4 , д — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

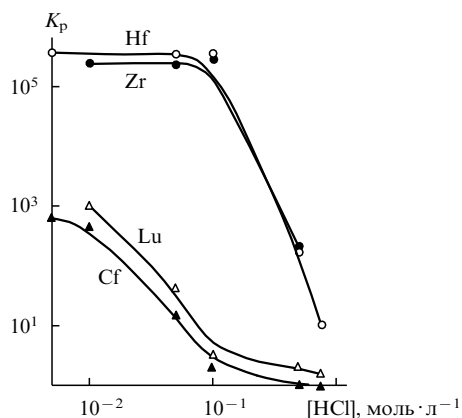
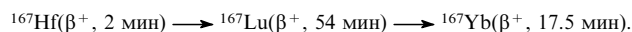


Рис. 5. Зависимости коэффициентов распределения элементов при сорбции на анионите Дауэкс-1 $\times$ 8 от концентрации HCl в 0.05 M растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.⁴⁴

в. Модельные эксперименты

Возможность использования различных систем для выделения ТАЭ в непрерывном режиме была исследована в модельных экспериментах по выделению и изучению химического поведения короткоживущих изотопов гафния в условиях, имитирующих выделение Rf.^{34, 43, 44, 46, 61, 62, 70} Изотопы гафния получали в ядерных реакциях: $^{144}\text{Sm}(^{20}\text{Ne}, xn)\text{Hf}$ и $\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)\text{Hf}$ на циклотроне У-400 (ЛЯР ОИЯИ). Схема выделения была аналогична схеме, представленной на рис. 1. Исследуемый раствор, содержащий продукты ядерных реакций, непрерывно пропускали (со скоростью $\sim 2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$) через три последовательно соединенные колонки $0.4 \times 4 \text{ см}$, которые были наполнены: первая — катионитом Дауэкс-50 $\times$ 8, вторая — анионитом Дауэкс-1 $\times$ 8, третья — катионитом Дауэкс-50 $\times$ 8. γ -Спектрометрические измерения колонок производили поочередно, как в режиме on-line (раствор, содержащий радионуклиды, проходил через колонки), так и в режиме off-line (пропускание раствора приостанавливали). Радионуклиды гафния и его дочерние продукты распада, зафиксированные на трех ионообменных колонках во время прохождения 0.5 M раствора H_3PO_4 , содержащего радионуклиды, приведены в табл. 3.⁴³ Радионуклиды гафния полностью сорбировались на анионообменной колонке, в то время как продукты его радиоактивного распада — РЗЭ (Lu, Yb) были зафиксированы в основном на последней колонке ($> 90\%$) и в значительно меньшем количестве на первой. На первой катионообменной колонке сорбировались РЗЭ — дочерние радионуклиды Hf, образовавшиеся в системе до пропускания раствора через эту колонку, а на второй катионообменной (третьей по порядку) колонке сорбировались радионуклиды, образовавшиеся в результате распада изотопов Hf, удерживаемых на анионообменной колонке, например



Аналогичные результаты получены в модельных экспериментах при выделении короткоживущих изотопов Hf из растворов 0.2 M HF и 0.05 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/0.1 \text{ M HCl}$.^{44, 46} Данные модельных экспериментов показали, что такие системы можно использовать для непрерывного выделения ^{261}Rf и его последующего определения по долгоживущим продуктам распада — ^{253}Fm и ^{253}Es .

Разработана методика определения коэффициентов распределения Rf между анионитом и растворами HNO_3/HF в режиме on-line на примере короткоживущих изотопов Hf.⁶² Условия сорбции (количество и природа анионита, скорость элюирования) подбирали таким образом, чтобы время удерживания Hf (Rf) на колонке соответствовало периоду полураспада радионуклида. Найдено, что гафний сорбируется анионитом в виде отрицательно заряженного комплекса HfF_6^{2-} .

Таблица 3. Сорбция (из 0.5 M растворов H_3PO_4) изотопов гафния, образовавшихся в реакции $\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)$, и продуктов его радиоактивного распада на ионообменных колонках.⁴³

Первая колонка, Дауэкс-50 $\times$ 8			Вторая колонка, Дауэкс-1 $\times$ 8			Третья колонка, Дауэкс-50 $\times$ 8		
радионуклид	$T_{1/2}$, мин	сорбция, %	радионуклид	$T_{1/2}$, мин	сорбция, %	радионуклид	$T_{1/2}$, мин	сорбция, %
^{167}Lu	54	23	^{165}Hf	1.7	100	^{167}Lu	54	77
^{168}Lu	6	2	^{166}Hf	6.8	100	^{168}Lu	6	98
^{167}Yb	17.5	10	^{167}Hf	2.05	100	^{167}Yb	17.5	90
			^{168}Hf	25	100	^{169}Yb	2.7	100
			^{169}Hf	3.2	100			
			^{170}Hf	960	100			

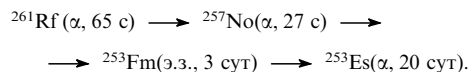
г. Выделение и изучение химических свойств резерфордия

Хроматографические методы. Как упоминалось выше, первые эксперименты по выделению и исследованию химического поведения ^{261}Rf в растворах были выполнены методом ионообменной хроматографии, который ранее использовали для идентификации ТПЭ (LBL, Беркли, 1970 г.).⁵ При элюировании с катионообменной колонки раствором α -оксизомасляной кислоты (α -ОИМК) резерфордий, подобно цирконию и гафнию, вымывался значительно раньше ТПЭ. В эксперименте было зарегистрировано 17 α -распадов ^{261}Rf ($T_{1/2} = 65$ с) и его дочернего радионуклида ^{257}No ($T_{1/2} = 25$ с). Второе сообщение по изучению Rf в растворах появилось только через 10 лет, когда была сконструирована первая автоматизированная установка для быстрого выделения короткоживущих ТАЭ.¹²

Поведение резерфордия в растворах HCl было исследовано экстракционно-хроматографическим методом с использованием колонок, наполненных Аликватом-336 (метилтрикаприламмонийхлоридом) на инертном носителе. Раствор 12 М HCl, содержащий радионуклиды Rf, Hf и трехвалентные ТПЭ, пропускали через колонку, которую затем промывали 6 М раствором HCl. Трансплутониевые элементы проходили через колонку с 12 М раствором HCl. Основное количество Rf и Hf обнаружено во фракции 6 М HCl. В эксперименте было зарегистрировано всего 6 α -распадов, принадлежащих ^{261}Rf и его дочернему элементу ^{257}No , однако авторами работы⁵ сделано заключение о том, что Rf в концентрированных растворах HCl образует отрицательно заряженные комплексы, подобно Hf и Zr. Способность Rf к образованию отрицательно заряженных хлоридных комплексов в концентрированных растворах HCl позже была подтверждена ионообменным методом (JAERI, Япония).⁹ Эксперименты проводили на автоматизированной ионообменной установке, соединенной с системой для α -спектрометрических измерений — AIDA (Automated Ion Exchange Separation Apparatus Coupled with the Detection System for Alfa Spectroscopy), которая является усовершенствованным вариантом описанной выше установки ARCA. Было показано, что сорбция Rf, Hf и Zr на анионите CA08Y увеличивается с ростом концентрации HCl в интервале от 7.0 до 11.5 моль $\cdot$ л⁻¹ (значения K_p достигают $\sim 10^3$), в то время как Th практически не сорбируется анионитом. Сорбируемость элементов уменьшалась в последовательности Rf > Zr > Hf, что указывает на лучшую способность Rf к образованию отрицательно заряженных хлоридных комплексов (по сравнению с Hf и Zr) в концентрированных растворах HCl.

Для изучения химических свойств Rf в разбавленных растворах HF использовали описанный выше метод непрерывного выделения короткоживущих радионуклидов с их последующей идентификации по долгоживущим продуктам распада (ЛЯР ОИЯИ).^{6, 60} При получении ^{261}Rf использовали комбинированную мишень, состоящую из ^{248}Cm и ^{157}Gd , которую облучали на циклотроне У-400 ионами ^{18}O с энергией 97–102 МэВ при интенсивности пучка $4 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Схема выделения радионуклидов из облученной мишени была такой же, как на рис. 1. Раствор 0.2 М HF, содержащий радионуклиды, непрерывно пропускали со скоростью 1.5–2.0 мл $\cdot$ мин⁻¹ через три последовательно соединенные колонки (0.4 $\times$ 4 см), наполненные соответственно катионитом Дауэкс-50 $\times$ 8, анионитом Дауэкс-1 $\times$ 8 и катионитом Дауэкс-50 $\times$ 8. Первую катионообменную колонку периодически заменяли на новую после прохождения через нее 300 мл раствора. Время транспортировки аэрозоля до абсорбера составляло 5 с. Продолжительность прохождения раствора через абсорбер и три ионообменные колонки не превышала 30 с. В течение всего эксперимента в разных частях системы

за поступающими радионуклидами осуществляли радиометрический контроль с помощью Ge/Li-детекторов. На анионообменной колонке были зафиксированы изотопы Hf, которые образовались в реакциях $\text{Gd}(^{18}\text{O}, xn)$, а на катионообменных колонках — изотопы РЗЭ, появившиеся в результате распада Hf. Суммарное время облучения составило 24 ч. По окончании облучения катионообменные колонки промывали растворами 6 М HNO₃, которые анализировали на содержание α - и γ -активности. α -Спектры радионуклидов, десорбированных с первой и второй катионообменных колонок, представлены на рис. 6. Видно, что на первой колонке (см. рис. 6, а) в значительных количествах присутствуют изотопы кюрия. Это объясняется попаданием в систему вещества мишени. Кроме того, четко видны пики, характерные (по энергиям α -частиц) для изотопов Cf, ^{253}Es и ^{254}Fm , ^{255}Fm . В спектре десорбата со второй катионообменной колонки (см. рис. 6, б) наблюдается лишь незначительное количество изотопов Cm и отсутствует Cf, что свидетельствует о высокой степени очистки ($K_p \approx 10^5$) от этих радионуклидов на первой колонке. Имеется пик в области ^{253}Es (6.63 МэВ), в то время как α -частиц, принадлежащих изотопам ^{254}Fm , ^{255}Fm , не наблюдается. При временном измерении α -активности десорбата со второй катионообменной колонки сначала наблюдался ее рост, а затем уменьшение с $T_{1/2} = 20$ сут, что соответствует $T_{1/2}$ для ^{253}Es . Первоначальный рост обусловлен накоплением ^{253}Es за счет β -распада ^{253}Fm , который образуется в цепочке



Отсутствие изотопов ^{254}Fm , ^{255}Fm и наличие ^{253}Fm , ^{253}Es на второй катионообменной колонке однозначно указывает на то, что последние изотопы образовались в результате распада ^{261}Rf , удерживаемого на анионообменной колонке. Очевидно, что Rf, подобно элементам IVB группы (Hf и Zr), в разбавленных растворах HF образует отрицательно заряженные комплексы, которые не сорбируются на катионите, но прочно удерживаются анионитом. Всего в эксперименте

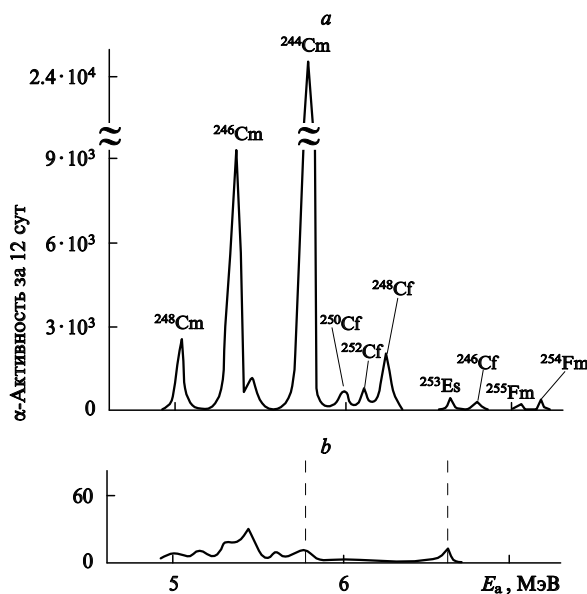


Рис. 6. α -Спектры радионуклидов, полученных при синтезе ^{261}Rf и десорбированных^{6, 60} Десорбат с первой (а) и со второй (б) катионообменной (Дауэкс-50 $\times$ 8) колонок.

зарегистрировано ~ 500 α -частиц, принадлежащих ^{253}Es , который образовался в результате распада ^{261}Rf , что более чем на порядок превышало количества ^{261}Rf , которые были выделены в других экспериментах. Это свидетельствует о преимуществе используемого метода для выделения ультранизких количеств ТАЭ и о надежности их идентификации.

Анионообменное поведение Rf, Zr и Hf в растворах 1.9–13.9 М HF исследовали с использованием автоматизированной химической установки AIDA.¹⁰ Было обнаружено, что сорбция Zr и Hf резко уменьшается при концентрации HF > 8 моль $\cdot$ л⁻¹, в то же время для Rf наблюдалось плавное уменьшение сорбции уже при концентрации HF > 4 моль $\cdot$ л⁻¹. Такое различие авторы объяснили образованием менее прочных фторидных комплексов резерфордия в связи с возможным влиянием релятивистских эффектов.¹⁹

При определении коэффициентов распределения ^{261}Rf между анионом Вофатит HS 36 и смешанными растворами HNO₃/HF в режиме on-line было показано, что их величины для Rf и Hf при сорбции из растворов 0.1 М HNO₃/0.27 М HF и растворов 0.2 М HNO₃/0.27 М HF одного порядка (~ 50 и ~ 15 соответственно).⁷ Однако при сорбции ^{261}Rf и Hf на анионите Био-Рад AG1X8 (с использованием аппаратуры ARCA) найдено,⁸ что в растворах 0.1 М HNO₃ с содержанием $1 \cdot 10^{-2}$ –1.0 моль $\cdot$ л⁻¹ HF различие коэффициентов распределения Rf и Hf составляет более двух порядков. При этом Rf сорбировался анионом в очень незначительной степени ($K_p < 8$). Поэтому авторы работы⁸ высказали сомнение по поводу результатов, полученных в исследовании⁷. Более того, было показано, что поведение Rf в растворах HNO₃/HF аналогично поведению его псевдогомолога Th, как на анионите, так и на катионите. Сравнение результатов, полученных в работах^{7,8}, однако, не вполне корректно, так как были использованы анионообменники с различными функциональными группами. Низкие значения K_p (см.⁸) при сорбции Rf на анионите не могут служить доказательством отсутствия анионных фторидных комплексов Rf. Наличие в растворе ионов NO₃⁻, которые сильно сорбируются анионообменником, в значительной степени понижает сорбцию радионуклидов. Было показано,⁸ что при уменьшении концентрации HNO₃ от 0.1 до 0.01 моль $\cdot$ л⁻¹ коэффициент распределения резерфордия увеличивается более чем на порядок ($\geq 10^2$) и в пределах ошибки эксперимента становится близким к значению K_p для Hf. Позднее было установлено, что присутствие HNO₃ в растворах HF намного сильнее влияет на сорбцию анионом Rf, чем Hf или Zr.¹¹

Анионообменное поведение резерфордия в растворах концентрированной HNO₃ с использованием установки AIDA исследовано в работе⁹. При облучении комбинированной мишени $^{248}\text{Cm} + \text{прирGe} + \text{прирGd}$ (прир — природный) ионами ^{18}O одновременно с ^{261}Rf были получены изотопы ^{85}Zr и ^{169}Hf . Найдено, что Rf, как Zr и Hf, практически не сорбируется анионом CA08Y из растворов 8 М HNO₃. В предварительных экспериментах было показано, что Th и Pu в этих же условиях проявляют значительную сорбируемость ($K_p \geq 10^2$ – 10^3).

Экстракционные методы. *Экстракция триизооктилмином (ТИОА).* При экстракционном выделении Rf из растворов 0.5, 4.0 и 8.0 М HF экстрагентом 0.25 М ТИОА в ксилоле¹⁷ (383 эксперимента) в органической фракции было зарегистрировано 14 α - α -совпадений пары ^{261}Rf – ^{257}No (причем только при экстракции из растворов 0.5 М HF). Элементы четвертой группы экстрагировались ТИОА из растворов HF в порядке Ti $>$ Zr $\approx$ Hf $>$ Rf, противоположном изменению их ионных радиусов (Rf $>$ Hf $\geq$ Zr $>$ Ti), что свидетельствует об образовании внутрисферных комплексов.

Экстракцию ^{261}Rf из растворов 12 М HCl осуществляли 0.1 и 1.0 М ТИОА в бензоле.¹⁴ В органической фракции было зарегистрировано 20 распадов с энергией α -частиц, принадлежащих ^{261}Rf и ^{257}No (только при экстракции 0.1 М ТИОА). В аналогичных условиях ^{95}Zr и ^{95}Nb экстрагировались с $K_p \geq 10^2$, а ^{152}Eu и ^{228}Th практически не экстрагировались. Таким образом, данные по экстракции подтверждают результаты хроматографических экспериментов по образованию отрицательно заряженных комплексов Rf в концентрированных растворах HCl.^{9,12}

Экстракция трибутилфосфатом (ТБФ). С целью изучения нейтральных хлоридных комплексов резерфордия была исследована экстракция ^{261}Rf , ^{95}Zr , ^{169}Hf , ^{228}Th и ^{238}Pu с использованием в качестве экстрагента ТБФ в бензоле в зависимости от концентрации HCl, ионов Cl⁻ и H⁺ (см.¹⁵). Было показано, что элементы IVB группы экстрагируются 0.25 моль $\cdot$ л⁻¹ ТБФ из 8–12 М HCl в последовательности: Zr $>$ Rf $>$ Hf. При экстракции ^{261}Rf , ^{95}Zr , ^{175}Hf , ^{181}Hf и Ti 0.35 М раствором ТБФ в бензоле из концентрированных растворов HCl была получена¹⁶ другая последовательность — Zr $>$ Hf $>$ Rf $>$ Ti. Методом экстракционной хроматографии определены коэффициенты распределения Rf, Hf и Zr в системе ТБФ/HCl (с использованием автоматизированной установки ARCA).¹³ В растворах 8 М HCl значения коэффициентов распределения Rf, Hf и Zr составили 150, 53 и 1180 соответственно. Таким образом, экстрагируемость элементов IV группы и их тенденция к образованию нейтральных хлоридных комплексов уменьшаются в ряду Zr $>$ Rf $>$ Hf, что было установлено экспериментально¹⁵ и предсказано теоретически.⁷¹

Резерфордий не экстрагировался из 7.75–12 М растворов HBr при использовании в качестве экстрагента 0.35 М ТБФ в бензоле,¹⁶ но в присутствии LiBr экстракционное выделение составляло $\sim 90\%$. Экстракция элементов IV группы из растворов HBr уменьшалась в последовательности Zr $>$ Hf $>$ Rf $\approx$ Ti, которая была найдена и при экстракции из растворов HCl.¹⁶

Экстракция дибутилфосфорной кислотой (ДБФК). Экстракционный метод в режиме on-line с использованием системы SISAK впервые был применен для выделения короткоживущего изотопа ^{257}Rf ($T_{1/2} \approx 4$ с), который получили в ядерной реакции $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, n)^{257}\text{Rf}$. Перед проведением химических определений Rf отделяли от других радионуклидов в газонаполненном сепараторе,²⁰ что позволило более чем на 3 порядка снизить содержание продуктов деления и радионуклидов, образовавшихся в реакциях многонуклонных передач, а также оптимизировать on-line процессы выделения и определения ^{257}Rf . Экстракцию ^{257}Rf проводили раствором 0.25 М ДБФК в толуоле из 6 М HNO₃. Эксперимент длился ~ 18 ч, и за это время в органической фазе было зарегистрировано 5 α - α -совпадений, принадлежащих паре ^{257}Rf – ^{253}No . Поведение Rf в этих условиях аналогично поведению его легких гомологов — Zr и Hf.

Адсорбционный метод. Адсорбционный метод в сочетании с экстракцией теноилтрифторацетоном (ТТА) разработан для изучения хелатных комплексов Rf на примере сорбции Hf и Zr на гидрофобизированной стеклянной поверхности из растворов 0.01 М и 1 М HCl, насыщенных ТТА.⁷² Короткоживущие изотопы Rf и Hf были синтезированы в реакциях $^{248}\text{Cm}/^{152}\text{Gd}(^{18}\text{O}, 5n)$ $^{261}\text{Rf}/^{165}\text{Hf}$ (см.¹⁹) на циклотроне У-400 (ЛЯР ОИЯИ). В течение 16-часового эксперимента проведено 600 сорбционных циклов выделения радионуклидов и зарегистрировано 5 α -распадов ^{261}Rf . Все события наблюдали только при сорбции из 0.01 М растворов HCl теноилтрифторацетоном. Короткоживущий ^{168}Hf сорбировался практически одинаково из растворов 0.01 М и 1.0 М HCl (87 и 82% соответственно). Оказалось, что поведение Rf^{4+} в системе HCl–ТТА отличается от поведения его

гомологов и скорее напоминает поведение Po^{4+} , Sn^{4+} и Ti^{4+} , которые образуют нейтральные комплексы с ТТА только в слабых растворах.¹⁹

Для изучения гидролиза Rf в работе¹⁸ исследована способность элементов IVB группы к сорбции на стеклах, обработанных ферроцианидами переходных металлов. Ферроцианиды кобальта проявляют высокую селективность по отношению к четырехвалентным катионам Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} и низкую — в отношении их гидролизных форм $\text{M}(\text{OH})_3^+$ или $\text{M}(\text{OH})_2^{2+}$. Значительное уменьшение сорбции Rf ферроцианидом кобальта обнаружено уже при концентрации $\text{HCl} < 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в то время как сорбция Zr и Hf уменьшалась только при концентрациях $\text{HCl} < 1$ и $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Следовательно, гидролиз увеличивается в последовательности $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Rf}$. Такое поведение Rf авторы объяснили влиянием релятивистского эффекта, в результате которого ион Rf^{4+} в водных растворах имеет координационное число (КЧ), равное 6, в то время как для Zr и Hf оно равно 8. Однако этот вывод расходится с теоретическими и экспериментальными данными, согласно которым тенденция к гидролизу элементов IVB группы увеличивается в обратной последовательности — $\text{Rf} < \text{Hf} < \text{Zr}$, т.е. в соответствии с изменением ионных радиусов элементов.

2. Дубний

а. Теоретические предпосылки

Электронная конфигурация изолированного атома элемента 105 в основном состоянии должна быть $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^3 7s^2$; его химические гомологи — элементы VB группы Nb и Ta, а псевдогомолог — Pa. Релятивистские расчеты, выполненные методом Дирака–Фока, показали отсутствие 7p-электронов в основном состоянии атома.⁷⁴ Таким образом, значительных отклонений в химическом поведении элемента 105, связанных с релятивистскими эффектами, не ожидается. Основным состоянием окисления Db в растворах должно быть +5, хотя в присутствии сильных восстановителей возможно также проявление и более низких степеней окисления.⁷⁵

б. Выделение и изучение химических свойств дубния

Первые эксперименты по выделению и изучению химических свойств элемента 105 (раннее название — ханий, Na) в растворах были выполнены с изотопом ^{262}Db ($T_{1/2} = 34 \text{ с}$), который получали в ядерной реакции $^{249}\text{Bk} (^{18}\text{O}, 5n)$ (LBL).²¹ При изучении химии дубния была исследована характерная для элементов VB группы сорбция на стеклянной поверхности из растворов дымящей HNO_3 и экстракция метилизобутилкетона (МИБК) из смешанных растворов HNO_3/HF . Обе серии экспериментов проводили вручную. Сорбцию дубния осуществляли из 15 М HNO_3 . В 800 проведенных экспериментах на стекле было зарегистрировано 24 α -распада, принадлежащих ^{262}Db и его дочернему элементу ^{258}Lr ($T_{1/2} = 4.3 \text{ с}$). Сорбция Nb и Ta в идентичных условиях составляла 42 и 80% соответственно, в то время как элементы IVB группы (Zr, Hf) не сорбировались. Однако при экстракции дубния МИБК из растворов $3.8 \text{ М HNO}_3/1.1 \text{ М HF}$ (335 экспериментов) в органической фракции не было зарегистрировано ни одного акта α -распада или спонтанного деления ^{262}Db или ^{258}Lr . Такое поведение Db, по мнению авторов, могло быть связано с образованием неэкстрагируемых двухзарядных комплексов типа DbF_7^{2-} или смешанных оксифторидных комплексов. В аналогичных условиях тантал образует однозарядные комплексы TaF_6^- , которые хорошо экстрагируются МИБК. Не исключена также возможность

релятивистской стабилизации 7s-орбиталей и, как следствие, образования Db^{3+} , который не экстрагируется МИБК.

Экстракционно-хроматографические методы. Экстракция дубния ТИОА из растворов HCl в присутствии небольших количеств HF была исследована с использованием установки ARCA.^{22, 23} Изотоп ^{262}Db сорбировался на колонку, содержащую ТИОА на инертной основе, из раствора $12 \text{ М HCl}/0.02 \text{ М HF}$. Затем колонку последовательно промывали $4 \text{ М HCl}/0.02 \text{ М HF}$ (фракция Pa–Nb) и $6 \text{ М HNO}_3/0.015 \text{ М HF}$ (фракция Ta). Основная часть α -активности, принадлежащая паре $^{262}\text{Db} - ^{258}\text{Lr}$, найдена во фракции Pa–Nb. Таким образом, элементы V группы экстрагируются ТИОА в последовательности $\text{Ta} > \text{Nb} > \text{Db} > \text{Pa}$. «Не танталовое» поведение дубния авторы работ^{22, 23} объяснили тем, что этот элемент, подобно Nb и Pa, образует окси- или гидроксигалогенидные комплексы типа $[\text{NbOCl}_4]^-$ и $[\text{PaOCl}_4]^-$ или $[\text{Pa}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^-$, в то время как тантал в этих условиях образует чисто галогенидные комплексы $[\text{TaCl}_6]^-$. Данное объяснение, однако, не кажется исчерпывающим, так как не учитывает присутствия в растворах HCl такого сильного комплексообразующего лиганда, как ион F^- .

С целью проверки близости химических свойств Db и Pa проведена серия экспериментов по экстракции Db, Pa и Nb диизобутилкарбинолом (ДИБК), который является селективным экстрагентом для Pa.²⁴ Радионуклиды сорбировали на колонку с ДИБК из раствора 7 М HBr , которую затем последовательно промывали растворами $6 \text{ М HCl}/0.02 \text{ М HF}$ (фракция Nb) и 0.5 М HCl (фракция Pa). На основании полученных результатов установлена последовательность $\text{Pa} > \text{Nb} > \text{Db}$, которая не подтверждала сходства в поведении Db и Pa, наблюдаемое при их экстракции ТИОА.

В работе²⁵ детально исследовано экстракционное поведение элементов VB группы на колонке с Аликватом-336 из чистых растворов кислот HCl , HF и HBr с использованием установки ARCA. Найдено, что из растворов 6 М HCl элементы экстрагируются в последовательности $\text{Pa} \gg \text{Nb} \geq \text{Db} > \text{Ta}$. В растворе 4 М HF дубний сорбировался на анионообменной колонке со значениями $K_D > 570$, близкими к K_D для Nb и Ta ($\geq 10^3$), в то время как Pa в этих условиях сорбировался в незначительной степени ($K_D \approx 19$). Таким образом, из растворов 4 М HF элементы V группы экстрагировались Аликватом в последовательности $\text{Ta} \geq \text{Nb} > \text{Db} > \text{Pa}$. Экстракция элементов V группы из растворов галогеноводородных кислот уменьшается в ряду $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr}$.²⁵ Найденные закономерности согласуются с результатами релятивистских расчетов по устойчивости отрицательно заряженных галогенидных комплексов элементов V группы.^{71, 76}

Ионообменный метод. Ионообменный метод в режиме on-line использовали для выделения и изучения поведения дубния в разбавленных растворах HF .²⁷ Изотоп ^{262}Db получали в ядерной реакции (^{248}Cm , xn ^{19}F) на ускорителе Института ядерной физики и радиохимии (Орсэ, Франция). Раствор 0.2 М HF , содержащий продукты ядерных реакций, непрерывно пропускали через три ионообменные колонки, наполненные: первая — катионитом (Bio Rad AG 50W $\times$ 8), вторая — макропористым анионитом (Bio Rad AG MP1), третья — катионитом (AG50W $\times$ 8). На первой колонке достигалась высокая степень очистки Db от актинидных элементов, на второй происходила сорбция Db и на третьей — удерживание продуктов его распада. Идентификацию ^{262}Db производили по долгоживущему продукту распада ^{254}Fm ($T_{1/2} = 3.24 \text{ ч}$) после его десорбции с третьей катионообменной колонки. Показано, что практически весь ^{262}Db (67 атомов), который мог образоваться в реакции $^{248}\text{Cm} + ^{19}\text{F}$, сорбировался на второй (анионообменной) колонке. В предварительных экспериментах по исследованию поведения элементов V группы на анионите AG MP1 в

растворах HF было найдено, что в интервале концентраций HF 0.01–0.3 моль·л⁻¹ элементы сорбируются в последовательности Ta >> Pa > Nb с коэффициентами распределения $\geq 10^4$. Авторы работы²⁷ считают, что Db, подобно его гомологам Ta, Nb и псевдогомологу Pa, в разбавленных растворах HF образует отрицательно заряженные комплексы, которые прочно сорбируются аниономитом.

Анионообменный метод. Анионообменное поведение Db и его гомологов, а также Pa в концентрированных растворах HF исследовано авторами работы²⁹ с использованием установки AIDA. В растворах 14 М HF значения K_p составляли: 35 для Db, 150 для Nb, 175 для Ta и 18 для Pa. Таким образом, наблюдается тот же порядок сорбируемости, что и при экстракции Аликватом (реагенты с одинаковыми функциональными группами) из растворов 4 М HF.²⁵ Однако значения коэффициентов распределения для Db на анионите в растворах 14 М HF ближе к таковым для Pa, в то время как при экстракции из растворов 4 М HF коэффициенты распределения для Db близки к таковым для Nb и Ta (см. выше).

Катионообменный метод. Для выделения и химической идентификации изотопа ^{263}Db ($T_{1/2} = 27$ с), полученного по реакции ^{249}Bk (^{18}O , 4n), использовали в качестве элюента α -оксиизомасляную кислоту, эксперименты проводили на установке ARCA. При элюировании радионуклидов дубний вымывался с катионообменной колонки раствором α -ОИМК вместе с Nb, Ta и Pa в течение первых четырех секунд, в отличие от трех- и четырехвалентных радионуклидов. По мнению авторов работы²⁶, пятивалентное состояние дубния является наиболее устойчивым в растворах.

Катионообменный метод совместно с экстракцией применяли для доказательства новой ветви распада ^{263}Db путем электронного захвата и для идентификации ^{263}Rf (см.²⁸). После вымывания ^{263}Db с катионообменной колонки α -ОИМК элюат переводили в 9 М раствор HCl, из которого радионуклиды экстрагировали смесью ТБФ/циклогексан. В экстрагенте было зарегистрировано спонтанное деление ^{263}Rf ($T_{1/2} = 20$ мин), который мог образоваться только в результате распада ^{263}Db (э.з.) $\rightarrow$ ^{263}Rf (с.д.).[¶]

В модельных экспериментах показана возможность экстракционного выделения дубния с триоктиламином (ТОА) из растворов α -оксиизомасляной и молочной кислот в режиме on-line с использованием системы SISAK.⁶⁷

3. Сиборгий

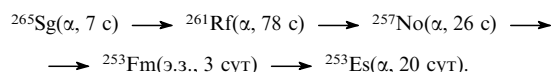
а. Теоретические предпосылки

Расчеты по методу Дирака – Фока показали,⁶⁸ что основным состоянием свободного нейтрального атома элемента 106 является электронная конфигурация $5f^{14}6d^47s^2$, т.е. он должен принадлежать к VIB группе элементов и его гомологами являются W и Mo, а псевдогомологом — U. Можно ожидать, что в водных растворах наиболее устойчивым состоянием окисления сиборгия будет Sg^{6+} , хотя не исключена возможность существования и четырехвалентного состояния в отсутствие комплексообразующих лигандов.⁷⁷ Характерной особенностью элементов этой группы является образование кислородсодержащих форм в водных растворах благодаря прочным ковалентным связям M–O.

б. Закономерности поведения элементов VIB группы в растворах

При химической идентификации сиборгия необходимо проводить его отделение от дочерних радионуклидов, которые

могут образовываться как в ядерных реакциях при синтезе, так и в результате радиоактивного распада



С целью нахождения оптимальных условий для выделения и идентификации сиборгия по дочерним продуктам распада было изучено ионообменное поведение его гомологов — W и Mo, а также гомологов резерфордия и nobelia — Hf и Sr, псевдогомолога U и некоторых ТПЭ (Cm) и РЗЭ (Eu) в разбавленных растворах H₂SO₄ и H₂SO₄/HF.⁵¹ Влияние концентрации H₂SO₄ на коэффициенты распределения исследуемых элементов при их сорбции на катионите и анионите иллюстрирует рис. 7. Вольфрам лишь в незначительной степени сорбируется катионитом из растворов с концентрацией H₂SO₄ < 0.1 моль·л⁻¹, в то время как коэффициенты распределения U, Hf, Sr, Cm и Eu составляют $\geq 10^3$ – 10^4 (см. рис. 7,а). На анионите W, Hf и U сорбируются с коэффициентами распределения $> 10^2$ – 10^3 ; Sr, Cf и Eu практически не сорбируются из этих растворов (см. рис. 7,б). Таким образом, катионообменную колонку можно использовать для отделения W (Sg) от дочерних элементов — Hf (Rf), Sr (No) и РЗЭ (ТПЭ), а также U в режиме on-line, а анионообменную колонку — для концентрирования элементов IV–VI групп и их отделения от двух- и трехвалентных элементов. Присутствие небольших количеств HF в разбавленных растворах H₂SO₄ мало влияет на сорбцию W, Hf, Sr, ТПЭ и U.⁵¹ Поэтому такие растворы также можно использовать для выделения и изучения сиборгия.

Детальное исследование сорбции элементов IV–VI групп на катионите Дауэкс-50 × 8 и анионите Дауэкс-1 × 8 из смешанных растворов HCl/HF провели авторы работы⁶⁹. Показано, что для отделения элементов VI и V групп от элементов IV группы в режиме on-line можно использовать 0.05–0.1 М растворы HCl, содержащие $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ HF.

Возможность определения коэффициентов распределения Sg и состава комплексов в растворах HCl/HF и HNO₃/HF исследовали при изучении сорбции W и Mo на анионитах, содержащих различные функциональные группы.^{63,78} Показано, что селективность сорбции и фактор разделения W и Mo сильно зависят от состава раствора и природы функциональных групп ионообменника. Найдены оптимальные условия разделения пары W–Mo в режиме on-line.

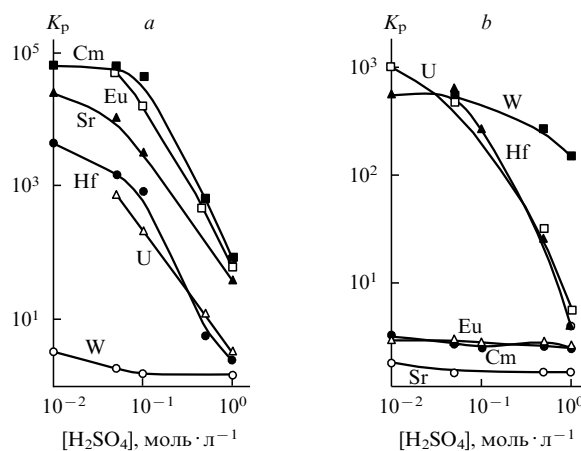


Рис. 7. Зависимости коэффициентов распределения элементов при сорбции на катионите Дауэкс-50 × 8 (а) и на анионите Дауэкс-1 × 8 (б) от концентрации H₂SO₄.⁵¹

¶ с.д. — спонтанное деление.

Для выделения сиборгия с использованием экстракционной системы SISAK была исследована экстракция ^{176}W , ^{177}W и ^{99}Mo , а также U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tb, Lu и Hf из растворов HNO_3 , H_3PO_4 и H_2SO_4 (см.^{79,80}) с применением Аликвата-336 и TOA. Найдены оптимальные условия для отделения элементов VI группы и U от ТПЭ, РЗЭ и Hf, причем установлено, что экстракция элементов в различных состояниях окисления уменьшается в последовательности $\text{M}^{4+} > \text{MO}^{2+} > \text{M}^{3+}$.

в. Модельные эксперименты

Ионообменные методы. Проведены модельные эксперименты по выделению и исследованию химического поведения в разбавленных растворах H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$,⁵² HF (см.^{34,46,48}) и HCl/HF ,⁶¹ короткоживущих изотопов вольфрама, полученных в ядерных реакциях Sm (^{24}Mg , xn) на циклотроне, а также радионуклидов Mo, Zr, Ba, РЗЭ, образовавшихся при делении ^{235}U . Выделение и определение радионуклидов проводили в режиме on-line с использованием двух-трех ионообменных колонок. В табл. 4 представлены изотопы вольфрама и продукты их радиоактивного распада, которые были зарегистрированы на колонках во время прохождения через них раствора 0.05 М H_2SO_4 , содержащего радионуклиды. На первой (катионообменной) колонке сорбировались изотопы Hf и РЗЭ, образовавшиеся при распаде вольфрама до поступления раствора на колонку. На второй (анионообменной) колонке зафиксированы изотопы вольфрама и продукты их радиоактивного распада — «дочерние» (изотопы тантала) и «внучатые» (изотопы гафния). На третьей (катионообменной) колонке удерживались «пра- и праправнучатые» изотопы — Lu и Yb соответственно. На анионите обнаружены изотопы ^{168}W , ^{169}W , ^{172}W , но не зарегистрирован еще более короткоживущий изотоп ^{167}W ($T_{1/2} = 19.3$ с) из-за отсутствия (на тот момент) данных по энергиям γ -излучений этого радионуклида. Однако наличие на анионообменной и на второй катионообменной колонках радионуклидов ^{167}Ta , ^{167}Hf , ^{167}Lu и ^{167}Yb , которые могли образоваться только в результате последовательных β -распадов ^{167}W , свидетельствует, что этот изотоп также присутствовал на анионообменной колонке.

Таким образом, короткоживущий материнский радионуклид был химически идентифицирован на основании генетической связи по более долгоживущим продуктам распада. По результатам модельных экспериментов сделан вывод о возможности выделения и изучения химических свойств ^{265}Sg ($T_{1/2} = 7 \pm 3.3$ с) в режиме on-line с последующей идентификацией по более долгоживущим продуктам распада — ^{261}Rf ,

Таблица 4. Распределение изотопов вольфрама, образовавшихся в ядерных реакциях Sm(^{24}Mg , xn), и продуктов его радиоактивного распада на ионообменных колонках (из 0.05 М растворов H_2SO_4); измерения проводили в режиме on-line.^{48,52}

Первая колонка, катионит Дауэкс-50 × 8		Вторая колонка, анионит Дауэкс-1 × 8		Третья колонка, катионит Дауэкс-50 × 8	
изотоп	$T_{1/2}$	изотоп	$T_{1/2}$	изотоп	$T_{1/2}$
^{167}Hf	2.05 мин	^{168}W	53.0 с	^{167}Lu	—
^{169}Hf	3.2 мин	^{169}W	1.3 мин	^{168}Lu	—
^{167}Lu	52.0 мин	^{172}W	6.7 мин	^{167}Yb	—
^{168}Lu	6.0 мин	^{167}Ta	1.4 мин	^{169}Yb	46 с
^{169}Lu	2.7 мин	^{169}Ta	4.9 мин		
^{167}Yb	17.5 мин	^{170}Ta	6.8 мин		
		^{172}Ta	38.8 мин		
		^{167}Hf	—		

^{253}Fm , ^{253}Es , которые способны накапливаться на анионообменной или катионообменной колонках.

Экстракционный метод. Экстракционное выделение W и Mo, как гомологов Sg, проводили в режиме on-line с использованием системы SISAK.⁶⁷ Показано, что элементы VI и V групп на 80% (и более) экстрагируются TOA из растворов α -оксиизомасляной или молочной кислот, в то время как элементы IV группы (Hf) и РЗЭ остаются в водной фазе. Наилучшее разделение было получено при экстракции из растворов 1 М α -ОИМК при pH 1–2 с использованием в качестве экстрагента 0.046 М TOA.

г. Выделение и изучение химических свойств сиборгия

Первые эксперименты по выделению и изучению поведения сиборгия в растворах проведены после того, как в ЛЯР ОИЯИ были синтезированы «долгоживущие» изотопы ^{265}Sg ($T_{1/2} = 7 \pm 3$ с) и ^{266}Sg ($T_{1/2} = 20 \pm 16$ с),⁴ хотя изотоп элемента $^{263}106$ ($T_{1/2} = 0.9$ с) был открыт еще в 1974 г. Изотопы ^{265}Sg и ^{266}Sg получили в ядерной реакции $^{248}\text{Cm} + ^{22}\text{Ne}$ на ускорителе «Unilac» (Дармштадт, Германия).³⁰ Отделение сиборгия от других радионуклидов проводили на установке ARCA с использованием хроматографических колонок (1.6 × 8 мм), наполненных катионитом Аминекс А-6 с зернением 17 мкм. В качестве элюента применяли раствор 0.1 М $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-4}$ М HF. Фракции сиборгия собирали в течение первых 10 с. В предварительных экспериментах установлено, что в этих условиях вольфрам вымывается с колонки на 85%, в то время как трехвалентные актиниды и элементы IV группы, а также уран остаются на колонке. Проведено 4000 циклов выделения и определения сиборгия. В результате зарегистрировано три пары α - α -совпадений, принадлежащих ^{261}Rf и ^{257}No — дочерним продуктам распада ^{265}Sg . Непосредственно ^{265}Sg ($T_{1/2} \approx 7$ с) зарегистрировать не удалось, так как суммарное время, затрачиваемое на химические процедуры, составляло 38–45 с. На основании полученных результатов сделано заключение, что сиборгий находится в растворах в устойчивом шестивалентном состоянии и подобно своим легким гомологам — вольфраму и молибдену — образует нейтральные (SgO_2F_2) или анионные (SgO_2F_3^-) оксогалогенидные комплексы. Не исключена также возможность существования «сиборгатов» SgO_4^- , по аналогии с молибдатами и вольфраматами.³⁰

Следующая серия экспериментов по выделению сиборгия была выполнена с использованием в качестве элюента растворов 0.1 М HNO_3 , не содержащих HF.³¹ Изотопы ^{265}Sg и ^{169}W были получены одновременно при облучении комбинированной мишени $^{248}\text{Cm} + \text{Gd}$ ионами ^{22}Ne . Все остальные условия эксперимента были такими же, как в эксперименте³⁰. В первых порциях элюата (0.1 М HNO_3) вымывалось ~60% ^{169}W ; была зарегистрирована только одна пара α - α -распадов, принадлежащих ^{261}Rf – ^{257}No , а по оценкам авторов работы³¹, ожидалось получить 5 α - α -совпадений. На этом основании авторы считают, что в разбавленных растворах HNO_3 сиборгий образует положительно заряженные гидролизные формы $\text{Sg}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^+$ или $\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$, которые сорбируются на катионите. Поведение сиборгия в таких растворах близко к поведению урана. В случае вольфрама в основном образуются нейтральные формы $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, которые остаются в растворе.³¹

4. Борий и хассий

а. Теоретические предпосылки

Предсказано,⁶⁸ что конфигурации внешних электронных оболочек элементов 107 и 108 должны быть: $6d^57s^2$ и $6d^67s^2$ соответственно. Таким образом, Bh должен принадлежать к

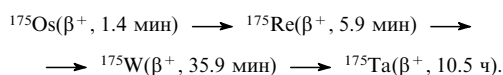
Таблица 5. Ядерно-физические характеристики изотопов осмия, рения и вольфрама, зафиксированных на анионообменной колонке во время прохождения раствора 0.05 М HCl.⁶⁴

Осмий			Рений			Вольфрам		
изотоп	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ	изотоп	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ	изотоп	$T_{1/2}$	E_γ , кэВ
¹⁷² Os	19.0 с	240, 254	¹⁷² Re	55.0 с	123, 254	¹⁷² W	6.7 мин	154, 175
¹⁷³ Os	16.0 с	285, 187	¹⁷³ Re	1.9 мин	181, 373	¹⁷³ W	8.0 мин	459, 175
¹⁷⁴ Os	44.0 с	118, 138	—	—	—	¹⁷⁴ W	29.4 мин	125, 136
¹⁷⁵ Os	1.4 мин	125, 181	¹⁷⁵ Re	5.0 мин	185	¹⁷⁵ W	34.9 мин	166
¹⁷⁶ Os	3.6 мин	776, 857	¹⁷⁶ Re	5.7 мин	109, 240	¹⁷⁶ W	2.5 ч	100.2
¹⁷⁷ Os	3.0 мин	85, 196	¹⁷⁷ Re	14.0 мин	84, 197	—	—	—
¹⁷⁸ Os	5.0 мин	533, 594	¹⁷⁸ Re	13.2 мин	106, 237	—	—	—
¹⁷⁹ Os	6.3 мин	218	¹⁷⁹ Re	19.5 мин	290, 430	—	—	—

элементам VIIВ группы, а Hs — к элементам VIIIВ группы. Химическими гомологами Bh являются Re и Tc, а Hs — Os и Ru. Для элементов этих групп характерно большое разнообразие состояний окисления, в частности для Bh предсказано несколько устойчивых состояний: +7, +5 и +3.⁷⁷ Поскольку внутри группы высшая степень окисления стабилизируется при переходе к более тяжелым элементам, то можно ожидать, что Bh в водных растворах будет находиться в семивалентном состоянии в форме оксианионов BhO_4^- , аналогично Re. Очевидно, по аналогии с осмием, Hs может проявлять максимальную степень окисления +8 (летучий тетраоксид HsO_4) и более низкую валентность в водных растворах.

6. Модельные эксперименты

Ионообменные методы. Модельные эксперименты по выделению короткоживущих изотопов осмия и рения в условиях, имитирующих выделение Hs и Bh (соответственно), были проведены в ЛЯР ОИЯИ на циклотроне У-400. Радионуклиды осмия получали в ядерных реакциях: $^{171}Lu(p,n)^{172}Os$, $^{172}Lu(p,n)^{173}Os$, $^{173}Lu(p,n)^{174}Os$. Изотопы рения и вольфрама присутствовали в системе как продукты распада осмия, например



Выделение проводили из растворов 0.05 М H_2SO_4 и 0.05 М HCl в режиме on-line с использованием соединенных последовательно ионообменных колонок: катионит–анионит–катионит.^{53, 64} В обеих системах Os и Re не сорбировались катионитом, но прочно удерживались на анионообменной колонке, что указывает на наличие в этих растворах нейтральных или отрицательно заряженных форм элементов. В табл. 5 приведены ядерно-физические характеристики радионуклидов, зафиксированных на анионообменной колонке (в режиме on-line) во время прохождения через нее раствора 0.05 М HCl.⁶⁴ Выделены короткоживущие изотопы осмия с $T_{1/2} = 16–55$ с; наблюдается генетическая связь изотопов осмия с дочерними продуктами распада рения и вольфрама, что указывает на возможность использования этих систем для выделения Hs и Bh в непрерывном режиме.

Возможность идентификации валентного состояния и изучения форм существования Hs и Bh в разбавленных растворах HCl показана на примере сорбции Os и Re различными сорбентами (в режиме on-line).⁶⁴ Использовали катионит Дауэкс-50 × 8, анионит Дауэкс-1 × 8, смешанный ферроцианид $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ и ТОФО, содержащий сорбент на инертной основе. В течение эксперимента последовательность расположения колонок с различными сорбентами периодически изменяли. На рис. 8 представлены γ -спектры трех последовательно соединенных колонок, содержащих

соответственно катионит, ферроцианид и анионит, измеренные во время прохождения через эти колонки раствора радионуклидов в 0.05 М HCl. Радионуклиды осмия, рения и вольфрама сорбировались только на анионообменной колонке. На колонках с катионитом и ферроцианидом этих радионуклидов не обнаружено. Не были они зафиксированы и в растворах, прошедших через анионообменную колонку.⁶⁴ Поскольку из разбавленных растворов HCl на катионите и

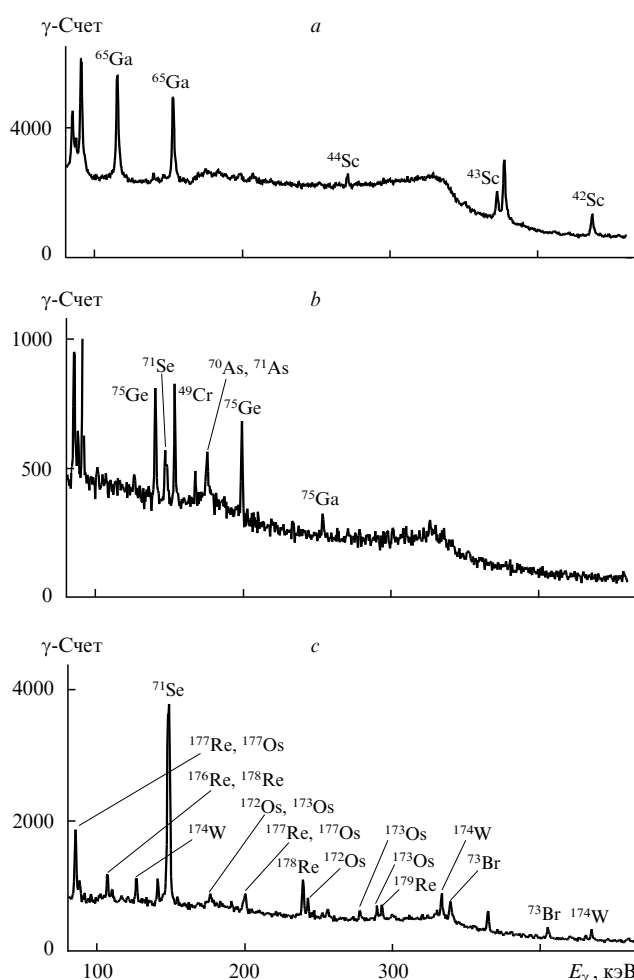


Рис. 8. γ -Спектры трех последовательно соединенных колонок, заполненных Дауэкс-50 (a), $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (b), Дауэкс-1 (c), измеренные во время прохождения через них раствора 0.05 М HCl, содержащего радионуклиды (в модельных экспериментах с изотопами осмия и рения).⁶⁴

ферроцианиде сорбируются только катионные формы Os^{3+} и $(\text{OsO}_2)^{2+}$ (см.⁸¹), то очевидно, что в модельном эксперименте в основном присутствовал Os^{4+} , который фиксировался на анионите в форме $(\text{OsCl}_6)^{2-}$. При измерении колонок, соединенных в последовательности катионит – ТОФО – анионит, изотопы осмия также были найдены только на анионообменной колонке, в то время как Re обнаружен в основном на анионообменной и частично на ТОФО-содержащих колонках.⁶⁴ В слабокислых растворах Re находится в устойчивой анионной форме ReO_4^- , которая не сорбируется катионитом, но прочно удерживается как на анионите, так и на ТОФО-содержащем сорбенте с образованием сольватов: $3(\text{ТОФО})\text{H}_3\text{O}^+ \text{ReO}_4^-$ или $(\text{ТОФО})\text{H}^+ \text{ReO}_4^-$.

Существует возможность отделения Re и Tc (гомологов Bh) от Nb и Ta на катионообменной колонке с использованием в качестве элюента смешанных растворов HNO_3/HF (при 75°C).⁴⁹

Экстракционный метод. Экстракционный метод отделения Re и Tc в растворах HNO_3 от Nb, Ta, актинидных и других элементов раствором 0.05 М ТОА в толуоле разработан с целью его использования для выделения Bh в системе SISAK.⁵⁰ Также на примере Re и Tc разработан селективный метод экстракционного выделения Bh с помощью ТОА из растворов α -оксизомасляной кислоты в присутствии окислителя (NaBrO_3).⁸²

До сих пор экспериментов по выделению Bh из растворов не проводили. Методом газовой хроматографии был выделен ^{267}Bh ($T_{1/2} \approx 17$ с), полученный по реакции $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4n)$, в виде летучего оксихлорида BhO_3Cl .⁸³ Долгоживущие изотопы ^{269}Hs ($T_{1/2} \approx 10$ с) и ^{270}Hs ($T_{1/2} = 2-7$ с) впервые были выделены в виде летучего тетраоксида HsO_4 .⁸⁴

При исследовании хассия в жидкой фазе использовали новый способ выделения и транспортировки летучих продуктов ядерных реакций в токе газа, не содержащего аэрозоля, который разработан по проекту CALLISTO.^{32, 85} Изотоп ^{269}Hs , образующийся в ядерной реакции $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)$, окислялся до летучего оксида (по-видимому, HsO_4) в газовой струе ($\text{O}_2 + \text{He}$) и переносился в особое устройство, в котором происходило улавливание HsO_4 и регистрация Hs. Устройство содержало пластинку из нержавеющей стали, покрытую тонким слоем NaOH и находившуюся на расстоянии 1 мм от шестнадцати кремниевых детекторов. В эксперименте было зарегистрировано 6 α – α -совпадений в цепочке распада ^{269}Hs . По предположению авторов статьи³², восьмивалентный хассий выделялся в виде хасата натрия $\text{Na}_2[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]$, по аналогии с OsO_4 , при растворении которого в NaOH образуется осмат $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

5. Мейтнерий и дармштадтий

Электронные конфигурации нейтральных атомов в свободном состоянии для элементов 109 и 110, согласно релятивистским расчетам,⁶⁸ должны быть $5f^{14}6d^77s^2$ и $5f^{14}6d^97s^1$ соответственно. Таким образом, Mt и Ds должны принадлежать к VIII группе платиновых элементов. Химическим гомологом мейтнерия является Ir, а дармштадтия — Pt. В последнее время все большее распространение получает «длиннопериодной» вариант Периодической таблицы, который, на наш взгляд, в меньшей степени отражает химическое сходство, в частности, элементов платиновой группы, по сравнению с «короткопериодным» вариантом. В «длиннопериодном» варианте элементы 109 и 110 будут располагаться в девятой и десятой группах соответственно.

Характерной особенностью Pt-элементов является их способность к образованию в растворах комплексов с различными лигандами.

До настоящего времени не было сообщений о попытках исследовать химические свойства Mt и Ds в жидкой и в

газовой фазах. По-видимому, это связано с очень короткими временами жизни изотопов ^{266}Mt ($T_{1/2} = 5$ мс) и ^{269}Ds ($T_{1/2} = 393$ мкс), которые были получены в ядерных реакциях $^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe}, n)$ и $^{208}\text{Pb}(^{62}\text{Ni}, n)$ соответственно.

6. Рентгений и элемент 112

а. Теоретические предпосылки

В соответствии с общими закономерностями, элементы 111 и 112 должны принадлежать соответственно к группам IB и IIB (или 11 и 12 в «длиннопериодном варианте») седьмого периода. Химическим гомологом элемента 111 является Au, а 112 — Hg. Элементы IB и IIB групп имеют заполненную электронную оболочку d^{10} , поэтому у них нет такого разнообразия валентных состояний, которое наблюдается для других групп переходных d-элементов. Наличие оболочки d^{10} обуславливает химическую инертность элементов-металлов и их тенденцию к образованию интерметаллических соединений. Специфической особенностью этих элементов является также образование соединений с ковалентными связями. Согласно релятивистским расчетам, ожидается, что наиболее устойчивыми состояниями окисления элементов 111 и 112 будут +3 и +2 соответственно. Элемент 112 в металлическом состоянии может иметь высокую летучесть, подобно благородным газам.^{86, 87}

В настоящее время отсутствуют какие-либо данные по изучению химических свойств элемента 111.

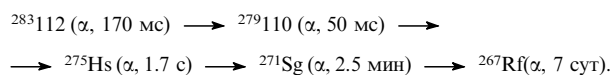
б. Модельные эксперименты

Модельные эксперименты по выделению элемента 112 из растворов на примере короткоживущих изотопов Hg в режиме on-line выполнены авторами работы⁸⁸. Показано, что Hg из 0.05 М растворов H_2SO_4 прочно сорбируется на колонке, которая наполнена стеклянными гранулами, обработанными серебром.

в. Выделение элемента 112

Выделение элемента 112 было проведено только в газовой фазе (ЛЯР ОИЯИ).^{89, 90} Изотоп $^{283}112$ (с.д., $T_{1/2} = 3$ мин.) получали одновременно с короткоживущими изотопами ^{185}Hg (α , $T_{1/2} = 49$ с) в реакциях $^{238}\text{U} + \text{Nd}(^{48}\text{Ca}, xn)$ на циклотроне У-400. Продукты ядерных реакций в газовой струе (He) поступали на счетную аппаратуру, состоящую из системы полупроводниковых детекторов с золотым покрытием и ионизационной камеры, которые регистрировали α -распад и спонтанное деление радионуклидов. Установлено, что по сравнению с Hg элемент 112 значительно слабее взаимодействует с золотом, и его химическое поведение в исследуемых условиях было более похоже на поведение Rn.⁹⁰

Авторами работы⁹¹ предсказана возможность существования α -распада элемента 112 с образованием цепочки:



В экспериментах по синтезу элемента 112 в реакции $^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, xn)$ (ЛЯР ОИЯИ, 2004 г.) была зарегистрирована цепочка из четырех последовательных α -распадов, которая заканчивалась спонтанно делящимся изотопом ^{267}Rf ($T_{1/2} \approx 3$ ч).⁹² Наличие таких цепочек распада открывает возможности для выделения и изучения химии элемента 112 в растворах в режиме on-line и его определения по долгоживущим продуктам распада.

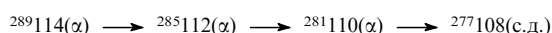
7. Элементы 113 и 114

а. Синтез и теоретические предпосылки

В настоящее время отсутствуют сведения о синтезе элемента 113, однако в цепочке распада элемента 115 была зарегистрирована α -активность с $T_{1/2} = 0.5$ с, которая приписана элементу 113.²

Теоретические предсказания относительно существования «острова стабильности» в области $Z = 114$ и $N = 184$ предопределили особый интерес к элементу 114. Значительное внимание было уделено его поиску в природе, поскольку время жизни этого радионуклида, согласно расчетам, может быть сравнимо с возрастом Земли. Однако многочисленные исследования не привели к каким-либо положительным результатам, и работы в данной области были прекращены. Согласно новейшей концепции,⁹¹ четно-четные изотопы элементов 108 и 110, имеющие замкнутую сферическую оболочку ($N = 180 - 184$), должны быть еще более устойчивыми. Поэтому поиски СТЭ в природе в настоящее время будут продолжены.

В 1998–1999 годах элемент 114 был синтезирован в реакциях: $^{244}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3-4n)$ и $^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)$ на циклотроне У-400 (ЛЯР, ОИЯИ).¹ Была зарегистрирована цепочка α -распадов



и две идентичные цепочки распада изотопа $^{288}114$, которые заканчивались спонтанно делящимся изотопом элемента $^{280}110$. Таким образом, экспериментально был установлен стабилизирующий эффект вблизи замкнутой нейтронной оболочки $N = 184$ на устойчивость нейтроно-избыточных ядер с $Z = 114$ ($N = 175, 174, 173$) (что и было предсказано ранее теоретически).

После заполнения d-оболочки переходных элементов 111 и 112 начинается заполнение р-оболочки у последующих элементов. Поэтому элементы 113 и 114 должны принадлежать к числу так называемых «постпереходных» или р-элементов. Их валентные электроны находятся на ns- и пр-подуровнях. Гомологом элемента 113 является Tl, а элемента 114 — Pb. Предсказано,⁹³ что наиболее устойчивыми состояниями окисления должны быть 113^{+1} и 114^{+2} ; кроме того, вследствие релятивистских эффектов элемент 114^{+2} должен обладать более сильными комплексообразующими свойствами, чем Pb^{+2} , и в определенных условиях может проявлять сходство с Hg^{+2} .

Исследований по выделению и изучению химических свойств элемента 113 не проводили.

б. Модельные эксперименты

Модельные эксперименты по выделению и изучению химических свойств элемента 114 проводили на примере его гомолога — Pb.^{54, 94, 95} Для получения короткоживущего изотопа ^{211}Pb ($T_{1/2} = 36.1$ мин) без носителя разработан простой и эффективный способ его непрерывного выделения из материнских радионуклидов (по принципу работы радиоизотопного генератора).

Устройство генератора. Изотоп ^{211}Pb принадлежит к основной ветви цепочки распада семейства актиния

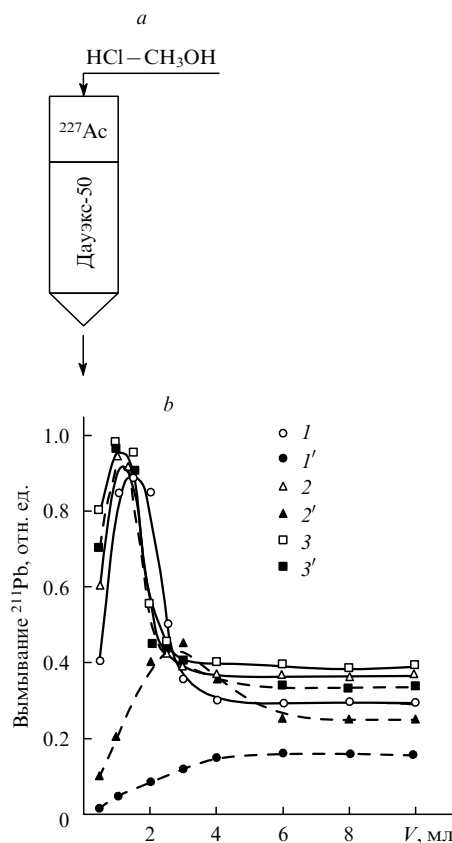
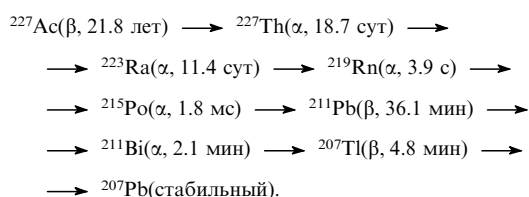


Рис. 9. Генератор ^{211}Pb — катионообменная колонка 0.4×5 см (а) и кривые вымывания ^{211}Pb растворами 1 М (сплошные линии) и 0.5 М HCl (штриховые линии), содержащими CH_3OH (b).⁹⁴ [CH_3OH], %: 1, 1' — 0; 2, 2' — 80; 3, 3' — 90.

Для многократного выделения ^{211}Pb использовали небольшую катионообменную колонку, на которую сорбировали ^{227}Ac или ^{223}Ra , а короткоживущий изотоп ^{211}Pb непрерывно вымывали раствором подходящего состава. На рис. 9 представлена схема генератора и приведены кривые вымывания ^{211}Pb растворами различного состава.

Исследование ионообменного поведения Pb. Катионит. С целью нахождения оптимальных условий для вымывания ^{211}Pb и более прочного удерживания материнских радионуклидов, сорбированных на катионообменной колонке, были определены статические и динамические характеристики сорбции элементов в зависимости от состава раствора, концентрации кислоты (HCl, HBr) и природы растворителя (спирты, кетоны и др.). Показано, что в присутствии органического растворителя коэффициенты распределения актинидных элементов и Ra увеличиваются, а Pb, наоборот, уменьшаются за счет его усиленного комплексообразования в водно-органических растворах. Значения коэффициентов распределения Pb в растворах HBr меньше, чем в растворах HCl вследствие образования более прочных бромидных комплексов. Коэффициенты распределения актинидных элементов в водно-органических растворах HCl и HBr более чем на 4 порядка превышают значения K_p свинца, что позволяет проводить многократное вымывание ^{211}Pb из генератора в течение длительного времени. Коэффициенты очистки ^{211}Pb от актинидов при этом составляют $> 10^5 - 10^6$ (см.^{54, 94, 95}).

Анионит. Для свинца характерна невысокая сорбируемость на анионите из 1–2 М растворов HCl ($K_p \approx 30$) и очень хорошая сорбируемость из растворов HBr ($K_p \geq 10^3$) (рис. 10). Это подтверждает выводы об образовании более

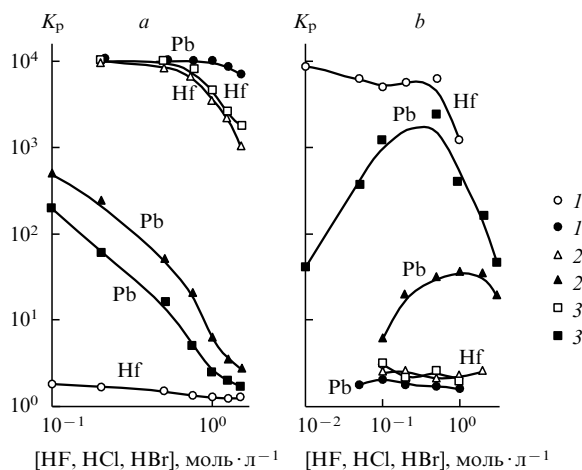


Рис. 10. Зависимости коэффициентов распределения Hf (1, 2, 3) и Pb (1', 2', 3') от концентрации и природы кислоты при сорбции на катионите Дауэкс-50 × 8 (а) и анионите Дауэкс-1 × 8 (б). 1, 1' — HF; 2, 2' — HCl; 3, 3' — HBr.

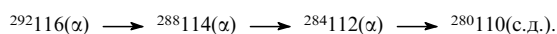
прочных бромидных анионных комплексов свинца по сравнению с хлоридными. В присутствии органических растворителей сорбция свинца анионитом из растворов HCl резко увеличивается.^{54, 95} Высокие значения коэффициентов распределения Pb в разбавленных растворах HBr и водно-метанольных растворах HCl позволяют проводить его концентрирование на небольших анионообменных колонках с одновременным отделением от Hf и актинидов, которые в этих условиях не сорбируются анионитом.

Эксперименты по выделению короткоживущего изотопа ^{211}Pb с генератора и изучению его химического поведения путем периодического вымывания с катионообменной колонки растворами различного состава фактически являются модельными экспериментами по выделению и изучению химии элемента 114 в режиме on-line. В экспериментах, которые проводились в ЛЯР ОИЯИ (2004 г.) в процессе синтеза элемента 114 по реакции $^{242}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 3n)$, были зарегистрированы две цепочки, состоящие из четырех и пяти последовательных α -распадов и оканчивающиеся спонтанным делением ^{271}Sg ($T_{1/2} = 2.4^{+4}_{-1}$ мин) и ^{267}Rf ($T_{1/2} = 3.3$ ч) соответственно.⁹² Очевидно, что в этом случае для элемента 114 может быть использован метод непрерывного выделения с его последующей идентификацией по более долгоживущим продуктам распада.

8. Элементы 115 и 116

Элемент 115 синтезирован в ядерных реакциях: $^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, xn)^{291-xn}115$ на циклотроне У-400 (ЛЯР ОИЯИ, 2003 г.).² Для изотопа $^{288}115$ ($T_{1/2} \approx 87$ мс), полученного в каналах с испарением трех нейтронов, зарегистрированы три одинаковые цепочки превращений из пяти последовательных α -распадов, оканчивающиеся ^{268}Db (с.д., $T_{1/2} = 16^{+19}_{-6}$ ч). Для изотопа $^{287}115$ ($T_{1/2} \approx 32$ мс), который образуется в реакции при испарении четырех нейтронов, зарегистрирована цепочка из четырех последовательных α -распадов, оканчивающаяся спонтанным делением ^{267}Db (с.д., 73 мин).

Элемент 116 синтезирован в той же лаборатории (2000–2001 гг.) по ядерной реакции $^{248}\text{Cm}(^{48}\text{Ca}, 4n)$.³ Удалось зарегистрировать три идентичные цепочки распадов, принадлежащих изотопу



Таким образом, помимо открытия нового элемента 116, было подтверждено открытие элемента 114, который синтезировали ранее в реакции $^{244}\text{Pu}(^{48}\text{Ca}, 4n)$.¹ Позднее (2004 г.) были получены еще три изотопа элемента 116 с массами 290–293 в реакциях ^{245}Cm , $^{248}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca}$ (см.⁹²).

Согласно общим закономерностям заполнения электронных оболочек, элементы 115 и 116 должны быть р-элементами, а их химическими гомологами — Вi и Ро соответственно. Релятивистские расчеты показали, что для элемента 115 состояние окисления +1 должно быть достаточно устойчивым и его химические свойства будут отчасти сходны со свойствами Tl^+ . Элемент 116 наиболее устойчив в состоянии окисления +2 (см.⁹⁶).

В работах^{97, 98} было проведено выделение ^{268}Db как конечного продукта распада элемента 115, полученного в реакции $^{243}\text{Am}(^{48}\text{Ca}, 3n)$ на циклотроне У-400 (ЛЯР ОИЯИ). Продукты ядерных реакций собирали в поверхностном слое медного сборника. Отделение радионуклидов от макроколичеств меди осуществлялось путем осаждения $\text{La}(\text{OH})_3$ аммиаком. Отделение элементов V группы от актинидов и лантанидов происходило на катионообменной колонке, заполненной Дауэкс-50 × 8, с использованием в качестве элюента раствора 1 М HF. Элюент выпаривали на полиэтиленовой пленке толщиной 0.4 мкм, которую помещали между парой полупроводниковых детекторов, окруженных ^3He -счетчиками для регистрации α -частиц, осколков деления и нейтронов. Было зарегистрировано 15 событий спонтанного деления с $T_{1/2} = 32^{+11}_{-7}$ ч, которые приписаны изотопу ^{268}Db . Полученные результаты хорошо согласуются с данными физических экспериментов по синтезу элемента 115, в которых изотоп ^{268}Db впервые наблюдали после пяти последовательных α -распадов материнского ядра изотопа $^{288}115$ (см.^{2, 92}). Таким образом, получены доказательства образования элемента 115 в реакции $^{243}\text{Am} + ^{48}\text{Ca}$, а также элемента 113 в цепочке распада элемента 115.

Химическая идентификация элемента 116 пока не описана.

9. Элементы 117 и 118

В настоящее время отсутствуют какие-либо данные по синтезу элемента 117, а элемент 118 получали по реакции $^{208}\text{Pb} + ^{83}\text{Kr}$ (LBL) (см.⁹⁹) (впоследствии, однако, эти данные не были подтверждены). В лаборатории ядерных реакций ОИЯИ элемент 118 синтезировали по реакции $^{249}\text{Cf} + ^{48}\text{Ca}$ (см.^{92, 100}).

В соответствии с общими закономерностями элемент 117 должен принадлежать к группе галогенидов с ярко выраженными металлическими свойствами, его гомологом является At. Предсказано, что вследствие релятивистских эффектов элемент 117 более устойчив в состоянии окисления +3, чем в состоянии окисления +1, и в некоторых растворах его поведение будет похоже на поведение Au^{+3} (см.⁷⁷). Элемент 118, имеющий полностью завершенную внешнюю электронную оболочку, должен принадлежать к группе благородных газов. При переходе от легких к более тяжелым аналогам наблюдается уменьшение «инертности» благородных газов, поэтому для элемента 118 следует ожидать роста реакционной способности, в частности увеличения его растворимости в воде по сравнению с другими инертными газами.

IV. Заключение

За последние 10–15 лет наблюдается значительный прогресс в области выделения и изучения химических свойств ТАЭ в растворах. Создана и совершенствуется прецизионная автоматизированная аппаратура, позволяющая проводить многократные выделения, разделения и определения этих

элементов. Разработан эффективный метод непрерывного выделения и изучения химических свойств ТАЭ в процессе их получения в ядерных реакциях с последующим определением по долгоживущим продуктам распада. Появились новые подходы к выделению ультрамалых количеств короткоживущих изотопов ТАЭ (^{257}Rf , ^{269}Hs , элементов 112 и 115) за счет применения сепараторов, транспортировки радионуклидов от облучаемой мишени в токе газа, не содержащего аэрозоля, и др.

Наиболее полно исследовано поведение Rf и Db в растворах галогеноводородных кислот с использованием хроматографических и экстракционных методов. С достаточной достоверностью установлено, что Rf и Db образуют отрицательно заряженные комплексы в разбавленных растворах HF и концентрированных растворах HCl. Показано, что прочность комплексов Rf и Db с галогенид-ионами увеличивается в ряду $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$, т.е. в последовательности, характерной для элементов IVB и VB групп. Однако результаты по сравнительному изучению прочности галогенидных комплексов элементов внутри групп, основанные на определении коэффициентов распределения или последовательности элюирования (экстракции) элементов, носят неоднозначный, а иногда противоречивый характер. Расхождения могут быть обусловлены рядом факторов и прежде всего низкой статистикой, а также возможностью потерь ультрамалых количеств элементов на разных стадиях их выделения. Поэтому выводы относительно поведения сиборгия в растворах HNO_3 , сделанные на основании регистрации одного атома, кажутся преждевременными. Определение короткоживущих радионуклидов производится, как правило, только в одной фазе и при одной концентрации. При работе с ограниченным числом атомов ошибки, например при определении коэффициентов распределения, могут составлять $> 100\%$.

На основании исследования поведения элементов-гомологов найдены оптимальные условия для выделения и изучения химических свойств ТАЭ с $Z = 104-108$, 112 и 114 в растворах, содержащих различные неорганические и органические комплексобразующие лиганды (F^- , Cl^- , Br^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, TOA, ТБФ, ТОФО и др.), в режиме on-line с использованием хроматографических и экстракционных методов. Установлено, что по способности к образованию комплексов с элементами IVB и VB групп неорганические лиганды располагаются в последовательности $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$. На примере изучения поведения короткоживущих изотопов рения и осмия в разбавленных растворах HCl с использованием различных типов сорбентов показана возможность определения формы и состояния окисления Bh и Hs. Элементы-гомологи широко применяются для опробывания и разработок новых систем выделения и изучения химических свойств ТАЭ в растворах. Проведены модельные эксперименты по экстракции короткоживущих изотопов циркония и гафния (гомологов резерфордия) макроциклическими лигандами из растворов минеральных кислот.¹⁰¹ Проведено экстракционное разделение Zr и Hf с TOA в растворах H_2SO_4 с использованием установки SISAK.¹⁰² Разрабатывается новый метод выделения и идентификации сверхтяжелых элементов путем электрохимического осаждения в системах, содержащих несколько работающих электродов из различных материалов.¹⁰³

Одной из фундаментальных проблем современной радиохимии является исследование релятивистских эффектов в химии тяжелых элементов. Вопрос о влиянии релятивистского эффекта электронных оболочек тяжелого атома на химические свойства ТАЭ пока остается открытым. Первые экспериментальные результаты, в которых наблюдали «отклонения» в последовательности экстракционного и ионообменного поведения дубния и резерфордия по сравнению с поведением их легких гомологов, приписываемые влиянию

релятивистских эффектов, были пересмотрены и нуждаются в дополнительных исследованиях. Отсутствие четких доказательств влияния таких эффектов связано с трудностью обнаружения существенных различий в поведении элементов одной группы из-за близости их химических свойств и ненадежной статистики. Более того, последовательность в поведении элементов при экстракции и ионном обмене, т.е. коэффициенты распределения, не всегда отражают последовательность в устойчивости комплексов. В зависимости от природы и концентрации лиганда, характера образующегося комплекса (внутрисферный, внешнесферный) и природы сорбента (экстрагента, растворителя), а следовательно, и механизма сорбции (экстракции) может наблюдаться инверсия в поведении элементов с близкими химическими свойствами.

Для выявления релятивистских эффектов наиболее перспективным, на наш взгляд, представляется исследование систем, в которых химические свойства тяжелых элементов могут резко различаться, например в растворах, содержащих различные комплексобразующие лиганды. Как указывалось выше, согласно релятивистским расчетам, для атома Rf наряду с электронной конфигурацией $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^27s^2$ возможно существование конфигурации $5f^{14}6d7s^27p^1$ или $5f^{14}7s^27p^2$. Очевидно, что в определенных условиях (например, в присутствии стабилизирующих лигандов) Rf должен проявлять свойства, присущие р-элементам (Pb, Bi). В растворах галогеноводородных кислот d-элементы IVB группы образуют комплексы, устойчивость которых увеличивается от Br к F. В случае р-элементов имеет место обратная зависимость, т.е. устойчивость галогенидных комплексов увеличивается в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$.^{104, 105} Действительно, сравнительное исследование ионообменного поведения Hf и Pb в разбавленных растворах галогеноводородных кислот показало, что Hf значительно сорбируется катионитом из растворов HCl и HBr и не сорбируется из растворов HF. Напротив, Pb сильнее сорбируется катионитом из растворов HF и в меньшей степени — из растворов HCl и HBr (см. рис. 10,а). При сорбции на анионите наблюдается обратная картина (см. рис. 10,б). Результаты, представленные на рис. 10, хорошо коррелируют с константами устойчивости галогенидных комплексов гафния и свинца. Как было показано выше, Rf не сорбируется катионитом из растворов с содержанием $\text{HF} \geq 0.1$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, но прочно удерживается на анионите (т.е. ведет себя аналогично d-элементам IVB группы). Очевидно, исследование ионообменного поведения Rf в разбавленных растворах HBr может показать, в какой степени этот элемент проявляет свойства, характерные для р-элементов.

Для выявления релятивистских эффектов также весьма перспективным являются исследования поведения ТАЭ в различных состояниях окисления в присутствии окислителей (восстановителей) или путем электрохимического окисления (восстановления) в процессе их выделения. В этом случае должно быть большое различие в значениях коэффициентов распределения, поэтому эксперименты можно проводить в режиме on-line.

Относительно большие периоды полураспада некоторых ТАЭ с $Z \geq 106$ позволяют исследовать химические свойства этих элементов в растворах. Основной проблемой, однако, остается очень низкий выход СТЭ в единицу времени (например, 1 атом $\cdot$ ч $^{-1}$ для Sg), который резко уменьшается с увеличением Z (1 атом $\cdot$ сут $^{-1}$ для элемента 112). В этой связи наиболее перспективными представляются методы, основанные на непрерывном выделении ТАЭ в процессе их получения. Можно ожидать, что в недалеком будущем мы будем свидетелями открытия новых, более долгоживущих изотопов СТЭ на «островах стабильности», что делает разработку эффективных методов их выделения и изучения на примере поведения гомологов первостепенной задачей.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность академику Б.Ф.Мясоедову за ценные замечания и советы, сделанные при подготовке обзора к печати.

Литература

1. Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, Yu.V.Lobanov, F.Sh.Abdullin, A.N.Polyakov, I.V.Shirokovsky, Yu.S.Tsyganov, G.G.Gulbekian, S.L.Bogomolov, B.N.Gikai, A.N.Mezentsev, S.Iliev, V.G.Subbotin, A.M.Sukhov, O.V.Ivanov, G.V.Bucanov, K.Subotik, M.G.Itkis, K.J.Moody, J.F.Wild, N.J.Stoyer, M.A.Stoyer, R.W.Loughedd. *Phys. Rev. C*, **62**, 041604 (2000)
2. Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, Yu.V.Lobanov, F.Sh.Abdullin, A.N.Polyakov, I.V.Shirokovsky, Yu.S.Tsyganov, G.G.Gulbekian, S.L.Bogomolov, A.N.Mezentsev, S.Iliev, V.G.Subbotin, A.M.Sukhov, A.A.Voinov, G.V.Bucanov, K.Subotik, V.I.Zagrebaev, M.G.Itkis, J.B.Patin, K.J.Moody, J.F.Wild, M.A.Stoyer, N.J.Stoyer, D.A.Shaughnessy, J.M.Kennelly, R.W.Loughedd. *Phys. Rev. C*, **69**, 021601 (2004)
3. Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, Yu.V.Lobanov, F.Sh.Abdullin, A.N.Polyakov, I.V.Shirokovsky, Yu.S.Tsyganov, G.G.Gulbekian, S.L.Bogomolov, B.N.Gikai, A.N.Mezentsev, S.Iliev, V.G.Subbotin, A.M.Sukhov, O.V.Ivanov, G.V.Bucanov, K.Subotik, M.G.Itkis, K.J.Moody, J.F.Wild, N.J.Stoyer, M.A.Stoyer, R.W.Loughedd, C.A.Laue, Yu.E.Karelin, A.N.Tatarinov. *Phys. Rev. C*, **63**, 011301 (2001)
4. Yu.A.Lazarev, Yu.A.Lobanov, Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, F.Sh.Abdullin, G.V.Bucanov, B.N.Gikai, S.Iliev, A.N.Mezentsev, A.N.Polyakov, I.M.Sedykh, I.V.Shirokovsky, V.G.Subbotin, A.M.Sukhov, Yu.S.Tsyganov, V.E.Zhuchko, R.W.Loughedd, K.J.Moody, J.F.Wild, E.K.Hulet, J.H.McQuaid. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 624 (1994)
5. R.J.Silva, J.Harris, M.Nurmia, K.Eskola, A.Ghiorso. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 871 (1970)
6. Z.Szeglowski, H.Bruchertseifer, V.P.Domanov, B.Gleisberg, L.I.Guseva, M.Hussonnoia, G.S.Tikhomirova, I.Zvara, Yu.Ts.Oganessian. *Radiochim. Acta*, **51**, 71 (1990)
7. G.Pfrepfer, R.Pfrepfer, D.Krauss, A.V.Yakushev, S.N.Timokhin, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **80**, 7 (1998)
8. E.Strub, J.V.Kratz, A.Kronenberg, A.Nahler, P.Throle, S.Zauner, W.Bruchle, E.Jager, M.Schadel, B.Schausten, E.Schimpf, L.Zongwei, U.Kirbach, D.Schumann, D.T.Jost, A.Turler, M.Asai, Y.Nagame, M.Sakama, K.Tsukada, H.V.Gaggeler, J.P.Glatz. *Radiochim. Acta*, **88**, 265 (2000)
9. H.Haba, K.Tsukada, M.Asai, S.Goto, A.Toyoshima, I.Nishinaka, S.Ichikawa, Y.Nagame, Y.Shoji, M.Shigekawa, T.Koike, M.Iwasaki, A.Shinohara, T.Kaneko, T.Maruyama, S.Ono, H.Kudo, Y.Oura, K.Sueki, H.Nakahara, M.Sakama, A.Yokoyama, J.V.Kratz, M.Schadel, W.Bruchle. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 143 (2002)
10. H.Haba, K.Tsukada, M.Asai, A.Toyoshima, K.Akiyama, I.Nashinaka, M.Hirata, T.Yaita, S.Ichikawa, Y.Nagame, K.Yasuda, Y.Miyamoto, T.Kaneko, S.Goto, S.Ono, T.Hirai, H.Kudo, M.Shigekawa, A.Shinohara, Y.Oura, H.Nakahara, K.Sueki, H.Kikunaga, N.Kinoshita, N.Tsugura, A.Yokoyama, M.Sakama, S.Enomoto, M.Schadel, W.Bruchle, J.V.Kratz. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5210 (2004)
11. A.Kronenberg, K.Eberhardt, J.V.Kratz, P.K.Mohapatra, A.Nahler, P.Thorle, W.Bruchle, M.Schadel, A.Turler. *Radiochim. Acta*, **92**, 379 (2004)
12. E.K.Hulet, R.M.Loughedd, J.F.Wild, J.H.Landrum, J.M.Nitschke, A.Giorso. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 79 (1980)
13. R.Gunter, W.Paulus, J.V.Kratz, A.Seibert, P.Throle, S.Zauner, W.Bruchle, E.Jager, V.Pershina, M.Schadel, B.Schausten, D.Schumann, B.Eichler, H.W.Gaggeler, D.T.Jost, A.Turler. *Radiochim. Acta*, **80**, 121 (1998)
14. K.B.Czerwinski, K.E.Gregorich, N.J.Hannink, C.D.Kacher, B.A.Kadkhodayan, S.A.Kreek, D.M.Lee, M.J.Nurmia, A.Turler, G.T.Seaborg, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **64**, 23 (1994)
15. K.B.Czerwinski, C.D.Kacher, K.E.Gregorich, T.M.Hamilton, N.J.Hannink, B.A.Kadkhodayan, S.A.Kreek, D.M.Lee, M.J.Nurmia, A.Turler, G.T.Seaborg, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **64**, 28 (1994)
16. C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, Y.Watanbe, B.Kadkhodayan, B.Wierczinski, V.R.Lane, E.R.Sylwester, D.A.Keeney, M.Hendricks, N.J.Stoyer, J.Yang, M.Hsu, D.C.Hoffmann, A.Bilewicz. *Radiochim. Acta*, **75**, 127 (1996)
17. C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, Y.Watanbe, B.Kadkhodayan, B.Wierczinski, V.R.Lane, E.R.Sylwester, D.A.Keeney, M.Hendricks, D.C.Hoffmann. *Radiochim. Acta*, **75**, 135 (1996)
18. A.Bilewicz, S.Siekierski, C.D.Kacher, K.E.Gregorich, D.M.Lee, N.Stoyer, B.Kadkhodayan, S.A.Kreek, M.R.Lane, E.R.Sylwester, M.P.Neu, M.F.Mohar, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **75**, 121 (1996)
19. A.Bilewicz. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 407 (2001)
20. J.P.Omtvedt, J.Alstad, H.Breivik, J.E.Dyve, K.Eberhardt, C.M.Folden, T.Ginter, K.E.Gregorich, E.A.Hult, M.Johansson, U.W.Kirbach, D.M.Lee, M.Mendel, A.Nahler, V.Ninov, B.Wierczinski, P.A.Wilk, P.M.Zielinski, J.V.Kratz, N.Trautmann, H.Nitsche, D.C.Hoffman. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 121 (2002)
21. K.E.Gregorich, R.A.Henderson, D.M.Lee, M.J.Nurmia, R.M.Chasteler, H.L.Hall, D.A.Bennet, C.M.Gannet, R.B.Chadwick, J.D.Leyba, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **43**, 223 (1988)
22. J.V.Kratz, H.P.Zimmermann, U.W.Scherer, M.Schadel, W.Bruchle, K.E.Gregorich, H.I.Gannet, R.A.Hall, D.M.Henderson, D.M.Lee, J.D.Leiba, M.J.Nurmia, D.C.Hoffman, H.Gaggeler, D.Jost, U.Baltensperger, Ya Nai-Qi, A.Turler, Ch.Lienert. *Radiochim. Acta*, **48**, 121 (1989)
23. H.P.Zimmermann, M.K.Gober, J.V.Kratz, M.Schadel, W.Bruchle, E.Schimpf, K.E.Gregorich, A.Turler, K.R.Czerwinski, N.J.Hannink, B.Kadkhodayan, D.M.Lee, M.J.Nurmia, D.C.Hoffman, H.Gaggeler, D.Jost, J.Kovacs, U.W.Scherer, A.Weber. *Radiochim. Acta*, **60**, 11 (1993)
24. M.K.Gober, J.V.Kratz, H.P.Zimmermann, M.Schadel, W.Bruchle, E.Schimpf, K.E.Gregorich, A.Turler, N.J.Hannink, K.R.Czerwinski, B.Kadkhodayan, D.M.Lee, M.J.Nurmia, D.C.Hoffman, H.Gaggeler, D.Jost, J.Kovacs, U.W.Scherer, A.Weber. *Radiochim. Acta*, **57**, 77 (1992)
25. W.Paulus, J.V.Kratz, E.Strub, S.Zauner, W.Bruchle, V.Pershina, M.Schadel, B.Schausten, K.E.Adams, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, M.R.Lane, C.Laue, C.A.McGrath, D.K.Shaughnessy, D.A.Strellis, E.R.Sylwester. *Radiochim. Acta*, **84**, 69 (1999)
26. M.Schadel, W.Bruchle, E.Schimpf, H.P.Zimmermann, J.V.Gober, J.V.Kratz, N.Trautmann, H.Gaggeler, D.Jost, J.Kovacs, U.W.Scherer, A.Weber, K.E.Gregorich, A.Turler, K.R.Czerwinski, N.J.Hannink, B.Kadkhodayan, D.M.Lee, M.J.Nurmia, D.C.Hoffman. *Radiochim. Acta*, **57**, 85 (1992)
27. D.Truber, C.Le Naour, F.M.Guzman. *Radiochim. Acta*, **90**, 127 (2002)
28. J.V.Kratz, A.Nahler, U.Rieth, A.Kronenberg, B.Kuczewski, E.Strub, W.Bruchle, M.Schadel, A.Schausten. *Radiochim. Acta*, **91**, 59 (2003)
29. K.Tsukada, H.Haba, M.Asai, A.Toyoshima, K.Akiyama, I.Nishinaka, M.Hirata, K.Hashimoto, S.Ishikawa, Y.Nagame, K.Yosuda, Y.Miyamoto, Y.Tani, H.Hasegawa, W.Sato, A.Shinohara, S.Goto, M.Ito, J.Saito, H.Ishizu, H.Kudo, Y.Oura, H.Nakahara, K.Sueki, N.Kinoshita, H.Kikunaga, A.Yakoyama. In *Extended Abstracts of the 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC6)*. Aachen, Germany, 2004. P. 155
30. M.Schadel, W.Bruchle, B.Schausten, E.Schimpf, E.Jager, G.Wirth, R.Gunter, J.V.Kratz, W.Paulus, A.Seibert, P.Thorle, N.Trautmann, S.Zauner, D.Schumann, M.Andressy, R.Misiak, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, D.M.Lee, E.R.Sylwester, Y.Nagame, Y.Oura. *Radiochim. Acta*, **77**, 149 (1997)

31. M.Schadel, W.Bruchle, E.Jager, B.Schausten, R.Wirth, W.Paulus, R.Gunter, K.Eberhard, J.V.Kratz, A.Seibert, E.Strub, P.Thorle, N.Trautmann, A.Waldeck, S.Zauner, D.Schumann, U.Kirbach, B.Kubica, R.Misiak, Y.Nagame, K.E.Gregorich. *Radiochim. Acta*, **83**, 163 (1998)
32. A.Von Zweidorf, W.Bruchle, S.Burger, H.Humrich, J.V.Kratz, B.Kuczewski, G.Langrock, U.Rieth, U.Rieth, N.Trautmann, K.Tsukada, N.Wiehl. *Radiochim. Acta*, **92**, 855 (2004)
33. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, З.Цалетка, Т.С.Зварова, М.Р.Шалаевский, Б.В.Шилов. *Атомная энергия*, **21**, 83 (1966)
34. Z.Szeglowski, H.Bruchertseifer, V.N.Brudanin, G.N.Buklanov, O.Constantinescu, Dinh Thi Lien, V.P.Domanov, L.I.Guseva, M.Hussonnoia, G.S.Tikhomirova, I.Zvara, Yu.Ts.Oganessian. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **186**, 353 (1994)
35. R.Dressler, D.Schumann, St.Taut, S.Fischer, R.Binder, A.V.Yakushev, G.V.Bucanov, Dinh-Thi Lien, V.P.Domanov, Z.Szeglowski, B.Kubica, L.I.Guseva, G.S.Tikhomirova, H.W.Gaggeler, H.Bruchertseifer. *Radiochim. Acta*, **77**, 241 (1997)
36. B.Wierczinski, K.E.Gregorich, B.Kadkhodayan, D.M.Lee, L.G.Beaavais, M.B.Hendricks, C.D.Kacher, M.R.Lane, D.A.Keeney-Shaughnessy, N.J.Stoyer, D.A.Strellis, E.R.Sylwester, P.A.Wilk, D.C.Hoffman, R.Malmbeck, G.Skarnemark, J.Alstad, J.P.Omtved, K.Eberhardt, M.Mendel, A.Nahler, N.Trautmann. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 57 (2001)
37. V.Pershina. In *The Chemistry of Superheavy Elements*. (Ed. M.Shadel). Kluwer Academy Publishers, Dordrecht; Boston; London, 2003. P. 31
38. O.L.Keller. *Radiochim. Acta*, **37**, 169 (1984)
39. M.Schadel. *Radiochim. Acta*, **70/71**, 207 (1995)
40. Z.Szeglowski. *Acta Phys. Pol.*, **34**, 1671 (2003)
41. J.V.Kratz. In *The Chemistry of Superheavy Elements*. (Ed. M.Shadel). Kluwer Academy Publishers, Dordrecht; Boston; London, 2003. P. 159
42. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **33**, 101 (1991)
43. З.Шегловски, Л.И.Гусева, Дин-Тхи-Лиен, В.П.Доманов, О.Константинеску, Г.С.Тихомирова, М.Юссоннуа. *Радиохимия*, **35**, 59 (1993)
44. З.Шегловски, Л.И.Гусева, Дин-Тхи-Лиен, В.П.Доманов, М.Константинеску, О.Константинеску, Г.С.Тихомирова, М.Юссоннуа. *Радиохимия*, **36**, 263 (1994)
45. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **39**, 353 (1997)
46. Z.Szeglowski, H.Bruchertseifer, V.P.Brudanin, G.V.Bucanov, O.Constantinescu, Dinh Thi Lien, V.P.Domanov, L.I.Guseva, M.Hussonnois, G.S.Tikhomirova, I.Zvara, Yu.Ts.Oganessian. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **212**, 35 (1996)
47. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **40**, 345 (1998)
48. Z.Szeglowski, L.I.Guseva, Dinh Thi Lien, V.P.Domanov, B.Kubica, G.S.Tikhomirova, M.Constantinescu, O.Constantinescu, A.V.Yakushev. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **228**, 145 (1998)
49. D.Shumann, A.F.Novgorodov, R.Misiak, G.Wunderlich. *Radiochim. Acta*, **87**, 75 (1999)
50. R.Malmbeck, G.Skarnemark, J.Alstad, K.Fure, M.Johansson, J.P.Omtvedt. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **246**, 349 (2000)
51. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **44**, 309 (2002)
52. Л.И.Гусева, З.Шегловски, Дин-Тхи-Лиен, В.П.Доманов, Б.Кубица, Г.С.Тихомирова, А.В.Якушев, А.Г.Белов. *Радиохимия*, **44**, 313 (2002)
53. Z.Szeglowski, Dinh Thi Lien, L.I.Guseva, S.N.Timokhin, B.Kubica, G.S.Tikhomirova. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **251**, 311 (2002)
54. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **44**, 154 (2002)
55. R.Guillaumont, J.P.Adloff, A.Peneloux. *Radiochim. Acta*, **46**, 169 (1989)
56. R.Guillaumont, J.P.Adloff, A.Peneloux, P.Delamoye. *Radiochim. Acta*, **54**, 1 (1991)
57. A.Giorso, B.G.Harvey, G.R.Choppin, S.G.Thompson, G.T.Seaborg. *Phys. Rev.*, **98**, 1518 (1955)
58. F.J.Reischmann, B.Rumler, N.Trautmann, G.Hermann. *Radiochim. Acta*, **39**, 185 (1986)
59. M.Schadel, W.Bruchle, E.Jager, E.Schimpf, J.V.Kratz, U.W.Scherer, H.P.Zimmermann. *Radiochim. Acta*, **48**, 171 (1989)
60. З.Шегловски, Х.Брухертзайфер, В.П.Доманов, Б.Глайзберг, Л.И.Гусева, М.Юссоннуа, Г.С.Тихомирова, И.Звара, Ю.Ц.Оганесян. *Радиохимия*, **33**, 90 (1991)
61. D.Schumann, R.Dressler, S.Fischer, St.Taut, R.Binder, Z.Szeglowski, B.Kubica, L.I.Guseva, G.S.Tikhomirova, O.Constantinescu, V.P.Domanov, M.Constantinescu, Dinh-Thi Lien, Yu.Ts.Oganessian, V.P.Brudanin, H.Bruchertseifer. *Radiochim. Acta*, **69**, 35 (1995)
62. G.Pfrepper, R.Pfrepper, A.V.Yakushev, S.N.Timokhin, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **77**, 201 (1997)
63. G.Pfrepper, R.Pfrepper, A.Kronenberg, J.V.Kratz, A.Nachler, W.Bruchle, M.Shadel. *Radiochim. Acta*, **88**, 273 (2000)
64. L.I.Guseva, Z.Szeglowski, Dinh-Thi Lien, B.Kubica, G.S.Tikhomirova, S.N.Timokhin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **260**, 357 (2004)
65. H.Persson, G.Skarnemark, M.Skelberg, J.Alstad, J.O.Liljenzin, G.Bauer, F.Haberberger, N.Kaffler, J.Rogowski, N.Trautmann. *Radiochim. Acta*, **48**, 177 (1989)
66. J.Alstad, G.Skarnemark, F.Haberberger, G.Herrmann, A.Nachler, M.Pense-Maskow, N.Trautmann. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **189**, 133 (1995)
67. B.Wierczinski, J.Alstad, K.Eberhardt, B.Eichler, H.Gageller, G.Herrmann, D.Jost, A.Nachler, M.Pense-Maskow, A.V.Reddy, G.Skarnemark, N.Trautmann, A.Turler. *Radiochim. Acta*, **69**, 77 (1995)
68. B.Fricke. *Struct. Bond.*, **21**, 90 (1975)
69. D.Schumann, S.Fisher, R.Dressler, St.Taut, H.Nitsche, N.Trautmann, M.Schadel, W.Bruchl, B.Schausten, A.F.Novgorodov, R.Misiak, B.Eichler, H.Gaggeler, D.Jost, A.Turler, H.Bruchertseifer. *Radiochim. Acta*, **72**, 137 (1996)
70. H.Bruchertseifer, B.Eichler, I.Estevez, I.Zvara. *Radiochim. Acta*, **47**, 41 (1989)
71. V.Pershina. *Radiochim. Acta*, **80**, 75 (1998)
72. A.Bilewicz. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **221**, 19 (1997)
73. V.Pershina, D.Truber, C.Le Naour, J.V.Kratz. *Radiochim. Acta*, **90**, 869 (2002)
74. B.Fricke, E.Johnson, G.M.Rivera. *Radiochim. Acta*, **62**, 17 (1993)
75. J.P.Desclaux. *At. Data Nucl. Data Tables*, **12**, 311 (1973)
76. V.Pershina, T.Bastug. *Radiochim. Acta*, **84**, 79 (1999)
77. В кн. *Химия актиноидов. Т. 2*. (Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса). Мир, Москва, 1997. С. 648
78. A.Kronenberg, P.K.Mohapatra, G.Pfrepper, R.Pfrepper. *Radiochim. Acta*, **92**, 395 (2004)
79. J.P.Omtvedt, M.Johansson, J.Alstad, G.Skarnemark. *Radiochim. Acta*, **89**, 619 (2001)
80. M.Johansson, J.Alstad, J.P.Omtvedt, G.Skarnemark. *Radiochim. Acta*, **91**, 351 (2003)
81. C.Brihaye, T.A.Butler, F.F.Knapp Jr. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **102**, 399 (1986)
82. B.Wierczinski, K.J.Volkers. In *Extended Abstracts of the 2nd International Conference on the Chemistry and Physics of Transactinide Elements (TAN 03)*. Napa, CA, USA, 2003. P. 120
83. R.Eichler, W.Bruchle, R.Dressler, Ch.E.Dullmann, B.Eichler, H.W.Gaggeler, K.E.Gregorich, D.S.Hoffman, H.Hubener, D.T.Jost, U.W.Kirbach, C.A.Laue, V.M.Lavanchy, H.Nitsche, J.B.Patin, D.Piguet, M.Schadel, D.A.Shaughnessy, D.A.Strellis, S.Taut, L.Tobler, Y.S.Tsyganov, A.Turler, A.Vahle, P.A.Wilk, A.V.Yakushev. *Nature (London)*, **407**, 63 (2000)
84. Ch.E.Dullmann, W.Bruchle, R.Dressler, K.Eberhardt, B.Eichler, R.Eichler, K.E.Gaggeler, T.N.Ginter, F.Glaus, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, E.Jager, D.T.Jost, U.W.Kirbach, D.M.Lee, H.Nitsche, J.B.Patin, V.Pershina, D.Piguet, Z.Qin, M.Schadel, B.Schausten, H.J.Schott, S.Soverna, R.Sudowe, P.Thorle, S.N.Timokhin, N.Trautmann, A.Turler, A.Vahle, G.Wirth, A.V.Yakushev, P.M.Zielinski. *Nature (London)*, **418**, 859 (2002)

85. A.Von Zweidorf, R.Angert, W.Bruchle, S.Burger, K.Eberhardt, R.Eichler, H.Humrich, E.Jager, R.Jera, H.O.Kling, J.V.Kratz, U.Krill, B.Kuczewski, G.Langrock, G.Lehr, M.Mendel, A.Nachler, A.Peil, V.Persina, U.Rieth, M.Schadel, B.Schausten, E.Schimpf, H.J.Schott, E.Stiel, P.Thorle, N.Trautmann, K.Tsakada, N.Wiehl, G.Wirth. In *Extended Abstracts of the 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC6)*. Aachen, Germany, 2004. P. 141
86. L.Keller, C.W.Nestor. *J. Phys. Chem.*, **77**, 1806 (1973)
87. K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032 (1975)
88. Z.Szeglowski, Dinh Thi Lien, S.N.Timokhin, A.V.Yakushev, I.Zvara. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 451 (2001)
89. A.V.Yakushev, G.V.Bucanov, M.L.Chelnokov, V.I.Chepigin, S.N.Dmitriev, V.A.Gorshkov, S.Hubener, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev. *Radiochim. Acta*, **89**, 743 (2001)
90. A.V.Yakushev, I.Zvara, Yu.Ts.Oganessian, A.V.Belozero, S.N.Dmitriev, B.Eichler, S.Hubener, A.Soverna, Z.Szeglowski. *Radiochim. Acta*, **91**, 433 (2003)
91. R.Smolanczuk. *Phys. Rev. C*, **56**, 812 (1997)
92. Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, Yu.V.Lobanov, F.Sh.Abdullin, A.N.Polyakov, I.V.Shirokovsky, Yu.S.Tsyganov, G.G.Gulbekian, S.L.Bogomolov, B.N.Gikai, A.N.Mezentsev, S.Iliev, V.G.Subbotin, A.M.Sukhov, A.A.Voinov, G.V.Bucanov, K.Subotik, M.G.Itkis, J.B.Patin, J.F.Wild, M.A.Stoyer, N.J.Stoyer, D.A.Shaughnessy, J.M.Kenneally, P.A.Wilk, R.W.Loughed, R.I.Il'kaev, S.P.Vesnovskii. *Phys. Rev. C*, **70**, 064609 (2004)
93. O.L.Keller Jr., J.L.Burnet, T.A.Carlson Jr., C.W.Nestor. *J. Phys. Chem.*, **74**, 1127 (1970)
94. L.I.Guseva, G.S.Tikhomirova, N.N.Dogadkin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **260**, 167 (2004)
95. Л.И.Гусева, Г.С.Тихомирова. *Радиохимия*, **46**, 155 (2004)
96. O.L.Keller Jr., C.W.Nestor, B.Fricke. *J. Phys. Chem.*, **78**, 1945 (1974)
97. S.N.Dmitriev, Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, S.V.Shishkin, A.V.Yremin, Yu.V.Lobanov, Yu.S.Tsyganov, V.I.Chepigin, E.A.Sokol, G.K.Vostokin, N.V.Aksenov, M.Hussonois, M.G.Itkis, H.W.Gaggeler, D.Shumann, H.Bruchertseifer, R.Eichler, D.A.Shaughnessy, P.A.Wilk, J.M.Kenneally, M.A.Stoyer, J.F.Wild. In *Contribution to the International Symposium on Exotic Nuclei*. Petersburg, Russia, 2004
98. S.N.Dmitriev, Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyukov, S.V.Shishkin, A.V.Yremin, Yu.V.Lobanov, V.I.Chepigin, E.A.Sokol, Yu.S.Tsyganov, G.K.Vostokin, N.V.Aksenov, M.Hussonois, M.G.Itkis. *Mendeleev Commun.*, **1**, 1 (2005)
99. V.Ninov, K.E.Gregorich, W.Loveland, A.Ghiorso, C.Hoffman, D.M.Lee, H.Nitsche, W.J.Swiatecki, U.M.Kurbach, C.A.Loue, J.L.Adams, J.B.Patin, D.A.Shaughnessy, A.D.Strellis, P.A.Wilk. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1104 (1999)
100. Yu.Ts.Oganessian. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 5 (2002)
101. R.Sudowe, Ch.E.Dullmann, L.M.Farina, C.M.Folden, K.E.Gregorich, S.E.H.Gallaher, D.C.Hoffman, D.C.Phillips, J.M.Schwantes, R.E.Wilson, P.M.Zielinski, H.Nitsche. In *Extended Abstracts of the 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC6)*. Aachen, Germany, 2004. P. 144
102. D.Polakova, G.Skarnemark, J.Alstad, L.Stavsetra, L.Zheng, J.P.Omtvedt. In *Extended Abstracts of the 2nd International Conference on the Chemistry and Physics of Transactinide Elements (TAN 03)*. Napa, CA, USA, 2003. P. 105
103. H.Hummerich, J.V.Kratz. In *Extended Abstracts of the 6th International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC6)*. Aachen, Germany, 2004. P. 133
104. Н.Г.Полянский. В кн. *Аналитическая химия элементов. Свиней*. Изд-во Наука, Москва, 1986. С. 34
105. Ю.Ю.Лурье. *Справочник по аналитической химии*. Химия, Москва, 1989

TRANSACTINIDE, SUPERHEAVY ELEMENTS: ISOLATION AND STUDY OF CHEMICAL PROPERTIES IN SOLUTION

L.I.Guseva

*V.I.Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
19, Ul. Kosygina, 117975 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938–2054*

The data on isolation and study of the chemical properties of transactinide elements and their homologues in solutions, obtained by chromatographic, extraction and other methods are generalised for the first time. Primary attention is paid to the model experiments that allow prediction of chemical properties and study of relativistic effects for these elements on the basis of the behaviour of homologous elements in solutions containing various complexing ligands. The results and prospects for future research are discussed.

Bibliography — 105 references.

Received 17th November 2004