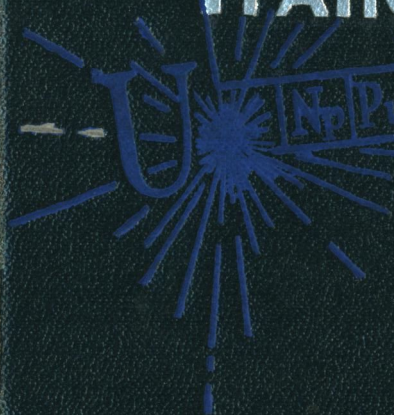


И. Хайг и Г. Сиборг

ТРАНСУРАНОВЫЕ

ЭЛЕМЕНТЫ



Ne Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md

THE TRANSURANIUM ELEMENTS

by

Earl K. HYDE and Glenn T. SEABORG

HANDBUCH DER PHYSIK

Herausgegeben

von

S. FLÜGGE

Band XLII, S. 205

SPRINGER-VERLAG

BERLIN — GÖTTINGEN — HEIDELBERG

1957

И. Хайд и Г. Сиборг

ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Перевод с английского

В. А. КАРНАУХОВА

Под редакцией

Я. А. СМОРОДИНСКОГО

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1959

Редакция литературы по физике.

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящая книга представляет собой перевод большой статьи, помещенной в 42 томе второго издания Физической энциклопедии (Handbuch der Physik). Авторы книги — крупные американские специалисты в области ядерной физики и радиохимии.

Г. Сиборг, один из основателей науки о трансурановых элементах, в 1940 г. вместе с группой сотрудников открыл второй трансурановый элемент — плутоний. Первый трансурановый элемент — нептуний — был открыт в том же 1940 г. Макмилланом и Абельсоном. За эти работы Макмиллану и Сиборгу была присуждена в 1951 г. Нобелевская премия по химии. С тех пор были открыты еще 7 элементов с атомными номерами 95—101: америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий и менделевий. Существование элемента 102, который еще не получил общепринятого названия, по-видимому, также доказано работами физиков Швеции, Англии, СССР и США (см. примечание на стр. 157). Открытие всех этих элементов связано с именем Сиборга и исследованиями, ведущимися в руководимой им лаборатории. Эти обстоятельства придают книге особый интерес, поскольку изложение ведется, так сказать, «из первых рук», наиболее авторитетными в рассматриваемых проблемах учеными.

В ней дан обзор теоретических представлений и общих характеристик семейства актинидов и подробно описаны физические и химические свойства трансуранов, ставших известными примерно до декабря 1956 г. Рассмотрены также вопросы систематики тяжелых ядер.

Интересным добавлением к книге может служить доклад А. Гиорсо на Менделеевском съезде в Москве (март, 1959 г.). В этом докладе были приведены первые данные о новых опытах, поставленных в США для подтверждения московских результатов, связанных с открытием элемента 102. После того как будет доказано существование этого элемента, останется неизвестным только один элемент из актинидной серии — элемент 103.

Следующий элемент 104 должен быть уже аналогом гафния, но резко отличный по своим свойствам. Таким образом, вероятно, осталось не очень долго ждать того времени, когда в периодической системе завершится новая редкоземельная группа, открытие и все исследования которой были новым триумфом периодического закона Менделеева и модели атома Бора.

Книга будет, несомненно, полезной для физиков и химиков, интересующихся свойствами трансурановых элементов.

Я. Смородинский.

Часть I

ПОЛОЖЕНИЕ НАИБОЛЕЕ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

§ 1. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1. **Гипотезы, предшествовавшие открытию трансуранных элементов.** Вопрос о том, какое положение в периодической системе занимают наиболее тяжелые элементы, представляет большой научный интерес и крайне важен для понимания физических и химических свойств этих элементов. Взгляды в этом отношении с течением времени существенно менялись. Обычно торий, протактиний и уран помещались в периодических таблицах элементов непосредственно под гафнием, танталом и вольфрамом. Последние элементы являются членами переходного ряда, в котором заполняется электронная оболочка $5d$. Следовательно, такое размещение трех тяжелых элементов соответствовало предположению, что они являются членами переходного ряда $6d$. И действительно, торий, протактиний и в значительно меньшей степени уран обнаруживают заметное сходство по химическим свойствами с элементами переходных рядов $4d$ и $5d$. На этом основании электронные конфигурации сверх заполненной оболочки, соответствующей атому радона, следовало бы написать таким образом: торий ($6d^2 7s^2$), протактиний ($6d^3 7s^2$) и уран ($6d^4 7s^2$).

После появления классической работы Н. Бора [1] по квантованным состояниям атома многие авторы предполагали, что переходный ряд $5f$ должен начинаться вблизи урана, прежде чем завершится заполнение оболочки $6d$. Поскольку сложность теоретической задачи не давала возможности расчетным путем получить точные результаты, а экспериментальные данные были неполными и неопределенными, то существовали разнообразные мнения по вопросу о начале нового ряда. Некоторые из этих ранних предположений состояли в следующем: Сугиура и Юри [2] предсказывали, что заполнение электронной оболочки $5f$ должно начинаться с элемента с атомным номером 95; Н. Бор [3] в качестве начала ряда указал элемент 94; Карапетов [4], Ву и Гаудсмит [5] предполагали, что это должен быть элемент 93; Майер [6] предлагала протактиний или уран; Гольд-

шмидт [7] указал протактиний; Суинн [8], Мак-Леннан, Мак-Фей и Смит [9], Перрин [10] и Виллар [11] предлагали торий.

2. Теория семейства актинидов. Проводившаяся в течение последних нескольких лет интенсивная работа по получению и изучению свойств трансурановых элементов вплоть до элемента с атомным номером 101 позволила прийти к заключению, что ряд элементов, у которых заполняется электронная оболочка $5f$, начинается с актиния, точно так же, как ряд редкоземельных элементов начинается с лантана. Сиборг пришел к этой точке зрения в некоторых ранних работах [12—14].

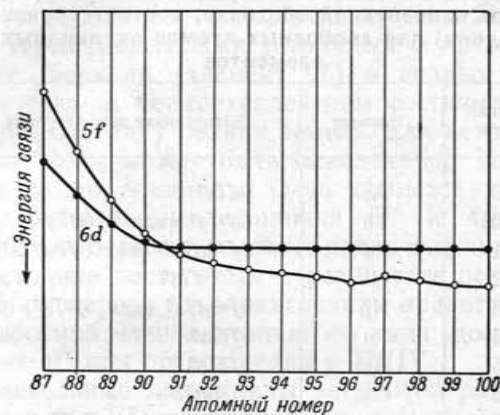
Однако оба ряда не строго подобны вследствие того, что трехвалентное состояние, которое, как можно было бы ожидать, должно характеризовать ряд актинидов, не проявляется вообще для тория и протактиния и становится наиболее устойчивым окислительным состоянием в водном растворе только для элементов, начиная с америция.

Важное отличие ряда актинидов от ряда лантанидов связано с существованием нескольких окислительных состояний для элементов от урана до америция. Это различие рассматривалось как доказательство того, что элементы, более легкие, чем америций, не являются актинидами и должны быть членами переходного ряда $6d$. В действительности же это обстоятельство указывает на тот факт, что в области тяжелых ядер энергии уровней $7s$, $6d$ и $5f$ очень близки друг к другу.

В результате дополнительных исследований, в частности благодаря изучению магнитной восприимчивости, достаточно хорошо установлено, что $5f$ -электроны проявляются в ионных соединениях урана, нептуния и плутония. Пока не решено, содержит ли электронная конфигурация протактиния $5f$ -электроны. Что касается тория, то наиболее вероятно, что $5f$ -электроны не входят в его электронную оболочку.

В этой связи полезно привести диаграмму Сиборга, дающую схематическое представление об относительной энергии связи электронов электронных оболочек $5f$ и $6d$ для наиболее тяжелых элементов. Эта диаграмма

(фиг. 1), которой не следует придавать количественного значения, показывает, что для тория и более легких элементов $5f$ -электроны менее сильно связаны, чем $6d$ -электроны, в то время как для элементов тяжелее тория энергия связи для $5f$ -электронов больше, чем для $6d$ -электронов.



Фиг. 1. Качественные данные по энергии связи электронов для наиболее тяжелых элементов.

В области, близкой к точке пересечения, уровни $5f$ и $6d$ лежат настолько близко друг к другу, что энергия, необходимая для перехода с одной оболочки на другую, может оказаться в пределах энергии химических связей. Это было отмечено Сиборгом, а также Штарке [15] и другими. Таким образом, например, число $5f$ -электронов, найденное для атома в газе, может быть отличным от числа $5f$ -электронов для того же самого элемента в металлическом состоянии, и возможно также, что ни одна из этих структур не соответствует непосредственно химическим соединениям, в которых энергия гидратации и энергия кристаллической решетки играют важную роль.

Сиборг составил таблицу предположительных электронных конфигураций для наиболее тяжелых элементов (табл. 1), которая отражает указанные соображе-

ния об относительной устойчивости электронных состояний $5f$ и $6d$ и соответствует известным спектроскопическим данным. В таблицу включены также электронные конфигурации для элементов, завершающих ряд.

Таблица 1

Предположительные электронные конфигурации (сверх заполненной оболочки, соответствующей радону) для свободных атомов актинидных элементов

Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация
89	Ac	$6d7s^2$
90	Th	$6d^27s^2$ (или $5f6d7s^2$)
91	Pa	$5f^26d7s^2$ (или $5f6d^27s^2$)
92	U	$5f^66d7s^2$
93	Np	$5f^46d7s^2$ (или $5f^57s^2$)
94	Pu	$5f^67s^2$
95	Am	$5f^77s^2$
96	Cm	$5f^76d7s^2$
97	Bk	$5f^86d7s^2$ (или $5f^97s^2$)
98	Cf	$5f^{10}7s^2$
99	Es	$5f^{11}7s^2$
100	Fm	$5f^{12}7s^2$
101	Mv	$5f^{13}7s^2$
102		$5f^{14}7s^2$
103		$5f^{14}6d7s^2$

В § 2 вопрос об электронных состояниях $5f$ и $6d$ будет рассмотрен более детально. Кроме того, там будет дан обзор некоторых химических свойств группы трансурановых элементов.

§ 2. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ СЕМЕЙСТВА АКТИНИДОВ

А. ХИМИЧЕСКОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО

3. Трехвалентное состояние в водном растворе. Характерной степенью окисления актинидного ряда в противоположность, например, торидному или уранидному

ряду является трехвалентное состояние. Первым членом ряда, для которого определено проявляется трехвалентное состояние, является уран — третий по порядку член ряда. Трехвалентное состояние быстро становится устойчивым по мере движения по ряду и является настолько преобладающим для америция и кюрия (элементы 95 и 96), что представляет единственное окислительное состояние, термодинамически устойчивое в кислых водных растворах. Берклий (элемент 97) в водных растворах бывает в трех- и четырехвалентном состояниях, аналогично тербию в ряду редких земель, для которого полтораокись Tb_2O_3 может быть окислена до TbO_2 . Существенным обстоятельством здесь является то, что наполовину заполненные оболочки $5f^7$ и $4f^7$ особенно стабильны для берклия, восьмого члена актинидного ряда; такое состояние достигается в результате освобождения одного $5f$ -электрона при окислении; аналогично этому тербий, восьмой член лантанидного ряда, достигает конфигурации $4f^7$ при превращении в $Tb(IV)$.

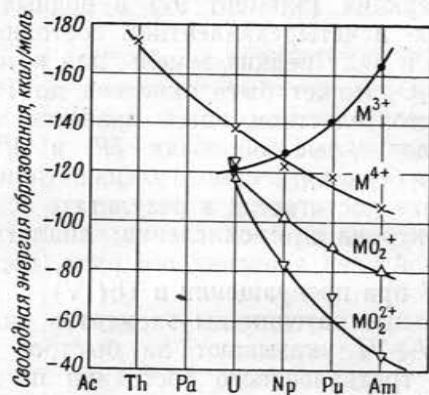
Окислительные потенциалы элементов ряда для пар III—IV и IV—VI указывают на быстрое увеличение устойчивости трехвалентного состояния по мере перехода к более тяжелым элементам ряда. Эти потенциалы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые окислительные потенциалы актинидных элементов в кислых растворах

Атомный номер	Элемент	Потенциалы, в	
		III—IV	IV—VI
92	U	+ 0,6	— 0,33
93	Np	— 0,14	— 0,94
94	Pu	— 0,98	— 1,04
95	Am	— 2,44	— 1,34
96	Cm	~ — 3,00 (оцен.)	
97	Bk	— 1,6	
98—101		Данных нет	

В работе Кеннингема [16] исследована зависимость свободной энергии образования ионов актинидных элементов в водных растворах от атомного номера. Анализ этой зависимости (фиг. 2) совершенно ясно показывает, что трехвалентное состояние становится устойчивым по отношению ко всем другим окислительным состояниям по мере увеличения атомного номера.



Фиг. 2. Свободная энергия образования некоторых ионов тяжелых элементов в водных растворах.

В случае MO_2^+ и MO_2^{2+} к свободной энергии образования добавлено 113,4 ккал/моль.

В случае кюрия попытки добиться окисления его индикаторных количеств до четырех- или шестивалентного состояния оказались безуспешными. В большинстве экспериментов использовался Cm^{242} (период полураспада 162 дня) — изотоп, неудобный для изучения окислительно-восстановительного равновесия вследствие эффектов, связанных с α -излучением; однако дополнительные эксперименты с применением Cm^{244} (период полураспада 19 лет) дали те же отрицательные результаты. Cm(IV) известен в твердых соединениях CmO_2 и CmF_4 .

Все химические исследования элементов 97—101 были проведены на чрезвычайно малых количествах вещества. Во всех случаях, за исключением берклия (элемент 97), поведение индикаторных количеств при соосаждении, экстракции растворителями и ионном обмене является обычным для трехвалентных актинидных элементов. Случаев окисления до более высокого состояния не обнаружено, хотя для берклия и предполагается существование такого состояния.

4. Устойчивость безводных галогенидов. Твердые соединения, образуемые трансактиниевыми элементами с различными степенями окисления, характеризуются повышением устойчивости трехвалентного состояния при увеличении порядкового номера элемента. Прекрасной иллюстрацией этому служат твердые не содержащие кислорода галогениды этих элементов. Рассматривая прежде всего фториды, можно заметить, что торий и протактиний не имеют трифторидов, а трифториды урана можно получить только при весьма жестких условиях восстановления. Трифториды нептуния и плутония могут быть получены уже в относительно мягких восстановительных условиях. Для америция и кюрия вообще не было получено фторидов со степенью окисления выше IV.

Переходя к рассмотрению других галогенидов, можно отметить, что для плутония и америция не удалось получить хлорид, бромид или иодид со степенью окисления выше III. Только для нептуния оказалось возможным получить помимо хлорида, бромида и иодида в трехвалентном состоянии хлорид и бромид со степенью окисления IV. Однако соединений этих элементов со степенью окисления больше IV не обнаружено. В случае урана существует целая серия хлоридов со степенями окисления III, IV, V, VI, а бромиды и иодиды получены только для трех- и четырехвалентных соединений.

В табл. 3 приведены все известные не содержащие кислорода галогениды элементов (за исключением дугаллоидных соединений тория), устойчивые в твердом состоянии.

Таблица 3

Галогениды некоторых наиболее тяжелых элементов

Элемент	Фториды				Хлориды			
⁸⁹ Ac				AcF ₃				AcCl ₃
⁹⁰ Th			ThF ₄			ThCl ₄		ThCl ₃
⁹¹ Pa		PaF ₅	PaF ₄			PaCl ₅	PaCl ₄	
⁹² U	UF ₆	UF ₅	UF ₄	UF ₃	UCl ₆	UCl ₅	UCl ₄	UCl ₃
⁹³ Np	NpF ₆	NpF ₅ (?)	NpF ₄	NpF ₃			NpCl ₄	NpCl ₃
⁹⁴ Pu	PuF ₆		PuF ₄	PuF ₃				PuCl ₃
⁹⁵ Am			AmF ₄	AmF ₃				AmCl ₃
⁹⁶ Cm			CmF ₄	CmF ₃				

Элемент	Бромиды				Иодиды			
⁸⁹ Ac				AcBr ₃				AcJ ₃
⁹⁰ Th			ThBr ₄	ThBr ₃		ThJ ₄		ThJ ₃
⁹¹ Pa	PaBr ₅				PaJ ₅			
⁹² U		UBr ₄				UJ ₄		UJ ₃
⁹³ Np				NpBr ₃				NpJ ₃
⁹⁴ Pu				PuBr ₃				PuJ ₃
⁹⁵ Am				AmBr ₃				AmJ ₃
⁹⁶ Cm								

5. Обсуждение данных о валентных состояниях. Из рассмотренных выше химических свойств трансактиновых элементов можно заключить, что 5f-электроны легче удаляются при окислении, чем 4f-электроны. Это и следовало ожидать, исходя из более низких значений потенциалов ионизаций для 5f-электронов, которые были предсказаны теоретически, по сравнению с потенциалами ионизации для 4f-электронов. При более детальном анализе, кроме потенциалов ионизации, необходимо учитывать также энергию гидратации или энергию кристаллической решетки.

Известно, что торий не может существовать в трехвалентном состоянии в водном растворе. Наиболее

устойчивым валентным состоянием протактиния является пятивалентное состояние, хотя в настоящее время имеются достоверные данные относительно существования Pa(IV) в водном растворе [17—22]. До сих пор не известно, возможно ли образование Pa(III). Буйсьер и Гайсинский [20, 21] сообщали о возможности восстановления в растворе Pa(V) до Pa(IV) амальгамированным цинком, хлоридом хрома и другими сильными восстановителями. Фрид и Хиндмен [22] растворили безводный PaCl₄ в солянокислом растворе в отсутствие кислорода и определили его спектр поглощения. Он характеризуется тремя максимумами в ультрафиолетовой области (2760, 2550 и 2237,5 Å соответственно). Структура спектра поглощения в видимой области неизвестна. Интересен тот факт, что наблюдавший спектр очень похож на спектр Ce(III) (электронная конфигурация 4f¹), поскольку на основании актинидной теории следует предположить, что электронная конфигурация Pa(IV) имеет один 5f-электрон. По оценке Фрида и Хиндмена потенциал пары Pa(IV) — Pa(V) составляет примерно +0,1в.

Имеются определенные данные о существовании соединений тория и протактиния в твердом состоянии с более низкими степенями окисления. Известны триодиды [23, 24]¹⁾, трихлориды [25] и трибромиды [25] тория, так же как соответствующие двугалогениды соединения [25]. Кроме того, известны полуторный сульфид [26] и другие сульфиды тория с более низкими степенями окисления [23, 26]. Однако триодид тория по своей структуре отличается от триодидов более тяжелых элементов, а в сульфидах с более низкими степенями окисления торий проявляет полуметаллические свойства.

Захариазен и др. [27, 28] и Мак-Кэлло [29] обнаружили кристаллографическое сходство двуокиси протактиния и флюорита. Эльсон, Фрид, Силлерс и Захариазен [28, 30] получили PaCl₄ и показали, что его структура подобна структуре UCl₄; Захариазен и Плеттингер [31] установили изоструктурность PaF₄, ThF₄, UF₄, NpF₄

¹⁾ Также E. F. Westrum, Jr., частное сообщение, апрель 1949.

и PuF_4 . В будущем, по всей вероятности, удастся получить много других соединений Pa(IV) .

В области тория — протактиния энергии связи $5f$ - и $6d$ -электронов приблизительно равны. Поэтому в некоторых случаях для тория и протактиния трудно сказать, к какой подгруппе, $5f$ или $6d$, относятся электроны сверх замкнутой оболочки, соответствующей атому радона. Из поведения урана, нептуния и плутония следует, что $5f$ -электроны удаляются из оболочки сравнительно легко, но по мере увеличения порядкового номера удалить их становится все труднее.

Трехвалентное состояние является преобладающим по всему ряду лантанидов, но, тем не менее, имеется несколько элементов, которые могут существовать в двухвалентном состоянии [Sm(II) , Eu(II) и Yb(II)] и которые при окислении до трехвалентного состояния теряют $4f$ -электроны. Результаты спектроскопических исследований указывают также, что в свободном состоянии атомы имеют только два электрона (помимо электронной структуры, соответствующей ксенону), находящихся вне подгруппы $4f$, хотя наиболее устойчивым для этих элементов является трехвалентное состояние. Хорошо известно, что церий существует в четырехвалентном состоянии. Второй редкоземельный элемент, празеодим, также существует в четырехвалентном состоянии. Как уже упоминалось, при окислении тербия до четырехвалентного состояния получается наполовину заполненная подгруппа $4f^7$, однако подобное окисление осуществимо только для безводных окислов. При таком окислении, по всей вероятности, удаляются $4f$ -электроны. Эти факты указывают на то, что даже в ряду лантанидов электроны внутренней оболочки связаны настолько непрочно, что могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях. Незначительное уменьшение их энергии связи привело бы к совершенно иному химическому поведению, или, как отметил Конник [32], если бы энергия гидратации и свободная энергия кристаллической решетки трехвалентных ионов отличались от своих значений при других степенях окисления, то трехвалентное состояние не могло бы иметь своего преимущественного значения.

Таблица 4

Степени окисления лантанидов и актинидов

Лантаниды

Порядковый номер . .	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Степени окисления . .	3	3 4	3 4	3	3	2 3	2 3	3	3 4	3	3	3	3	2 3	3

Актиниды

Порядковый номер . .	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Элемент	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
Степени окисления . .	3	(3) 4	(3) 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6	3 4 5 6	3 (4) 5 6	3 4	3 4	3	3	3	3		

В табл. 4 приведены известные степени окисления лантанидов и актинидов. Из таблицы ясно видно как сходство между двумя семействами, так и отличие, вызванное большой легкостью окисления актинидов. Состояния, установленные неточно или несколько необычные, заключены в скобки; возможные состояния со степенью окисления меньше III, а также состояния с установленным или возможным «металлическим» характером связи в таблицу не включены.

Некоторые из степеней окисления, указанных в табл. 4, наблюдаются только при жестких условиях, так что их включение может ввести читателя в заблуждение. С другой стороны, перечисление в таблице лишь тех степеней окисления, которые устойчивы в водных растворах, также нецелесообразно, так как существование иона в воде зависит не только от величин ионизационных потенциалов, но и от специфических химических процессов гидратации и комплексообразования, а также от его окисления и восстановления водой. Наиболее характерные степени окисления актинидов даны жирным шрифтом, чтобы показать изменение устойчивости различных степеней окисления при изменении порядкового номера элемента.

6. Кристаллографические данные; изоструктурные ряды. В табл. 5 показаны радиусы трех- и четырехвалентных ионов актинидных элементов, определенные на основе кристаллографических данных. Для сравнения приведены радиусы трехвалентных ионов лантанидов. По мере увеличения числа электронов в *f*-подгруппе наблюдается постоянное уменьшение ионного радиуса в обоих рядах; у редкоземельных элементов это явление называется «лантанидным сжатием». Обширные исследования Захариазена и его сотрудников [33, 34] по кристаллической структуре соединений тяжелых элементов показали наличие большого числа изоструктурных рядов различных соединений. В табл. 6 приводятся примеры таких рядов.

Наличие большого числа изоструктурных рядов и медленное, монотонное уменьшение ионных радиусов в кристаллах указывают на очень плавное изменение

Таблица 5

Ионные радиусы лантанидов и актинидов

Число 4f- или 5f- электронов	Ряд лантанидов [35]		Ряд актинидов [34]			
	Элемент	Радиус, Å	Элемент	Радиус, Å	Элемент	Радиус, Å
0	La ³⁺	1,061	Ac ³⁺	1,11	Th ⁴⁺	0,99
1	Ce ³⁺	1,034	(Th ³⁺)	(1,08)	Pa ⁴⁺	0,96
2	Pr ³⁺	1,013	(Pa ³⁺)	(1,05)	U ⁴⁺	0,93
3	Nd ³⁺	0,995	U ³⁺	1,03	Np ⁴⁺	0,92
4	Pm ³⁺	0,979	Np ³⁺	1,01	Pu ⁴⁺	0,90
5	Sm ³⁺	0,964	Pu ³⁺	1,00	Am ⁴⁺	0,89
6	Eu ³⁺	0,950	Am ³⁺	0,99		
7	Gd ³⁺	0,938				
8	Tb ³⁺	0,923				
9	Dy ³⁺	0,908				
10	Er ³⁺	0,894				
11	Ho ³⁺	0,881				
12	Tm ³⁺	0,869				
13	Yb ³⁺	0,858				
14	Lu ³⁺	0,848				

свойств элементов при продвижении по ряду, причем это изменение легко объясняется, если исходить из гипотезы последовательного заполнения внутренней электронной оболочки.

7. Металлическое состояние. В металлическом состоянии были получены все элементы от тория до кюрия. Свойства этого ряда металлов не соответствуют свойствам элементов группы 5d от гафния (элемент 72) до платины (элемент 78). Тяжелые элементы в металлическом состоянии по химическим свойствам сходны с металлами редкоземельной группы. Все они сильно электроположительны и примерно в одинаковой степени. Примечательное сходство актинидов с лантанидами проявляется в низкой плотности металлического амриция (11,7) по сравнению с предшествующими элементами.

Таблица 6

Размеры элементарной ячейки для изоструктурных рядов
в соединениях различных актиноидов [34]

Двуокись, XO_2 Кубическая симметрия		Тетрахлориды, XCl_4 Тетрагональная симметрия		
Соединение	Размер ячейки, Å	Соединение	Размер ячейки, Å	
	a		a	c
ThO_2	$5,597 \pm 0,001$	ThCl_4	$8,490 \pm 0,001$	$7,483 \pm 0,001$
PaO_2	$5,507 \pm 0,002$	PaCl_4	$8,377 \pm 0,004$	$7,482 \pm 0,004$
UO_2	$5,468 \pm 0,001$	UCl_4	$8,303 \pm 0,001$	$7,483 \pm 0,001$
NpO_2	$5,436 \pm 0,001$	NpCl_4	$8,27 \pm 0,01$	$7,47 \pm 0,01$
PuO_2	$5,397 \pm 0,001$			
AmO_2	$5,376 \pm 0,001$ [36]			
CmO_2	$5,372 \pm 0,003$ [36]			

Трихлориды, XCl₃
Гексагональная симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		
	a	b	c
AcCl ₃	7,64 ± 0,02	4,56 ± 0,02	
UCl ₃	7,443 ± 0,003	4,321 ± 0,003	
NpCl ₃	7,420 ± 0,010	4,282 ± 0,005	
PuCl ₃	7,395 ± 0,001	4,246 ± 0,001	
AmCl ₃	7,38 ± 0,01	4,25 ± 0,01	

Трифториды, XF₃
Гексагональная симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		
	a	b	c
AcF ₃	4,28 ± 0,01	7,55 ± 0,02	
UF ₃	4,146 ± 0,003	7,348 ± 0,004	
NpF ₃	4,116 ± 0,001	7,288 ± 0,004	
PuF ₃	4,095 ± 0,001	7,254 ± 0,001	
AmF ₃	4,067 ± 0,001	7,225 ± 0,002 [37]	
CmF ₃	4,04 ± 0,01	7,22 ± 0,02 [38]	

Тетрафториды, XF₄ [39]
Моноклиническая симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		
	a	b	c
ThF ₄	13,1 ± 0,1	11,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1
UF ₄	12,82 ± 0,06	10,74 ± 0,05	8,41 ± 0,05
NpF ₄	12,69 ± 0,06	10,64 ± 0,05	8,33 ± 0,05
PuF ₄	12,61 ± 0,06	10,57 ± 0,05	8,28 ± 0,05
AmF ₄ [40]	12,49	10,47	8,20
			126° ± 1°
			126°10' ± 30'
			126°10' ± 30'
			126°10' ± 30'
			126° ± 1°

Шестивалентные соединения,
Na(XO₂)(C₂H₃O₂)₃
Кубическая симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		
	a	b	c
Урана	10,692 ± 0,001		
Нептуния	10,680 ± 0,002		
Плутония	10,664 ± 0,002		
Америция	10,6 [41]		

Гексафториды, XF₆
Орторомбическая симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		
	a	b	c
UF ₆ [42]	9,900 ± 0,002	8,962 ± 0,002	5,207 ± 0,002
NpF ₆ [43]	9,92 ± 0,02	8,99 ± 0,02	5,22 ± 0,02
PuF ₆ [44]	Изоструктурен		

Полуторные окислы, X_2O_3			Кубическая форма	
Гексагональная форма			Соединение	
Соединение	Размер ячейки, Å		Соединение	Размер ячейки, Å
	a	c		
As_2O_3 [39]	4,08 ± 0,01	6,30 ± 0,02	Pu_2O_3 [46]	11,03 ± ?
Pu_2O_3 [45]	3,840 ± 0,004	5,957 ± 0,006	Am_2O_3 [37]	11,03 ± 0,01
Am_2O_3 [37]	3,817 ± 0,005	5,971 ± 0,010	Sm_2O_3 [36]	11,00 ± 0,02

Трибромиды, XBr_3 [47]
Гексагональная форма типа UCl_3 Орторомбическая форма типа $PuBr_3$

Соединение	Размер ячейки, Å		Соединение	Размер ячейки, Å	
	a	c		a	b c
$AsBr_3$	8,08 ± 0,04	4,69 ± 0,02	$\beta NpBr_3$	12,67 ± 0,05	4,12 ± 0,03 9,17 ± 0,04
UBr_3	7,942 ± 0,002	4,441 ± 0,002	$PuBr_3$	12,64 ± 0,05	4,10 ± 0,03 9,15 ± 0,04
$\alpha NpBr_3$	7,933 ± 0,005	4,391 ± 0,005	$AmBr_3$	12,6 ± 0,1	4,11 ± 0,04 9,12 ± 0,05

Триониды, XJ_3 [47]
Орторомбическая форма типа $PuBr_3$

Соединение	Размер ячейки, Å		Соединение	Размер ячейки, Å	
	a	b c		a	b c
UJ_3	14,01 ± 0,06	4,32 ± 0,03		10,01 ± 0,05	
NpJ_3	14,03 ± 0,06	4,30 ± 0,03		9,95 ± 0,05	
PuJ_3	14,03 ± 0,06	4,30 ± 0,03		9,92 ± 0,05	
AmJ_3	14,0 ± 0,1	4,31 ± 0,05		9,9 ± 0,1	

Оксихлориды, $XOCl$
Тетрагональная симметрия

Соединение	Размер ячейки, Å		Соединение	Размер ячейки, Å	
	a	c		a	c
$AsOCl$ [39]	4,25 ± 0,02	7,08 ± 0,03	$AcOBr$ [39]	4,28 ± 0,02	7,41 ± 0,03
$PuOCl$ [39]	4,012 ± 0,002	6,782 ± 0,010	$PuOBr$ [39]	4,022 ± 0,004	7,571 ± 0,011
$AmOCl$ [37]	4,00 ± 0,01	6,78 ± 0,01			

Оксидбромиды, $XOBr$

Гомолог америция — европий — также имеет более низкую плотность, чем предшествующие элементы. Сравнение актинидов с вольфрамом, рением, осмием и иридием показывает, что между ними нет такой аналогии.

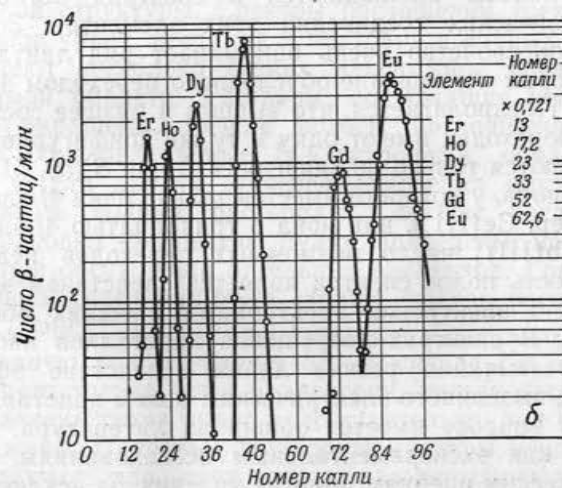
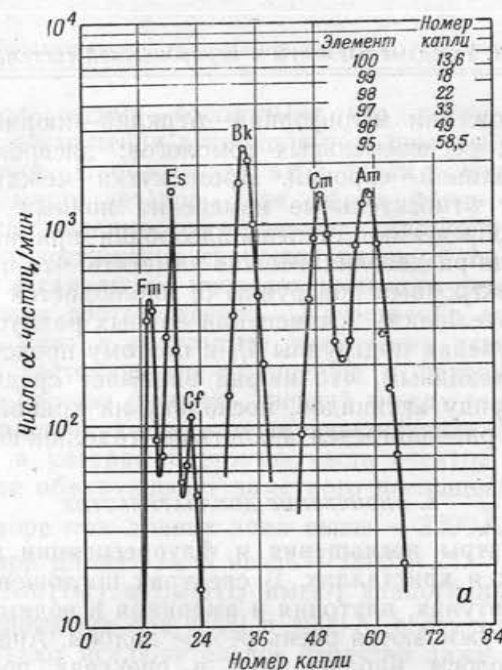
8. Ионнообменное поведение. Поразительное сходство химического поведения трехвалентных ионов лантанидов и актинидов в водных растворах обнаружено при их ионнообменном разделении. Очень сложная проблема разделения редкоземельных элементов — продуктов деления была разрешена во время войны (в системе Плутониевого проекта) путем адсорбции ионов в верхней части колонны, наполненной катионообменной смолой, с последующим селективным вымыванием элементов такими комплексообразователями, как буферный раствор цитрата аммония, доведенный до определенного значения pH [48].

В этом методе одновременно используются эффекты небольшого отличия при комплексообразовании и адсорбции на смоле, обусловленные, вероятно, некоторой разницей в величине радиуса гидратированных ионов отдельных элементов. В результате этого соседние элементы группы лантанидов могут быть отделены друг от друга.

Когда химическое сходство трехвалентных лантанидов и актинидов стало очевидным, вполне естественно было попытаться применить к ним метод ионнообменного разделения. Кеннингем, Томпкинс и Эспри¹⁾ впервые предложили использовать метод ионного обмена для отделения америция от кюрия.

Когда сравнивается поведение элементов двух рядов при вымывании со смолы, то наблюдается поразительная аналогия (даже в деталях) с некоторыми элюентами. На фиг. 3 даны кривые вымывания ионов лантанидов и актинидов. В обоих случаях смесь элементов адсорбировалась на небольшой колонне, наполненной катионообменной смолой Дауэкс-50, и вымывалась селективно буферным раствором молочной кислоты при определенном значении pH. Видна замечательная аналогия

¹⁾ Неопубликованная работа, 1947.



Фиг. 3. Кривые вымывания индикаторных количеств трехвалентных актинидов (а) и трехвалентных лантанидов (б), полученные с помощью катионообменной колонны со смолой Дауэкс-50 [49].

В качестве элюента использовался лактат аммония.

в расположении калифорний—берклий—кюриум—амерций и их редкоземельных гомологов: диспрозий—тербий—гадолиний—европий. Промежутки между пиками отражают относительные изменения ионных радиусов, которые определяют степень адсорбции при ионообменном методе разделения. Можно заметить, что при заполнении электронами подгруппы 5f наблюдается такая же последовательность в изменении ионных радиусов, как и при заполнении подгруппы 4f, и поэтому представляется вполне очевидным, что кюриум занимает среднее положение в ряду актинидов, поскольку на кривой элюирования он располагается аналогично гадолинию.

Б. ФИЗИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

9. Спектры поглощения и флуоресценции в водных растворах и кристаллах. В спектрах поглощения ионов урана, нептуния, плутония и америция в водных растворах обнаруживаются очень резкие полосы. Аналогичные резкие полосы наблюдаются в спектрах поглощения кристаллических соединений этих элементов. Это характерное свойство очень напоминает ряд лантанидов, для которых поглощение обусловлено переходом 4f-электронов. Предполагается, что высшее и низшее состояния в этих переходах имеют одну и ту же конфигурацию $4f^n$ и отличаются только по значениям L или S [50, 51].

Для иона, у которого имеется только один 4f-электрон [например, Ce(III)], или иона с тринадцатью 4f-электронами [Yb(III)] число возможных переходов невелико.

Резкость полос спектра является следствием экранирования 4f-электронов электронами внешних оболочек 5s и 5p. В спектрах поглощения кристаллов наблюдались чрезвычайно резкие линии вследствие эффекта Штарка, вызванного электрическим полем кристалла. По данному вопросу имеется обширная литература, посвященная как экспериментальным исследованиям, так и теоретическим оценкам. Многие явления, за исключением некоторых деталей, достаточно надежно объясняются влиянием 4f-электронов. Краткий обзор можно найти в книге Иоста, Рассела и Гарнера [52], где приведена библиография вплоть до 1946 г.

Кажется весьма вероятным, что резкие полосы в спектре поглощения актинидов обусловлены наличием 5f-электронов. В поддержку этой точки зрения можно привести много фактов. Для обоих рядов сложные спектры поглощения претерпевают аналогичные упрощения при достижении середины рядов, т. е. при приближении к гадолинию и кюриуму, имеющим по семь 4f- и 5f-электронов соответственно. Качественно это можно объяснить так: в результате увеличения устойчивости основного состояния по отношению к первому возбужденному уровню разность энергий между этими уровнями возрастает и происходит перемещение полос поглощения в ультрафиолетовую часть спектра. Элемент Cm(III) не обнаруживает заметного поглощения в водном растворе при длинах волн выше $\sim 3200 \text{ \AA}$, а гадолиний — при длинах волн выше $\sim 2800 \text{ \AA}$.

Ионы Am(III) и Eu(III) имеют аналогичные максимумы поглощения при 5000 и 4000 $\text{\AA}$ соответственно и обнаруживают исключительное сходство даже в смысле их тонкой структуры. Спектры поглощения трехвалентных ионов урана, нептуния и плутония в водных растворах имеют несколько резких максимумов поглощения в видимой области. Растворы, содержащие эти ионы, сильно окрашены. Резкие полосы поглощения, несомненно обуславливаемые 5f-электронами, обнаружены также и для других степеней окисления плутония и нептуния в водных растворах. Спектры поглощения трансурановых элементов будут приведены несколько позже при обсуждении отдельных элементов. Грюен [53] тщательно исследовал очень схожие спектры поглощения NpO_2^+ и PuO_2^{2+} и пришел к выводу, что эти ионы имеют электронную конфигурацию $5f^2$. В случае Np(VI), содержащего только один 5f-электрон, нельзя было ожидать наличия таких полос и, действительно, они не были обнаружены. Подобные друг другу спектры поглощения наблюдаются для двух групп изоэлектронных ионов в водных растворах: для U(IV)—Np(V)—Pu(VI), имеющих, вероятно, электронную конфигурацию $5f^2$, и для U(III)—Np(IV)—Pu(V), электронная конфигурация которых, по-видимому, $5f^3$ [54].

Иоргенсен [55] применил теорию взаимодействия между парами электронов Кондона—Шортли [56] для расчета предполагаемых переходов $5f^2$ -электронов. Полученные расчетным путем результаты оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными по поглощению света $U(IV)$ в растворах. Иоргенсен пришел к выводу, что сверх замкнутой оболочки радона должна находиться конфигурация $5f^2$. Конфигурация $6d^2$ целиком исключается, ибо в противном случае должна была бы наблюдаться широкая полоса поглощения. Иоргенсен [57] рассмотрел также системы с тремя или более f -электронами и сравнил теоретические предсказания со спектрами поглощения различных актинидных ионов в водных растворах.

Спектры поглощения кристаллов до некоторой степени более резки, чем спектры растворов. Спектр поглощения твердого трихлорида америция содержит резкие линии шириной от 1 до $5\text{ \AA}$, даже когда измерения проводятся при комнатной температуре. В самом деле, резкость в спектре настолько сильно выражена, что с ним можно сравнить только спектр $Eu(III)$. Спектр поглощения последнего обусловлен основным уровнем (7F_0) конфигурации $4f^6$; поэтому представляется весьма вероятным, что $Am(III)$ в основном состоянии имеет тоже шесть $5f$ -электронов. Спектры поглощения кристаллических тетраоксида и трихлорида урана, тетраоксида нептуния и трихлорида плутония также имеют резкие линии, указывающие на то, что происходят переходы электронов между высшими и низшими состояниями при сохранении конфигурации $5f^n$ [58, 59].

Было отмечено [60], что различие между спектрами поглощения актинидных и лантанидных ионов состоит в том, что относительная интенсивность поглощения для основных полос в случае актинидов значительно больше, чем для эквивалентных полос в случае лантанидов. Для трехвалентных ионов трансурановых элементов интенсивность поглощения примерно в десять раз больше. Ионы трансурановых элементов с более высоким зарядом обнаруживают поглощение примерно в сто раз больше, чем трехвалентные ионы лантанидов. Эти на-

блюдения находятся в согласии со многими другими данными, из которых следует, что $5f$ -электроны значительно слабее экранируются внешними электронами, чем $4f$ -электроны, и гораздо сильнее подвержены действию внешней среды.

Флуоресценция хорошо изучена для целого ряда ионов редкоземельных элементов. С полной определенностью можно сказать, что это явление обусловлено наличием $4f$ -электронов. Флуоресценцию наблюдали Грюен с сотрудниками [61] в смешанных кристаллах трихлоридов америция и лантана. Слабая флуоресценция возникает при комнатной температуре за счет самовозбуждения, обусловленного радиоактивностью Am^{241} . Сильное свечение возбуждается при облучении ртутной лампой. Многие линии в точности соответствуют линиям, найденным в спектре поглощения, и объясняются как результат переходов электронов из возбужденного состояния на мультиплетный уровень основного состояния 7F_0 . Сравнение спектра флуоресценции $Am(III)$ со спектром его лантанидного гомолога $Eu(III)$ указывает на их различие, заключающееся в том, что в случае америция наблюдаются переходы только с двух уровней, наиболее низко расположенных над основным состоянием 7F_0 , тогда как в случае европия переходы осуществляются с пяти относительно низко расположенных возбужденных уровней. Широкие интервалы между уровнями америция находятся в удовлетворительном согласии с данными по магнитной восприимчивости, которые будут рассмотрены ниже.

Флуоресценция наблюдалась также в смешанных кристаллах [61] трихлоридов плутония и лантана. В этом случае флуоресценция также слабо самовозбуждается и сильно проявляется при облучении ртутной лампой.

10. Теоретические данные о магнитной восприимчивости. Наличие непарных электронов в атомах наиболее тяжелых элементов должно приводить и действительно приводит к появлению парамагнитных свойств. Изучение магнитных свойств атомов тяжелых элементов позволяет ответить на вопрос, в какой оболочке, $5f$ или $6d$, находятся непарные электроны. Количественные измерения

магнитной восприимчивости соединений наиболее тяжелых элементов, в принципе, должны привести к определению результирующих магнитных моментов, измеряемых в магнетонах Бора, и позволить получить сведения о возможных квантовых состояниях электронов, обуславливающих эти моменты. Значительное число полученных в последнее время экспериментальных данных обеспечивает весьма серьезную поддержку актинидной гипотезы, но количественного согласия между теорией и экспериментом не получено ввиду того, что предсказать магнитные моменты на основании сведений об электронных конфигурациях для актинидов гораздо труднее, чем для лантанидов. Особенно неубедительны результаты для первых членов ряда. Тем не менее магнитные данные для нептуния и плутония подтверждают актинидную гипотезу.

Для расчета мольной восприимчивости используется самая обычная формула

$$\chi_m = \frac{NB^2}{3kT} g^2 J(J+1), \quad (10.1)$$

где N — число Авогадро;

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

есть множитель Ланде; $B = eh/4\pi mc$ — магнетон Бора; $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ — полный момент количества движения атома; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Величина J соответствует значению терма основного состояния, определяемого по правилам Гунда [62]. Предполагая наличие связи Рессел—Саундерса, Гунд считает, что, из термов, допускаемых принципом Паули, ниже других по энергии расположен уровень с наибольшей мультиплетностью, определяемой величиной $2S+1$. В тех случаях, когда возможно несколько значений L с одинаковой мультиплетностью, выбирается самое большое значение L , согласующееся с данным S . Уровень с минимально возможным J расположен наиболее низко, если в оболочке $5f$ находится меньше семи электронов; уровень с максимальным J лежит ниже других

по энергии, когда в этой оболочке присутствует более семи электронов. Предсказаны следующие основные состояния для членов ряда: $5f^1(^2F_{5/2})$, $5f^2(^3H_4)$, $5f^3(^4I_{1/2})$, $5f^4(^5I_4)$, $5f^5(^6H_{5/2})$, $5f^6(^7F_0)$, $5f^7(^8S_{7/2})$, $5f^8(^7F_6)$, $5f^9(^6H_{5/2})$, $5f^{10}(^5I_8)$, $5f^{11}(^4I_{15/2})$, $5f^{12}(^3H_6)$, $5f^{13}(^2F_{7/2})$ и $5f^{14}(^1S)$.

Уравнение (10.1), строго говоря, применимо только к газообразным ионам, и, более того, оно дает лишь приближенное решение, так как не учитывает малую диамагнитную поправку. Однако все экспериментальные измерения для тяжелых элементов проделаны не с газообразными ионами, а с растворами или кристаллами. Справедливость уравнения (10.1) для ионов в растворах или кристаллах была показана при использовании его для случая редких земель. Это связано с тем, что внутренняя электронная оболочка экранируется от воздействия внутренних полей в растворе или кристалле s^2 - и p^6 -электронами следующей оболочки. Уравнение (10.1) с хорошей точностью справедливо для лантанидов, и его следует рассматривать как некоторое приближение для тяжелых элементов.

Возможно также теоретически рассчитать магнитные восприимчивости, ожидаемые для непарных электронов оболочки $6d$. При этом обычно предполагается, что вследствие воздействия на ион полей внутри кристалла или раствора, а также за счет гейзенберговских обменных сил вклад орбитальных составляющих в величину магнитного момента пренебрежимо мал. Это приводит к «чисто спиновой» величине магнитной восприимчивости, которая дается выражением

$$\chi_m = \frac{NB^2}{3kT} [4S(S+1)], \quad (10.2)$$

где S — вектор суммы спинов непарных электронов.

Рассчитанные значения мольных восприимчивостей для электронных конфигураций $6d^n$, где $n \geq 3$, оказываются слишком большими и находятся в противоречии с экспериментальными данными для ионов актинидов. Теоретические значения для одного, двух и трех непарных $6d$ -электронов равны 1245, 3333 и 6250 соответственно (в единицах CGSM $\cdot 10^6$). Экспериментальные

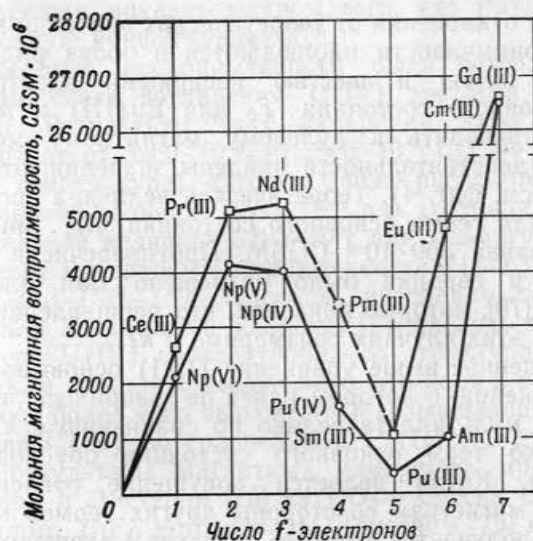
значения магнитной восприимчивости для ионов с одним, двумя и тремя непарными электронами чаще всего оказываются заключенными между этими величинами и гами, которые получаются из выражения (10.1). В таких случаях решение вопроса о наличии в атоме конфигураций $5f^n$ или $6d^n$ не является простым и требует более детальных экспериментов и анализа всех факторов, которые могут уменьшить вклад орбитальных составляющих магнитного момента как для f -, так и для d -электронов. Некоторые из этих факторов будут рассмотрены в обзоре экспериментальных данных.

11. Экспериментальные данные о магнитной восприимчивости. Калвин (см. [63, 64]) измерял и сравнивал магнитные восприимчивости двух подобных соединений ThS и CeS , которые, как можно было ожидать, обладают двумя магнитными электронами; аналогичные измерения он проделал для Th_2S_3 и Ce_2S_3 , в которых ионы металлов, по предположению, обладают одним магнитным электроном. Оба соединения церия парамагнитны, причем величина магнитной восприимчивости объясняется присутствием непарных $4f$ -электронов. Соединения тория не парамагнитны. Это достаточно убедительно указывает на присутствие в тории $6d$ -, а не $5f$ -электронов. В сульфидах внутриатомные расстояния настолько малы, что магнитные d -электроны в соседних атомах тория образуют металлическую связь. Даусон и Дэй [65] нашли, что Th_2Se_3 слегка диамагнитен.

Хоулэнд и Калвин [66] измеряли магнитные восприимчивости положительных ионов урана, нептуния, плутония и америция¹⁾. Их результаты вместе с данными Крейна и Кеннингема [67] для тория (о которых будет упомянуто в дальнейшем) представлены на фиг. 4. Качественная аналогия между кривыми для актинидов и лантанидов указывает на то, что магнитные электроны актинидов находятся в электронной конфигурации $5f^n$. Тот факт, что экспериментально определенные эффективные магнитные моменты, как правило, ниже их теорети-

¹⁾ Данные по магнитной восприимчивости ионов берклия и калифорния см. в работах [399, 400]. — Прим. ред.

ческих значений (на фиг. 4 они изображены пунктирной линией), является следствием эффекта Штарка, обусловленного электрическими полями анионов и диполей молекул воды. Некоторые расхождения теоретических вычислений и экспериментальных данных могут быть отнесены за счет неудачного применения приближения Рессела—Саундерса. Крейн, Уоллмен и Кеннингем [68] измерили молярную восприимчивость твердого AmF_3 , для



Фиг. 4. Молярная магнитная восприимчивость ионов некоторых актинидов и лантанидов [67, 68—70].

Простая теория дает следующие значения для восприимчивости при 20°C : 2730, 5420, 5540, 3040, 300, 0,27250 (в единицах $\text{CGSM} \cdot 10^{-6}$).

которой они нашли следующие значения (в единицах $\text{CGSM} \cdot 10^6$): 1040 ± 300 при 295°K , 1290 ± 300 при 199°K и 1740 ± 300 при 77°K . Граф, Кеннингем и сотрудники [69] измерили восприимчивость металлического америция и получили величину $(1000 \pm 250) \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$ при 300°K .

Крейн и Кеннингем [67] измерили мольную магнитную восприимчивость твердого SmF_3 , взятого в виде твердого раствора с содержанием 10% (мол.) LaF_3 , и нашли для нее значение, равное $(26500 \pm 700) \cdot 10^{-6}$ CGSM при температуре около 20°C , что хорошо согласуется со значением, ожидаемым для основного состояния $^8S_{7/2}$ в $\text{Sm}(\text{III})$. Поразительным является сходство $\text{Sm}(\text{III})$ с его редкоземельным гомологом $\text{Gd}(\text{III})$ (см. фиг. 4).

Резкие отклонения от теоретических значений магнитной восприимчивости наблюдаются в обоих рядах для ионов с пятью и шестью непарными электронами. Терм основного состояния 7F_0 для $\text{Eu}(\text{III})$ и $\text{Am}(\text{III})$ должен приводить к нулевому магнитному моменту; однако в действительности найдены значения, отличные от нуля (см. фиг. 4). Теоретическая величина восприимчивости для терма основного состояния $^6H_{5/2}$ $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Pu}(\text{III})$ равна $300 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Противоречие в случае самария и европия было разрешено Ван Флеком и Франком [70], которые показали, что расщепление мультиплета в этих случаях соизмеримо с kT .

Приведенное выше уравнение (10.1) основывается на предположении, о котором ранее не говорилось, что расщепление мультиплета велико по сравнению с kT , т. е. что только терм основного состояния обуславливает магнетизм. Когда делается допущение относительно вклада в магнетизм со стороны других термов мультиплета, то получается хорошее согласие с экспериментом. Эта поправка незначительна для других лантанидных ионов. В случае $\text{Pu}(\text{III})$ и $\text{Am}(\text{III})$ аналогичные расчеты не были проделаны, но более низкое значение восприимчивостей этих ионов, вероятно, указывает на более широкое расщепление мультиплетов в ионах актинидов. Данная ранее интерпретация спектра флуоресценции америция подтверждает этот вывод¹⁾.

Другим следствием теории Ван Флека и Франка является то обстоятельство, что восприимчивость самария должна проходить через минимум при температуре

¹⁾ D. M. Gruen, J. G. Conway, R. D. McLaughlin, B. B. Cunningham, неопубликованные результаты, январь 1956.

около 400°K ; такой минимум в действительности был получен экспериментально. Эллиотт и Льюис [71] провели измерения на солях плутония PuF_3 и $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в интервале от 76 до 300°K . Даусон, Мандлеберг и Дэвис [72] проделали измерения с PuCl_3 и PuF_3 в области более высоких температур (до 600°K) и нашли, что кривая зависимости восприимчивости от температуры имеет минимум около 500 — 555°K . Это служит хорошим качественным доказательством того, что $\text{Pu}(\text{III})$ имеет электронную конфигурацию $5f^5$.

Измерения восприимчивости были выполнены на большом числе соединений $\text{U}(\text{IV})$ многими авторами [73—88]. Результаты этих измерений дают значения в интервале от $3200 \cdot 10^{-6}$ до $3800 \cdot 10^{-6}$ CGSM (при комнатной температуре), которые ближе расположены к чисто спиновой величине $3333 \cdot 10^{-6}$ для состояния $6d^2$, чем к предельной величине $5390 \cdot 10^{-6}$ для конфигурации $5f^2$. Поведение магнитной восприимчивости $\text{U}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3,26\text{H}_2\text{O}$ и $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур позволили Хетчисону и Эллиотту [74] сделать вывод, что структура $\text{U}(\text{IV})$ изоэлектронна со структурой $\text{Pr}(\text{III})$. Они также пришли к заключению, что поля в кристаллах вызывают более явно выраженный возмущающий эффект в случае $\text{U}(\text{IV})$ по сравнению с $\text{Pr}(\text{III})$. С другой стороны, результаты магнитных измерений, проведенных Даусоном и Листером [76] на UO_2 в смесях UF_4 и диамагнитного ThF_4 , истолкованы Даусоном [78] как указание на конфигурацию $6d^2$ для иона $\text{U}(\text{IV})$. Подобно этому Тржебятковский и Селвуд [77] считают, что их измерения на твердых разбавленных растворах UO_2 в диамагнитном ThO_2 истолковываются наилучшим образом при допущении наличия у $\text{U}(\text{IV})$ $6d$ -электронов, поскольку значение магнитной восприимчивости при бесконечном разбавлении соответствует полному погашению орбитальных составляющих. Подобные эксперименты Даусона и Листера [88] и Словинского и Эллиотта [87] привели к таким же результатам. Такое толкование кажется приемлемым, поскольку уран находится как раз в той области, в которой разность энергий электронов на уровнях $5f$ и $6d$, по-видимому, сравнима с энергией химической связи. Поскольку, однако, довод в пользу кон-

фигурации $6d^2$ основан на наблюдаемом погашении орбитальных составляющих магнитного момента, в дальнейшем должна быть изучена возможность такого явления для $5f$ -электронов.

Ряд измерений был выполнен на соединениях $Pu(IV)$, в которых можно ожидать наличия четырех неспаренных электронов [89—91]. Даусон установил, что парамагнитное обменное взаимодействие электронов вносит существенный вклад в обычно более низкие значения магнитной восприимчивости актинидных ионов. Он провел измерения на тетрафториде и двуокиси плутония, разбавленных в виде твердых растворов с изоструктурными диамагнитными соединениями — тетрафторидом и двуокисью тория соответственно, и нашел, что магнитная восприимчивость увеличивается с разбавлением, причем значения, полученные для бесконечного разбавления при комнатной температуре ($3020 \cdot 10^{-6}$) согласуются со значением ($3010 \cdot 10^{-6}$), предсказанным для конфигурации $5f^4$.

Ион нептунилы содержит один неспаренный электрон, а ион плутонила — два электрона. Были проведены исследования магнитной восприимчивости таких соединений, как натрийнептунилацетат [92, 93] и натрийплутонилацетат [94]. Эллиотт [95], а также Эйзенштейн и Прайс [96] путем детального теоретического анализа показали, что магнитная восприимчивость сильно зависит от особой природы линейных ионов нептунилы $[O-Np-O]^{2+}$ и плутонила $[O-Pu-O]^{2+}$ и что измеренное нижнее значение восприимчивости полностью согласуется с присутствием $5f$ -электронов. Настоящий теоретический анализ позволяет по-новому истолковывать прежние данные для этих ионов [65, 97].

Предсказания теории [96] относительно анизотропии восприимчивости в отдельных кристаллах были подтверждены экспериментами по парамагнитному резонансу [98, 99]. Можно считать, что присутствие одного $5f$ -электрона в NpO_2^{2+} и двух $5f$ -электронов в PuO_2^{2+} надежно установлено.

Грюен, Мальм и Вайнсток [100] определяли мольную магнитную восприимчивость кристаллического гексафторида плутония; она оказалась равной $290 \cdot 10^{-6}$ при

$295^\circ K$ и $330 \cdot 10^{-6}$ при $81^\circ K$. Эта относительно слабая температурная зависимость магнитной восприимчивости не совсем обычна, так как для изоструктурных с PuF_6 соединений (U^{4+} , NpO_2 и PuO_2^{2+}) магнитная восприимчивость сильно зависит от температуры и имеет значение от $3000 \cdot 10^{-6}$ до $4000 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре. Представляется весьма вероятным, что два несвязанных электрона в PuF_6 , подобно электронам U^{4+} , NpO_2^{2+} и PuO_2^{2+} , имеют спаренные спины и основное состояние не вырождено.

В заключение отметим, что при рассмотрении экспериментальных данных предсказания актинидной гипотезы подтверждаются для следующих ионов: $Sm^{3+}(5f^7)$, $Am^{3+}(5f^6)$, $Pu^{3+}(5f^5)$, $Pu^{4+}(5f^4)$, NpO_2^{2+} , $PuO_2^{2+}(5f^2)$, $NpO_2^{2+}(5f^1)$ и $UO_2^{2+}(5f^0)$. В случае U^{4+} (два неспаренных электрона) и U^{3+} (три неспаренных электрона) многие авторы высказывались в пользу $6d$ -электронов, однако окончательные выводы по этому вопросу не были сделаны. В случае Th^{3+} (один неспаренный электрон) и Th^{2+} (два неспаренных электрона) данные говорят в пользу $6d$ -оболочки. Эти результаты согласуются с химическими данными, указывающими, что уровни $6d$ и $5f$ близки по энергии для нескольких первых элементов ряда и что электронные уровни f определенно расположены ниже для более тяжелых элементов. Магнитные данные наиболее убедительны при доказательстве наличия f -электронов в нептунии и плутонии.

12. Спектроскопические данные. Спектроскопические данные дают подробные сведения об электронных конфигурациях наиболее низко расположенных состояний для атомов некоторых актинидных элементов в газовой фазе. Такие данные также подтверждают гипотезу об актинидах. Кисс, Хемфри и Лаун [101, 102], исследуя спектр атомов урана при дуговом и искровом возбуждении, насчитали 9000 линий в спектре $U(I)$, точно измерили длины волн и определили интенсивность для области от 2900 до 11000 Å. С помощью прибора Зеемана с очень хорошим разрешением авторы опреде-

лили, что наиболее низко расположенный терм атома урана есть ${}^5L_6(5f^36d^17s^2)$. Другими важными низко расположенными термами являются ${}^5K_5(5f^36d7s^2)$ и ${}^7M_6(5f^36d^27s)$, также имеющие три $5f$ -электрона. Шуурманс и его сотрудники [103, 104] подтвердили анализ спектра U(I) и проанализировали спектр U(II). В этом случае наиболее низко расположенным оказался терм ${}^4I_{1/2}(5f^37s^2)$. Все нижние уровни приписываются конфигурациям с тремя $5f$ -электронами: $(5f^37s^2)$, $(5f^36d7s^2)$ и $(5f^36d^2)$. Наиболее важными являются термы 4I , 6L , 6K , 6M и 6I . Дополнительные исследования спектров U(II) выполнили Мак-Нелли и Гаррисон [105, 106], а также Ван-ден-Бош [107]. Исследования, проведенные этими авторами, дали обширные сведения о спектре U(II), но полный анализ чрезвычайно сложного спектра урана потребует дополнительной работы. Эти данные вносят весьма существенный вклад в понимание свойств урана как третьего элемента семейства актинидов, аналогом которого в ряду редких земель является неодим. Однако анализ спектров неодима [108] привел к несколько отличным результатам в отношении характера термов основного состояния. В Nd(I) идентифицирован только терм основного состояния $4f^46s^2({}^5I)$. В Nd(II) низко расположенными уровнями и конфигурациями являются $4f^46s({}^6I)$ и 4I и $4f^45d({}^6L^6K)$, а термом основного состояния ${}^6I_{1/2}$.

В случае тория две группы исследователей [109, 110] определили спектр Th(II), относящийся к однократно ионизованным атомам тория. Наиболее низко расположены состояния, принадлежащие электронным конфигурациям $(6d7s^2)$, $(6d^27s)$ и $(6d^3)$. Однако ряд низко расположенных состояний относится к конфигурациям $(5f7s^2)$ и $(5f6d7s)$.

Дополнительные исследования спектров свободных ионов Th^{2+} и Th^{3+} [111—115] показывают, что энергии связи $6d$ - и $5f$ -электронов близки между собой. Например, основным уровнем Th(III) является ${}^3F_2(6d^2)$, тогда как уровень ${}^3H_4(5f6d)$ расположен выше всего на $809,9 \text{ см}^{-1}$ [111].

В случае трансурановых элементов для предсказания предполагаемых электронных структур нейтральных

1 Водород H 1,0080						
3 Литий Li 6,940	4 Бериллий Be 9,013	5 Бор B 10,82				
11 Натрий Na 22,991	12 Магний Mg 24,32	13 Алюминий Al 26,98				
19 Калий K 39,100	20 Кальций Ca 40,08	21 Скандий Sc 44,96	22 Титан Ti 47,90	23 Ванадий V 50,95	24 Хром Cr 52,01	25 Марганец Mn 54,94
37 Рубидий Rb 85,48	38 Стронций Sr 87,63	39 Иттрий Y 88,92	40 Цирконий Zr 91,22	41 Ниобий Nb 92,91	42 Молибден Mo 95,95	43 Технеций Tc 98,91
55 Цезий Cs 132,91	56 Барий Ba 137,36	57-71 La - Lu	72 Гафний Hf 178,6	73 Тантал Ta 180,95	74 Вольфрам W 183,92	75 Рений Re 186,31
87 Франций Fr 223	88 Радий Ra 226,05	89-103 Ac-103	104	105	106	

Лантаниды	57 Лантан La 138,92	58 Церий Ce 140,13	59 Празеодим Pr 140,92	60 Неодим Nd 144,27	61 Прометий Pm 146,97	62 Самарий Sm 150,36
Актиниды	89 Актиний Ac 227,04	90 Торий Th 232,05	91 Протактиний Pa 231,04	92 Уран U 238,07	93 Нептуний Np 237,06	94 Плутоний Pu 244,06

											2 Гелий He 4,003				
5. Бор B 10,82											6 Углерод C 12,011	7 Азот N 14,008	8 Кислород O 16,000	9 Фтор F 19,00	10 Неон Ne 20,183
13 Алюми- ний Al 26,98											14 Кремний Si 28,09	15 Фосфор P 30,975	16 Сера S 32,066	17 Хлор Cl 35,457	18 Аргон Ar 39,944
21 Скандий Sc 44,96	22 Титан Ti 47,90	23 Ванадий V 50,95	24 Хром Cr 52,01	25 Марганец Mn 54,94	26 Железо Fe 55,85	27 Кобальт Co 58,94	28 Никель Ni 58,69	29 Медь Cu 63,54	30 Цинк Zn 65,38	31 Галлий Ga 69,72	32 Германий Ge 72,60	33 Мышьяк As 74,91	34 Селен Se 78,96	35 Бром Br 79,916	36 Криптон Kr 83,80
39 Иттрий Y 88,92	40 Цирконий Zr 91,22	41 Ниобий Nb 92,91	42 Молибден Mo 95,95	43 Технеций Tc 98,91	44 Рутений Ru 101,1	45 Родий Rh 102,91	46 Палладий Pd 106,7	47 Серебро Ag 107,880	48 Кадмий Cd 112,41	49 Индий In 114,76	50 Олово Sn 118,70	51 Сурьма Sb 121,76	52 Теллур Te 127,61	53 Иод J 126,91	54 Ксенон Xe 131,3
57-71 La - Lu	72 Гафний Hf 178,6	73 Тантал Ta 180,95	74 Вольфрам W 183,92	75 Рений Re 186,31	76 Осмий Os 190,2	77 Иридий Ir 192,2	78 Платина Pt 195,23	79 Золото Au 197,0	80 Ртуть Hg 200,61	81 Таллий Tl 204,39	82 Свинец Pb 207,21	83 Висмут Bi 209,00	84 Полоний Po 210,00	85 Астатин At 210	86 Радон Rn 222
89-103 Ac-103	104	105	106												
57 Лантан La 138,92	58 Церий Ce 140,13	59 Празеодим Pr 140,92	60 Неодим Nd 144,27	61 Прометий Pm 146,97	62 Самарий Sm 150,43	63 Европий Eu 152,0	64 Гадолиний Gd 156,9	65 Тербий Tb 158,93	66 Диспрозий Dy 162,46	67 Гольмий Ho 164,94	68 Эрбий Er 167,2	69 Тулий Tu 168,94	70 Иттербий Yb 173,04	71 Лютеций Lu 174,99	
89 Актиний Ac 227,04	90 Торий Th 232,05	91 Протактиний Pa 231,04	92 Уран U 238,07	93 Нептуний Np 237,06	94 Плутоний Pu 244	95 Америций Am 243	96 Кюрий Cm (248)	97 Берклий Bk 249	98 Калифорний Cf 249	99 Эйнштейний Es (254)	100 Фермий Fm (257)	101 Менделевий Md (259)	102	103	

Фиг. 5. Периодическая система элементов.

из общего числа зарегистрированных 182, причем величина смещения достигает $0,131 \text{ см}^{-1}$. Для некоторых линий смещение имеет противоположный знак по отношению к смещению большинства линий. Эти наблюдения говорят о том, что электронная конфигурация кюрия подобна конфигурации гадолиния. Предполагается, что большое изотопическое смещение, наблюдаемое для некоторых актинидов, обусловлено s^1 - и s^2 -электронами. Шесть мультиплетов вблизи основного состояния объясняют, почему столь большой процент линий обнаруживает изотопическое смещение. Обнаруженные мультиплеты можно принимать в расчет для смещений в ненормальном направлении.

Таким образом, последние работы по плутонию, америцию и кюрию говорят о том, что эти элементы образуют систему, подобную самарию, европию и гадолинию. Последующие элементы актинидного ряда показаны в табл. 1; их электронные конфигурации аналогичны конфигурациям редких земель.

На фиг. 5 представлена периодическая система элементов, в которой элементы тяжелее актиния сгруппированы в ряд актинидов.

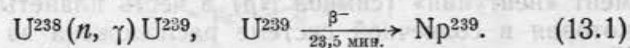
Часть II

ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

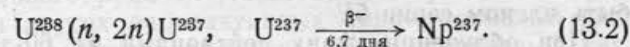
§ 1. НЕПТУНИЙ (ЭЛЕМЕНТ 93)

А. ИСТОРИЯ НЕПТУНИЯ

13. Трансурановые элементы до открытия деления ядер. Вскоре после открытия нейтронов Ферми [123] высказал предположение, что при облучении урана нейтронами могут быть получены один или несколько радиоактивных изотопов урана, в результате распада которых будут образовываться атомы элемента 93. Правильность этого предположения надо было доказать. В настоящее время известно, что Np^{239} может быть получен при облучении урана медленными нейтронами по схеме



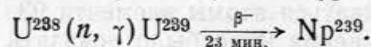
При облучении урана быстрыми нейтронами образуется Np^{237}



Однако в течение многих лет об этом ничего не было известно. В период с 1934 по 1939 гг., когда были опубликованы результаты тщательных радиохимических исследований Гана и Штрассмана [124], не предполагали, что при облучении урана медленными нейтронами происходит деление ядер. Многие радиоактивные продукты деления неправильно принимались за изотопы трансурановых элементов. В дальнейшем положение осложнилось тем, что элемент 93 рассматривался как аналог рения, элемент 94 — как аналог осмия и т. д. Незадолго до открытия деления появилась обширная литература по «трансурановым» элементам (93—96). Исторический обзор дан Тернером [125]. Интересные, но сложные экспериментальные результаты, которые трудно было объяснить с точки зрения известных физических или химических данных, были быстро и правильно интерпретированы, когда было открыто явление деления ядер.

14. Открытие нептуния. Обзор свойств известных изотопов. После открытия деления было установлено, что

большинство радиоактивных продуктов, получающихся при облучении урана медленными нейтронами, являются продуктами деления ядер, а не трансурановыми элементами. Были предприняты новые исследования по элементу 93. Первая надежная идентификация изотопа этого элемента принадлежит Макмиллану и Абельсону [126]. Эта работа была проведена в Калифорнийском университете в 1940 г. Они обнаружили изотоп Np^{239} (период полураспада 2,3 дня), образующийся в результате распада U^{239} (период полураспада 23 мин.), который получается при облучении урана нейтронами



Макмиллан и Абельсон предложили назвать этот элемент «нептуний» (символ Np) в честь планеты Нептун, которая в солнечной системе расположена за Ураном. На основании химических исследований Макмиллан и Абельсон сделали заключение, что этот первый транс-урановый элемент не является экаурением, а должен быть членом серии 5f.

При облучении урана дейтронами на 60-дюймовом циклотроне в Беркли помимо Np^{239} (с периодом полураспада 2,3 дня), образующегося по реакции (d, n) , получался также Np^{238} (с периодом полураспада 2,0 дня) [127]. Большинство первоначальных химических исследований было выполнено с индикаторными количествами Np^{239} , возникающего при облучении урана нейтронами, или со смесью Np^{239} и Np^{238} , которые получают при облучении урана дейтронами.

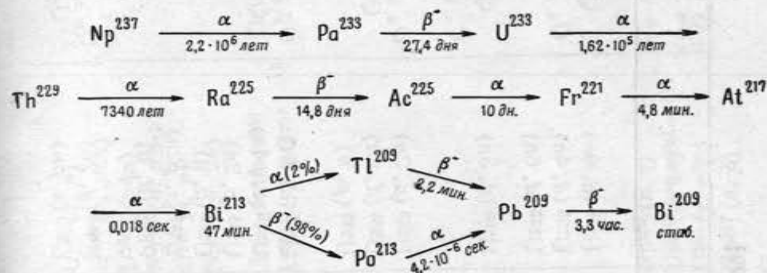
Наиболее долгоживущим изотопом нептуния и наиболее удобным с точки зрения химических исследований является Np^{237} , период полураспада которого составляет $2,2 \cdot 10^6$ лет. Впервые он был обнаружен Валем и Сиборгом [128] в 1942 г. и получался по реакции



В весовых количествах Np^{237} впервые выделили Магнуссон и Лашапел [141] в Металлургической лаборатории в октябре 1944 г. Большие ядерные реакторы, предназначенные для получения плутония, дают

возможность выделить несколько граммов нептуния, который получается как побочный продукт по реакции $(n, 2n)$. Эффективное сечение этой реакции составляет $\sim 1\%$ эффективного сечения захвата нейтрона U^{238} .

Изотоп Np^{237} представляет также интерес в том отношении, что может рассматриваться как родоначальник



Фиг. 6. Схема превращений нептуниевого ряда.

радиоактивного ряда $4n+1$, не существующего в природе. Три других радиоактивных ряда — ториевый ряд ($4n$), урано-радиевый ряд ($4n+2$) и актиниевый ряд ($4n+3$) существуют в природе, так как их родоначальники Th^{232} , U^{238} и U^{235} соответственно являются достаточно долгоживущими и сохранились в течение геологического периода. Период полураспада Np^{237} слишком мал, чтобы сохранились заметные количества нептуния, который, однако, вероятно, существовал в начальный период существования Земли.

Было высказано предположение [142], что очень небольшие количества Np^{237} могут присутствовать в природе вследствие непрерывного воздействия быстрых нейтронов на U^{238} по реакции (14.1). Пеппард с сотрудниками [145] обнаружили Np^{237} в урановой смолке из Бельгийского Конго в количестве, соответствующем отношению $\text{Np}^{237}/\text{U}^{238} = 1,8 \cdot 10^{-12}$.

Ряд $4n+1$ иногда называют нептуниевым по аналогии с ториевым и урановым рядами. Схема превращений нептуниевого ряда показана на фиг. 6 [143, 144].

Большое количество других изотопов нептуния было получено на циклотроне. Эти изотопы указаны в табл. 7.

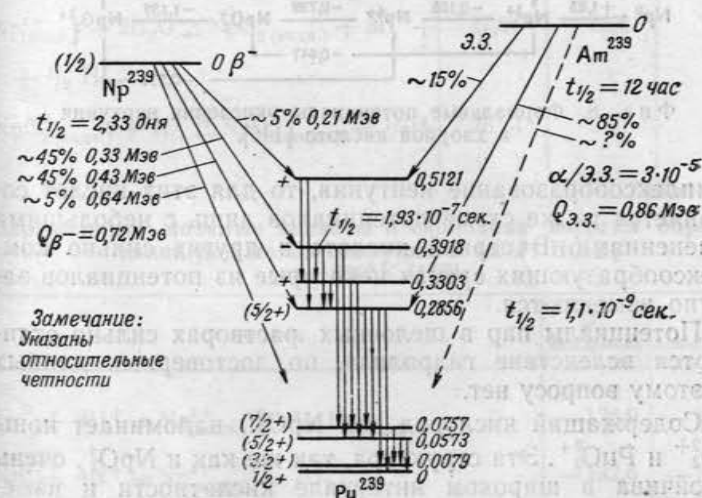
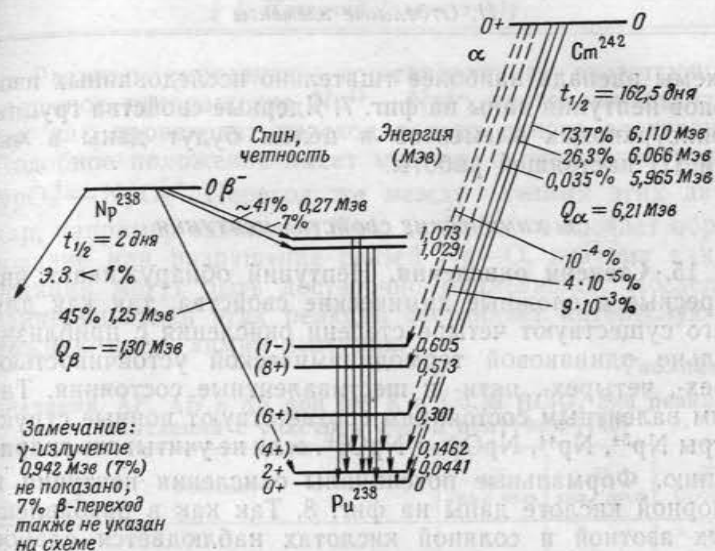
Таблица 7
Изотопы нептуния [129]

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия, Мэв	Способ получения	Энергия распада, Мэв [130]
Np^{231} 50 мин.	α	6,28	$\text{U}^{238} (d, 9n)$ $\text{U}^{238} (d, 4n)$ $\text{U}^{235} (d, 6n)$	$Q_{\alpha} = 6,39$ $Q_{\alpha, \text{з.}} = 1,82$ (расч.)
Np^{232} 13 мин.	β^{-} γ	Жесткие	$\text{U}^{238} (d, 3n)$	$Q_{\alpha} = 6,01$ (оцен.) $Q_{\alpha, \text{з.}} = 2,65$ (оцен.)
Np^{233} 35 мин.	β^{-} α $10^{-3}\%$	5,53	$\text{U}^{238} (d, 2n)$ $\text{U}^{235} (d, 4n)$ $\text{U}^{233} (p, n)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 1,04$ (расч.) $Q_{\alpha} = 5,39$ (расч.)
Np^{234} 4,4 дня	β^{-} γ $\beta^{-} 5 \cdot 10^{-2}\%$ [132]	0,78; 1,57 [131] 0,8	$\text{U}^{235} (d, 3n)$ $\text{U}^{235} (a, p4n)$ $\text{U}^{235} (p, 2n)$ $\text{U}^{233} (d, n)$ $\text{U}^{233} (a, p2n)$ $\text{Pa}^{231} (d, n)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 1,82$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 5,39$ (расч.)
Np^{235} 410 дн.	β^{-} α $L/K = 30$ $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ γ [133]	γ нет [0,085; 0,026] метастабильное состояние $t_{1/2} = 4 \cdot 10^{-8}$ сек.	$\text{U}^{235} (d, 2n)$ $\text{U}^{233} (a, pn)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,17$ (расч.) $Q_{\alpha} = 5,15$
Np^{236*} > 5000 лет	β^{-}		$\text{U}^{238} (d, 4n)$	$Q_{\beta^{-}} = 0,52$
Np^{236} 22 часа	β^{-} γ 57%	0,518(80%); 0,475 (20%) [134] 0,0446 **	$\text{U}^{235} (d, n)$ $\text{U}^{235} (a, p2n)$ $\text{U}^{238} (d, 4n)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,91$ (расч.) $Q_{\alpha} = 5,10$ (расч.)
Np^{237} 2,2 · 10 ⁶ лет	β^{-} γ 43%	0,0452 **	$\text{Np}^{237} (d, p2n)$ $\text{U}^{233} (a, p)$ $\text{Np}^{237} (n, 2n)$	$Q_{\alpha} = 4,97$ $I = 5/2$
	α β^{-} -стабилен	4,872 (3,1%); 4,816 (3,5%); 4,787 (53%); 4,767 (29%); 4,713 (1,7%); 4,674 (3,3%); 4,644 (6,0%); 4,589 (0,5%); 4,52 (0,02%) [135] 0,029+; 0,0869+; 0,145; 0,175; 0,200 [135]	Дочерний U^{237} $\text{U}^{238} (n, 2n) \text{U}^{237}$	
	γ	+ метастабильное состояние $t_{1/2} = 3,7 \cdot 10^{-8}$ сек. Для Np^{237} путем кулоновского возбуждения получены уровни: 0,033 и 0,076 [140]		
Np^{238} 2,1 дня	β^{-} γ β^{-} γ $3, < 1\%$	0,27; 1,25 [136] 0,044; 0,1022; 0,927; 0,942; 0,986; 1,029 [136]	$\text{Np}^{237} (n, \gamma)$ $\text{U}^{238} (d, 2n)$ $\text{U}^{238} (a, p3n)$ $\text{Np}^{237} (d, p)$	$Q_{\beta^{-}} = 1,30$ $Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,12$ (расч.) $Q_{\alpha} = 4,88$ (расч.)

Продолжение табл. 7

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия, Мэв	Способ получения	Энергия распада, Мэв [130]
Np^{239} 2,33 дня	β^- γ	0,640; 0,430; 0,330; 0,210 [137] 0,3345; 0,3165; 0,2856 $\pm$; 0,2777 $\pm$; 0,2731; 0,2546; 0,2284 $\pm$; 0,2264; 0,2090 $\pm$; 0,1818; 0,1061 $\pm$; 0,0678; 0,0614 $\pm$; 0,0573; 0,0494; 0,0446 [137] + метастабильное состояние ние $t_{1/2} = 1,93 \cdot 10^{-7}$ сек. $\neq$ метастабильное состояние ние $t_{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$ сек. 0,76 (6%); 1,26 (11%); 1,59 (31%); 2,16 (52%) [138] 0,56 (63%); 0,90 (26%); 1,40 (10%) [138]	U^{238} (d, n) U^{238} (a, p2n) U^{238} (n, $\gamma\beta^-$)	$Q_{\beta} = 0,72$ $Q_{\alpha} = 4,56$ (расч.) $I = 1/2$
Np^{240m} 7,3 мин.	β^- γ	0,76 (6%); 1,26 (11%); 1,59 (31%); 2,16 (52%) [138] 0,56 (63%); 0,90 (26%); 1,40 (10%) [138]	Дочерний U^{240}	$Q_{\beta} = 2,16$ $Q_{\alpha} = 4,53$ (оцен.)
Np^{240} 63 мин.	β^- γ	0,9 Большое число [139]	U^{238} (a, pn)	$Q_{\beta} = 2,05$ $Q_{\alpha} = 4,42$ (оцен.)

* Отопущено Np^{236m} к Np^{236} неизвестно.
** J. M. Hollander, частное сообщение, 1955.



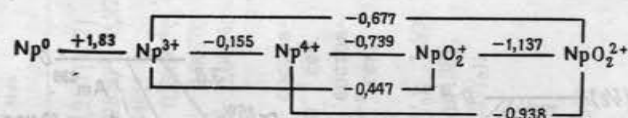
Фиг. 7. Схема распада изотопов нептуния.

Схема α-распада америция показана на фиг. 16.

Схемы распада наиболее тщательно исследованных изотопов нептуния даны на фиг. 7. Ядерные свойства группы трансурановых элементов в целом будут даны в части III настоящей работы.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПТУНИЯ

15. Степени окисления. Нептуний обнаруживает интересные и сложные химические свойства, так как для него существуют четыре степени окисления с приблизительно одинаковой термодинамической устойчивостью: трех-, четырех-, пяти- и шестивалентные состояния. Таким валентным состояниям соответствуют ионные структуры Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ и NpO_2^{2+} , если не учитывать гидратацию. Формальные потенциалы окисления нептуния в хлорной кислоте даны на фиг. 8. Так как в разбавленных азотной и соляной кислотах наблюдается слабое



Фиг. 8. Формальные потенциалы окисления нептуния в хлорной кислоте [146].

комплексобразование нептуния, то для этих кислот сохраняется та же схема потенциалов лишь с небольшими изменениями. В серной кислоте и других сильно комплексобразующих средах некоторые из потенциалов заметно изменяются.

Потенциалы пар в щелочных растворах сильно отличаются вследствие гидролиза, но достоверных данных по этому вопросу нет.

Содержащий кислород ион NpO_2^{2+} напоминает ионы UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} . Эта структура, так же как и NpO_2^+ , очень устойчива в широком интервале кислотности и изменяется только в слабокислых растворах, когда происходит гидролиз. Этот тип иона можно рассматривать как специфический для актинидных элементов, который обусловлен наличием особой смешанной связи, включающей орбиты 5f.

Реакции окисления — восстановления, включающие взаимное превращение $\text{Np}^{3+} \text{—} \text{Np}^{4+}$, протекают быстро, так как происходит переход только одного электрона. Подобное положение имеет место и в отношении пары $\text{NpO}_2^+ \text{—} \text{NpO}_2^{2+}$. Переход же между членами этих двух пар, например окисление Np^{4+} до NpO_2^{2+} , включает образование или разрушение связей Np—O , поэтому такие реакции могут быть достаточно медленными. Исследование кинетики этих реакций составляет интересную и важную часть химии нептуния.

Таблица 8

Значения ΔF , ΔH и ΔS при 298°K в 1,0 M HClO_4 для реакций окисления с участием ионов нептуния [146]

Реакция	$\Delta \bar{F}$, ккал/моль	$\Delta \bar{H}$, ккал/моль	$\Delta \bar{S}$, CGSE
$\text{Np}^{3+}_{(\text{водн.})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Np}^{4+}_{(\text{водн.})} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	3,58	— 5,7	— 31,2
$\text{Np}^{4+}_{(\text{водн.})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NpO}_2^{2+}_{(\text{водн.})} + 3\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2$	17,04	35,6	62,3
$\text{NpO}_2^+_{(\text{водн.})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NpO}_2^{2+}_{(\text{водн.})} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	26,23	28,1	6,4

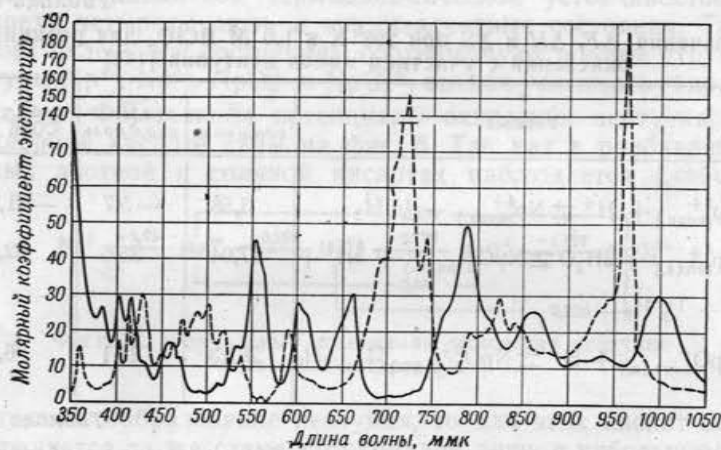
Таблица 9

Парциальные молярные теплоты и свободная энергия образования для ионов нептуния в 1,0 M HClO_4 при 298°K [146]

Реакция	$\bar{H}$, ккал/моль	$\bar{F}$, ккал/моль
$\text{Np}^0 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Np}^{3+}_{(\text{водн.})} + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{газ.})$	— 126,9	— 126,3
$\text{Np}^0 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Np}^{4+}_{(\text{водн.})} + 2\text{H}_2(\text{газ.})$	— 132,6	— 122,7
$\text{Np}^0 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{жидк.})} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2^+_{(\text{водн.})} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{газ.})$	— 97,0	— 105,7
$\text{Np}^0 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{жидк.})} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+}_{(\text{водн.})} + 3\text{H}_2(\text{газ.})$	— 68,9	— 79,5

В табл. 8 и 9 собраны термодинамические данные ионов нептуния в водных растворах.

16. Спектры поглощения. Ионы нептуния окрашивают водные растворы: Np(III) — в бледно-фиолетовый цвет; Np(IV) — в желто-зеленый; Np(V) — в зелено-синий, а Np(VI) — в бледно-розовый в 1M HClO_4 и темно-желтый в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Эти ионы имеют резкие полосы в спектрах поглощения в видимой и близкой к ультрафиолетовой областях спектра.



Фиг. 9. Спектры поглощения для ионов Np(III) и Np(IV) в $1,0\text{M HClO}_4$.

Сплошная кривая — Np(III) , пунктирная кривая — Np(IV) .

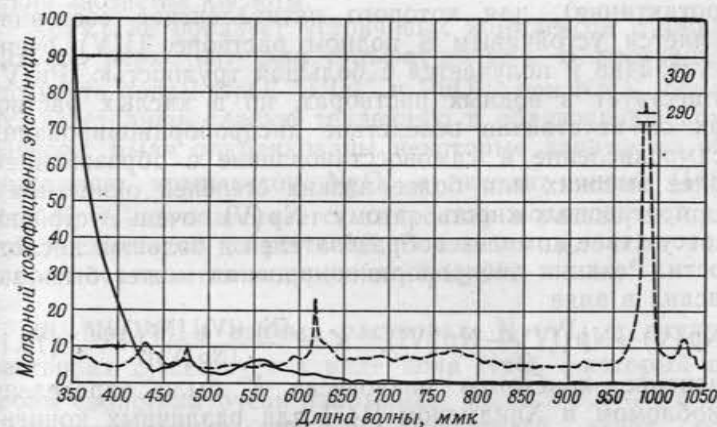
Полагают, что резкие полосы обусловлены запрещенными переходами электронов в f -оболочке, как уже упоминалось в разд. 9.

На фиг. 9 и 10 [147] даны спектры поглощения ионов нептуния в $1,0\text{M}$ хлорной кислоте. Спектры поглощения Np(III) , Np(IV) и Np(V) достаточно хорошо различаются, поэтому спектрофотометрический анализ может быть использован для идентификации и определения состава смеси различных валентных состояний нептуния в растворе. Np(VI) не обнаруживает поглощения в ви-

димой части спектра, что и следовало ожидать, исходя из наличия только одного неспаренного электрона.

17. Np(III) в водных растворах. Np(III) неустойчив в водных растворах в присутствии атмосферного кислорода. Однако в атмосфере инертного газа нептуний может быть восстановлен до Np(III) на ртутном катоде. Нептуний может быть восстановлен водородом в присутствии платиновой черни в качестве катализатора [147]. Np(III) очень напоминает Pu(III) , но об его реакциях имеются весьма ограниченные сведения.

18. Np(IV) в водных растворах. Np(IV) может быть получен при восстановлении Np(V) или Np(VI) в водных растворах; в присутствии кислорода Np(III) не



Фиг. 10. Спектры поглощения для ионов Np(V) и Np(VI) в $1,0\text{M HClO}_4$.

Сплошная кривая — Np(VI) , пунктирная кривая — Np(V) .

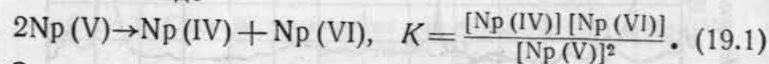
образуется. Восстановление до Np(IV) может быть ускорено повышением температуры, добавлением таких катализаторов, как Fe(II) , или добавлением комплексообразователей, стабилизирующих четырехвалентное состояние. В качестве восстановителей могут использоваться иодид натрия и гидразин в 5M HCl , гидроксилламин

или двуокись серы в 1M H_2SO_4 и ионы Sn(II) в 1M HCl в присутствии ионов Fe(II) как катализатора.

Np(IV) в 1M HNO_3 неустойчив и окисляется нитратами; в 1M HCl или 1M HClO_4 он окисляется кислородом воздуха. Во всех трех растворах скорость окисления незначительная. В серной кислоте Np(IV) вполне устойчив вследствие образования комплексов, которые образуются также с фтор-, фосфат-, оксалат- и ацетат-ионами. Комплексообразование Np(IV) более вероятно, чем при других степенях окисления.

Диспропорционирование (самоокисление и самовосстановление) Np(IV) в противоположность плутонию протекает в очень незначительной степени.

19. Np(V) в водных растворах. Нептуний — единственный среди актинидов элемент (за исключением протактиния), для которого пятивалентное состояние является устойчивым в водном растворе. U(V) очень неустойчив и получается с большой трудностью. Pu(V) существует в водных растворах, но в кислых растворах он неустойчив вследствие диспропорционирования (самоокисление и самовосстановление с образованием более высоких или более низких степеней окисления). В противоположность этому Np(V) очень устойчив в отсутствие комплексообразователей и большой кислотности. Реакция диспропорционирования может быть записана в виде



Значение константы равновесия K было определено Сиобломом и Хиндменом [147] для различных концентраций кислоты. Эти значения даны в табл. 10.

Np(V) может быть получен при восстановлении Np(VI) гидразином, иодидом, оксалатом, сульфитом и Sn(II) . При комнатной температуре дальнейшее восстановление Np(V) до Np(IV) этими восстановителями протекает очень медленно. Np(V) может быть получен также при нагревании Np(IV) в 1M HNO_3 или окислением Np(IV) стехиометрическим количеством Ce(IV) . Np(IV) окисляется до Np(V) ионами Ce(IV) , Ag(II) , хлора, броматом и другими окисляющими агентами.

Таблица 10

Значения константы диспропорционирования Np(V) в зависимости от концентрации хлорной кислоты [147]

Концентрация кислоты, моль/л	$K = \frac{[\text{Np(IV)}][\text{Np(VI)}]}{[\text{Np(V)}]^2}$
1,0	$4 \cdot 10^{-7}$
5,34	0,127
7,11	5,78
8,45	169
8,67	200

Он легко восстанавливается ионами Fe(II) в присутствии азотистой кислоты.

Np(V) не образует устойчивых комплексов с хлор-, нитрат-, перхлорат- или сульфат-ионами. В противоположность ионам NpO_2^{2+} , UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} , ион NpO_2^+ образует лишь слабую тенденцию к образованию комплексов. Были опубликованы некоторые данные по образованию комплексов NpO_2^+ с оксалат-ионами [148]. Ион NpO_2^+ не подвергается гидролизу в растворах низкой кислотности до $\text{pH} = 5,7$. В сильно щелочных растворах осаждается гидроокись NpO_2OH .

20. Np(VI) в водных растворах. Np(VI) в водных растворах существует в виде иона NpO_2^{2+} , который по своим свойствам очень напоминает ионы UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} .

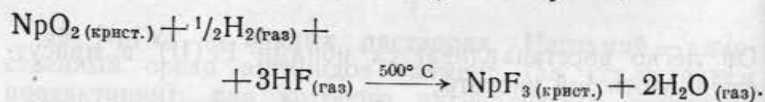
В присутствии сильных окислителей, таких, как Ag(II) , висмутат-ион, бромат-ион, ион Ce(IV) и т. д., нептуний окисляется до шестивалентного состояния.

Имеется очень мало количественных данных по комплексам NpO_2^{2+} , но, очевидно, они очень похожи на комплексы UO_2^{2+} и PuO_2^{2+} .

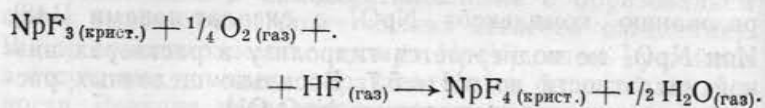
21. Соединения нептуния. Металлический нептуний может быть получен восстановлением трифторида или тетрафторида нептуния парами металлического бария

при 1200°С в системе из двух бериллиевых тиглей [149]. Нептуний представляет собой серебристый металл, плавящийся при $(640 \pm 1)^\circ\text{C}$, и существует в нескольких формах: орторомбическая форма (плотность 20,45) устойчива при комнатной температуре и до $(278 \pm 5)^\circ\text{C}$; тетрагональная β -форма (плотность 19,36) устойчива при температурах от 279 до 550°С, при которой, как полагают, начинается переход в объемноцентрированную γ -форму [150]. Чистый водород реагирует с металлическим нептунием при 50°С, образуя черный, чешуйчатый гидрид состава $\text{NpH}_{3,6-3,8}$ [149].

Черный или темно-фиолетовый трифторид нептуния гексагональной формы был получен по реакции



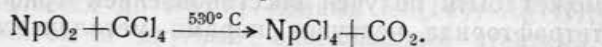
В присутствии смеси газообразного фтористого водорода и кислорода при 500°С трифторид переходит в светло-зеленый тетрафторид нептуния моноклинической структуры



Пентафторид нептуния никогда не выделялся, но должен быть вполне устойчивым соединением.

Гексафторид нептуния был получен при взаимодействии трифторида нептуния с чистым газообразным фтором. Трифторид наносился на никелевую нить, которая нагревалась электрическим током до темно-красного каления. Летучий гексафторид конденсировался на охлаждаемой жидким азотом поверхности, расположенной в непосредственной близости от зоны реакции, до начала термического разложения.

Красно-коричневый тетрахлорид нептуния, кристаллизующийся в тетрагональной структуре, подобной UCl_4 , может быть получен по реакции



При этой температуре тетрахлорид нептуния сублимирует и осаждается на охлажденных частях аппаратуры. Летучесть тетрахлорида может быть использована при разделении плутония и нептуния [151]. Когда смесь NpO_2 — PuO_2 обрабатывается хлорирующими агентами, образуется трихлорид плутония (плутоний не образует устойчивого тетрахлорида) и тетрахлорид нептуния. Тетрахлорид нептуния легко сублимирует и отделяется от трихлорида плутония при 500—530°С.

Тетрахлорид нептуния восстанавливается до трихлорида нептуния водородом при 450°С. Это белое соединение кристаллизуется в гексагональной структуре и возгоняется при 750—800°С.

Трибромид нептуния — зеленое соединение, существующее в α -форме гексагональной структуры и β -форме орторомбической структуры. Он получен при взаимодействии двуокиси нептуния с избытком алюминия и трибромида алюминия в запаянной трубке при 350—400°С.

Тетрабромид нептуния — красновато-коричневое соединение, образующееся при нагревании двуокиси нептуния с избытком трибромида алюминия в кварцевом капилляре при 350°С; оно сублимирует при 500°С.

Триидрид нептуния был получен при взаимодействии избытка трииодида алюминия с двуокисью нептуния в запаянной трубке при 350—400°С.

Тетраидрид нептуния не был получен, но должен быть вполне устойчивым соединением.

Когда «гидроокись», перекись, оксалат или нитрат нептуния любой валентности прокаливается на воздухе при высокой температуре, образуется двуокись нептуния. Другие окислы нептуния получают только в особых условиях. Двуокись нептуния — зеленое соединение, кристаллизующееся в гранецентрированной кубической структуре.

Моноокись нептуния была получена в виде поверхностной пленки на металлическом нептунии. Она имеет полуметаллический характер. Так как наиболее важной окисью урана является U_3O_8 , то интересно получить такую же окись нептуния. Кац и Грюен [152] показали, что при взаимодействии различных сухих окисей нептуния с двуокисью азота при 300—450°С образуется Np_2O_8 —

твердое, шоколадно-коричневое соединение, легко растворимое в азотной кислоте. Оно изоморфно с U_3O_8 . Соединение Np_3O_8 неустойчиво при температурах выше $500^\circ C$. В настоящее время отсутствуют доказательства существования NpO_3 .

Нептуний образует бесцветное хлопьевидное перекисное соединение с очень низкой растворимостью состава $NpO_4 \cdot 2H_2O$, изоморфное с $UO_4 \cdot 2H_2O$.

$Np(IV)$ и $Np(V)$ осаждаются из сильно щелочных растворов в виде гидратированных «гидроокисей» $Np(OH)_4 \cdot xH_2O$ и $NpO_2OH \cdot xH_2O$. Растворимость гидроокиси $Np(IV)$ составляет несколько миллиграммов на литр в сильно щелочных растворах, в то время как растворимость гидроокиси $Np(V)$ значительно больше.

При добавлении щелочи ($NaOH$) или аммиака к водным растворам $Np(VI)$ образуются *динептулаты*: $(NH_4)_2Np_2O_7 \cdot H_2O$ и $Na_2Np_2O_7 \cdot H_2O$. Эти соединения изоструктурны с аналогичными соединениями урана.

Одним из хорошо известных твердых соединений $Np(VI)$ является *натрийнептуниацетат* $NaNpO_2(C_2H_3O_2)_3$. Это розовое кристаллическое соединение изоструктурно с аналогичными соединениями урана, плутония и америция.

Другими твердыми соединениями с известной кристаллической структурой являются: *полуторный сульфид нептуния*, *оксисульфид*, *оксихлорид*, *нитрид нептуния*, *тринептуний тетрафосфат*, *оксалат $Np(IV)$* и *дисилицид нептуния*.

Детальный обзор соединений нептуния с большим количеством ссылок на оригинальную литературу сделан Кеннингемом и Хиндманом [153]. Постоянные решетки большинства кристаллических соединений нептуния приведены в табл. 6 (стр. 22).

22. Поведение нептуния при соосаждении. Нептуний при индикаторных концентрациях может быть выделен из водных растворов соосаждением с определенными соединениями, используемыми в качестве носителей. Такое соосаждение может иметь место даже в том случае, если не достигается произведение растворимости нептуния, но соосаждение будет наиболее полным

в случае, если растворимость соединения носителя близка к растворимости соединения нептуния.

Типичными соединениями, которые известны как «носители» нептуния, являются: гидроокиси, фториды, фосфаты, оксалаты, иодаты, фениларсонаты и перекиси. Степень соосаждения с большинством носителей зависит от валентного состояния нептуния; для определенных степеней окисления могут быть выбраны определенные носители. Эти вопросы не будут здесь рассматриваться подробно, однако следует привести некоторые соображения о наиболее часто используемых носителях.

Фторид лантана является превосходным носителем для осаждения $Np(IV)$ или $Np(V)$ из раствора. $Pu(III)$ или $Pu(IV)$ также хорошо осаждаются. $Np(VI)$ не осаждается. В кислых растворах $Np(IV)$ и $Pu(III)$ могут быть отделены друг от друга действием бромат-ионов в течение 20 мин. при комнатной температуре с последующим осаждением фторида лантана. Плутоний не окисляется выше четырехвалентного состояния, нептуний же окисляется до $Np(VI)$, который не осаждается с фторидом лантана.

Фосфат циркония или *фениларсонат циркония* являются хорошими носителями для $Np(IV)$ и $Pu(IV)$; эти элементы остаются в растворе, если находятся в трех- или шестивалентных состояниях. Хорошее разделение нептуния и плутония достигается после обработки раствора такими восстановителями, как смесь гидразина и $Fe(II)$. В присутствии атмосферного кислорода нептуний не восстанавливается до состояний с валентностью меньше четырех и осаждается, в то время как плутоний восстанавливается до $Pu(III)$ и не осаждается.

Натрийураниацетат является прекрасным носителем для индикаторных количеств $Np(VI)$. При более низких степенях окисления нептуний не осаждается.

23. Селективная экстракция нептуния. $Np(VI)$ подобно $U(VI)$ хорошо экстрагируется из водных растворов определенными органическими растворителями, не смешивающимися с водой. В некоторых случаях используется этиловый эфир; экстракция ведется обычно из азотнокислых растворов. Для получения хорошего

коэффициента распределения необходимо добавлять в водную фазу в больших концентрациях нейтральные нитраты, такие, как нитрат аммония или нитрат магния. Такая экстракция очень эффективна и обеспечивает отделение нептуния от многих элементов периодической системы. Np(VI) может также экстрагироваться трибутилфосфатом, дибутилкарбитолом, метилизобутилкетон и другими растворителями типа кетона, «карби-тола» или «целлозольва».

Np(V) плохо экстрагируется этиловым эфиром и многими другими органическими растворителями. Np(IV) также плохо экстрагируется этиловым эфиром или метилизобутилкетон. Он значительно лучше экстрагируется трибутилфосфатом, разбавленным до 15—30% такими органическими растворителями, как четыреххлористый углерод или керосин, когда в водной фазе присутствуют большие концентрации нитратных солей. Подробные сведения по экстракции нептуния уже были опубликованы. Экстрагируемость шестивалентных актинидов органическими растворителями увеличивается в последовательности $\text{PuO}_2^{2+} < \text{NpO}_2^{2+} < \text{UO}_2^{2+}$. Для четырехвалентных ионов существует следующий порядок экстрагируемости: $\text{Th}^{4+} < \text{Np}^{4+} < \text{Pu}^{4+}$.

Различное поведение в различных состояниях окисления может быть использовано для разделения двух соседних актинидных элементов. Например, если эфирный раствор U(VI) и Np(VI) приводится в соприкосновение с насыщенным раствором нитрата аммония, содержащим 0,1M HNO_3 и небольшие количества Fe(II) , Np(VI) легко восстанавливается до Np(V) и извлекается из эфирной фазы. Уран же остается в эфире.

24. Селективная экстракция ТТА комплексов нептуния. Известно большое число внутрикомплексных соединений нептуния. Растворимость этих соединений в органических растворителях при соответствующих условиях кислотности и концентрации может быть использована для очистки или в аналитических целях. Наиболее широко используемыми «клевшевидными» агентами являются β -дикетон, α -теноилтрифторацетон (часто называемый ТТА), который образует прочные комплексы

с Np(IV) , легко экстрагируемые бензолом или другими неполярными растворителями. Высокие коэффициенты распределения в пользу органической фазы получаются в достаточно кислых растворах (0,5M H^+), когда экстрагируется только несколько других ионов, таких, как Fe(III) , Pa(V) , Pu(IV) , Sn(IV) , Zr(IV) , Ce(IV) и Hf(IV) . Отделение нептуния от плутония происходит при восстановлении плутония до Pu(III) , который не экстрагируется. Для восстановления часто используются иодид-ионы в присутствии горячей концентрированной соляной кислоты. Экстракция ТТА комплексов Np(V) и Np(VI) очень незначительна.

25. Ионообменное поведение нептуния. Ионообменное поведение нептуния подробно не рассматривалось, хотя этот метод отделения нептуния имеет очень важное значение. Нептуний в трех основных состояниях образует отрицательно заряженные хлоридные комплексы в сильно концентрированных солянокислых растворах; эти комплексы легко сорбируются из раствора на анионообменных смолах, таких, как Дауэкс-1 (сополимер стирола и дивинилбензола с группами четвертичного аммониевого основания). Другие актиниды также обнаруживают подобное поведение, что видно из табл. 11.

Для образования отрицательно заряженных комплексов концентрация хлоридов должна быть очень высокой; поэтому адсорбция и десорбция может контролироваться установлением соответствующей концентрации соляной кислоты. Отделение от соседних элементов может быть достигнуто изменением концентрации или условий окисления—восстановления. Отделение от примесей редкоземельных элементов происходит очень полно, так как эти элементы не образуют отрицательно заряженных комплексов в соляной кислоте.

Степень сорбируемости в зависимости от концентрации соляной кислоты определяется, в частности, типом ионообменной смолы. Приблизительные данные для смолы Дауэкс-1 состоят в следующем.

Шестивалентные ионы. U(VI) , Np(VI) и Pu(VI) легко сорбируются из HCl концентрации 6M или более. Эти ионы легко десорбируются 0—3M HCl .

Таблица 11

Относительная адсорбция ионов актинидных элементов на анионообменной смоле из сильно концентрированного раствора соляной кислоты

Шестивалентные ионы	U (VI) > Np (VI) > Pu (VI) (все сильно адсорбируются)
Пятивалентные ионы	Pa (V) и Np (V) (сильно адсорбируются)
Четырехвалентные ионы	Th (IV) и U (IV) (не адсорбируются) Np (IV) < Pu (IV) (сильно адсорбируются)
Трехвалентные ионы	Pu (III) (не адсорбируется) Америций и более тяжелые элементы слабо адсорбируются. Адсорбция увеличивается с ростом порядкового номера элемента

Пятивалентные ионы. Np(V) легко сорбируется из $>4M$ HCl; Pa(V) легко сорбируется из $>8M$ HCl; U(V) и Pu(V) неустойчивы и не представляют интереса для радиохимии.

Четырехвалентные ионы. U(IV) сорбируется только из очень сильно концентрированной соляной кислоты; Np(IV) сорбируется из $>4M$ HCl; Pu(IV) хорошо сорбируется из $>2,5M$ HCl.

Методы анионообменного разделения представляются весьма целесообразными, так как дают быстрое и количественное разделение. Нептуний может быть легко количественно отделен от плутония методом анионообменного разделения. Если оба элемента находятся в концентрированной соляной кислоте, то добавляются иодид-ионы для восстановления непутия до четырех-, а плутония до трехвалентного состояния. Затем раствор пропускается через короткую колонну, наполненную смолой Дауэкс-1, которая промывается концентрированной соляной кислотой. Плутоний вымывается количественно, в то время как нептуний количественно сорбируется. Потом Np(IV) может быть десорбирован $0,5M$ HCl.

Нептуний и плутоний могут быть легко отделены от многих продуктов деления и примесей легких элементов анионообменным методом. Большинство элементов, которые образуют легко адсорбируемые отрицательно заряженные комплексы с соляной кислотой, может быть разделено методами, основанными на знании их адсорбционной способности. Прекрасный обзор в этой области дал Краус [154].

Уран, нептуний и плутоний во всех устойчивых состояниях окисления легко сорбируются из кислых растворов на катионообменных смолах, таких, как амберлит (сополимер формальдегида и фенола с карбоксильными и фенольными функциональными группами) и Дауэкс-50 (сополимер стирола и дивинилбензола с функциональными группами сульфоновой кислоты). Малые количества этих элементов могут быть сорбированы на небольших колоннах из сравнительно больших объемов растворов разбавленных кислот. Это обстоятельство часто используется для концентрирования вещества. Для адсорбции непутия очень важно получить его в четырехвалентном состоянии, так как ион Np^{4+} значительно прочнее связывается со смолой, чем двухвалентный ион NpO^{2+} . Одновалентный ион NpO_2^+ сорбируется слабо. При продолжительном контакте с большинством промышленных смол Np(IV) восстанавливается до более низких степеней окисления.

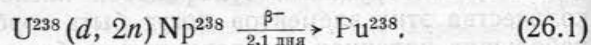
Нептуний, уран и плутоний могут десорбироваться с катионообменных смол при вымывании умеренно концентрированными растворами соляной или азотной кислот, как и следует ожидать, исходя из влияния закона действия масс. Однако вымывание соляной кислотой происходит значительно быстрее [в частности, Np(IV)], чем это следует из учета только этого закона, вследствие сильной тенденции к образованию хлоридных комплексов (см. фиг. 30, стр. 145).

Нептуний может вымываться с колонны, наполненной катионообменной смолой, другими элюентами, которые образуют комплексные ионы с нептунием. Данные по поведению непутия при таком элюировании очень ограничены.

§ 2. ПЛУТОНИЙ (ЭЛЕМЕНТ 94)

А. ИСТОРИЯ ПЛУТОНИЯ

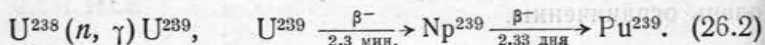
2. Открытие плутония. Обзор свойств известных изотопов. Макмиллан и Абельсон [126] обнаружили, что Np^{239} , образующийся при β^- -распаде U^{239} , претерпевает радиоактивный распад, испуская β -частицы. Они не могли наблюдать Pu^{239} в своих образцах, так как этот изотоп имеет большой период полураспада. Первый изотоп элемента 94, Pu^{238} , был получен в экспериментах Сиборга, Макмиллана, Кеннеди и Валь [155] при облучении урана дейтронами с энергией 14 Мэв на циклотроне Калифорнийского университета по реакции



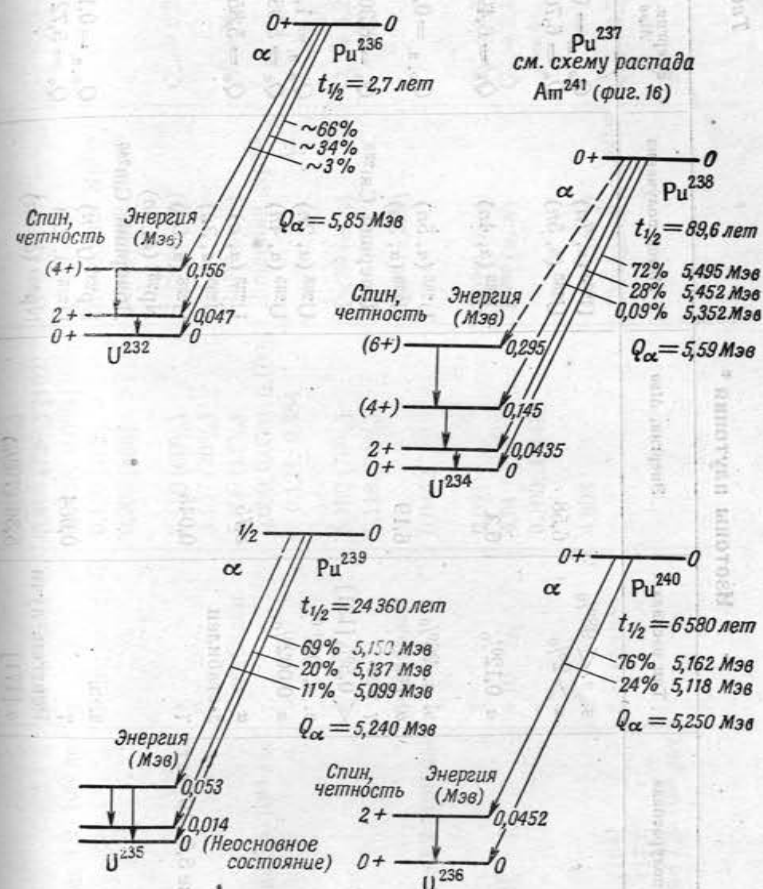
Было показано, что изотоп Pu^{238} испускает α -частицы и имеет период полураспада около 50 лет (по уточненным последним данным — 90 лет). Авторы предложили назвать этот элемент «плутоний» (символ Pu) в честь планеты Плутон, второй планеты в солнечной системе после Урана.

В 1941 г. Кеннеди, Сиборг, Серге и Валь [156] выделили и идентифицировали Pu^{239} как продукт очень быстро распадающегося Np^{239} . Изотоп Pu^{239} распадается с испусканием α -частиц и имеет период полураспада (наиболее точное значение, определенное позже) 24 360 лет. Те же исследователи доказали, что Pu^{239} испытывает деление с очень большим эффективным сечением при облучении медленными нейтронами [157]. Так как этот изотоп имеет большое эффективное сечение ($730 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) и может быть приготовлен в килограммовых количествах в ядерных реакторах, он имеет очень важное значение при изготовлении ядерного оружия и применяется в качестве ядерного горючего.

Цепная реакция получения плутония в реакторе имеет вид



Впервые плутоний в весовых количествах, свободный от носителя и загрязнений, был выделен Кеннингом и Вернером [158] в 1942 г.



Фиг. 11. Схема распада изотопов плутония.

Небольшие количества плутония были найдены в урановой смолке Сиборгом и Перлманом [159] и в ряде урановых и ториевых руд Левиным и Сиборгом [160]. Отношение плутония к урану в урановой смолке и

Изотопы плутония *

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв **
Pu^{232} 36 мин.	β з. $< 98\%$ α $> 2\%$	6,58	$\text{U}^{235} (\alpha, 7n)$ $\text{U}^{233} (\alpha, 5n)$	$Q_{\beta \text{ з.}} = 0,99$ $Q_{\alpha} = 6,70$ (оцен.)
Pu^{233} 20 мин. [171]	α 0,12%	6,3	$\text{U}^{233} (\alpha, 4n)$	$Q_{\alpha} = 6,49$ (оцен.)
Pu^{234} 9,0 часа	β з. 96% α 4% γ нет $< 0,5\%$ [131]	6,19	$\text{U}^{235} (\alpha, 5n)$ $\text{U}^{233} (\alpha, 3n)$ Дочерний Sm^{238}	$Q_{\beta \text{ з.}} = 0,48$ (выч.) $Q_{\alpha} = 6,30$
Pu^{235} 26 мин.	β з. $99^{+9}\%$ α 0,002%	5,75	$\text{U}^{233} (\alpha, 2n)$ $\text{U}^{235} (\alpha, 4n)$	$Q_{\beta \text{ з.}} = 1,17$ (выч.) $Q_{\alpha} = 5,95$
Pu^{236} 2,7 лет α Спонт. деление $3,5 \cdot 10^{10}$ лет	α β -стабилен γ	0,045	$\text{U}^{233} (\alpha, n)$ $\text{U}^{235} (\alpha, 3n)$ $\text{U}^{238} (\alpha, 6n)$ $\text{Np}^{237} (d, 3n)$ Дочерний Sm^{240}	$Q_{\alpha} = 5,85$
Pu^{237} 40 дней	β з. γ Рентген. лучи α [171]	0,064 5,35 (79%) 5,65 (2%)	$\text{Np}^{237} (p, n)$ $\text{U}^{235} (\alpha, 2n)$ $\text{Np}^{237} (d, 2n)$	$Q_{\beta \text{ з.}} = 0,18$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 5,72$ (оцен.)
Pu^{238} 89,6 лет α Спонт. деление $4,9 \cdot 10^{10}$ лет	α β -стабилен γ Рентген. лучи	5,352 (0,09%) 5,452 (28%) 5,495 (72%) [162] 0,0438; 0,099 [162] 0,150 [162] 0,203 [168]	$\text{U}^{238} (d, 2n)$ $\text{U}^{238} (\alpha, 4n)$ $\text{U}^{235} (\alpha, n)$ Дочерний Np^{238} Дочерний Sm^{242}	$Q_{\alpha} = 5,59$
Pu^{239} 24 360 лет Спонт. деление $5,5 \cdot 10^{15}$ лет	α β -стабилен γ	5,150 (69%) 5,137 (20%) 5,099 (11%) 0,039; 0,0531; 0,100; 0,124; 0,384	$\text{U}^{238} (\alpha, 3n)$ $\text{Pu}^{238} (n, \gamma)$ Дочерний Np^{239}	$Q_{\alpha} = 5,24$ $I = 1/2$
Pu^{240} 6580 лет α Спонт. деление $1,2 \cdot 10^{11}$ лет	α β -стабилен γ	5,162 (76%) 5,118 (24%) 0,0452	$\text{Pu}^{239} (n, \gamma)$ $\text{U}^{238} (\alpha, 2n)$	$Q_{\alpha} = 5,25$
Pu^{241} 13,0 лет [163]	β^- α $10^{-8}\%$ γ	0,021 4,91 0,100; 0,145	$\text{Pu}^{240} (n, \gamma)$ $\text{U}^{238} (\alpha, n)$	$Q_{\beta} = 0,02$ $Q_{\alpha} = 5,13$ $I = 5/2$
Pu^{242} $3,73 \cdot 10^5$ лет [164] $3,78 \cdot 10^5$ лет [170] Спонт. деление $7,3 \cdot 10^{10}$ лет	α β -стабилен	4,898	$\text{Pu}^{241} (n, \gamma)$ Дочерний Am^{241m}	$Q_{\alpha} = 4,98$

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв **
Pu^{243} 4,98 часа	β^-	0,37 (12%); 0,468 (35%) [165]	$\text{Pu}^{242} (n, \gamma)$	$Q_{\beta} = 0,56$
Pu^{244} 7 · 10 ⁷ лет α [166] Спонт. деление 2,5 · 10 ¹⁰ лет	γ α [166]	0,57 (53%) [165] 0,085; 0,12 [165]		$Q_{\alpha} = 4,71$ (выч.) $Q_{\alpha} = 4,44$ (оцен.)
Pu^{245} 10,1 часа [167—169]	β^-	0,043; 0,103 0,175; 0,220 [167]	$\text{Pu}^{244} (n, \gamma)$	$Q_{\beta} = 1,31$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 4,44$ (оцен.)
Pu^{246} 11,2 дня [167]	β^- [167] γ		$\text{Pu}^{245} (n, \gamma)$ [167]	$Q_{\alpha} = 4,30$ (оцен.) $Q_{\beta} = 0,37$

* Ссылки на оригинальную литературу можно найти в работе [129].

** Пересмотренные данные из работы [130].

монацитных рудах составляет $\sim 10^{-11}$ и существенно меньше в карнотите и фергюсоните. Весь выделенный плутоний оказался Pu^{239} , образовавшимся из урана по реакции (26.2). Источниками нейтронов являются: 1) спонтанное деление урана; 2) реакции (α, n) , вызываемые действием α -частиц, испускаемых тяжелыми элементами, на легкие ядра руды; 3) космические лучи. В случае урановой смолки основную массу нейтронов дают спонтанное деление урана и реакции (α, n) . В ториевых рудах, по-видимому, преобладают нейтроны, образующиеся по реакции (α, n) . Пеппард с сотрудниками [161] выделили микрограммовые количества плутония из концентратов урановой смолки из Бельгийского Конго. Они тщательно исследовали этот плутоний путем облучения нейтронами и масс-спектроскопическим методом на присутствие более тяжелых изотопов и доказали, что это чистый Pu^{239} .

В табл. 12 представлены все известные изотопы плутония и основные характеристики их распада.

На фиг. 11 показаны детальные схемы распада наиболее хорошо изученных изотопов. Ядерные данные всей группы трансурановых элементов собраны в части III.

Наиболее легкие изотопы получают при облучении урана ядрами гелия с большой энергией, тогда как тяжелые изотопы получают в реакторах с высокой плотностью нейтронов путем многократного захвата нейтронов более легкими изотопами плутония.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛУТОНИЯ

27. Степени окисления в растворах. В водных растворах плутоний проявляет четыре степени окисления: III, IV, V и VI, что указывает на сложность его химического поведения. В кислых растворах этим степеням окисления соответствуют следующие ионные состояния: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ и PuO_2^{2+} . Каждый ион гидратирован, однако точных сведений по гидратации нет. В водных средах различные ионы придают растворам характерную окраску: Pu^{3+} — фиолетовую, Pu^{4+} — желто-коричневую и PuO_2^{2+} — розовато-оранжевую. Чистых растворов PuO_2^+ не было получено, и поскольку присутствие этого иона

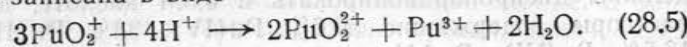
с другими окислительными состояниями и может существовать в количествах, меньших 1—2%. Для растворов меньшей кислотности, т. е. $< 0,2M$, необходимо учитывать все четыре ионных состояния плутония.

Потенциалы окисления могут быть использованы для вычисления значения константы равновесия:

$$K_2 = \frac{[Pu^{3+}][PuO_2^{2+}]}{[Pu^{4+}][PuO_2^+]} = 9,2. \quad (28.4)$$

Значение этой константы определялось для большинства растворов. Это уравнение не показывает кислотной зависимости, и поскольку реакция состоит в переходе только одного электрона, равновесие достигается быстро. Ввиду того что обсуждавшаяся ранее реакция диспропорционирования протекает в незначительной степени; возможно такое состояние, при котором четыре степени окисления находятся в равновесии между собой и в то же время три степени окисления неравновесны с каждой четвертой в отдельности.

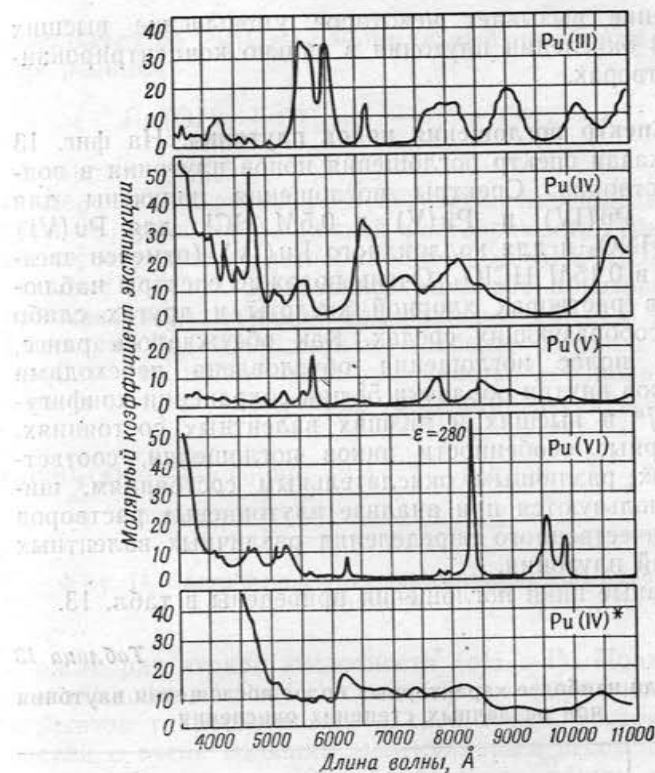
Еще одна реакция с участием ионов плутония может быть записана в виде



Это реакция диспропорционирования $Pu(V)$. При $pH \sim 1,4$, когда концентрация Pu^{4+} резко понижается, это уравнение является основным. Когда кислотность становится ниже $pH = 1,4$, $Pu(IV)$ стабилизируется благодаря гидролизу, и наличие $Pu(V)$ становится менее вероятным. В сильно кислых растворах равновесная концентрация PuO_2^+ очень мала ввиду того, что она зависит от кислотности в четвертой степени. Тем не менее реакция (28.5) имеет еще важное значение в сильно кислых растворах, так как она играет большую роль в механизме многих реакций окисления — восстановления. Константа равновесия

$$K_3 = \frac{[PuO_2^{2+}]^2 [Pu^{3+}]}{[PuO_2^+]^3 [H^+]^4}, \quad (28.6)$$

вычисленная из потенциалов фиг. 12, равна $8,9 \cdot 10^3$ в хлорной кислоте.



Фиг. 13. Спектры поглощения ионов плутония для различных степеней окисления в водном растворе.

Константы равновесия для всех трех реакций, обсуждаемых в этом разделе, заметно изменяются в присутствии таких комплексообразующих агентов, как сульфат-, фосфат-, оксалат-ионы и т. д. Действительно также и то, что концентрации ионов в растворах плутония могут отклоняться от значений, вычисленных по константам равновесия, приведенным выше, вследствие восстанавливающего действия α -излучения плутония. В частности,

α -излучение вызывает некоторое уменьшение высших степеней окисления плутония в сильно концентрированных растворах.

29. Спектр поглощения ионов плутония. На фиг. 13 [172] показан спектр поглощения ионов плутония в водных растворах. Спектры поглощения получены для Pu(III), Pu(IV) и Pu(V) в 0,5M HCl, для Pu(VI) в 0,5M HNO₃ и для коллоидного Pu(IV) (отмечен звездочкой) в 0,15M HClO₄. Очень похожие спектры наблюдались в растворах хлорной кислоты и других слабо комплексообразующих средах. Как обсуждалось ранее, резкость полос поглощения обусловлена переходами электронов внутри оболочки 5f при сохранении конфигурации 5fⁿ в высших и низших валентных состояниях. Характерные особенности пиков поглощения, соответствующих различным окислительным состояниям, широко используются при анализе плутониевых растворов для количественного определения различных валентных состояний плутония.

Основные пики поглощения приведены в табл. 13.

Таблица 13

Длины волн наиболее характерных полос поглощения плутония при различных степенях окисления

Ион	Длина волны, м.мк					
Pu ³⁺	5620	6025	6660	7500	8500	9500
Pu ⁴⁺	4700	6650	7000	7300	8150	
PuO ₂ ⁺	5690	7750				
PuO ₂ ²⁺	8330	9530	9830			

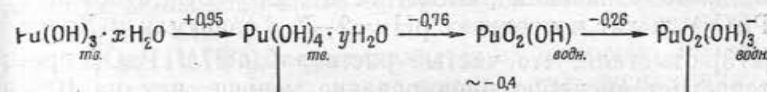
30. Гидролиз плутониевых ионов. Pu(III) не претерпевает заметного гидролиза при pH < 7. В сильно щелочных растворах он полностью осаждается в виде Pu(OH)₃, произведение растворимости которой составляет ~ 2 · 10⁻²⁰. Во влажном воздухе Pu(OH)₃

окисляется до Pu(OH)₄. Формальный потенциал окисления реакции



составляет +0,95 в.

Зеленую гидроокись Pu(IV) легко наблюдать благодаря ее чрезвычайно низкой растворимости. Вычисленное произведение растворимости $K_{SP} = [\text{Pu}^{4+}][\text{OH}^-]^4$ составляет 7 · 10⁻⁵⁶. Гидроокись начинает образовываться при концентрации ионов водорода, равной 0,1M в 0,001M растворах Pu(IV). Одним из наиболее обычных свойств Pu(IV) является его склонность к полимеризации в очень устойчивые зеленого цвета коллоиды



Фиг. 14. Схема формальных потенциалов в 1 M щелочном растворе.

в растворах низкой кислотности (pH > 1). Полимерный или коллоидный Pu(IV) существует в форме катионных агрегатов гидроокиси или водной окиси, состоящих из частиц с очень большим молекулярным весом и протяженностью порядка 10⁶, с небольшим общим положительным зарядом. В интервале pH = 1—3 полимер находится во взвешенном состоянии в виде диспергированного коллоида. При более высоких значениях pH, в частности при pH > 5, он легко коагулирует, переходя в зеленый осадок. Растворение полимера в кислых растворах может быть очень незначительным. Имеются некоторые сведения по гидролизу PuO₂⁺ в щелочных растворах при pH < 9. Гидроокись PuO₂(OH) достаточно растворима. Твердая гидроокись Pu(VI) не была идентифицирована, но известно, что ион присоединяет две гидроксильные группы при pH ~ 5,5. Основным типом гидроокиси в нейтральных растворах является PuO₂(OH)₂. Третья гидроксильная группа присоединяется при pH ~ 9 или 10, образуя плутонат-ион, который может легко

полимеризоваться. В присутствии таких катионов, как Mg или Ca, при высоком значении pH из раствора осаждаются умеренно растворимые соли плутоната.

Гидролитическое поведение ионов плутония не изучено количественно, поэтому нельзя дать надежной схемы потенциалов окисления для щелочных растворов. Конник [172] предложил схему, показанную на фиг. 14 для 1M щелочных растворов.

31. Устойчивость Pu(V). Как уже отмечалось выше, Pu(V) устойчив в растворах средней кислотности, тогда как Pu(V) претерпевает реакцию диспропорционирования (28.5) при кислотности раствора $> 0,5M$. Это очень важное различие в химии этих двух элементов. Оптимальные значения кислотности для существования Pu(V) лежат в пределах $\text{pH} = 2-7$. Гевантман и Краус [173] отметили, что чистый раствор $0,0007M \text{ PuO}_2^+$ претерпевает диспропорционирование меньше, чем на 10% через 350 час. при $\text{pH} = 3,52$. Повышение температуры и увеличение концентрации плутония увеличивает степень диспропорционирования. Неизвестно, устойчив ли ион PuO_2^+ термодинамически при любых значениях pH. Отсутствие сведений по гидролизу Pu(IV) и свободной энергии образования полимера Pu(IV) не дает возможности с достоверностью обосновать это положение.

32. Поведение плутония при окислении и восстановлении. Механизм реакций окисления или восстановления в растворах с индикаторными количествами вещества состоит в непосредственном действии окислителей или восстановителей на ионы плутония. Такие реакции могут протекать медленно, даже если потенциал окисления благоприятствует реакции. В более концентрированных растворах плутония механизм реакции может включать диспропорционирование Pu(IV) или Pu(V) . Когда диспропорционирование является определяющим процессом, реакции окисления — восстановления могут быть ускорены путем достижения условий, способствующих диспропорционированию.

В настоящем разделе будет рассматриваться поведение плутония при использовании наиболее общих окис-

лителей и восстановителей. Большинство положений относится к процессам, происходящим при комнатной температуре.

Окисление Pu(III) до Pu(IV) легко осуществляется с помощью висмутат-ионов, бромат-ионов, Fe(III) , Ce(IV) , бихромат-, иодат-, перманганат-ионов и т. д. Окисление разбавленной азотной кислотой при комнатной температуре происходит очень медленно; в механизме реакции принимает участие азотистая кислота или окислы азота, поэтому добавление таких реагентов, которые разрушают азотистую кислоту, стабилизирует Pu(III) в азотнокислых растворах.

При добавлении таких комплексообразователей, как сульфаты или концентрированная азотная кислота, плутоний не окисляется выше четырехвалентного состояния.

Быстрое или относительно быстрое восстановление Pu(IV) до Pu(III) осуществляется с помощью ионов Fe(II) , гидрохинона, иодид-ионов, гидроксиламина, гидразина, сернистой кислоты и металлического цинка.

Pu(IV) медленно окисляется до более высоких степеней окисления бромат-, бихромат-, перманганат- и нитрат-ионами. Более быстро происходит окисление висмутат-ионами, ионами церия, серебра или персульфата в присутствии ионов серебра.

Очень легко происходит восстановление Pu(VI) до Pu(V) иодид-ионами, но дальнейшее восстановление идет медленно. Восстановление Pu(VI) иодид-ионами при $\text{pH} = 1,2$ является хорошим методом получения почти чистых (без примесей) растворов Pu(V) . Ионы Fe(II) легко восстанавливают Pu(VI) до Pu(IV) или Pu(III) . Ионы Fe(II) в сочетании с другими восстановителями могут служить в качестве катализаторов при восстановлении плутония ниже пятивалентного состояния. Перекись водорода восстанавливает Pu(VI) до Pu(V) значительно быстрее. Дальнейшее восстановление продолжается, по всей вероятности, в результате реакции диспропорционирования. Газообразный водород в присутствии платинированной платины будет восстанавливать Pu(VI) до Pu(V) и до более низких степеней окисления. Гидроксиламин, гидразин, сернистая кислота и другие восстановители восстанавливают в умеренной

степени Pu(VI) до Pu(V) при комнатной температуре. Дальнейшее восстановление происходит медленно через диспропорционирование Pu(V).

33. Соединения плутония¹⁾. Металлический плутоний обладает удивительными свойствами [175—178]. Он существует в шести аллотропных модификациях ниже точки плавления (639°С) при атмосферном давлении. Сведения о переходе из одной модификации в другую даны в табл. 14. Аллотропные переходы определялись термически, методами дилатометрии, по изменению сопротивления электрическому току и другими способами. Температурные зависимости переходов трудно измерить вследствие быстроты аллотропных превращений и большого эффекта гистерезиса на кривых нагревания и охлаждения.

С помощью специальной дилатометрической техники можно наблюдать очень четкие переходы одной модификации в другую, если используется металл очень высокой чистоты. Результаты таких наблюдений даны в табл. 14.

Плотность α -модификации плутония довольно высокая (19,737), но такая плотность редко достигается вследствие трудности полного превращения образца в α -модификацию. Была определена кристаллическая структура четырех аллотропных модификаций (см. табл. 14). Электрическое сопротивление α -модификации плутония составляет 145 мком/см — выше, чем любого другого «металлического» элемента при комнатной температуре.

Плутоний образует двойные интерметаллические соединения с алюминием, бериллием, кобальтом, железом, магнием, никелем и серебром. Такими соединениями являются PuAl₂, PuAl₃, PuAl₄, PuBe₁₃, PuCo₂, PuFe₂, PuMn₂, PuNi₂, PuNi₅, Pu₂Ni₁₇. Некоторые кристаллографические данные этих соединений были опубликованы Раннэлсом [179].

Основные галогениды и оксигалогениды плутония даны в табл. 15.

¹⁾ Подробно о соединениях плутония см. [174].

Таблица 14

Сведения по различным модификациям плутония [175]

А. Данные по фазовым переходам* (температура °С)

Переход	Дилатометрический метод	Термический анализ	Изменение объема, ΔV **
$\alpha - \beta$	122 ± 2	123	8,9%
$\beta - \gamma$	206 ± 3	203	2,4
$\gamma - \delta$	319 ± 5	317	6,7
$\delta - \delta'$	451 ± 4	453	—0,4
$\delta' - \epsilon$	476 ± 5	477	—3,0
ϵ (жидк.)		639,5 $\pm$ 2	

Б. Данные по плотности

Фаза	Плотность	Фаза	Плотность
α	19,737 (25°С)	δ'	15,99 (465°С)
β	17,65 (150°С)	ϵ	16,48 (500°С)
γ	17,19 (210°С)	ϵ (жидк.)	16,50 (665°С)
δ	15,92 (320°С)		

В. Кристаллографические данные

Фаза, структура, параметры решеток	Плотность
γ ; гранецентрированная кубическая, при 210°С $a_0 = 3,1603 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,7624$, $c_0 = 10,141$	17,19
δ ; гранецентрированная кубическая, при 320°С $a_0 = 4,6370$	15,92
δ' ; гранецентрированная тетрагональная, при 465°С $a_0 = 4,701$, $c_0 = 4,489$, $c/a = 0,955$	15,99
ϵ ; объемноцентрированная кубическая, при 500°С $a_0 = 3,638$	16,48

* Только при нагревании.

** $\Delta V = (V_2 - V_1)/V_1$.

Таблица 15
Галогениды и оксигалогениды плутония* [180]

Соединение	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность, g/cm^3	$t_{пл.}, ^\circ C$	$\Delta H, ккал/моль [174]$
PuF_6	Темно-коричневый в газообразном состоянии. Красный или красновато-коричневый в твердом состоянии	Орторомбическая	—	50,75	—
PuF_4	Светло-коричневый	Моноклиническая	7,0	—	— 424
PuF_3	Фиолетовый	Гексагональная, типа тизонита	9,32	1425	— 375
$PuCl_3$	Изумрудно-зеленый	Гексагональная, типа UCl_3	5,70	760	— 230
$PuBr_3$	Зеленый	Орторомбическая	6,69	681	— 198,8
PuI_3	Светло-зеленый	То же	6,92	770 (оцен.)	— 155
$PuOF$	Металлический	Тетрагональная	9,76	> 1635	—
$PuOCl$	Сине-зеленый	Тетрагональная, типа $RbFCl$	8,81	—	— 223,6
$PuOBg$	Темно-зеленый	То же	9,07	—	— 210
$PuOJ$	Зеленый	»	8,46	—	— 190

* Постоянные решетки даны в табл. 6, стр. 22.

Трифторид плутония — очень мало растворим и осаждается из кислых растворов, содержащих фтористоводородную кислоту. Кристаллические безводные соединения легко получаются при взаимодействии PuO_2 , PuF_4 , $PuO_2 \cdot xH_2O$, $Pu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ или $Pu(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ с безводными смесями водорода и фтористого водорода при 500—600° C.

Тетрафторид плутония — плохо растворим, осаждается в гидратированной форме фтористоводородной кислотой. Безводный кристаллический PuF_4 получается при взаимодействии двуокиси или оксалата плутония с газообразным фтористым водородом в присутствии кислорода при 550—600° C.

Гексафторид плутония — летучее соединение, аналогичное гексафториду урана — может быть получен при действии чистого газообразного фтора на тетрафторид плутония при 700° C. Надежность приготовления этого соединения определяется мгновенной конденсацией соединения на охлаждаемую поверхность, расположенную вблизи от зоны реакции [181—184]. Точка плавления гексафторида лежит при 50,75° C; это одно из наиболее легко летучих соединений плутония. Он термодинамически неустойчив и диссоциирует на фтор и тетрафторид плутония и является сильным фторирующим агентом. Степень разложения, однако, составляет только 0,1% в день, если гексафторид плутония находится в парообразном состоянии. Когда же это соединение находится главным образом в твердом состоянии, то в результате радиационного эффекта, вызываемого интенсивным α -излучением, разлагается около 1,5% вещества в день. Гексафторид плутония изоструктурен с аналогичными соединениями урана и нептуния.

В водных растворах было получено большое количество двойных фторидов плутония, как, например, $NaPuF_4$, $NaPuF_5$, $KPuF_5$, NH_4PuF_5 , KPu_2F_9 и $CsPu_2F_9$, которые подвергались кристаллографическому анализу. Они менее растворимы, чем простые фториды плутония. Так, $PuO_2F_2 \cdot xH_2O$ — хорошо растворимое соединение, а двойная соль $RbPuO_2F_3$ несколько менее растворима.

Безводный трихлорид плутония может быть получен действием сильных хлорирующих соединений на дву-

окись плутония при повышенной температуре или непосредственным сжиганием металлического плутония в токе хлора при 450°C . Трихлорид плутония возгоняется при 800°C . Безводные соединения гигроскопичны. Известны определенные с достаточной точностью моногидрат, тригидрат и гексагидрат трихлорида плутония.

Безводный *тетрахлорид плутония* неустойчив и в отличие от тетрахлоридов нептуния и урана не получен.

Безводный кристаллический *трибромид плутония* может быть получен при действии газообразного бромистого водорода на двуокись или оксалат плутония при повышенной температуре или при непосредственном сжигании металла в токе брома при $300\text{--}325^{\circ}\text{C}$. При $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ трибромид плутония заметно летуч и может быть очищен возгонкой в вакууме. Трибромид хорошо растворим в воде.

Тетрабромид плутония, очевидно, неустойчив при любой температуре.

Безводный *триодид плутония* может быть получен при действии газообразного иодистого водорода на металлический плутоний при 450°C . При взаимодействии иодистого водорода с двуокисью получается только оксидид плутония.

Оксифторид плутония (PuOF), *оксихлорид плутония* (PuOCl) и *оксиодид плутония* (PuOI) являются характерными безводными соединениями.

Двуокись плутония (PuO_2) образуется при прокаливании «гидроокиси», перекиси, оксалата, сульфата или нитрата Pu(IV) , оксалата Pu(III) или нитрата Pu(VI) на воздухе или в атмосфере кислорода в интервале температур от 500 до 1000°C . Двуокись плутония хорошо кристаллизуется в кубической гранецентрированной структуре. Это устойчивое соединение используется в весовом анализе. Вычисленная плотность двуокиси составляет $11,44$. Окислов плутония более высоких степеней окисления, подобных хорошо известным окислам урана (U_3O_8 или UO_3), не получено. Сильно прокаленная двуокись плутония исключительно трудно растворяется.

Частично восстановленные окислы плутония (Pu_2O_3 или Pu_4O_7) были получены при прокаливании PuO_2 в вакууме при очень высокой температуре.

Одноокись плутония (PuO) была получена восстановлением PuOCl парами бария при 1250°C . Она может получаться на поверхности металла на воздухе. Это соединение проявляет полуметаллические свойства.

Перекись Pu(IV) образуется при добавлении перекиси водорода к кислым растворам плутония любой степени окисления в присутствии, например, сульфатионов. Это соединение очень плохо растворимо и используется для прямого осаждения плутония. При этом осаждении происходит отделение плутония от примесей катионов наиболее легких и наиболее тяжелых элементов, за исключением нептуния, тория и урана. Перекись плутония неустойчива для весового определения. Она легко растворяется в крепкой азотной кислоте и разрушается в присутствии ионов Fe(II) , являющихся катализатором.

Гидроокиси плутония рассматривались ранее в связи с вопросами гидролиза.

Другими мало растворимыми соединениями Pu(III) или Pu(IV) являются: *фосфат плутония (III)*, *диплутоний (IV)* — *моноводородфосфат дифениларсонат плутония (IV)*, *диплутоний (III)* — *триоксалат и диоксалат плутония (IV)*.

Одним из наиболее важных соединений Pu(VI) является *натрийплутонилацетат*, $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Это соединение розового цвета изоструктурно с аналогичными соединениями урана, нептуния и америция.

Карбиды, нитриды, силициды и сульфиды. Плутоний образует несколько бинарных соединений, которые представляют интерес ввиду их тугоплавкости. Свойства этих соединений даны в табл. 16.

Монокарбид образуется при взаимодействии двуокиси плутония с углеродом при 1600°C . Мононитрид может быть получен нагреванием трихлорида в токе безводного аммиака при 900°C ; он может быть получен легче при прямом взаимодействии хорошо отделенного металла с аммиаком при 650°C . Несмотря на то, что при более низких температурах образуются нитриды с большим количеством азота (высшие нитриды), таких соединений получено не было. В случае урана легко получаются соединения с азотом состава $\text{UN}_{1,75}$.

Таблица 16

Некоторые бинарные соединения плутония

Соединение	Цвет, внешний вид	Кристаллическая структура [185—187]	Плотность, г/см ³ *	Приблизительный температурный предел устойчивости в высоком вакууме, °C
PuC	Черный, полуметаллический	Кубическая, типа каменной соли	13,99	2000
PuN	Коричневый	Кубическая, типа каменной соли	14,22	1500
α -PuSi ₂	Серебристый, металлический	Тетрагональная, типа ThSi ₂	9,12	1000
β -PuSi ₂ [188]		Гексагональная, типа β -USi ₂	9,18	—
PuS _{1,33—1,5}	Черный	Кубическая, типа Ce ₃ S ₄	8,14	1200

* Плотность рассчитана на основе рентгеноскопических данных.

Дисилицид образуется при нагревании двуокиси плутония с небольшим избытком (по стехиометрическому расчету) дисилицида кальция в вакууме при 1550°С. Дисилицид — единственное соединение, хорошо устойчивое на воздухе; при нагревании до ~700°С оно медленно переходит в двуокись.

«Полуторийный сульфид» плутония может быть получен в графитовом тигле при продолжительном действии сероводорода на двуокись плутония при 1340—1400°С в отсутствие влаги или при взаимодействии трихлорида с сероводородом при 900°С. О наиболее важных соединениях плутония уже упоминалось. Дополнительные сведения по многим соединениям были даны Кеннингсом [174].

34. Поведение плутония при соосаждении. Любое соединение плутония может быть выделено из раствора

соосаждением с соответствующим «носителем», даже если концентрации ионов плутония слишком малы для достижения произведения растворимости. В общем случае в качестве носителей применяются плохо растворимые соединения. В табл. 17 представлены данные по соосаждению плутония для наиболее устойчивых степеней окисления. Сведения по этому вопросу очень обширны и в этой работе могут быть затронуты только очень кратко, однако наиболее важные методы очистки и аналитические операции, основанные на соосаждении, здесь описаны.

Таблица 17

Поведение индикаторных количеств плутония при соосаждении

Носитель	Pu (III)	Pu (IV)	Pu (VI)
Нерастворимые гидроокиси	C	C	C
Фторид лантана	C	C	NC
Фосфаты:			
фосфат циркония	NC	C	NC
фосфат висмута	C	C	NC
пирофосфат тория	NC	C	NC
гипофосфат тория		C	NC
Оксалаты:			
оксалат тория	C	C	NC
оксалат урана (IV)	C	C	NC
оксалат висмута	C	C	NC
оксалат лантана	C	C	NC
Иодаты:			
иодат циркония		C	NC
иодат тория		C	NC
иодат церия		C	NC
Уриилацетат натрия	NC	NC	C
Фениларсонат циркония	NC	C	NC
Перекись тория		C	
Арсонат висмута		C	NC

C — соосаждение происходит почти количественно при соответствующих условиях; NC — в оптимальных условиях может легко идти соосаждение менее 1—2% вещества.

Отделение плутония от нежелательных примесей основано на осаждении соединений, используемых в качестве носителей в различных условиях окисления. Большинство примесей, которые соосаждаются с плутонием, могут быть удалены побочным осаждением с носителями при условии, что плутоний переведен в такое окислительное состояние, которое не соосаждается.

В очень ранних работах по изучению плутония использовался *лантанофторидный* цикл; он все еще широко применяется в лабораторных исследованиях.

Уран после облучения нейтронами растворяется в азотной кислоте; после восстановления плутония сернистым газом (двуокисью серы) осаждается фторид лантана. С осадком соосаждаются плутоний и некоторые продукты деления, в частности редкоземельные элементы. Механизм осаждения $Pu(IV)$ на LaF_3 заключается в образовании аномально смешанных кристаллов [189]. Осадок растворяется, и после окисления плутония до $Pu(VI)$ вновь осаждается LaF_3 .

При таком вторичном осаждении фторида лантана редкоземельные элементы удаляются. Поскольку нептуний окисляется до шестивалентного состояния быстрее плутония, то эти два элемента могут быть легко отделены один от другого. Чаще всего для такого селективного окисления плутония используется бромат при комнатной температуре.

В *циркониево-фосфатном* цикле плутоний окисляется до $Pu(IV)$, например, горячей концентрированной азотной кислотой; затем осаждается фосфат циркония, который увлекает плутоний. Осадок растворяется, и плутоний окисляется до $Pu(VI)$. Фосфат циркония осаждается вторично, увлекая нерастворимые фосфаты, в то время как плутоний остается в растворе.

Нептуний и плутоний могут быть отделены друг от друга при осаждении фосфата циркония и предварительной обработкой раствора смесью гидразина и ионов $Fe(II)$. При этом плутоний восстанавливается до неосаждаемого $Pu(III)$, в то время как нептуний восстанавливается только до $Np(IV)$ и соосаждается количественно,

Фениларсонат циркония очень часто используется в радиохимических анализах для удаления из раствора четырехвалентных катионов. Он более избирателен по сравнению с фосфатом циркония. Фениларсонат циркония может быть использован для измерения процента $Pu(IV)$ в присутствии других валентных состояний, а также для отделения $Np(IV)$ от $Pu(III)$ или $Zr(IV)$ от $Pu(VI)$ и других подобных разделений.

Подобные вопросы разделения с помощью соосаждения наиболее полно рассматриваются в других работах [190].

35. Процессы с использованием фосфата висмута. Один из наиболее ранних процессов, предложенных для выделения плутония, основан на осаждении фосфата висмута и фторида лантана в качестве носителей. Эти процессы были первоначально разработаны Томпсоном и Сиборгом с сотрудниками в Металлургической лаборатории Чикагского университета во время второй мировой войны [191].

Уран после облучения нейтронами растворялся в азотной кислоте, затем добавлялся нитрит натрия для перевода плутония в четырехвалентное состояние. Фосфат висмута осаждался при определенных концентрациях серной и азотной кислот, чтобы предотвратить осаждение уранилфосфата. $Pu(IV)$ соосаждался количественно, несмотря на то, что в растворе остаются заметные количества висмута. $Pu(III)$ осаждается менее полно, чем $Pu(IV)$, несмотря на большее сходство структур фосфата $Pu(III)$ и фосфата висмута.

Фосфат висмута растворялся в концентрированной азотной кислоте. (Легкость отделения осадка фосфата висмута и относительная легкость его растворения являются очень важными факторами.) $Pu(IV)$ окислялся висмутатом натрия до $Pu(VI)$. При вторичном осаждении фосфата висмута с осадком увлекались нерастворимые фосфаты продуктов деления, в то время как окисленный плутоний оставался в растворе. Затем плутоний снова восстанавливался до $Pu(IV)$ и осаждался с фосфатом висмута. Этот цикл очистки повторялся, причем в качестве носителя использовался

фторид лантана. В процессе окисления — восстановления в присутствии фторида лантана происходит дальнейшая очистка. В конечной стадии фторид переводится в гидроокись лантана и растворяется в кислоте. В этот момент плутоний настолько сконцентрирован, что дальнейшая очистка может происходить без носителей, т. е. непосредственным осаждением соединений плутония.

36. Экстракция плутония растворителями. Плутоний подобно другим актинидным элементам экстрагируется из кислых растворов многими органическими растворителями, несмешивающимися с водой. Подобные экстракции часто применяются для отделения плутония от большинства элементов периодической системы. Этот метод основан на различном экстракционном поведении плутония при разных степенях окисления. Перечень наиболее тщательно исследованных растворителей, приведенный в табл. 18, показывает общий тип самых эффективных растворителей.

Таблица 18

Органические растворители, которые можно использовать для экстракции плутония из водных растворов

Этиловый эфир	Диэтилцеллозольв
Трибутилфосфат (ТБФ)	Дибутилкарбитол
Диизопропилкетон	Дибутокситетраэтиленгликоль («пентаэфир»)
Метилизобутилкетон («гексон»)	Триглицольдихлорид
Метил-п-амилокетон	

Этиловый эфир используется главным образом для экстракции Pu(VI) из азотнокислых растворов при больших концентрациях нитратных солей, таких, как нитрат аммония, нитрат кальция, нитрат магния или нитрат алюминия. Экстракция очень характерна для шестивалентных ионов актинидных элементов, за исключением некоторых галогенидов, и широко применяется в лабораторных исследованиях при работе с индикаторными количествами плутония.

Другие растворители, перечисленные в табл. 18, дают более высокий коэффициент распределения при экстрак-

ции Pu(IV) и Pu(VI). По этой и другим причинам эти растворители находят широкое применение в промышленных целях.

В настоящем разделе будет рассматриваться экстракция трибутилфосфатом (ТБФ), чтобы показать влияние различных условий на степень экстракции плутония. Обычно ТБФ разбавляется до 15—40%-ного раствора такими инертными растворителями, как керосин, бутиловый эфир или четыреххлористый углерод для улучшения физических характеристик растворителя. Данные, представленные здесь, относятся к 20%-ным растворам.

Экстракция ионов актинидных элементов из нитратных водных систем в ТБФ увеличивается в следующей последовательности:

Ионы плутония	Pu(III) $\ll$ Pu(VI) < Pu(IV)	
Четырехвалентные ионы	Th(IV) < Np(IV) < Pu(IV)	(высокая экстрагируемость)
Шестивалентные ионы	Pu(VI) < Np(VI) < U(VI)	(то же)
Пятивалентные ионы	Np(V)	(ограниченные данные показывают очень низкую экстрагируемость)
Трехвалентные ионы	Pu(III) < Am(III) < Cm(III) < и т. д.	(низкая экстрагируемость)

Некоторые данные представлены в табл. 19.

Таблица 19

Отношение распределения $E_{\text{орг. водн.}}^{\text{орг.}}$ плутония при экстракции трибутилфосфатом (20%-ный раствор в керосине)

Состав водной фазы	Pu(III) [192]	Pu(IV) [193]	Pu(VI) [192]
1M HNO ₃	0,01	1,5	0,7
3M HNO ₃	—	6,8	2,26
6M HNO ₃	0,01	19,6	2,86
10M HNO ₃	—	13	2,27
1M HNO ₃ , 3M NaNO ₃	—	19,0	—
1M HNO ₃ , 5M NaNO ₃	—	62	—

Увеличение концентрации азотной кислоты увеличивает коэффициент распределения, но наибольшее влияние оказывает увеличение концентрации нитрата натрия или других солей нейтральных нитратов, так как при этом образуются хорошо экстрагируемые комплексы $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$, которые конкурируют с комплексами плутоний — растворитель. Кроме того, в сильно кислых растворах полнее экстрагируются примеси. Следовательно, экстракция должна производиться из сильно концентрированных растворов солей в присутствии такого количества азотной кислоты, чтобы избежать гидролиза плутония, или из более разбавленных азотнокислых растворов в отсутствие высаливателей. Комплексообразующие агенты плутония, такие, как фтор-, оксалат-, сульфат- или фосфат-ионы, будут мешать экстракции.

Такие продукты деления, как церий, цирконий, ниобий, иод и рутений, при экстракции растворителями отделяются наиболее трудно.

С помощью экстракции растворителями плутоний может быть выгодно отделен от соседних элементов. Уран отделяется от плутония при восстановлении последнего до неэкстрагируемого трехвалентного состояния. Раствор органического растворителя, содержащий оба элемента, несколько раз приводится в соприкосновение с раствором нитрата в присутствии восстановителя плутония до трехвалентного состояния. Смесь нептуния и плутония легко разделяется в присутствии восстанавливающих агентов для получения смеси Np(IV) и Pu(III) . Нептуний затем экстрагируется, а плутоний остается. Отделение плутония от америция и других более тяжелых элементов происходит очень легко после того, как плутоний окислен до более высокой степени окисления.

В промышленной практике экстракция растворителями производится в насадочных или пульсирующих колоннах или в системе смесеразделяющих камер, в которых потоки водной фазы и фазы растворителя идут в противоположных направлениях (в случае многофазовых процессов).

Такие системы имеют омывающую очистительную камеру, в которой примеси с более низким коэффициентом распределения возвращаются в водную фазу.

В промышленных процессах известен так называемый «Редокс»-процесс (окисление — восстановление), в котором уран и плутоний отделяются от продуктов деления и друг от друга экстракцией метил-*n*-бутилкетон (гексоном). Раствор уранилнитрата окисляется и приводится в контакт с гексоном для экстракции U(VI) и Pu(VI) . Гексоновый слой промывается не очень кислым раствором нитрата алюминия для удаления примесей. Затем гексон приводится в контакт с раствором нитрата алюминия, содержащего восстановитель, который не действует на уран; при этом плутоний восстанавливается до трехвалентного состояния и переходит в водную фазу. Плутониевый продукт на этой стадии окисляется для реэкстракции, и сумма последовательных экстракций как окисленного плутония (с последующим восстановлением и удалением), так и Pu(III) повторяется несколько раз.

В промышленных так называемых «Пурекс»-процессах используется ТБФ, разбавленный растворителями типа керосина. Урановые бруски растворяются в азотной кислоте, плутоний закрепляется в четырехвалентном состоянии, и подбирается такая кислотность, чтобы Pu(IV) и U(VI) экстрагировались от продуктов деления. Примеси отмываются азотнокислым раствором, идущим противотоком к растворителю. В следующей стадии процесса растворитель приводится в контакт с азотнокислым раствором, содержащим восстановитель. U(VI) остается в фазе ТБФ, в то время как Pu(III) уходит. Для полного отделения от примесей как уран, так и плутоний проходят ряд дополнительных очисток.

Наиболее подробное обсуждение этих процессов, выходящее за пределы настоящей статьи, можно найти в других работах [194, 195].

37. Экстракция растворителями «кleshневидных» комплексов плутония. Известно большое число органических агентов, образующих в воде соединения с плутонием, которые нерастворимы и могут экстрагироваться из водных растворов неполярными органическими растворителями. Многие из этих соединений, такие, как α -гидроксикинолилат, нитробензоат или пирогаллат,

используются в анализах. Широко применяемый реагент — купферон (аммонийная соль нитрозофенилгидроксамина) образует соединение с $Pu(IV)$, которое хорошо экстрагируется в «клетчатой» форме. Ридберг [196] провел большую работу по исследованию ацетил-ацетоновых комплексов плутония и других тяжелых элементов.

Обычно рекомендуются β -дикетон, α -теноилтрифторацетон для образования «клетчатых» комплексов $Pu(IV)$, которые очень устойчивы и хорошо экстрагируются неполярными растворителями даже из сильно кислых растворов. Коэффициенты равновесия для образования комплексов ТТА с ионами различных металлов лежат в широких пределах от 10^{10} до 10^{-15} . Так как ионы $Pu(IV)$ наиболее сильно комплексуются, то при экстракции теноилтрифторацетоновых комплексов плутония последний очень хорошо отделяется от большинства примесей, включая трехвалентные актинидные или лантанидные элементы. В кислых растворах основными мешающими ионами являются ионы $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $Fe(III)$, $Ce(IV)$, $Sn(IV)$ и $Nb(V)$. Из тяжелых элементов экстрагируются $Pa(V)$, $Th(IV)$, $U(IV)$ и $Np(IV)$. Экстракция очень сильно зависит от присутствия кислоты (для четырехвалентных ионов экстракция зависит от кислотности в четвертой степени), поэтому при регулировании кислотности и концентрации ТТА возможен очень чувствительный контроль за процессом. Отсюда даже те элементы, которые имеют очень близкие коэффициенты равновесия, могут быть разделены. Комплексообразующие агенты препятствуют экстракции $Pu(IV)$.

$Pu(IV)$ легко отделяется от $U(VI)$, так как последний очень плохо экстрагируется неполярными растворителями в кислых средах. Плутоний отделяется от нептуния экстракцией ТТА в восстанавливающих условиях, когда $Np(IV)$ экстрагируется в слой растворителя, а $Pu(III)$ остается в водной фазе.

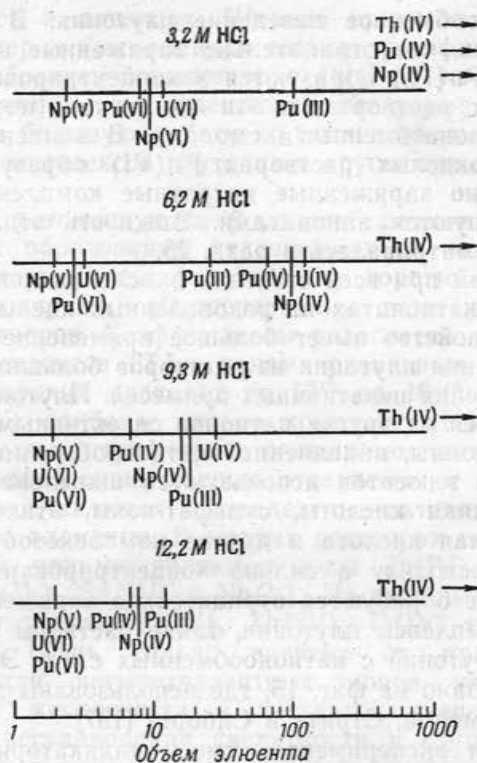
Промышленные процессы, в которых исследовалось отделение плутония и урана от элементов ядерного горючего, основаны на использовании экстракции ТТА [194].

38. Ионобменное поведение плутония. В разд. 25 упоминалось, что отрицательно заряженные комплексы $Pu(VI)$ и $Pu(IV)$ образуются в концентрированных солянокислых растворах, и эти комплексы легко сорбируются анионообменными смолами. В концентрированных азотнокислых растворах $Pu(VI)$ образует также отрицательно заряженные нитратные комплексы, которые сорбируются анионитами. Важность этих свойств также рассматривалась в разд. 25.

Плутоний при всех степенях окисления легко сорбируется на катионитах из разбавленных кислых растворов. Это свойство имеет большое применение для концентрирования плутония из растворов больших объемов и для удаления некатионных примесей. Плутоний может быть отделен от других катионов селективным вымыванием с колонны, наполненной катионообменной смолой. В качестве элюентов используются щавелевая, лимонная, молочная кислоты, сульфат-ионы, этилендиамин, тетрауксусная кислота и другие комплексообразующие агенты. Поскольку в сильно концентрированной соляной кислоте образуются отрицательно заряженные хлоридные комплексы плутония, такие растворы легко вымывают плутоний с катионообменных смол. Это графически показано на фиг. 15, где использованы данные из работ Даймонда, Стрита и Сиборга [197].

В серии экспериментов смесь индикаторных количеств тория, урана, нептуния и плутония в различных окислительных состояниях сорбировалась на катионите Дауэкс-50; после вымывания соляной кислотой производился радиохимический анализ. Относительные положения пиков кривых вымывания, полученные в этих экспериментах, представлены на фиг. 15 в логарифмическом масштабе. Показанное разделение не может быть количественно воспроизведено, но схематическое представление относительного порядка вымывания является правильным.

Поведение четырехвалентных ионов особенно удивительно. В неокисленном состоянии $Th(IV)$ является относительно большим ионом с высоким зарядом и очень хорошо сорбируется на смоле. Действительно, эффект



Фиг. 15. Положения пиков кривых вымывания тория, урана, нептуния и плутония при различных степенях окисления.

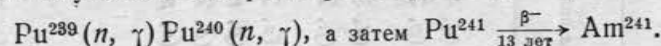
Показано влияние концентрации соляной кислоты на вымывание

действия масс ионов водорода при любой концентрации соляной кислоты недостаточен для вымывания иона тория с подходящей скоростью. Однако U(IV), Np(IV) и Pu(IV) обнаруживают возрастающую тенденцию к образованию хлоридных комплексов, а Pu(IV) может, в частности, довольно легко десорбироваться концентрированной соляной кислотой.

§ 3. АМЕРИЦИЙ (ЭЛЕМЕНТ 95)

А. ИСТОРИЯ АМЕРИЦИЯ

39. Открытие америция. Обзор свойств известных изотопов. Четвертый трансурановый элемент — америций — был открыт во время войны в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом, Морганом [198] и Гиорсо [199] в конце 1944 — начале 1945 гг. Первым открытым изотопом был Am^{241} , который получался при интенсивном облучении нейтронами плутония в ядерном реакторе по реакции



Изотоп Am^{241} распадается с испусканием α -частиц с периодом полураспада 470 лет. Элемент был назван «америцием» в честь Америки (символ Am). Это название было дано, чтобы подчеркнуть глубокое сходство между элементом 95 и его гомологом европием — членом лантанидного ряда, названного в честь Европы. Америций в природе не встречается.

Впервые в виде чистого соединения америций был выделен Кеннингемом [200] в Металлургической лаборатории в 1945 г. Плутоний, который отделяется от элементов ядерного горючего, подвергавшихся интенсивному облучению нейтронами, содержит заметные количества Pu^{241} . Следовательно, плутоний является постоянным источником изотопа Am^{241} , который накапливается в плутониевой фракции. Этим путем в настоящее время могут быть получены граммовые количества Am^{241} .

Большое число изотопов америция было получено при облучении мишеней из тяжелых элементов на циклотроне или при интенсивном облучении нейтронами образцов плутония или америция в реакторах. Эти изотопы и основные характеристики их распада даны в табл. 20. Схемы распада наиболее тщательно изученных изотопов представлены на фиг. 16. Изотоп Am^{243} заслуживает особого внимания, так как он более устойчив (период полураспада 7930 лет), чем Am^{241} . Это очень важно при химических исследованиях, так как при использовании Am^{241} заметное влияние оказывают

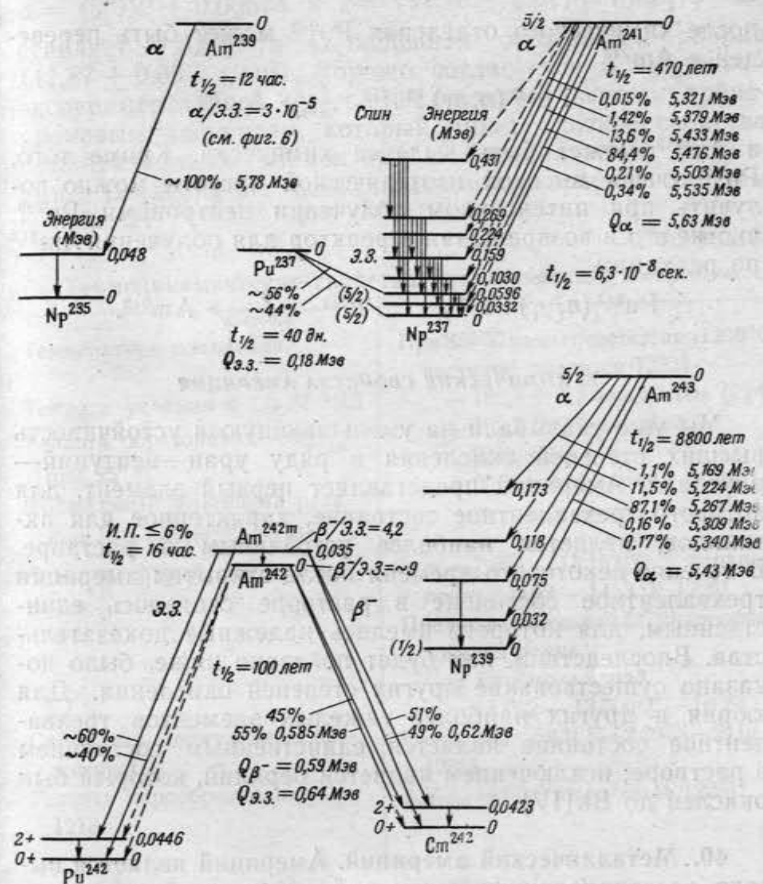
Изотопы амерция [129]

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия частиц, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв [130]
Am^{237} 1,3 часа	β^- з. $99^{+0}_{-0}\%$ α 0,005%	6,01	$\text{Pu}^{239} (d, 4n)$ $\text{Pu}^{239} (p, 3n)$	$Q_{\beta^-} = 1,43$ (выч.) $Q_{\alpha} = 6,11$
Am^{238} 1,86 часа	β^- з.	0,98; 0,58; 0,102 [201, 202]	$\text{Pu}^{239} (d, 3n)$ $\text{Pu}^{239} (p, 2n)$	$Q_{\beta^-} = 2,25$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,02$ (оцен.)
Am^{239} 12 час.	β^- з. $99^{+0}_{-0}\%$ α $4,1 \cdot 10^{-8}\%$ γ (с α) γ (с β^- з.)	5,78 0,048 0,04940; 0,05725; 0,06782; 0,1818; 0,2099; 0,2264; 0,2284; 0,2777; 0,2856 по- лучены из схемы распада Np^{239} [212]	$\text{Np}^{237} (\alpha, 2n)$ $\text{Pu}^{239} (p, n)$ $\text{Pu}^{239} (d, 2n)$ $\text{Pu}^{239} (\alpha, p, 3n)$	$Q_{\beta^-} = 0,86$ (выч.) $Q_{\alpha} = 5,93$
Am^{240} 50 час.	β^- з. γ	0,92 (14%); 1,02 (70%); 1,40 (15%) [202, 203]	$\text{Np}^{237} (\alpha, n)$ $\text{Pu}^{239} (d, n)$ $\text{Pu}^{239} (\alpha, p, 2n)$	$Q_{\beta^-} = 1,44$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 5,78$ (оцен.)
Am^{241} 470 лет 461,3 [221] 457*	α β^- -стабилен γ	5,535 (0,34%); 5,503 (0,21%); 5,476 (84,2%); 5,433 (13,6%); 5,379 (1,4%); 5,321 (0,015%); 5,241? (0,002%) [211] 0,02636; 0,03320 ⁺ ; 0,04346; 0,056; 0,05957 ⁺ ; 0,099; 0,103; 0,113; 0,130; 0,159; 0,165; 0,210; 0,270; 0,328; 0,370; 0,430 [204] (см. также [214—217]) + метастаб. $t_{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ сек. Куло- новское возбуждение Np^{237} дает уровни 0,332 и 0,076 кэв [213]	Pu^{239} м. з. н. ** Дочерний Pu^{241}	$Q_{\alpha} = 5,63$ $I = 5/2$
Am^{242} 16,01 часа	β^- 81% β^- з. 19% и п. $\leq 6\%$ γ	0,620 0,0422; 0,0445 [210]	Pu^{239} м. з. н. $\text{Am}^{241} (n, \gamma)$	$Q_{\beta^-} = 0,62$ $Q_{\beta^-} = 0,67$ $Q_{\alpha} = 5,53$ (выч.)
Am^{242} 100 лет	β^- 90% β^- з. 10% γ	0,585 [205] 0,0422; 0,0446 [205]	$\text{Am}^{241} (n, \gamma)$	$Q_{\beta^-} = 0,59$ $Q_{\beta^-} = 0,64$ $Q_{\alpha} = 5,50$ (выч.)

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия частиц, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв [30]
Am^{243}	α β -стабилен γ	5,340 (0,17%); 5,309 (0,16%); 5,267 (87,1%); 5,224 (11,5%); 5,169 (1,1%) [206] 0,075	Am^{242} (n, γ) Pu^{239} м. з. н.	$Q_\alpha = 5,43$ $I = 5/2$
Am^{244} 26 мин.	$\beta^- > 94\%$ з. з. $3,9 \cdot 10^{-20}\%$ [218]	1,5 [207]	Am^{243} (n, γ)	$Q_\alpha = 5,34$ (выч.) $Q_{\beta^-} = 1,50$
Am^{245} 1,98 часа	β^- [168] γ	0,905 [168] 0,036; 0,120; 0,143; 0,156; 0,232; 0,255 [168]	Pu^{239} м. з. н. Pu^{244} (n, γ) [168]	$Q_{\beta^-} = 0,90$ $Q_\alpha = 5,17$ (оцен.)
Am^{246} 25 мин.	β^- [208] γ	1,2 [208] 0,019; 0,103; 0,795; 1,069 [209]	Pu^{239} м. з. н. [208]	$Q_{\beta^-} = 2,29$ $Q_\alpha = 5,00$ (оцен.)

* Р. Огаф, J. Уайлман, L. Годд, неопубликованные результаты, 1956.
 ** м. з. н. — многократный захват нейтронов.

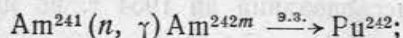
эффекты, связанные с α -излучением, удельная активность которого составляет $7 \cdot 10^{13}$ распад/мин·г. Большинство химических исследований до 1954 г. по необходимости



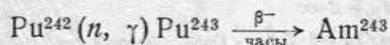
Фиг. 16. Схема распада изотопов америция.

выполнялось с изотопом Am^{241} . В последнее время использование изотопа Am^{243} в миллиграммовых количествах становится все более доступным. Изотоп Am^{243} может быть получен достаточно чистым по изотопическому

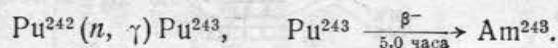
составу следующим образом. При облучении Am^{241} нейтронами образуется Pu^{242}



после химического отделения Pu^{242} может быть переведен в Am^{243}



и Am^{243} может быть выделен химически. Кроме того, Pu^{242} очень высокой изотопической чистоты можно получить при интенсивном облучении нейтронами Pu^{239} , очистке его и возвращении в реактор для получения Am^{243} по реакциям



Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМЕРИЦИЯ

Мы уже указывали на уменьшающуюся устойчивость высших степеней окисления в ряду уран—нептуний—плутоний. Америций представляет первый элемент, для которого трехвалентное состояние, характерное для актинидов, является наиболее устойчивым в растворе. В течение некоторого времени после открытия америция трехвалентное состояние в растворе считалось единственным, для которого имелись надежные доказательства. Впоследствии, как будет показано ниже, было доказано существование других степеней окисления. Для кюрия и других наиболее тяжелых элементов трехвалентное состояние является единственным состоянием в растворе; исключением является берклий, который был окислен до Bk(IV) .

40. Металлический америций. Америций является высоко электроположительным элементом, и восстановление его соединений до металла может быть достигнуто только в безводном состоянии посредством таких сильных восстановителей, как щелочные и щелочноземельные металлы. Так, Веструм и Эйринг [222] восстанавливали AmF_3 парами бария при 1200°C . Плотность металлического америция составляет $11,7 \pm 0,3 \text{ г/см}^3$ [222].

Рентгеноструктурный анализ [223] америция показал, что он имеет двойную гексагональную структуру плотной упаковки со следующими параметрами решетки: $a = (3,642 \pm 0,005) \text{ \AA}$ и $c = (11,76 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Радиус составляет $1,82 \text{ \AA}$, а вычисленная плотность, равная $(11,87 \pm 0,05 \text{ г/см}^3)$, хорошо согласуется с найденной экспериментально. Америций является первым трансурановым элементом, который имеет близкое сходство с лантанидными элементами в металлическом состоянии. Сведения по металлическому америцию собраны в табл. 21.

Таблица 21

Термодинамические свойства металлического америция

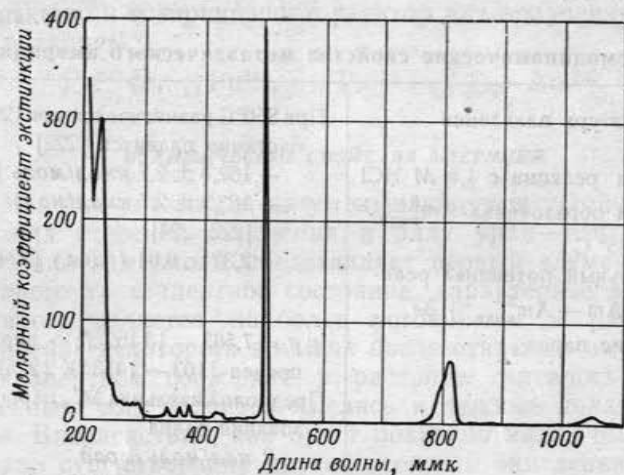
Температура плавления	При 850°C размягчается; при 1200°C частично плавится [222]
Теплота реакции с $1,5 \text{ M HCl}$	$-162,3 \pm 2,7 \text{ ккал/моль}$ [224]
Теплота образования $\text{Am}_{\text{водн}}^{3+}$ при 25°C	$-163,2 \pm 2,7 \text{ ккал/моль}$ [222, 224]
Формальный потенциал реакции: $\text{Am} \rightarrow \text{Am}_{\text{водн}}^{3+} + 3e^-$	$+2,32 \pm 0,04$ (оцен.) [224]
Давление паров	$\lg p = 7,563 - 13\,162/T$; верхний предел $1103 - 1453^\circ\text{K}$ [225] Предположительная ΔC_p парообразования равна $-2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
Свободная энергия парообразования	$\lg p = 11,092 - 13\,700/T - \lg T$ $\Delta F = 62\,690 - 50,76T - 2,303(-2) \lg T$ [225]
Теплота парообразования при 1273°K	$\Delta H_{1273} = 60,2 \text{ ккал/моль}$ [225]

41. Am(II) . Можно было ожидать, что Am(II) , имеющий наполовину заполненную $5f^7$ электронную конфигурацию, будет аналогично Sm(II) довольно устойчивым. Однако отдельные исследования [226] по получению Am(II) не были подтверждены, а попытки получить его в тех же условиях, в которых образуются Sm(II) и

Yb(II), оказались безуспешными [227]. Потенциал пары $\text{Am}^{+2} - \text{Am}^{+3} > +1,5$ в.

Металлический америций при недостатке кислорода реагирует с последним, образуя AmO — соединение не ионного, а металлического характера, подобно NpO и PuO . Известен также металлический гидрид AmH_2^1 .

42. Am(III). Ион Am(III) в разбавленных кислотах придает растворам розовую окраску, переходящую в желтую при увеличении концентрации. Спектры поглощения Am(III) показаны на фиг. 17 [229]. Пик спектра



Фиг. 17. Спектр поглощения Am(III) в 1М HClO_4 .

поглощения при 503 мкм настолько резкий, что аппаратные дефекты могут давать отклонения от закона Бээр — Ламберта, когда он используется для анализа. Пики при 503 и 812 мкм аналогичны пикам Eu(III) , но имеют значительно большие коэффициенты экстинкции, что указывает на большее влияние экранирования 5f-электронов. Было показано, что линия поглощения при 503 мкм разрешается на четыре очень резкие линии,

¹⁾ F. H. Ellinger, неопубликованная работа, 1955.

если измерения делаются спектрографом с дифракционной решеткой [228]. В сильно кислых растворах азотной или серной кислоты коэффициенты экстинкции заметно изменяются, а при комплексообразовании наблюдается небольшое изменение основных пиков [230].

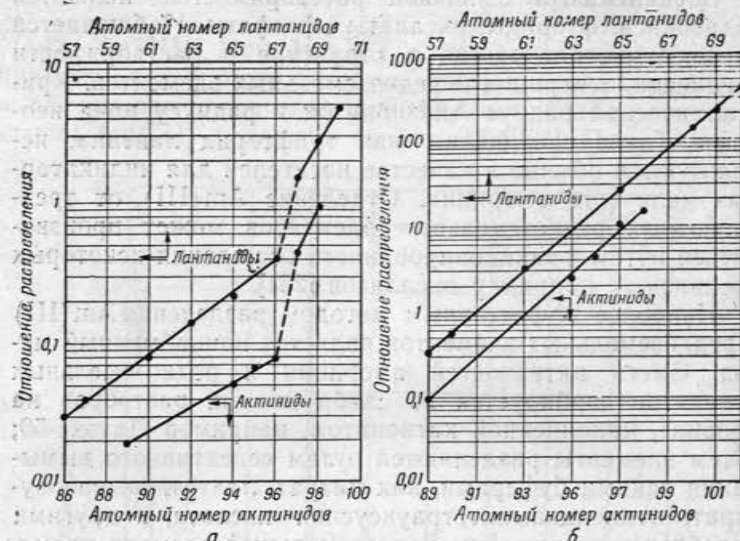
Соединениями с низкой растворимостью являются гидроокиси, фториды, оксалаты и фосфаты. Наблюдается очень близкое сходство в структуре и растворимости соединений америция и редкоземельных элементов. Кристаллический радиус Am^{3+} близок к радиусу иона неодаима. Такие соединения, как трифторид лантана, используются обычно в качестве носителей для индикаторных количеств америция. Отделение Am(III) от трехвалентных редкоземельных элементов может производиться путем фракционированного осаждения некоторых соединений, например оксалатов [231].

Наиболее эффективным методом разделения Am(III) и редкоземельных элементов является ионообменный метод. Смесь активностей америция и редкоземельных элементов сорбируется из слабо кислых растворов на колонне, наполненной катионитом, например Дауэкс-50; затем элементы разделяются путем селективного вымывания такими буферами, как цитрат, лактат, оксиизобутират, этилендиаминтетрауксусная кислота, и другими подобными элюентами. Редкоземельный элемент прометий отделить труднее, так как его поведение при элюировании в большинстве случаев очень сходно с поведением америция.

Наиболее полное разделение достигается, когда используется 13М HCl . Америций, кюрий и другие трехвалентные актиниды вымываются значительно раньше, чем начинает вымываться первый редкоземельный элемент (лютеций). При этом интересно отметить положения пиков вымывания америция и кюрия. Было найдено, что относительный порядок вымывания меняется с изменением молярности соляной кислоты. В 13М HCl америций вымывается первым, что указывает на его сильную тенденцию к образованию хлоридных комплексов [197].

Am(III) и Cm(III) могут слабо экстрагироваться органическими растворителями, которые нами уже рассматривались при обсуждении экстракции нептуния и

плутония в высших валентных состояниях (см. табл. 18, стр. 90). Однако при определенных условиях можно получить хороший коэффициент разделения между кислым водным раствором и неразбавленным *n*-трибутилфосфатом. На фиг. 18 даны коэффициенты экстракции



Фиг. 18. Коэффициенты распределения при экстракции трехвалентных лантанидов и актинидов трибутилфосфатом.

а — из 12М НСl; б — из 15,6М ННО₃ [неопубликованные данные Д. Пеппарда (Аргоннская национальная лаборатория) и П. Грея (Калифорнийский университет)].

актинидов и редкоземельных элементов трибутилфосфатом из 12М НСl и 15,6М ННО₃. Эти коэффициенты достаточно различаются, чтобы при определенных условиях соседние элементы, такие, как кюрий и америций, можно было отделить друг от друга [232].

Другие методы очистки америция, связанные с переводом его в высшие состояния окисления, будут обсуждаться ниже.

43. Am(IV). Эта степень окисления хорошо известна для соединений в твердом состоянии, что будет рассмот-

рено в разд. 46. Однако доказательства существования Am(IV) в водных растворах отсутствуют. Это становится понятным, если учесть, что потенциал пары Am(III)—Am(IV) по оценке составляет $-2,44$ в [233].

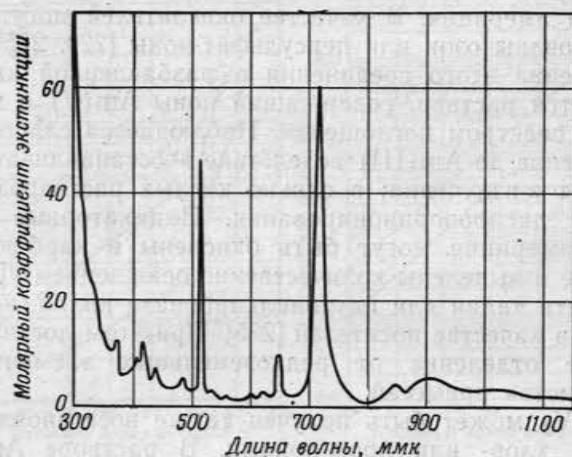
44. Am(V). Впервые был получен при окислении Am(III) в растворе карбоната калия гипохлоритом натрия [234]. Am(V) осаждался в виде двойного карбоната калия и америция. В качестве окислителей могут быть использованы озон или персульфат-ионы [229, 235]. При растворении этого соединения в разбавленной кислоте образуется раствор, содержащий ионы Am(V) с характерным спектром поглощения. Наблюдается слабое восстановление до Am(III) вследствие восстанавливающего действия α -излучения: в сильно кислых растворах идет реакция диспропорционирования. Индикаторные количества америция могут быть окислены в карбонатном растворе и выделены количественно осаждением уранилкарбоната калия или плутонилкарбоната калия, используемых в качестве носителей [235]. При этом достигается хорошее отделение от редкоземельных элементов и большинства примесей.

Am(V) может быть получен также восстановлением Am(VI) хлор- или бром-ионами. В растворе Am(VI) восстанавливается со скоростью 4% в час благодаря восстанавливающему действию α -излучения. Восстановления америция до Am(III) не происходит до тех пор, пока полностью не исчезнут шестивалентные ионы, Генн [236] получил чистый раствор Am(V), пропуская раствор Am(VI) в 1М НСlО₄ через колонну, наполненную катионитом Дауэкс-50. Смола мгновенно восстанавливала америций до Am(V), который проходил через колонну, в то время как примесь Am(III) прочно сорбировалась на смоле.

Наличие некоторых линий в спектре поглощения указывает на существование иона AmO₂⁺ в кислом растворе. Химическое сходство Am(V), PuO₂⁺ и NpO₂⁺ очень велико. Были выделены [237] твердые соединения RbAmO₂CO₃ и NH₄AmO₂CO₃ и подвергнуты рентгеноструктурному анализу [238]. Инфракрасный спектр

показывает, что существует ионная структура AmO_2^+ . Обратимость реакции пары $\text{Am(V)}-\text{Am(VI)}$ указывает на механизм простого электронного перехода. Предполагается, что Am(VI) должен существовать в виде AmO_2^{2+} .

Во многих лабораториях были определены спектры поглощения Am(V) в среде хлорной, соляной и серной кислот. На фиг. 19 [229] показан спектр поглощения

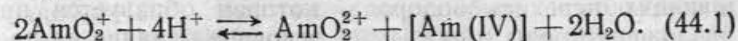


Фиг. 19. Спектр поглощения Am(V) в 1M HClO_4 .

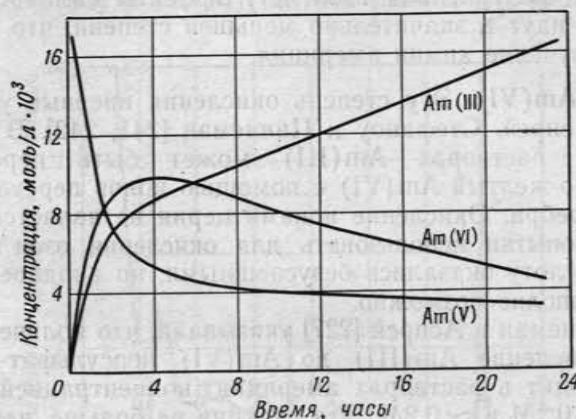
в 1M HClO_4 , где комплексообразование очень незначительно. В анализах использовался пик при 717 мкм .

Для изучения реакции диспропорционирования Am(V) в хлорной [236, 239], соляной [240] и серной [232] кислотах применялась фотоспектрометрия. Заметное диспропорционирование идет только в сильных кислотах; в этом заключается резкое отличие от диспропорционирования Pu(V) . Кривые скорости диспропорционирования в 6M HClO_4 даны на фиг. 20 [229]. Установлено, что реакция диспропорционирования Am(V) является реакцией второго порядка по отношению к концентрации Am(V) и реакцией четвертого порядка по отношению к концентрации ионов водорода; таким

образом, диспропорционирование может быть записано в виде

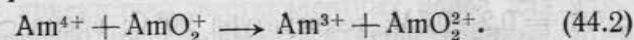


При этом постулировано положение о существовании Am(IV) , хотя спектральные доказательства отсутствуют,

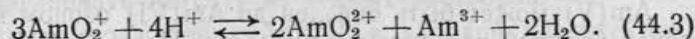


Фиг. 20. Диспропорционирование Am(V) в 6M HClO_4 .

так как он немедленно разрушается путем восстановления водой, образующимися восстановителями или в результате реакции



Объединяя это уравнение с вышенаписанным уравнением диспропорционирования, получаем



Действительное равновесие диспропорционирования никогда не достигается вследствие эффектов самовосстановления под действием α -излучения и возможности превращения всего америция в Am(III) .

Самовосстановление $\text{Am}^{241}(\text{V})$ в растворах хлорной [236, 239] и серной кислот [230] составляет около 2% в час. Скорость самовосстановления заметно ниже

в растворе 0,5M HCl [240]. Заметное увеличение скорости имеет место при добавлении соединений, разрушающих перекись водорода, которая образуется при разложении воды и оказывает основное влияние на процесс восстановления.

В чистых растворах долгоживущего изотопа Am^{243} (период полураспада 7930 лет) эффекты самовосстановления идут в значительно меньшей степени, что облегчает изучение химии америция.

45. Am(VI). Эту степень окисления впервые установили Аспрей, Стефану и Пиннеман [241, 242]. В слабых кислых растворах Am(III) может быть переведен в светло-желтый Am(VI) с помощью ионов персульфата или серебра. Окисление ионами церия не является полным; попытки использовать для окисления озон и иодную кислоту оказались безуспешными, но анодное окисление вполне возможно.

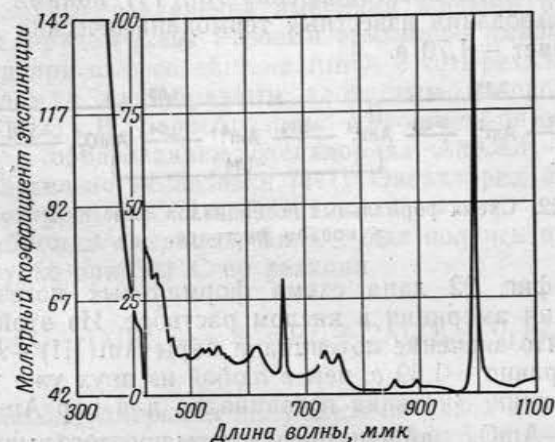
Пиннеман и Аспрей [227] указывали, что количественное окисление Am(III) до Am(VI) персульфат-ионом происходит в растворах америция с концентрацией в пределах 10^{-8}M и $\sim 0,2\text{M}$. Эта реакция не больше, чем первого порядка, по отношению к америцию. Очень существенно, что концентрация ионов водорода должна быть низкой, чтобы предотвратить разрушение персульфат-иона с последующим образованием перекиси водорода, которая восстанавливает Am(VI) . Предполагаемыми условиями окисления являются: $\text{H}^+ \leq 0,1\text{M}$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 0,2-0,5\text{M}$; температура 90°C ; время ~ 15 мин. Это окисление может проводиться в растворах хлорной, азотной или серной кислот, но не в солянокислом растворе.

Am(V) может быть окислен до Am(VI) озоном в горячей хлорной или азотной кислотах. Ионы Ce(IV) или серебра также эффективно действуют при этом окислении. В результате диспропорционирования Am(V) в сильно кислых растворах частично переходит в Am(VI) .

Электролитическое окисление до Am(VI) является неполным и неустойчивым в простом электролизере. Генн получил быстрое и почти количественное окисление

в электролизере с тремя отделениями, когда америций находился непосредственно в прианодном пространстве [236]. При этом могут быть использованы растворы 1M HNO_3 или 1M HClO_4 или раствор 6M HClO_4 при 0°C .

Химическое поведение Am(VI) подобно поведению U(VI) , Np(VI) и Pu(VI) , и, несомненно, ион имеет вид



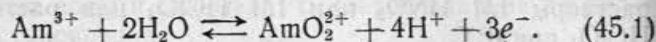
Фиг. 21. Спектр поглощения Am(VI) в 1M HClO_4 .

AmO_2^{2+} . В присутствии шестивалентных ионов для удаления примесей могут осаждаться нерастворимые фториды (вероятно, с KF). Органические растворители, такие, как этиловый эфир или метилизобутилкетон, будут экстрагировать Am(VI) из водных растворов.

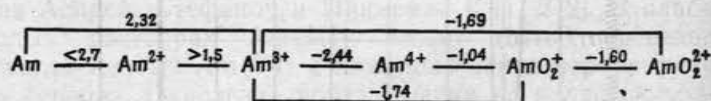
Спектр поглощения AmO_2^{2+} в хлорной кислоте дан на фиг. 21 [229]. При анализах используются пики при ~ 995 и 1667 мкм.

Формальный потенциал пары $\text{AmO}^\infty - \text{AmO}_2^{2+}$, составляющий $-1,60$ в, найден на основании определения потенциалов пар $\text{Ce(III)} - \text{Ce(IV)}$ и $\text{Hg}_2^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ в растворах 1M HClO_4 с платиновыми электродами высокой степени чистоты [243].

Потенциал окисления¹⁾ Am(III) до Am(VI), полученный при окислении Ce(IV), составляет $-1,67$ в для реакции

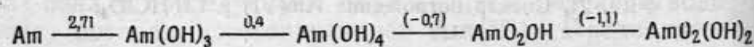


Согласно косвенным определениям Генна [236], потенциал этой реакции, вычисленный на основании измерения теплоты восстановления Am(VI) ионами Fe(II) и использования известных термодинамических данных, составляет $-1,70$ в.



Фиг. 22. Схема формальных потенциалов окисления америция в кислом растворе.

На фиг. 22 дана схема формальных потенциалов окисления америция в кислом растворе. Из этой схемы видно, что значение потенциала пары Am(III)—Am(VI) скорее равно $-1,69$ в, чем в любой из двух уже указанных величин. Значения потенциалов для пар Am—Am²⁺ и Am⁴⁺—AmO₂⁺ найдены посредством простого вычитания.



Фиг. 23. Схема потенциалов окисления америция в щелочном растворе.

На фиг. 23 дана схема потенциалов окисления Латимера в щелочном растворе [244]. Значения этих потенциалов следует рассматривать как оценочные, а не как полученные экспериментально.

46. Безводные соединения америция. Когда америций осаждается в водном растворе в виде нерастворимой гидроокиси и затем прокаливается на воздухе, то образуется черный окисел, соответствующий формуле

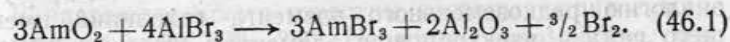
¹⁾ J. P. Nigou, неопубликованная работа (см. [227]).

AmO₂. Он может быть восстановлен до оранжево-красного Am₂O₃ действием водорода при высоких температурах. Окисел AmO₂ имеет структуру типа флюорита и изоструктурен с окислами UO₂, NpO₂ и PuO₂.

Am₂O₃ имеет кубическую структуру, типичную для полтораокисей редкоземельных элементов. Другой кристаллической модификацией Am₂O₃ является гексагональная структура [245] (см. табл. 6, стр. 22).

Галоидные соединения америция впервые были получены Фридом [246]. Розовый *трихлорид америция* получался при взаимодействии AmO₂ с четыреххлористым углеродом и газообразным хлористым водородом при 800—900° С. В парообразном состоянии он гидролизует с образованием оксихлорида AmOCl, который был тщательно исследован [247]. Оксихлорид америция изоструктурен PuOCl и PrOCl.

Трибромид америция, AmBr₃, был получен в запаянной трубке при 500° С по реакции



Триодид америция получался по такой же реакции. При обработке двуокиси америция смесью фтористого водорода с кислородом при 600—750° С получается розовый *трифторид америция*, в то время как двуокись нептуния или плутония в тех же условиях переходит в тетрафторид.

Аспрей [248] успешно получил *тетрафторид америция* при действии газообразного фтора на двуокись или трифторид америция при 500° С и давлении в 1 атм. Аспрей получил также KAmF₆ при действии фтора на KAmO₂CO₃. Кристаллографические характеристики галоидных соединений америция уже приводились. Эти соединения изоструктурны с аналогичными соединениями плутония.

Единственным шестивалентным соединением америция известного состава и структуры является лимонно-желтый *америцилацетат натрия* NaAmO₂(C₂H₃O₂)₃, изоструктурный с аналогичными соединениями урана, нептуния и плутония.

Из пятивалентных соединений америция $\text{RbAmO}_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{AmO}_2\text{CO}_3$ и KAmO_2F_2 идентифицировались рентгенографически [237, 249, 250].

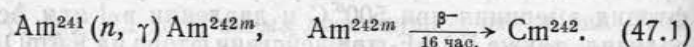
Параметры решеток для большинства кристаллических соединений америция приведены в табл. 6 (стр. 22).

§ 4. КЮРИЙ (ЭЛЕМЕНТ 96)

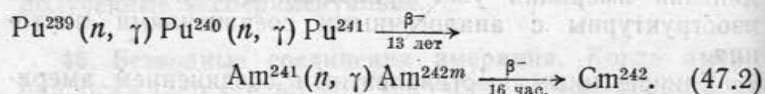
47. Открытие кюрия. Обзор свойств известных изотопов. Первый изотоп элемента 96, который идентифицировался как Cm^{242} , был обнаружен в 1944 г. Сиборгом, Джеймсом и Гиорсо [251] среди продуктов облучения Pu^{239} ионами гелия с энергией 32 Мэв. Изотоп Cm^{242} получался по реакции $\text{Pu}^{239}(\alpha, n)\text{Cm}^{242}$. Открытию кюрия предшествовало открытие америция. Впервые в виде чистого соединения кюри выделены Вернер и Перлман в 1947 г. [252].

Название «кюрий» было дано, чтобы подчеркнуть аналогию редкоземельного элемента гадолиния, имеющего семь 4f-электронов, с элементом 96, который содержит такое же количество 5f-электронов. Гадолиний был назван в честь великого финского исследователя редкоземельных элементов Гадолини; кюрий был назван в честь Пьера и Мари Кюри, выдающихся исследователей в области естественной радиоактивности. Кюрий представляет особый интерес, так как им заканчивается первая половина переходного ряда актинидов.

Изотоп Cm^{242} был получен также в ядерном реакторе по реакции



Кюрий получается также по реакции

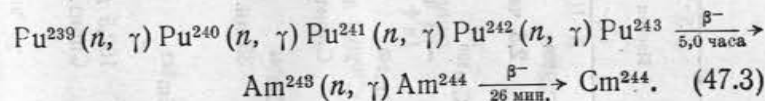


Таким путем для химических исследований были получены значительно большие количества кюрия, чем на циклотронах.

Изотоп Cm^{242} распадается с испусканием α -частиц (энергия наиболее характерной группы 6,110 Мэв) с периодом полураспада 162,5 дня. Долгоживущий изотоп полония имеет близкий по величине период полураспада (138,3 дня). Химические исследования обоих элементов затруднены опасностью отравления, вызываемого интенсивным α -излучением. Удельная активность Cm^{242} составляет 10^{14} распад/мин·мг. В результате такой реакции водные растворы Cm^{242} разлагаются; некоторые продукты разложения, такие, как перекись водорода, мешают химическим реакциям. Точный контроль температуры растворов или соединений, например в экспериментах по магнитной восприимчивости, затрудняется вследствие эффектов разогревания. Если бы можно было получить большой кусок металлического кюрия, то он немедленно разогрелся бы до раскаленного состояния; выделяющаяся энергия составляет 1230 вт/г. Кристаллические решетки соединений разрушаются вследствие эффектов отдачи, вызываемых α -частицами.

В настоящее время известны изотопы кюрия с массовыми числами 238—250. Изотопы более легкие, чем Cm^{243} , могут быть получены при облучении плутония ионами гелия высоких энергий. Более тяжелые изотопы получают в реакторах с потоком нейтронов большой плотности в результате однократного или многократного захвата нейтронов ядрами плутония или легких изотопов кюрия. Основные характеристики распада этих изотопов даны в табл. 22. Схемы распада наиболее тщательно изученных изотопов кюрия показаны на фиг. 24.

Изотоп Cm^{244} имеет особенно важное значение для химических исследований, так как он может быть получен в количестве нескольких миллиграммов и чаще всего очень чистым по изотопическому составу. Период полураспада его составляет 19,4 лет, а удельная активность в 43 раза меньше, чем у Cm^{242} . Он может быть получен в реакторе с большой плотностью потока путем захвата нейтронов по реакции



Изотопы юрия [129] Таблица 22

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия частиц, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв [130]
Sm^{238} 2,5 часа	β з. $< 90\%$ α $> 10\%$	6,50	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 5n)$	$Q_{\beta, \alpha} = 1,09$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,63$
Sm^{239} ~ 3 часа	β з. ~ 100%		$\text{Pu}^{239} (\alpha, 4n)$	$Q_{\beta, \alpha} = 1,74$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,50$ (оцен.)
Sm^{240} 26,8 дня α Спонт. деление $1,9 \cdot 10^6$ лет	α	6,25	$\text{Th}^{232} (C, 4n)$ $\text{Pu}^{239} (\alpha, 3n)$	$Q_{\beta, \alpha} = 0,08$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,38$
Sm^{241} 35 дн.	β з. $99+0\%$ α $0,96\%$ [202] γ	0,472 [202]	$\text{Pu}^{239} (\alpha, 2n)$	$Q_{\beta, \alpha} = 0,85$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,30$ (оцен.)
Sm^{242} 162,5 дня α Спонт. деление $7,2 \cdot 10^6$ лет	α β -стабилен γ	6,110 (73,7%); 6,066 (26,3%) 5,965 (0,035%) 0,044; 0,100; 0,157 [254] 0,210; 0,562; 0,605 [209] 0,0441; 0,1019; 0,1577 [258, 259]	$\text{Pu}^{239} (\alpha, n)$ $\text{Am}^{241} (d, n)$ Дочерний Am^{242} Дочерний Cf^{248}	$Q_{\alpha} = 6,21$
Sm^{243} 35 лет	α β -стабилен γ	6,003 (1%); 5,985 (8%); 5,777 (79%); 5,732 (12%); 5,672 (2%) * 0,04464; 0,04940; 0,05725; 0,0614; 0,06782; 0,1061; 0,2099; 0,2284; 0,2546; 0,2731; 0,2777; 0,2856; 0,3161; 0,3345 полу- чены из схемы рас- пада Np^{239} [137, 212]	$\text{Sm}^{242} (n, \gamma)$ Дочерний Bk^{243}	$Q_{\alpha} = 6,19$
Sm^{244} 18,4 года α [256] Спонт. деление $1,4 \cdot 10^7$ лет	α β -стабилен γ	5,798 (76,7%); 5,755 (23,3%) 5,655 (0,014%) 0,043; 0,100; 0,150 [209] 0,0429 [258, 259]	$\text{Sm}^{243} (n, \gamma)$ Дочерний Am^{244}	$Q_{\alpha} = 5,89$
Sm^{245} 2 · 10 ⁴ лет [255] 1,4 · 10 ⁴ лет [168]	α β -стабилен γ	5,36 [255] 0,101 (80%); 0,173 (13%) [209]	Pu^{239} м. з. н. ** Дочерний Bk^{245}	$Q_{\alpha} = 5,62$
1,2 · 10 ⁴ лет [256]			$\text{Sm}^{244} (n, \gamma)$	

Химическое отделение Am^{243} (которое может быть осуществлено так, как описано в разд. 39) желательно производить до конечного получения кюрия. В результате облучения образца Pu^{239} весом 350 мг в MTR (реактор для испытания материалов в Айдахо) при общей плотности потока нейтронов 10^{22} получено не менее 3 мг кюрия с изотопическим составом: Cm^{242} — 1,84%, Cm^{244} — 95,5%, Cm^{245} — 1,27%, Cm^{246} — 1,36% и Cm^{247} — 0,016% [253]. При дальнейшем облучении нейтронами Cm^{244} образуется значительно большее количество тяжелых долгоживущих изотопов Cm^{245} и Cm^{246} , которые наиболее удобны в химических исследованиях.

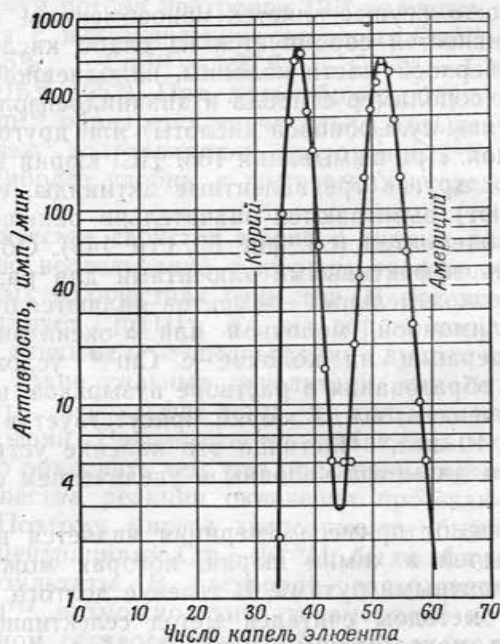
48. Химические свойства кюрия в водных растворах. Большинство исследований с кюрием производилось на индикаторных количествах вещества. В водных растворах присутствует $\text{Cm}(\text{III})$. До сих пор не получено достоверных данных о существовании других степеней окисления. Такие сильные окислители, как бихромат-, перманганат-, персульфат-ионы и ионы серебра, не окисляют кюрий. Невозможность наблюдать окисление можно было объяснить тем, что при индикаторных количествах вещества реакции окисления протекают очень медленно. Поэтому многие эксперименты были повторены с концентрациями $\text{Cm} \sim 10^{-5} \text{M}$; были получены такие же результаты. В растворах, содержащих смесь Am^{241} и Cm^{242} , возможно окислить америций до $\text{Am}(\text{V})$ в карбонатном растворе или до $\text{Am}(\text{VI})$ в кислом растворе, в то время как кюрий остается неокисленным. Точно так же эксперименты по окислению Cm^{244} не дали положительных результатов. Кажется вероятным, однако, что будут еще найдены условия существования $\text{Cm}(\text{IV})$, $\text{Cm}(\text{V})$ или $\text{Cm}(\text{VI})$ в водных растворах. Экстраполяция значений потенциалов пар (III)—(IV), (III)—(V) или (III)—(VI) с увеличением атомного номера указывает на такую возможность (см., например, фиг. 2, стр. 14).

$\text{Cm}(\text{III})$ по своему поведению очень напоминает другие трехвалентные актиниды и редкоземельные элементы. Он легко соосаждается с фторидами, оксалатами и гидроокисями редких земель. При макроконцентра-

циях трифторид кюрия осаждается непосредственно при действии фтористоводородной кислоты. Растворимыми соединениями являются: хлорид, бромид, иодид, перхлорат, нитрат и сульфат кюрия. Отделение от редкоземельных элементов происходит сравнительно трудно и лучше всего осуществляется ионообменным методом. Смесь активностей сорбируется из слабо кислого раствора в верхней части колонны, наполненной смолой Дауэкс-50 (сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий группы сульфоновой кислоты) или другой устойчивой смолы. При вымывании 13М HCl кюрий (а также америций и другие трехвалентные актиниды, если они присутствуют) вымываются значительно раньше редкоземельных элементов (см. фиг. 30, стр. 145). Обычными, но не очень эффективными элюентами для разделения кюрия и редкоземельных элементов являются буферные растворы лимонной, молочной или α -оксиизомасляной кислот. Операции на колонне с Cm^{242} усложняются вследствие образования в растворе пузырьков, вызываемых α -излучением, когда кюрий присутствует в количестве более 10 мкг. Частично это явление устраняется увеличением диаметра колонны и увеличением скорости потока.

Отделение от примеси америция является наиболее частой задачей в химии кюрия, которая может быть решена различными путями. В течение долгого времени наилучшим методом считался метод селективного разделения на ионообменных колоннах буферными растворами лимонной, молочной, винной или α -оксиизомасляной кислот. На фиг. 25 видно, что возможно полное разделение. Однако существуют и другие способы отделения кюрия от америция. Америций и кюрий экстрагируются трибутилфосфатом из концентрированных растворов соляной или азотной кислот с хорошим коэффициентом распределения [232] (см. фиг. 18). Эти коэффициенты достаточно различны, так что возможно хорошее разделение двух элементов. В присутствии больших количеств америция выгодно использовать его способность к окислению. Как указывали Стефану и Пиннеман [261], окисление америция происходит в растворах разбавленных кислот персульфат-ионами при

70—95°С в течение нескольких минут; затем осаждается фторид лантана, используемый в качестве носителя для кюрия. Генн [236] предлагает анодное окисление америция до Am(VI) в разбавленных растворах азотной и



Фиг. 25. Разделение америция и кюрия на катионите Дауэкс-50 α -оксизомасляной кислотой при pH = 4,02.

хлорной кислот (используется платиновый анод, активный раствор заключается в изолированную анодную ячейку). После окисления быстрым осаждением фторида лантана извлекается кюрий. Яковлев и Горбенко-Германов [235] предложили окислять америций до Am(V) в 50%-ном растворе карбоната озонем, гипохлорит- или персульфат-ионами. Америций осаждается из раствора в виде соли двойного карбоната. Если присутствуют индикаторные количества америция, то можно осажда-

уранилкарбонат калия и использовать его в качестве носителя. Спектр поглощения кюрия в растворах не имеет полос в видимой части, однако в ультрафиолетовой области кюрий поглощает сильно, не давая резких полос. Поэтому, в отличие от других актинидов, кюрий не может быть определен спектрофотометрически. Анализ этого элемента производится измерением скорости α -распада (часто с очень точным определением энергии α -частиц), а примеси могут быть установлены спектрографическим методом.

49. Безводные соединения кюрия. Число достаточно хорошо изученных безводных соединений кюрия очень невелико. В металлическом состоянии кюрий получался неоднократно в количестве нескольких микрограммов осаждением трифторида кюрия из водных растворов, высушиванием его и последующим восстановлением в бериллиевом тигле парами бария в вакууме при 1275°С [262]. Эти условия являются предельными, при которых не происходит спекания металла. Кюрий — серебристый и блестящий металл, почти такой же ковкий, как плутоний. В атмосфере азота он сохраняет свой блеск в течение нескольких часов, а затем медленно тускнеет. Температура металла значительно выше окружающей благодаря действию α -излучения. Приблизительное значение плотности кюрия было найдено путем взвешивания шарообразного кусочка кюрия и определения его объема. Полученное неожиданно низкое значение плотности, приблизительно равное 7, указывает на наличие пустот.

Рентгеноструктурное исследование образцов окислов кюрия (Cm^{242}) ограничивается двумя трудностями — появлением вуали на пленке под действием излучения Cm^{242} и разрушением кристаллической решетки вследствие эффектов отдачи при α -излучении. Тем не менее было сделано несколько надежных измерений, которые были дополнены данными, полученными с долгоживущим изотопом Cm^{244} . Идентифицированы [36] белая полутораокись Cm_2O_3 и черная двуокись CmO_2 . Это первое доказательство существования более высоких степеней окисления кюрия.

Фий, Кеннингем и Конвей¹⁾ изучали спектры поглощения твердых соединений SmF_3 и GdF_3 (на 21-футовом спектрографе). Было найдено очень большое сходство в спектрах этих гомологов.

В табл. 23 сравниваются наиболее характерные линии. В спектрах этих соединений не найдено полос поглощения ниже $2850 \text{ \AA}$. Это сходство подтверждает то обстоятельство, что электронная конфигурация кюрия ($5f^7$) аналогична электронной конфигурации гадолиния ($4f^7$). Необходимо отметить, что SmF_3 поглощает значительно сильнее, чем GdF_3 .

Таблица 23

Наиболее характерные линии спектров поглощения SmF_3 и GdF_3 в твердом состоянии в ультрафиолетовой области

SmF_3 $\lambda, \text{ \AA}$	Относительная интенсивность	GdF_3 $\lambda, \text{ \AA}$	Относительная интенсивность
2826	2	2834	4
2774	10	2759	10
2680	6	2666	4
2368	4	2334	4

Парамагнитная восприимчивость трифторида кюрия была определена при двух температурах для образцов примерно в 25 мкг [68]. Молярная парамагнитная восприимчивость (в единицах $\text{CGSM} \cdot 10^6$) составляет $22\,500 \pm 4000$ при 295°K и $58\,000 \pm 6000$ при 77°K . Первая величина ($22\,500$) находится в хорошем согласии со значением, найденным теоретически ($26\,000$ при 295°K), исходя из предположения, что электронной конфигурацией в основном состоянии является конфигурация $5f^7$.

Длины волн для наиболее характерных линий дугового и искрового спектров кюрия измерены [121] на микрограммовых количествах вещества. Была исследована область в пределах $2516\text{--}5000 \text{ \AA}$ и зарегистрировано более 200 линий. Когда исследовалась смесь Sm^{242}

¹⁾ Неопубликованная работа (см. [263]).

и Sm^{244} , то наблюдалось изотопическое смещение в спектре испускания кюрия. Это смещение было видно в 148 линиях из 182 зарегистрированных [264]. Величина смещения доходила до $0,131 \text{ см}^{-1}$.

§ 5. БЕРКЛИЙ (ЭЛЕМЕНТ 97)

50. Открытие берклия. Обзор свойств известных изотопов. Со времени проведения работ по идентификации америция и кюрия до первых достоверных опытов по получению элемента 97 прошло несколько лет. Это время было необходимо для того, чтобы преодолеть экспериментальные трудности, встречающиеся при работе с высокорadioактивными мишенями на циклотроне, и для усовершенствования ионообменного метода. Кроме того, необходимо было систематизировать данные по свойствам тяжелых элементов, чтобы иметь возможность делать предсказания относительно свойств новых изотопов.

Один из изотопов элемента 97 был синтезирован и идентифицирован Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом в декабре 1949 г. [265]. Изотоп с массовым числом 243 был получен на 60-дюймовом циклотроне в Беркли по реакции ($\alpha, 2n$) при облучении мишени из Am^{241} (порядка миллиграмма) ионами гелия с энергией 35 Мэв . Химическим гомологом элемента 97 в ряду редких земель является тербий, названный в честь города Иттерби в Швеции; поэтому для нового элемента было предложено название «берклий» (символ Bk) в честь города Беркли.

Изотоп Bk^{243} распадается главным образом посредством электронного захвата с периодом полураспада 4,6 часа. Эмиссия α -частиц происходит приблизительно в 0,1% случаев распада, причем испускаются три группы α -частиц с энергиями 6,72, 6,55 и 6,20 Мэв.

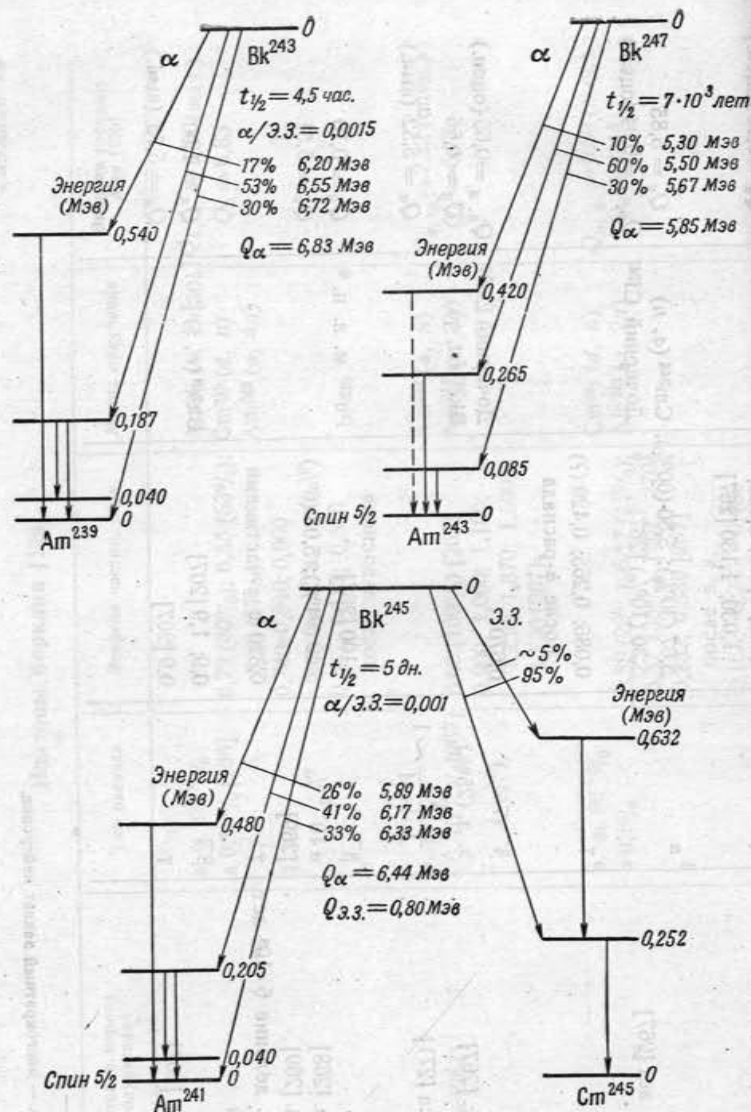
Был получен ряд изотопов берклия путем облучения мишеней из америция и кюрия на циклотроне и посредством продолжительного облучения образцов плутония и америция интенсивным потоком нейтронов. Основные характеристики распада этих изотопов приведены в табл. 24 и на фиг. 26. Наиболее интенсивные источники

Изотопы берклия [129]

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия частиц, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв [130]
Bk^{243} 4,5 часа	β^- 99% α 0,15% [266] γ	6,72 (30%) 6,20 (17%) 0,740; 0,840; 0,960 после β^- 0,147; 0,187; 0,540 после α -распада	$Am^{241}(\alpha, 2n)$ $Cm^{242}(d, n)$ $Am^{243}(\alpha, 4n)$	$Q_{\beta^-} = 1,54$ (выч.) $Q_{\alpha} = 6,83$
Bk^{244} 4,4 часа [267]	β^- α $6 \cdot 10^{-5}\%$ [267] γ	6,66 (100%) [267] 0,900; 1,060; 1,160; 1,230; 1,370; 1,500; 1,720 [267]	$Am^{241}(\alpha, n)$ $Am^{243}(\alpha, 3n)$	$Q_{\beta^-} = 2,32$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,77$
Bk^{245} 5,0 дн.	β^- 99% α 0,1% γ	5,89 (26%) 6,37 (33%) [267, 270] 0,252; 0,380 [267] после β^- 0,165; 0,205; 0,480 после α -распада	$Cm^{244}(d, n)$ $Am^{243}(\alpha, 2n)$	$Q_{\beta^-} = 0,80$ (выч.) $Q_{\alpha} = 6,44$

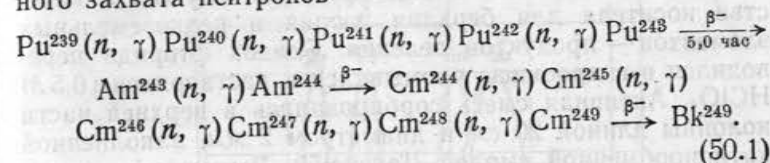
Bk^{246} 1,9 дня [267]	β^- γ	0,145; 0,800; 0,980; 1,030; 1,130 [267]	$Am^{243}(\alpha, n)$	$Q_{\beta^-} = 1,34$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,15$ (оцен.)
Bk^{247} 7 · 10 ³ лет [267]	α γ	5,67 (30%) 5,30 (10%) [267] 0,085; 0,265; 0,420 (?) после α -распада	$Cm^{244}(\alpha, n)$ Дочерний Cf^{247}	$Q_{\alpha} = 5,85$ $Q_{\beta^-} = 0,04$ (оцен.)
Bk^{248} 18 час. [267] 23 часа [271]	β^- (75%) β^- (25%) $\frac{K}{L+M} \sim 1$	0,670	Дочерний Es^{252} $Bk^{247}(n, \gamma)$	$Q_{\beta^-} = 0,65$ (оцен.) $Q_{\beta^-} = 0,66$ $Q_{\alpha} = 5,52$ (выч.)
Bk^{249} 270 дн. [268] 290 дн. [269] Спонт. деление 6 · 10 ⁸ лет	β^- α 10 ⁻³ % [269] γ	0,100 [267] 5,40 (94%) 0,320 с α -частицами	Pu^{239} м. з. н. *	$Q_{\beta^-} = 0,10$ $Q_{\alpha} = 5,51$
Bk^{250} 3,13 часа [207]	β^- γ	0,9; 1,9 [207] 0,9 [207]	$Bk^{249}(n, \gamma)$ [207]	$Q_{\beta^-} = 1,90$ $Q_{\alpha} = 5,73$ (выч.)

* м. з. н. — многократный захват нейтронов.



Фиг. 26. Схема распада изотопов берклия.

берклия были приготовлены с помощью ядерных реакторов. Так был получен образец Bk²⁴⁹ с активностью 10⁸ распад/мин (~0,025 мкг). Возможно приготовление берклия и в значительно больших количествах. Все химические исследования проводились с индикаторными количествами вещества; весовые количества берклия могут быть получены посредством реакций многократного захвата нейтронов



При этом процедура получения берклия может быть разбита на два этапа: вначале выделяется и химически очищается фракция кюрия, затем она вновь помещается в реактор для дальнейшего облучения нейтронами и превращения кюрия в берклий.

После приготовления больших количеств Bk²⁴⁹ или, что более предпочтительно, Bk²⁴⁷ (период полураспада 7000 лет) появится возможность изучить химические свойства многих соединений берклия и достаточно точно измерить важные термодинамические характеристики¹⁾.

51. Химические свойства берклия. В трехвалентном состоянии в растворе берклий по своим химическим свойствам очень напоминает соседние трехвалентные актиниды и трехвалентные редкоземельные элементы. Так как при получении берклия всегда присутствуют редкоземельные элементы (продукты деления) и соседние актиниды, то отделение его от этих элементов имеет очень важное значение. Ионнообменный метод при этом играет ведущую роль. Для отделения берклия от циклотронной мишени Am²⁴¹ Томпсон, Гиорсо и Сиборг [265] предложили следующий метод.

Облученная мишень Am²⁴¹ растворялась в азотной кислоте, затем осаждалась гидроокись, увлекая берклий

¹⁾ В 1958 г. Томпсону и Кеннингему удалось выделить 0,23 мкг Bk²⁴⁹ и провести некоторые исследования магнитных и спектроскопических свойств этого элемента [399, 400]. — Прим. ред.

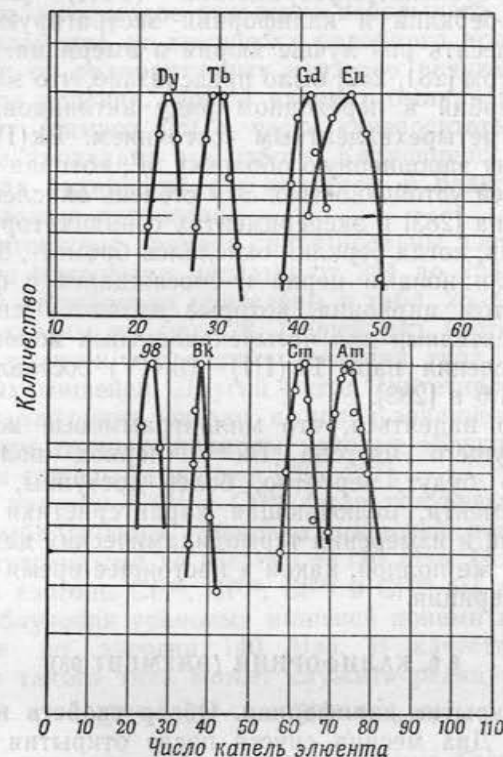
и редкоземельные элементы. Гидроокись отделялась и растворялась в 0,1M HNO_3 . Добавлялся персульфат аммония, и раствор нагревался до 75°C в течение 1,5 часа. После осаждения фторида основная часть америция окислялась до Am(VI) и оставалась в растворе. Удаление основной массы примесей улучшало дальнейшее ионообменное разделение. Неокисленный Am(III) , осажденный в виде фторида, служил в качестве носителя для берклия, кюрия и редкоземельных элементов — продуктов деления. Осадок фторида переводился в гидроокись, промывался и растворялся в 0,5M HClO_4 . Активная смесь сорбировалась в верхней части колонны длиной 20 см и диаметром 2 мм, наполненной катионообменной смолой Дауэкс-50. Вымывание производилось при 87°C буферным раствором 0,25 M цитрата аммония при $\text{pH} = 3,5$ со скоростью одна капля каждые 2 мин. Элемент 97 обнаруживался в каплях № 40—45, в то время как кюрий — в каплях № 65—70. Для отделения элемента 97 от примесей оставшихся редкоземельных элементов (главным образом тербия и гадолиния) фракция берклия сорбировалась на второй колонне (длиной ~ 7 см), наполненной катионитом Дауэкс-50. Берклий вымывался 13 M HCl значительно раньше, чем примеси редкоземельных элементов.

Интересная особенность поведения берклия при вымывании проявляется при сравнении кривых вымывания Am , Cm , Bk , Cf , Eu , Gd , Tb , Dy . Эти кривые показаны на фиг. 27. Большое расстояние между пиками кривых вымывания Gd—Tb и Cm—Bk отражает, очевидно, скачкообразное изменение ионного радиуса, которое наблюдается в обеих сериях сразу же после заполнения наполовину электронных оболочек 4f или 5f. Такое поведение берклия было предсказано Бойдом [272].

Последние исследования по ионообменному вымыванию показали, что буферные растворы молочной [273, 274] и α -оксизомасляной [275—278] кислот являются лучшими элюентами по сравнению с цитратом аммония (см. фиг. 31, стр. 146).

Вымывание берклия раньше редкоземельных элементов при использовании 13M HCl в качестве элюента указывает на то, что берклий образует более прочные

хлоридные комплексы, чем ионы лантанидов. Наиболее очевидным доказательством этого служит то, что берклий может сорбироваться из 13M HCl на колонне, наполненной анионообменной смолой Дауэкс-1. Эта адсорбция очень слабая, и берклий может быть легко десорбирован 13M HCl , но он вымывается заметно



Фиг. 27. Кривые вымывания для актинидных элементов Am , Cm , Bk , Cf и группы их гомологов Eu , Gd , Tb и Dy .

позже америция и кюрия (см. фиг. 30, стр. 145). Более сильная адсорбция на анионитах происходит из растворов тиоцианата [279].

Поведение Bk(III) при соосаждении аналогично поведению других актинидов. Типичными носителями при соосаждении являются фторид или гидроокись лантана. Заметно растворимыми солями являются нитрат, хлорид, сульфат, бромид, перхлорат и сульфид. Берклий легко экстрагируется бензолом в виде «клеточных» комплексов α -теноилтрифторацетона (ТТА) [280]. При $pH=3,4$ берклий и калифорний экстрагируются примерно в десять раз лучше кюрия и америция.

Сиборгом [281, 282] было предсказано, что элемент 97, как экатербий в переходном ряду актинидов, должен обладать четырехвалентным состоянием. Bk(IV) имеет наполовину заполненную оболочку $5f^7$, которая обладает наибольшей устойчивостью. Эта степень окисления была обнаружена [283] в экспериментах с индикаторными количествами, когда берклий окислялся бромат-, бихромат-ионами или ионами церия и соосаждался с фосфатом или иодатом циркония, которые являются специфическими носителями для четырехвалентных ионов. Потенциал окисления пары Bk(III)—Bk(IV) составляет примерно $-1,6$ в [283].

Можно надеяться, что миллиграммовые количества долгоживущего изотопа Bk²⁴⁷ (период полураспада 7000 лет) будут, вероятно, более доступны, и химия этого элемента, включающая характеристики твердых соединений и измерения термодинамических данных, будет такой же полной, какой в настоящее время является химия америция.

§ 6. КАЛИФОРНИЙ (ЭЛЕМЕНТ 98)

52. Открытие калифорния. Обзор свойств известных изотопов. Два месяца спустя после открытия берклия, в феврале 1950 г., Томпсон, Стрит, Гиорсо и Сиборг [284] получили и идентифицировали один из изотопов элемента с порядковым номером 98. Этот изотоп, которому первоначально было приписано массовое число 244, был получен в Калифорнийском университете в Беркли в результате облучения нескольких микрограммов Cm²⁴² (активность мишени $\sim 10^{11}$ α -распад/мин) ионами гелия с энергией 35 Мэв на 60-дюймовом циклотроне. Изотоп

распадался с периодом полураспада 45 мин. путем эмиссии α -частиц с энергией 7,1 Мэв и посредством электронного захвата. Позднее было установлено [285], что истинное массовое число этого изотопа 245. Необходимо решить много серьезных экспериментальных проблем, чтобы облучение таких высокорadioактивных мишеней, как Cm²⁴², было безопасно и чтобы можно было быстро проводить химическое отделение небольшого количества нового элемента от химически подобного исходного вещества и от радиоактивных изотопов редких земель — продуктов деления. Новый элемент был назван «калифорнием» (символ Cf) в честь университета и штата, где была проделана эта работа. Калифорний — восьмой член ряда актинидов; его аналогом в редкоземельном ряду является диспрозий.

К настоящему времени синтезированы изотопы калифорния с массовыми числами от 244 до 254. Свойства изотопов калифорния приведены в табл. 25. Схемы распада показаны на фиг. 28. Целый ряд изотопов калифорния получен посредством реакций типа (α , xn) из кюриевых мишеней. Другой метод синтеза изотопов калифорния связан с использованием мишеней с меньшим атомным номером, которые облучаются ускоренными тяжелыми ионами [286, 287].

Так, изотопы Cf²⁴⁴ и Cf²⁴⁶ были получены в результате бомбардировки урановых мишеней ионами углерода, ускоренными до энергии ~ 120 Мэв. Подобным же образом изотопы Cf²⁴⁵, Cf²⁴⁶, Cf²⁴⁷ и Cf²⁴⁸ были получены путем облучения урановых мишеней ионами азота, ускоренными до энергии 140 Мэв. В качестве примера реакции такого типа может служить реакция



Наилучшим способом синтеза больших количеств калифорния является облучение интенсивным потоком нейтронов в современных реакторах образцов весом в несколько граммов, содержащих изотопы тяжелых элементов, например Pu²³⁹. В результате серии последовательных реакций захвата нейтрона значительное количество исходного вещества может превратиться в тяжелые изотопы калифорния.

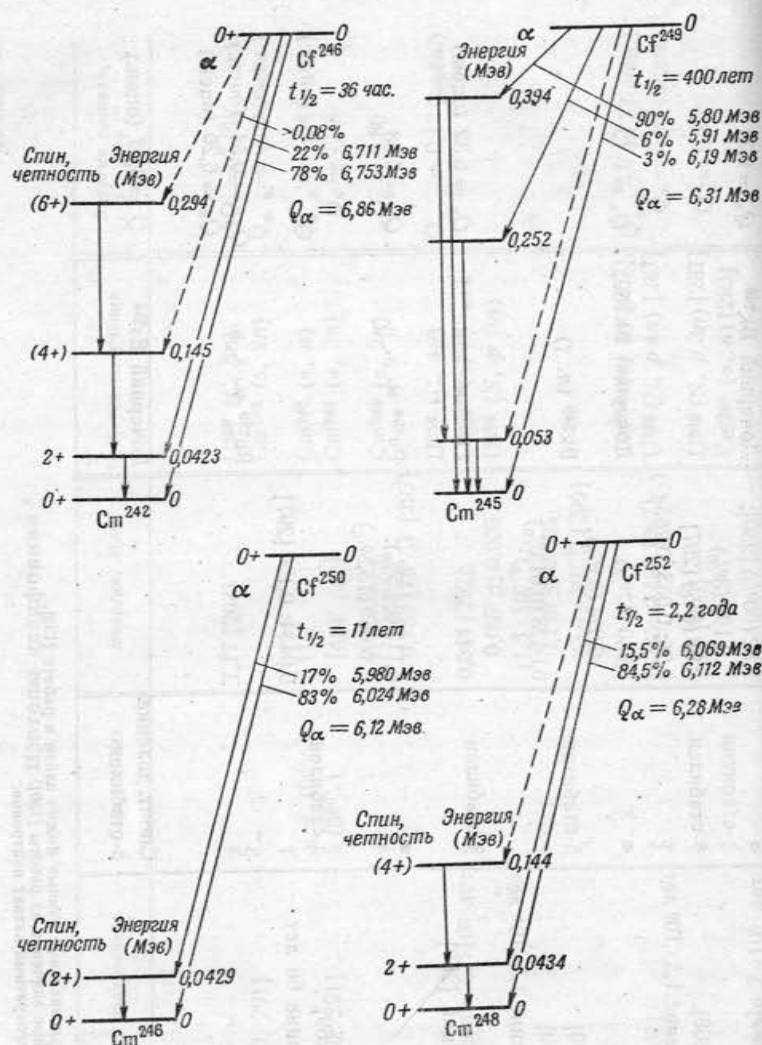
Изотопы калифорния *

Изотоп и период полураспада	Тип распада	Энергия, Мэв	Метод получения	Энергия распада, Мэв **
Cf^{244}	α	7,17 [267]	$\text{U}^{238} (\text{C}, 6n)$ $\text{Cm}^{242} (\alpha, 2n)$	$Q_{\alpha} = 7,29$ $Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,60$ (оцен.)
Cf^{245}	9. з. (66%) α (34%)	7,11	$\text{Cm}^{242} (\alpha, n)$ $\text{Cm}^{244} (\alpha, 3n)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 1,64$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 7,23$
Cf^{246}	α	6,711 (22%) 6,753 (78%) [292]	$\text{Cm}^{244} (\alpha, 2n)$	$Q_{\alpha} = 6,86$
35,7 часа α Спонт. деление $2,1 \cdot 10^3$ лет	γ	0,044 [292]; 0,097 $\pm$ 0,003 ($1,3 \cdot 10^{-4}$); 0,149 $\pm$ 0,005 ($3,4 \cdot 10^{-5}$) [209]	$\text{U}^{238} (\text{C}, 4n)$ $\text{Cm}^{243} (\alpha, n)$ $\text{U}^{238} (\text{N}, p 5n)$	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,12$ (оцен.)
Cf^{247} [287]	9. з.		$\text{Cm}^{244} (\alpha, n)$ [267]	$Q_{\alpha, \text{з.}} = 0,77$ (оцен.)
2,4 часа [267]	γ	0,285; 0,490 [267]	$\text{U}^{238} (\text{N}, p 4n)$ [287]	$Q_{\alpha} = 6,62$ (оцен.)
Cf^{248} [287]	α	6,26 [293]	$\text{U}^{238} (\text{N}, p 3n)$ [287]	$Q_{\alpha} = 6,36$
250 дн. Спонт. деление $7 \cdot 10^3$ лет	β -стабилен		$\text{Cm}^{245} (\alpha, n)$ [293]	
Cf^{249}	α	5,82 (90%) [289]; 6,190 (3%)	Дочерний Bk^{249}	$Q_{\alpha} = 6,31$
400 лет α [289]	β -стабилен	5,91 (6%) [297]		
470 лет α [269]	γ	0,25; 0,053; 0,265 (?)	Дочерний Bk^{250}	$Q_{\alpha} = 6,12$
Спонт. деление $1,5 \cdot 10^8$ лет	α	5,980 (17%) 6,024 (83%)	$\text{Bk}^{249} (n, \gamma)$	
Cf^{250}	β -стабилен	0,0428 (0,014%)		
12 лет α [289]	γ		Pu^{239} м. з. н. ***	$Q_{\alpha} = 6,32$ (оцен.)
10 лет α [269]	β -стабилен		Pu^{239} м. з. н.	$Q_{\alpha} = 6,28$
Спонт. деление $1,5 \cdot 10^4$ лет	β -стабилен			
Cf^{251}	α	6,112 (84,5%) 6,069 (15,5%) [294, 295]		
Долгоживущий [269]	β -стабилен	0,0434; 0,100 [297]		
Cf^{252}	α			
2,2 года α [269]	β -стабилен			
Спонт. деление 66 лет	γ			
Cf^{253}	β^-		Pu^{239} м. з. н.	$Q_{\beta^-} = 0,54$ (оцен.) $Q_{\alpha} = 6,20$ (оцен.)
20 дн. [289]				
18 дн. [269]				
Cf^{254}	Спонт. деление β -стабилен		Дочерний Es^{254}	$Q = 6,03$ (оцен.)
85 дн. [296]				
60 дн. [166]				

* Ссылки на оригинальные данные можно найти в работе [129].

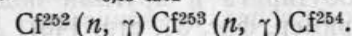
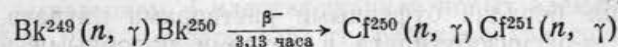
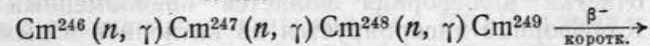
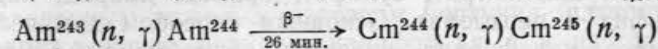
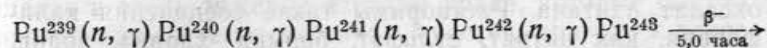
** Пересмотренные значения из работы [130].

*** м. з. н. — многократный захват нейтронов.



Фиг. 28. Схемы распада изотопов калифорния.

Существенная часть исходного вещества теряется на нескольких начальных ступенях за счет деления, однако далее значительная часть эффективного сечения приходится на долю реакции захвата



Эксперименты с фракциями калифорния, выделенными из образцов плутония после интенсивного облучения (величина nvt порядка 10^{22}), позволили получить новые важные сведения о тяжелых изотопах этого элемента [288, 289]. Изотопный состав фракции калифорния после такого облучения, определенный масс-спектрографически, оказался следующим: Cf²⁴⁹ — 4,3%, Cf²⁵⁰ — 49%, Cf²⁵¹ — 11% и Cf²⁵² — 36%. Свойства этих изотопов указаны в табл. 25.

В конце концов будет возможно приготовить изотопы Cf²⁴⁹, Cf²⁵⁰, Cf²⁵¹ и Cf²⁵² в весовых количествах, так что можно будет более детально исследовать химические свойства калифорния. Характеристики процесса спонтанного деления калифорния чрезвычайно важны; они будут обсуждаться ниже.

53. Химические свойства калифорния¹⁾. Известно единственное окислительное состояние калифорния — трехвалентное. Следует ожидать, что потенциал пары Cf(III)—Cf(IV) должен быть значительно меньше —1,6 в, поэтому Cf(IV) не может быть получен в водных растворах. Возможно, что в будущем будет обнаружен Cf(V) ввиду особой стабильности электронной конфигурации $5f^7$. Попытки окислить его с помощью таких сильных окислителей, как ионы пероксидисульфата и висмутата, оказались безуспешными. По извест-

¹⁾ См. [284, 298, 299].

ным к настоящему времени химическим свойствам калифорний весьма похож на другие актинидные элементы в трехвалентном состоянии. Он может соосаждаться с такими типичными носителями, как фторид лантана и оксалат лантана. Растворимы такие соединения калифорния, как нитрат, сульфат, бромид, хлорид, иодид, сульфид и перхлорат. Основным способом химической очистки калифорния является ионообменный метод. Калифорний адсорбируется на катионите и вымывается раньше берклия буферными растворами цитрата, лактата, α -оксизобутирата и другими подобными элюентами (см., например, фиг. 31, стр. 146). Для вымывания может быть использована и 13 М HCl; при этом калифорний вымывается как раз перед берклием и значительно раньше первого редкоземельного элемента (см. фиг. 30, стр. 145). В 13М HCl калифорний образует отрицательно заряженные хлоридные комплексы и может адсорбироваться на анионите. В этом случае калифорний легко вымывается более концентрированной, чем 13М HCl. Вымываясь несколько позже, чем берклий, америций и кюрий, калифорний достаточно эффективно отделяется от этих элементов и, конечно, от редкоземельных элементов, которые вовсе не адсорбируются на колонне (см., например, фиг. 30).

Все современные знания в отношении химии калифорния получены в опытах с индикаторными количествами вещества. Дальнейшие исследования с весовыми количествами должны дать новые существенные сведения о свойствах этого элемента¹⁾.

§ 7. ЭЙНШТЕЙНИЙ (ЭЛЕМЕНТ 99)

54. Открытие эйнштейния. Обзор свойств известных изотопов. Впервые изотопы элементов с порядковыми номерами 99 и 100 были получены и идентифицированы в ноябре 1952 г. в Лосаламосской научной лаборатории в результате тщательного анализа образцов, содержащих

тяжелые элементы, после термоядерного взрыва «Майк». Во время взрыва уран подвергался мгновенному облучению очень интенсивным потоком нейтронов и посредством многократных реакций захвата нейтрона превращался в очень тяжелые изотопы урана, которые быстро распадались путем испускания β -частиц, приводя к ранее исследованным тяжелым изотопам нептуния, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния и к изотопам элементов с порядковыми номерами 99 и 100. Над химическим выделением и идентификацией новых элементов в декабре 1952 — январе 1953 гг. работали три группы химиков [300]: в Радиационной лаборатории Калифорнийского университета, в Аргоннской национальной лаборатории и в Лосаламосской научной лаборатории. В эти группы входили следующие ученые: А. Гиорсо, С. Томпсон, Г. Хиггинс, Г. Сиборг — из Калифорнийского университета; М. Стадиер, П. Филдс, С. Фрид, Х. Даймонд, Д. Метч, Г. Пайл, Д. Хьюзенга, А. Хирш и В. Мэннинг из Аргоннской национальной лаборатории; С. Браун, Х. Смит, Р. Спенс — из Лосаламосской лаборатории.

Элемент с атомным номером 99 был назван «эйнштейнием» (символ Es) — в честь Альберта Эйнштейна, а элемент с атомным номером 100 — «фермием» (символ Fm) — в честь Энрико Ферми.

Эйнштейний и фермий являются членами ряда актиноидов, их химические свойства подобны свойствам других актинидных элементов в трехвалентном состоянии. Поэтому, так же как в случае берклия и калифорния, при очистке и идентификации эйнштейния и фермия ведущая роль принадлежала ионообменному методу. Примеси редкоземельных элементов удалялись путем адсорбции фракций, содержащих тяжелые элементы, на катионообменной смоле Дауэкс-50 с последующим промыванием смолы 13 М HCl. Далее, для эффективного выделения отдельных актинидных элементов частично очищенная фракция тяжелых элементов адсорбировалась на другой колонне со смолой Дауэкс-50 и тщательно вымывалась раствором цитрата аммония. В этих экспериментах было обнаружено, что раньше калифорния, в каплях, соответствующих экагольмию (элемент 99),

¹⁾ В июле 1958 г. Томпсон и Кеннингем впервые выделили микроскопические количества (0,06 мкг) смеси изотопов калифорния и выполнили некоторые исследования магнитных и спектроскопических свойств этого элемента [399, 400]. — *Прим. ред.*

Изотопы эйнштейния

Изотоп и период распада	Тип распада	Энергия, Мэв	Метод получения
Es^{246} мин. [287]	α		$\text{U}^{238} + {}_7\text{N}^{14}$
Es^{247} (?) 7,3 мин. [287]	α	7,35 [287]	$\text{U}^{238} + {}_7\text{N}^{14}$
Es^{248} 25 мин. [309]	α	6,87 [309]	$\text{Cf}^{249} (d, 3n)$ [309]
Es^{249} 2 часа [301]	α	6,76 [301]	$\text{Bk}^{249} (\alpha, 4n)$ [301]
Es^{250} (?) 7 час. [301]	α		$\text{Bk}^{249} (\alpha, 3n)$ [301]
Es^{251} 1,5 дня [301]	α	6,48 [301]	$\text{Bk}^{249} (\alpha, 2n)$ [301]
Es^{252} ~ 150 дн. [301]	α	6,64 [301]	$\text{Bk}^{249} (\alpha, n)$ [301]
Es^{253} [300] 19,3 дня [302] 20 дн. [303, 304, 308] Спонт. деление $7 \cdot 10^5$ лет [308]	α	6,61 [302] 6,63 [303] 6,633 (91%) 6,543 (1%) 6,491 (0,3%) [220]	U^{238} м. з. н. * [300] Pu^{239} м. з. н. [304, 305] Дочерний, после β -распада Cf^{253} [300] и. з. з. — Fm^{253} [301]
Es^{254m} 36 час. [301] 37 час. [308]	β^- з. з. (0,1%) [296, 166] и. п. не набл.	1,1 [303]; 1,04 [308]	$\text{Es}^{253} (n, \gamma)$ [302, 306]
Es^{254} 272 дня [301] 320 дн. [308]	α	6,44 [296]	$\text{Es}^{253} (n, \gamma)$ [296]
Es^{255} 30 дн. [300, 303] 24 дня [308]	β^-		U^{238} м. з. н. [300]
Es^{256} Короткоживущий (часы или меньше)	β^-		$\text{Es}^{255} (n, \gamma)$ [307]

*) м. з. н. — многократный захват нейтронов.

вымывается α -излучатель с энергией α -частиц 6,6 Мэв. Было также установлено, что в каплях, соответствующих экаэрибу (элемент 100), вымывается неизвестный α -активный изотоп с энергией α -частиц 7,1 Мэв.

Из детальных экспериментов были сделаны следующие выводы. При ядерном взрыве образовалось заметное количество изотопа U^{253} , который в результате последовательных β -переходов быстро превратился в Cf^{253} . Этот изотоп путем β -распада с периодом полураспада приблизительно 20 дней в свою очередь превратился в Es^{253} , который с периодом полураспада около 20 дней испускает α -частицы с энергией 6,6 Мэв. Подобным образом, во время ядерного взрыва было образовано заметное количество изотопа U^{255} , который посредством длинной цепочки β -переходов превратился в Es^{255} . Этот изотоп в результате эмиссии β -частиц с периодом полураспада ~ 30 дней приводил к образованию Fm^{255} , испускающего α -частицы с энергией 7,1 Мэв и имеющего период полураспада ~ 16 час.

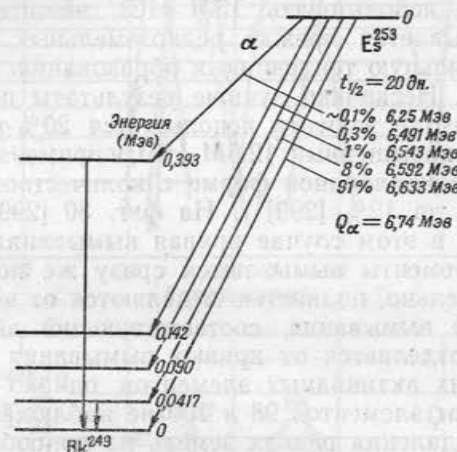
При облучении урановых мишеней [287] ионами азота, ускоренными до энергии, превышающей 100 Мэв, были получены в небольшом количестве короткоживущие изотопы, предварительно идентифицированные как Es^{246} и Es^{247} .

В результате облучения Pu^{239} интенсивным потоком нейтронов в MTR (реактор для испытания материалов в Айдахо) в течение продолжительного времени (интегральный поток 10^{21} — 10^{22} нейтронов) возможно образование в заметном количестве тяжелых изотопов калифорния (см. разд. 52). Проводилось длительное облучение изотопов калифорния, пока не появился β -излучатель Cf^{253} . После облучения из этих образцов был выделен дочерний изотоп Es^{253} , имеющий период полураспада 20 дней [304, 305, 308].

В результате облучения Es^{253} нейтронами была получена изомерная пара Es^{254} и Es^{254m} [296, 302, 306]. Изомер Es^{254m} распадается путем эмиссии электронов с периодом полураспада 36 час., превращаясь в Fm^{254} , который либо спонтанно делится, либо испускает α -частицы с энергией 7,2 Мэв. В 0,1% случаев Es^{254m} испытывает электронный захват, давая Cf^{254} . Изотоп

Es^{254} с периодом полураспада 272 дня испускает α -частицы с энергией 6,44 Мэв [296]¹⁾. Это наиболее долгоживущий изотоп эйнштейния. Было установлено, что при бомбардировке Bk^{249} ионами гелия образуются изотопы Es^{249} , Es^{251} и Es^{252} .

Свойства изотопов эйнштейния приведены в табл. 26. Схема распада Es^{253} показана на фиг. 29.



Фиг. 29. Схема распада Es^{253} .

55. Химические свойства эйнштейния. Эйнштейний является десятым членом переходного ряда 5f актиноидов. Его химические свойства были изучены только на индикаторных количествах в водных растворах. Во всех отношениях поведение эйнштейния находится в согласии с тем, что следовало ожидать для трехвалентных актинидных ионов. Химию эйнштейния описали Томпсон, Харвей, Чоппин и Сиборг [299]. Эйнштейний соосаждается с гидроокисями или фторидами редких земель. Он экстрагируется трибутилфосфатом из водных растворов разбавленной азотной кислоты в присутствии большого количества нейтральных нитратов [304], используемых в качестве высаливателей. Он образует

¹⁾ В. G. Harvey, S. G. Thompson, G. R. Choppin, A. Ghiorso, неопубликованные результаты, 1955—1956.

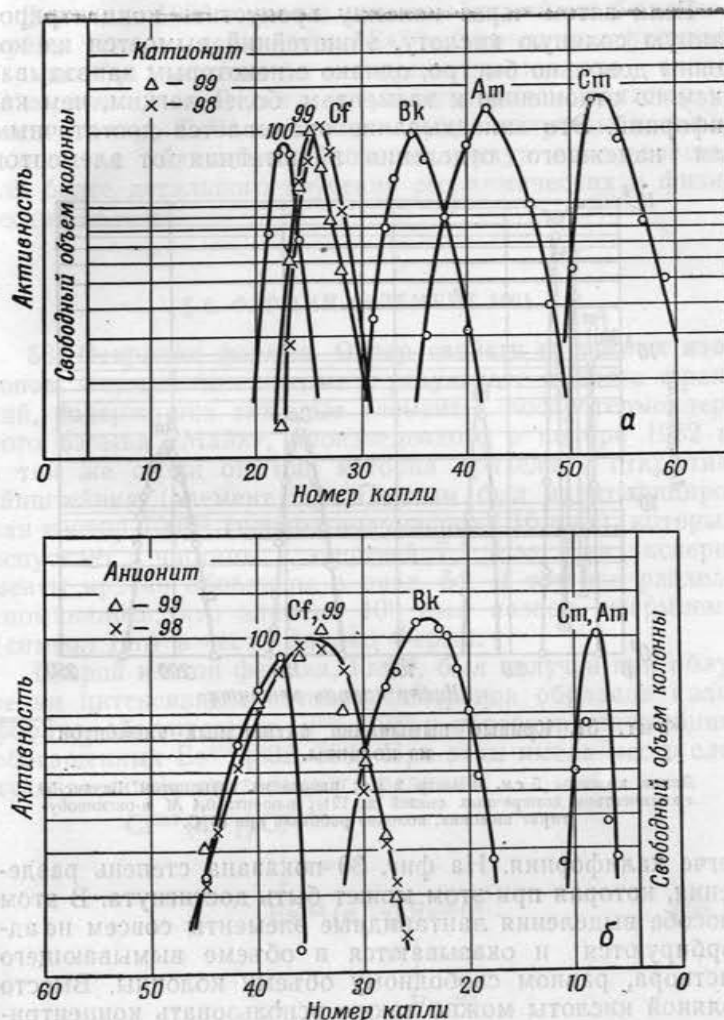
«клетшневидные» комплексы с β -дикетоненоилтрифтор-ацетоном, которые легко экстрагируются бензолом из водных растворов при $\text{pH} = 3,4$ [280].

Основная особенность химии эйнштейния связана с ионообменным методом отделения эйнштейния от редких земель и других актинидных элементов. Эйнштейний легко адсорбируется на катионите Дауэкс-50. Если для вымывания использовать 13М HCl, эйнштейний свободно вымывается прежде редкоземельных элементов, проявляя сильную тенденцию к образованию хлоридных комплексов. Несколько лучшие результаты получаются, если в качестве элюента используется 20%-ный этиловый спирт, насыщенный 12,5М HCl, и применяется смола Дауэкс-50 в коллоидной форме с количеством поперечных связей до 12% [299]¹⁾. На фиг. 30 [299] показана полученная в этом случае кривая вымывания. Редкоземельные элементы вымываются сразу же после кюрия и, следовательно, полностью отделяются от эйнштейния. Пик кривой вымывания, соответствующий эйнштейнию, отчетливо отделяется от кривых вымывания берклия и более легких актинидных элементов, однако надежного отделения от элементов 98 и 100 не наблюдается.

После удаления редких земель на ионообменной колонне с применением соляной кислоты для вымывания эйнштейний отделяется от других актинидных элементов посредством адсорбции смеси элементов на катионообменной смоле с последующим вымыванием буферным раствором подходящей органической кислоты. Для выяснения, насколько эффективны для разделения этих элементов такие органические кислоты, как лимонная, молочная и α -оксиизомасляная, был проведен ряд исследований. На фиг. 31 [276] приведен пример кривой вымывания с использованием α -оксиизомасляной кислоты, которая является лучшим комплексообразователем из этих органических кислот [276—278].

В концентрированных растворах соляной кислоты эйнштейний образует отрицательно заряженные хлоридные комплексы, которые могут адсорбироваться на анионообменной смоле, такой, как Дауэкс-Al.

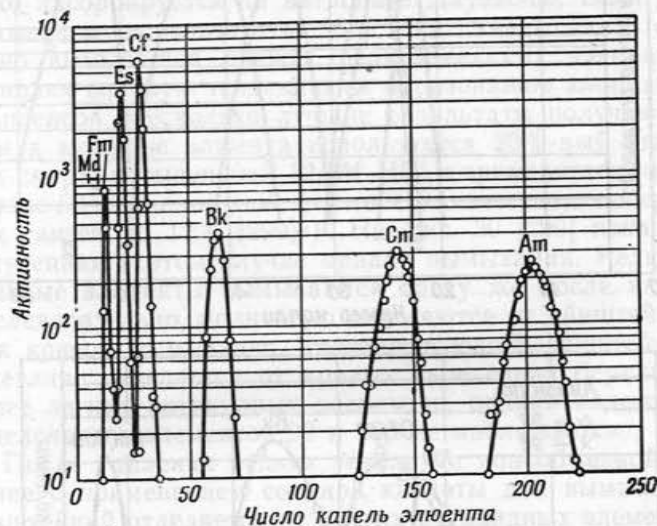
¹⁾ K. Street, Jr., неопубликованная работа.



Фиг. 30. Кривые вымывания индикаторных количеств актинидных элементов из колонны.

α —длина колонны 5 см, диаметр 3 мм; наполнена катионитом Дауэкс-50 в коллоидной форме с количеством поперечных связей до 12%; элюент: 20%-ный этиловый спирт, насыщенный 12,5 М HCl; β —длина колонны 5 см, диаметр 3 мм; наполнена анионитом Дауэкс-1 с количеством поперечных связей до 8%; элюент: 13 М HCl.

Если затем через колонну пропустить концентрированную соляную кислоту, эйнштейний вымывается из колонны довольно быстро, однако с некоторым запаздыванием по отношению к элементам, более легким, чем калифорний. Это запаздывание оказывается достаточным для надежного отделения эйнштейния от элементов



Фиг. 31. Кривые вымывания актинидных элементов из колонны.

Длина колонны 5 см, диаметр 2 мм; наполнена катионитом Дауэкс-50 с количеством поперечных связей до 12%; элюент: 0,4 М α -оксизобутират аммония; колонна работала при 87°C.

легче калифорния. На фиг. 30 показана степень разделения, которая при этом может быть достигнута. В этом способе выделения лантанидные элементы совсем не адсорбируются и оказываются в объеме вымывающего раствора, равном свободному объему колонны. Вместо соляной кислоты можно также использовать концентрированные растворы хлорида лития. Отрицательно заряженные комплексы эйнштейния обнаружены также в концентрированных растворах тиоцианата аммония [310]¹⁾.

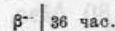
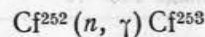
¹⁾ J. P. Surls, Jr., неопубликованная работа (см. [299]).

В начале 1956 г. для изучения эйнштейния были доступны такие количества Es^{253} (период полураспада 20 дней), активность которых составляла около 10^7 α -распад/мин. В связи с существованием долгоживущего изомера Es^{254} , возможно, будут получены весовые количества эйнштейния, которые будут использованы для более детального изучения его химических и физических свойств.

§ 8. ФЕРМИЙ (ЭЛЕМЕНТ 100)

56. Открытие фермия. Обзор свойств известных изотопов. Фермий был открыт в результате анализа фракций, содержащих тяжелые элементы, после термоядерного взрыва «Майк», произведенного в ноябре 1952 г. в той же серии опытов, которая привела к открытию эйнштейния (элемент 99). Первым был идентифицирован изотоп 100^{255} (период полураспада 16 час.), который испускает α -частицы с энергией 7,1 Мэв. Эти эксперименты кратко обобщены в разд. 54. В том же разделе упоминалось, что элемент 100 был назван «фермием» (символ Fm) в честь Энрико Ферми.

Второй изотоп фермия, Fm^{254} , был получен при облучении интенсивным потоком нейтронов образцов калифорния, обогащенных Cf^{252} [306] и образцов эйнштейния, обогащенных Es^{253} [302, 303]. При этом имела место следующая последовательность реакций:



Изотоп Fm^{254} (период полураспада 3,2 часа) испускает α -частицы с энергией 7,2 Мэв. Кроме того, он испытывает спонтанное деление, относительно которого парциальный период полураспада равен 220 дням. Генетическая связь между Es^{254m} (период полураспада 36 час.)

Изотопы фермия были получены также в результате бомбардировки мишеней из калифорния ионами гелия на 60-дюймовом циклотроне в Беркли [312]. Мишени из калифорния содержали значительное количество тяжелых изотопов Cf^{249} , Cf^{250} , Cf^{251} и Cf^{252} . Таким образом, были обнаружены Fm^{254} , Fm^{253} (идентифицирован недостаточно надежно), Fm^{252} и Fm^{250} .

Свойства изотопов фермия указаны в табл. 27. Периоды полураспада для спонтанно-делящихся четно-четных изотопов фермия по порядку величины такие же, как для α -распада. Это обстоятельство будет обсуждаться в последнем разделе настоящей работы.

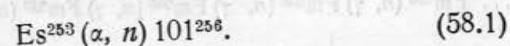
Схема распада Fm^{254} приведена на фиг. 32.

57. Химические свойства фермия. Фермий является одиннадцатым членом переходного ряда актинидов. Его химические свойства изучены только на индикаторных количествах. Из этих исследований вытекает, что в водных растворах фермий существует в трехвалентном состоянии, и его химические свойства такие же, как и у других актинидных элементов в трехвалентном состоянии. Метод ионообменных колонн позволяет надежно отделять фермий от примесей редкоземельных и актинидных элементов. Эти свойства фермия следуют из содержания разд. 55 и кривых фиг. 30 и 31.

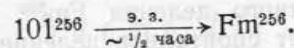
§ 9. МЕНДЕЛЕВИЙ (ЭЛЕМЕНТ 101)

58. Открытие менделевия. Изотоп элемента 101, предположительно 101^{256} , получили и идентифицировали Гиорсо, Харвей, Чоппин, Томпсон и Сиборг [316] в начале 1955 г. в результате облучения мишеней, содержащих чрезвычайно малые количества Es^{253} , ионами гелия с энергией 41 Мэв на 60-дюймовом циклотроне в Беркли. Химическое выделение нового элемента после облучения проводилось с использованием ионообменного метода, предварительно разработанного в работах по открытию элементов 97—100. В каплях, соответствующих экатулию, т. е. элементу 101, было обнаружено несколько атомов, испытывающих спонтанное деление. Период полураспада этих атомов, полное число кото-

рых во всех экспериментах было только 17, равно $\sim 3,5$ часа. Предполагается, что 101^{256} образуется путем реакции



Изотоп 101^{256} испытывает электронный захват с периодом полураспада порядка получаса, превращаясь в Fm^{256}



Изотоп Fm^{256} спонтанно делится с периодом полураспада 3,5 часа. Излучение самого элемента 101 не наблюдалось. Эти результаты позднее подтвердились в опытах с мишенями, содержащими большое количество Es^{253} ; при этом было идентифицировано химическим способом несколько сотен атомов нового элемента^{1) 2)}.

Для эффективного, безопасного и быстрого проведения этих экспериментов была разработана специальная методика, применявшаяся при облучении.

Элемент 101 было предложено назвать «менделевием» (символ Md)³⁾ в знак признания ведущей роли великого русского химика Дмитрия Менделеева в создании периодической системы элементов.

Можно ожидать, что будут обнаружены изотопы менделевия с массовыми числами от 251 до 261, периоды полураспада которых лежат в интервале от нескольких секунд до часа [130].

Получение менделевия путем интенсивного облучения нейтронами более легких элементов не является многообещающим, так как для β -перехода к менделевию не-

¹⁾ B. G. Harvey, J. G. Thompson, G. R. Choppin, A. Ghiorso, неопубликованная работа, январь 1956.

²⁾ По последним данным [401] период полураспада Md^{256} равен $\sim 1,5$ часа. Этот результат получен с числом атомов Md^{256} примерно в 100 раз большим, чем в работе [316]. Неточность определения периода полураспада Md^{256} в работе [316] связана с большими трудностями изучения свойств элементов на считанном количестве атомов. В работе [401] сообщается также о получении нового изотопа менделевия — Md^{255} , который с периодом полураспада $\sim 0,5$ часа испытывает электронный захват. — Прим. ред.

³⁾ В литературе широко используется также символ Mv. — Прим. ред.

обобщенное выражение для α -распада, выведенное в работе [10], имеет вид:

$$Q_{\alpha} = \frac{1}{2} (E_{\alpha} + E_{\beta}) \quad (1)$$

Грубо говоря, можно считать, что период полураспада для α -распада равен $T_{\alpha} = T_{\beta} / 2$, так как α -распад происходит с частотой, вдвое меньшей, чем β -распад, так как в α -распаде участвует только один нуклон.

В области трансурановых элементов, где α -распад является основным каналом распада, можно использовать обобщенное выражение для α -распада, выведенное в работе [10], имеющее вид:

$$Q_{\alpha} = \frac{1}{2} (E_{\alpha} + E_{\beta}) \quad (1)$$

Грубо говоря, можно считать, что период полураспада для α -распада равен $T_{\alpha} = T_{\beta} / 2$, так как α -распад происходит с частотой, вдвое меньшей, чем β -распад, так как в α -распаде участвует только один нуклон.

§ 1. ЯДЕРНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

60. **Замкнутые циклы для энергий распада.** Целью этого раздела является обобщение в виде графиков и таблиц обширных данных по энергиям распада ядер в области трансурановых элементов. Более полное рассмотрение этого вопроса, ссылки на оригинальные работы или исходные данные читатель может найти в подробных статьях Гласса, Томпсона и Сиборга [130], Ньютона [317], Перлман, Гиорсо и Сиборга [318] и Хьюзэнга [319]. Данные, представленные в предлагаемых рисунках и таблицах, взяты из работы Гласса и др. [130] и исправлены на основе новых результатов, полученных к январю 1956 г. За работу по внесению этих исправлений авторы благодарны Фореману.

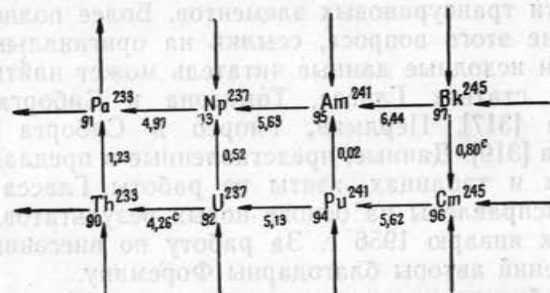
Нестабильность одних и тех же ядер в области тяжелых элементов относительно α - и β -распадов позволяет построить замкнутые циклы для энергий распада. Такие циклы чрезвычайно полезны для проверки внутренней непротиворечивости данных по распаду ядер и для предсказания неизвестных свойств ядер.

Рассмотрим для примера циклы, показанные на фиг. 33, включающие несколько членов семейства изотопов с массовым числом $4n+1$.

Для цикла, включающего Np^{237} , Am^{241} , Pu^{241} и U^{237} , известны экспериментальные данные относительно всех четырех ветвей, и они взаимно согласуются, т. е. сумма энергий распада при движении по циклу равна нулю. В тех случаях, когда имеются экспериментальные данные или надежные оценки для трех ветвей цикла, может быть рассчитана энергия распада по четвертой ветви. Систематическое приложение метода замкнутых циклов энергий распада для всей области трансурановых элементов дано на фиг. 34—37. Ввиду того что α -распад уменьшает массовое число ядра на четыре, а β -распад оставляет его неизменным, разница в массах всех изотопов, представленных на каждой фигуре, кратна четырем. Следовательно, для отображения данных по всем

ядрам требуются четыре схемы, представляющие изотопы с массовыми числами $4n$, $4n+1$, $4n+2$ и $4n+3$.

На фиг. 34—37 примерно одну четверть всех значений энергий составляют непосредственно определенные величины. Приблизительно половина всех значений была оценена на основе закономерностей для энергий α - и β -распадов, которые будут обсуждены в разд. 61 и 62. Энергии во всех остальных случаях были рассчитаны по

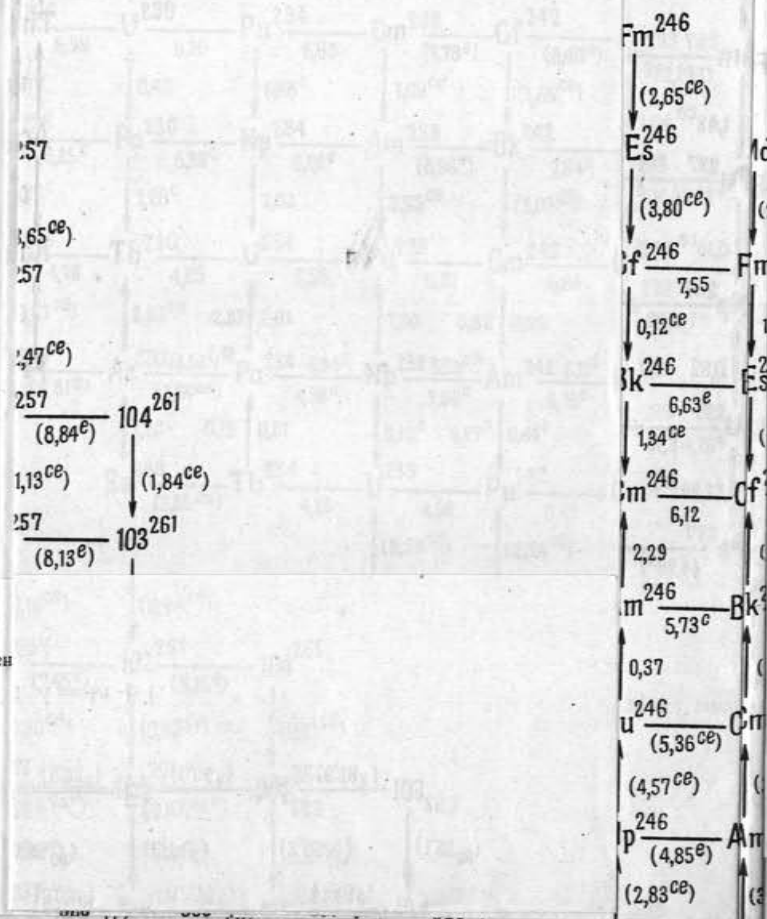


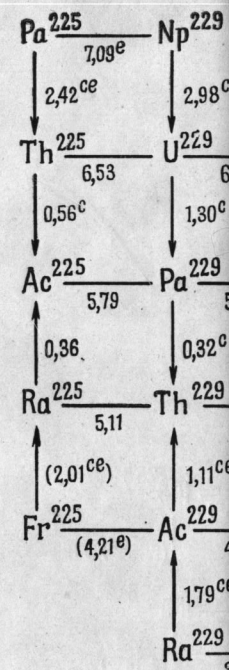
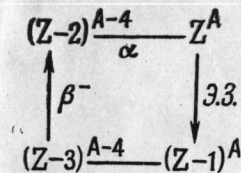
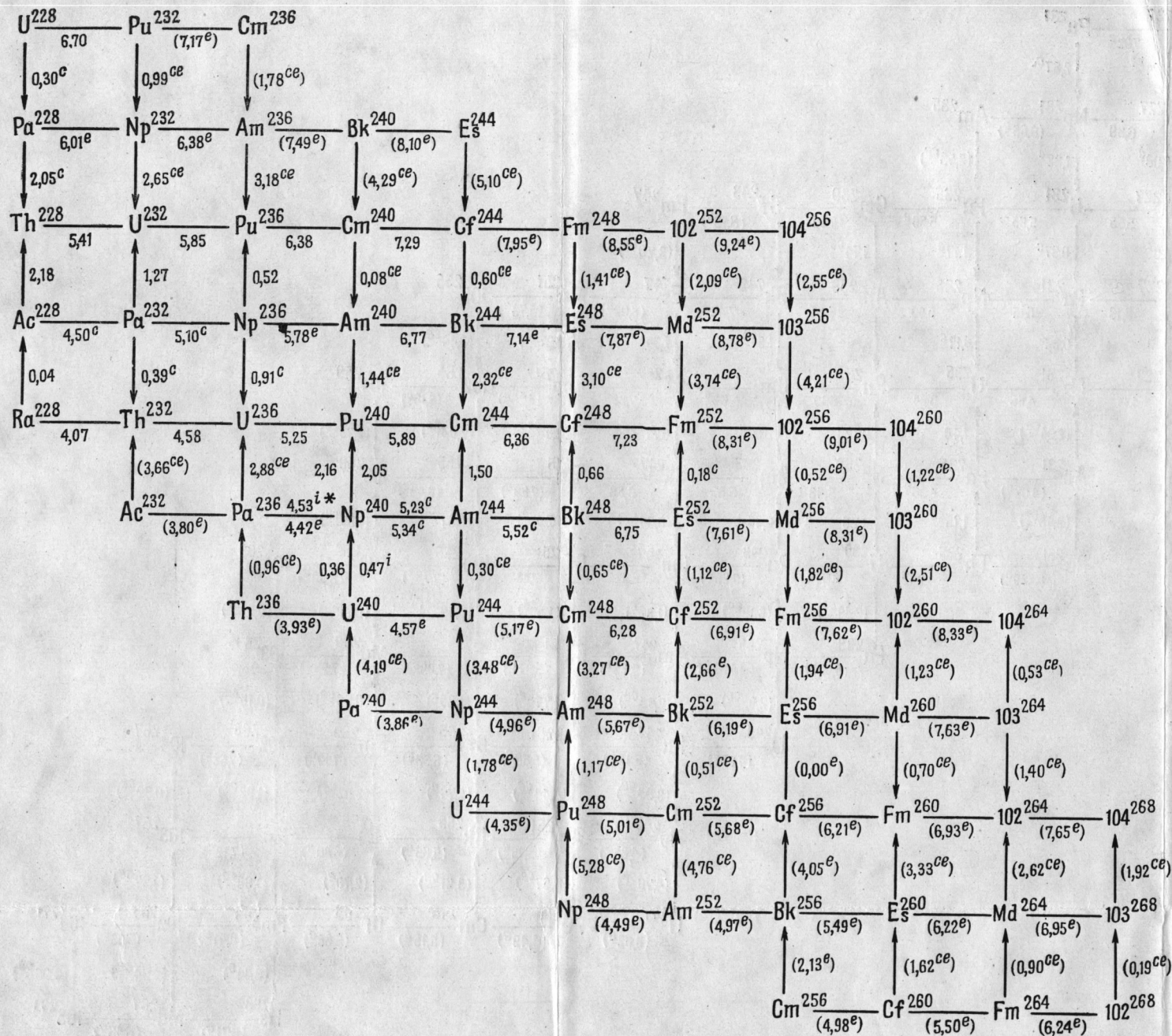
Фиг. 33. Замкнутые циклы энергий распада для части семейства изотопов с массовым числом $4n-1$.

← α -распад, ↑ β -распад, ↓ электронный захват. Указаны полные энергии распада в Мэв; индексом с отмечены значения, рассчитанные с помощью циклов для энергий распада; экспериментальные величины даны без индексов.

замкнутым циклам распадов с использованием экспериментально измеренных и полученных путем оценок величин. Так как любая данная энергия распада является общей для двух циклов, появляется удобный случай для проверки экспериментальных и оценочных величин.

Все противоречия, возникавшие при построении фиг. 34—37 (обычно в вертикальных ветвях), разрешались после рассмотрения возможных источников ошибок путем подходящего подбора величин для достижения наилучшего согласия. Эти энергетические циклы относятся только к переходам в основное состояние и не дают информации относительно распадов на возбужденные уровни дочерних ядер. Исключение составляют случаи изомерных пар Pa^{234} , Am^{242} и Np^{240} , для которых включены данные, относящиеся к верхнему и нижнему состояниям.

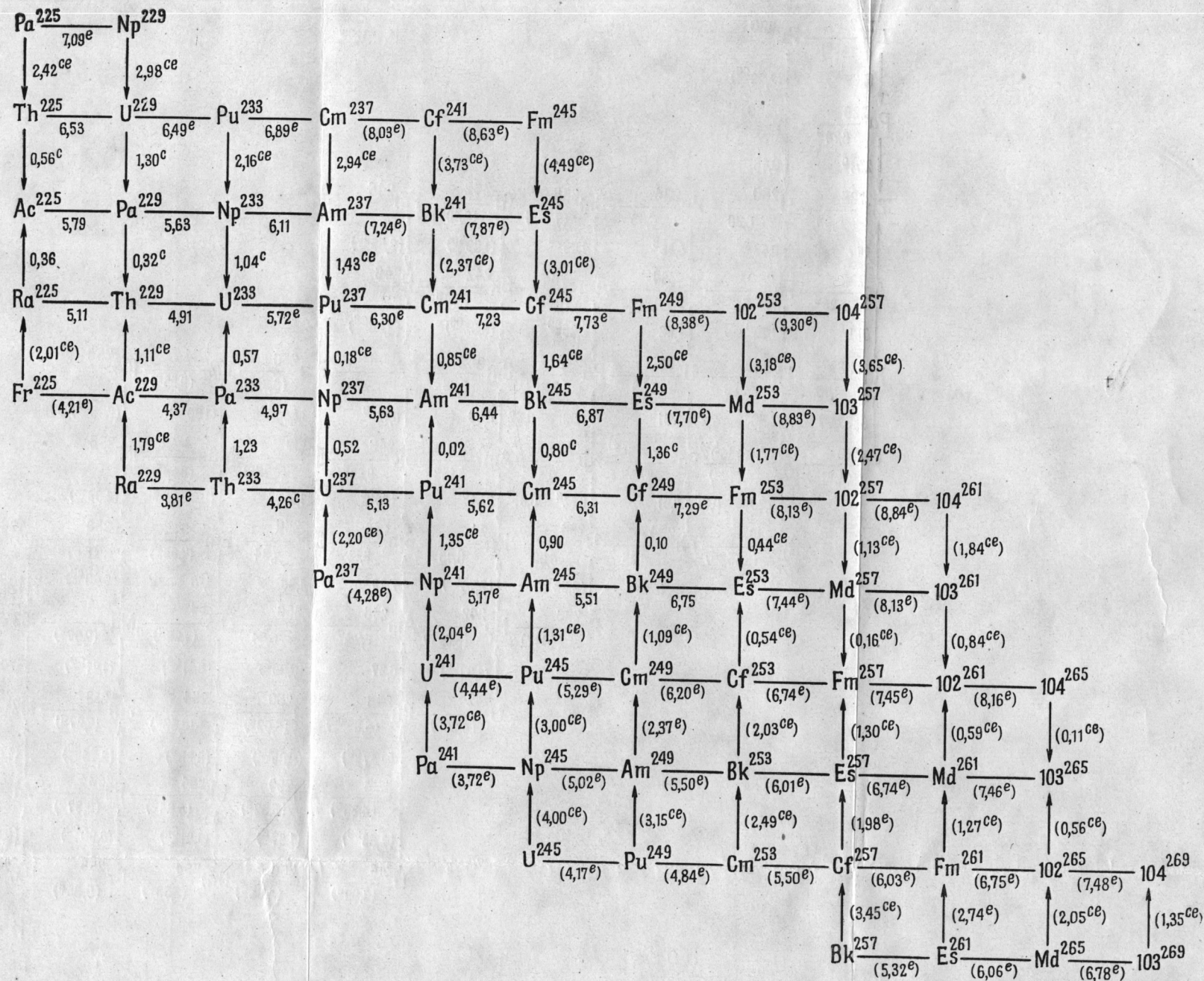
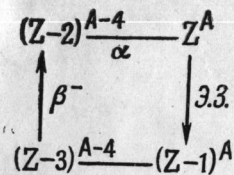




Фиг. 34. Замкнутые циклы энергий распада для семейства изотопов с массовым числом $A = 4n$.

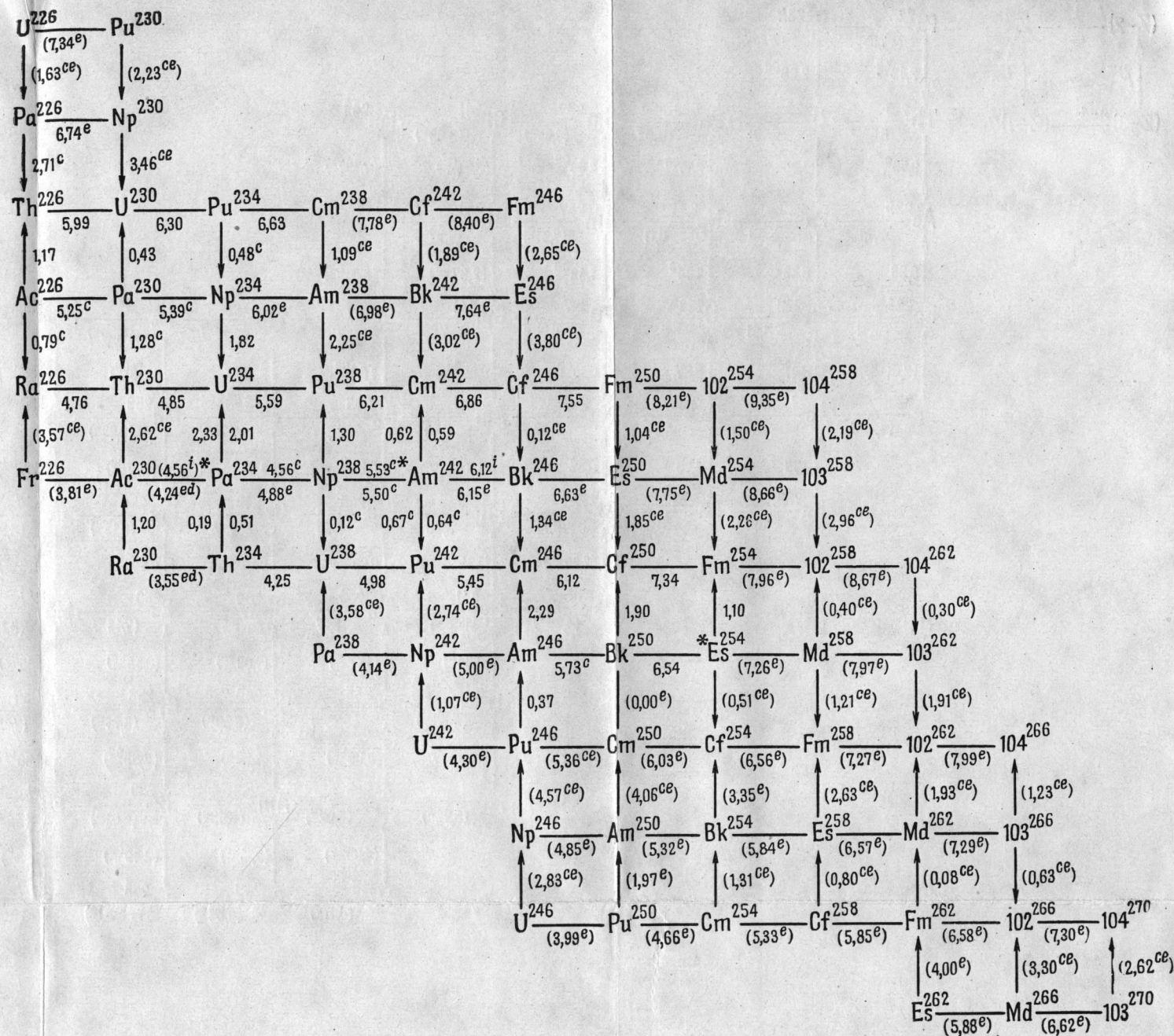
Без индексов даны измеренные значения энергии. С индексом c — рассчитанные величины; en — расчетные величины, полученные с использованием энергий связи нейтронов; e — оценочные значения энергии. В скобки заключены значения, неопределенность которых превышает $0,1 \text{ MeV}$.

Фиг.

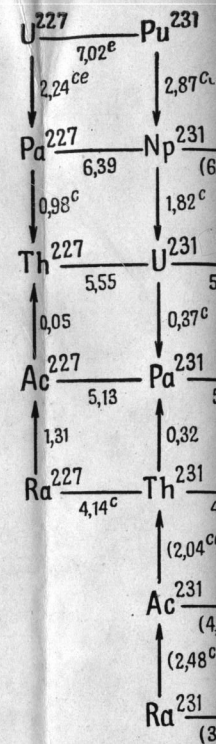


Фиг. 35. Замкнутые циклы энергий распада для семейства изотопов с массовым числом $A = 4n + 1$.

ем энергий связи нейтронов; e—оценочные

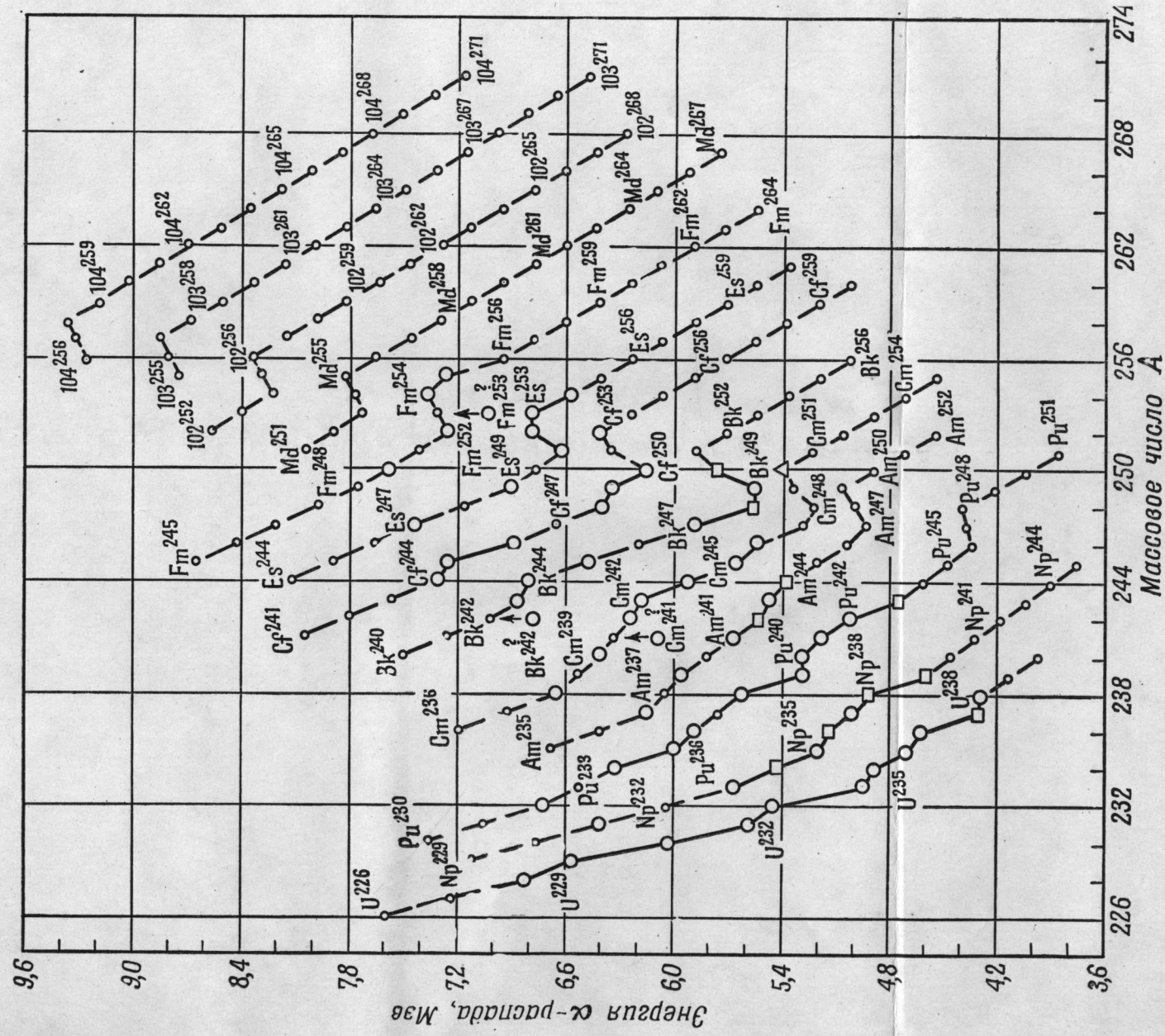


Фиг. 36. Замкнутые циклы энергий распада для семейства изотопов с массовым числом $A = 4n + 2$.



Фиг. 37. За

Обозначения те же, что и на фиг. 34.

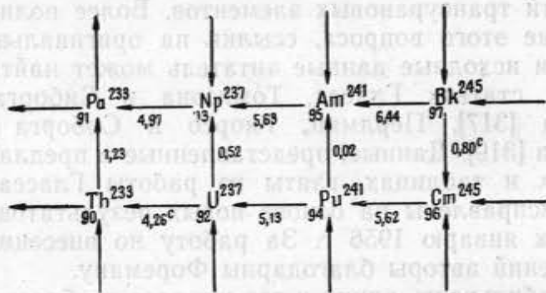


Фиг. 38. Энергии α -распада для изотопов трансурановых элементов в зависимости от массового числа.

○ — экспериментальные величины; □ — величины, рассчитанные с помощью замкнутых циклов для энергий распада; ○ — оценочные значения.

ядрам требуются четыре схемы, представляющие изотопы с массовыми числами $4n$, $4n+1$, $4n+2$ и $4n+3$.

На фиг. 34—37 примерно одну четверть всех значений энергий составляют непосредственно определенные величины. Приблизительно половина всех значений была оценена на основе закономерностей для энергий α - и β -распадов, которые будут обсуждены в разд. 61 и 62. Энергии во всех остальных случаях были рассчитаны по



Фиг. 33. Замкнутые циклы энергий распада для части семейства изотопов с массовым числом $4n-1$.

← α -распад, ↑ β -распад, ↓ электронный захват. Указаны полные энергии распада в Мэв; индексом с отмечены значения, рассчитанные с помощью циклов для энергий распада; экспериментальные величины даны без индексов.

замкнутым циклам распадов с использованием экспериментально измеренных и полученных путем оценок величин. Так как любая данная энергия распада является общей для двух циклов, появляется удобный случай для проверки экспериментальных и оценочных величин.

Все противоречия, возникавшие при построении фиг. 34—37 (обычно в вертикальных ветвях), разрешились после рассмотрения возможных источников ошибок путем подходящего подбора величин для достижения наилучшего согласия. Эти энергетические циклы относятся только к переходам в основное состояние и не дают информации относительно распадов на возбужденные уровни дочерних ядер. Исключение составляют случаи изомерных пар Pa^{234} , Am^{242} и Np^{240} , для которых включены данные, относящиеся к верхнему и нижнему состояниям.

61. Систематика данных по энергии α -распада. На фиг. 38 приведена зависимость энергии α -распада от массового числа; точки, относящиеся к изотопам одного элемента, соединены. Энергия распада соответствует переходу на основное состояние и, помимо энергии α -частиц, включает энергию ядра отдачи. За исключением некоторых отклонений, энергия α -распада изотопов данного элемента, как правило, регулярным образом уменьшается при увеличении массового числа. Экстраполяция экспериментальных кривых позволяет предсказать неизмеренные или неизмеряемые энергии распада, лежащие между известными значениями и вне их.

В кривых для элементов калифорния, эйнштейния и фермия появляются нерегулярности, которые отражают изломы на энергетической поверхности в этой области масс¹. Модель оболочек, которую предложили Майер [320] и Хаксел, Иенсен и Зюсс [321], предсказывает значительные отклонения от монотонности в изменении свойств ядер при переходе от изотопа к изотопу в области 126 нейтронов, так как, согласно этой теории, для 126 нейтронов полностью завершается заполнение основной оболочки. Для ядер, более легких, чем трансурановые элементы, кривая, изображающая зависимость энергии α -распада изотопов данного элемента от массового числа, испытывает резкий излом в области, соответствующей 126 нейтронам (энергии распада для изотопов с числом нейтронов несколько больше и несколько меньше 126 различаются на 3—4 Мэв). Изломы, которые видны на фиг. 38, значительно меньше по величине и приписываются влиянию «подоболочки», заполняемой 152 нейтронами [322].

Для элементов, лежащих за фермием, нет никаких экспериментальных данных²). Соответствующие им на

¹) Под «энергетической поверхностью» понимается поверхность, определяемая полной энергией или массой атомов. — Прим. ред.

²) В 1957 г. группа физиков, работавшая в Швеции, США и Англии, объявила об открытии элемента 102, которому было присвоено название «нобелий». Исследовались продукты ядерных реакций, протекающих при облучении Sm^{244} ионами $\text{C}^{13(4+)}$. Во фракции, соответствующей элементу 102, был обнаружен излучатель с периодом полураспада ~ 10 мин. и $E_\alpha = 8,5$ Мэв, который и был при-

фиг. 38 линии проведены на основе рассмотрения положения и наклона кривых для элементов 98, 99 и 100 с учетом возможного влияния подоболочки с числом нейтронов 152. Возможно, что предсказываемые таким образом значения энергий α -распада менее точны, чем величины, получаемые экстраполяцией кривых для более легких элементов.

При построении циклов для энергий распада, приведенных на фиг. 34—37, использованы данные, взятые из кривых на фиг. 38.

62. Систематика данных по энергии β -распада. На фиг. 39 представлена зависимость энергии β -распада для изотопов трансурановых элементов от массового числа. Верхняя часть фигуры относится к изотопам с четным массовым числом, а нижняя — к изотопам с нечетным массовым числом.

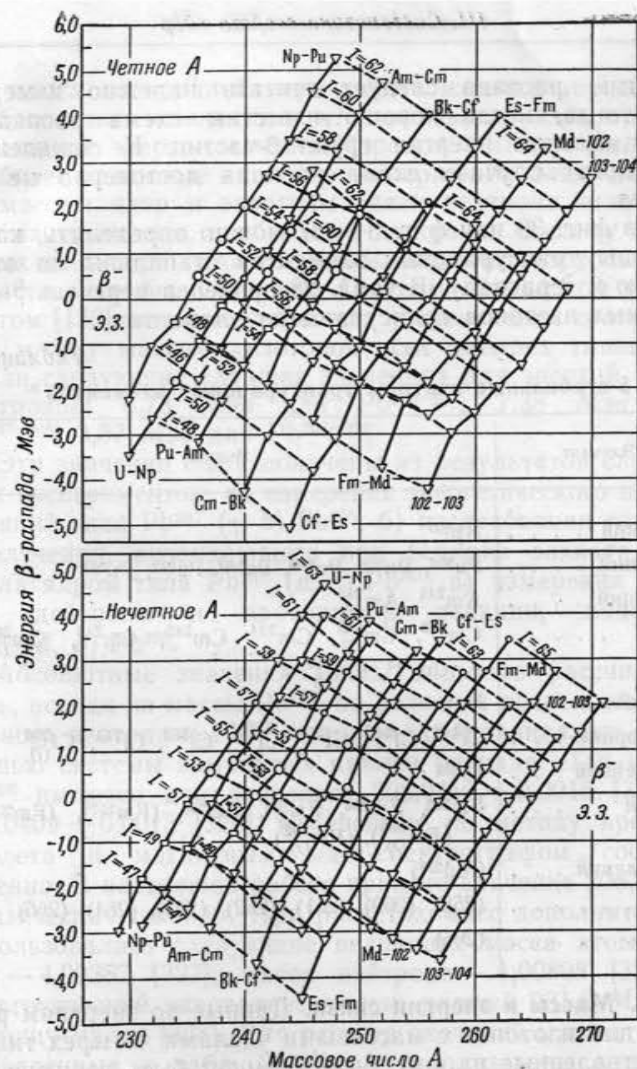
Подобные кривые были приведены в работах Вэй и Вуда [323] и Зюсса и Иенсена [324]. Эта фигура получена в результате некоторых исправлений фиг. 8 в работе [130], проведенной Б. Фореманом. По условным обозначениям можно установить, какие значения энергий распада измерены непосредственно, какие получены путем оценок, посредством расчетов с использованием подходящих циклов распада из фиг. 34—37 либо с использованием таких циклов, которые включают величины энергии α -распада, предсказываемые на основе фиг. 38.

Нят за изотоп элемента 102. Это открытие, однако, не было подтверждено дальнейшими опытами, проведенными в США.

В феврале 1958 г. на симпозиуме в Копенгагене было сделано сообщение о том, что в Москве (в Институте атомной энергии АН СССР) получен изотоп, α -распадающийся с энергией $8,8 \pm 0,5$ Мэв, полученный бомбардировкой ионами $O^{16}(5+)$ мишени Pu^{241} . По уточненным в дальнейшем данным период полураспада нового изотопа < 1 мин., массовое число предположительно 253—254.

В апреле 1958 г. группа Сиборга объявила об обнаружении изотопа 102^{254} в мишени Cm^{246} , облученной ионами Si^{12} . Этот изотоп имел период полураспада ~ 3 сек. и превращался в Fm^{250} , который был идентифицирован. Сейчас появились новые данные, по-видимому, подтверждающие существование α -частиц с энергией 8,8 Мэв, обнаруженных в Москве [407].

Результаты всех трех групп исследователей изложены в работах [402—405]. История вопроса изложена в статье Гольданского [406]. — Прим. ред.



Фиг. 39. Энергии β -распада для изотопов трансурановых элементов в зависимости от массового числа.

○ — экспериментальные значения; ○ — оценочные величины;
□ — значения энергии, рассчитанные с помощью замкнутых циклов для энергий распада; ▽ — величины, полученные с использованием замкнутых циклов, которые включают оценочные величины.

Энергию распада следует считать надежно измеренной тогда, когда хорошо известны схема распада и максимальные энергии групп β -частиц. К сожалению, во многих случаях схема распада достоверно не известна.

Из фиг. 39 или фиг. 34—37 можно определить, какие изотопы трансурановых элементов стабильны по отношению к β -распаду. В табл. 28 приведен перечень β -стабильных изотопов трансурановых элементов.

Таблица 28

 β -стабильные изотопы трансурановых элементов *

Элемент	Изотоп
Нептуний	Np ²³⁷
Плутоний	Pu ²³⁸ , Pu ²³⁹ , Pu ²⁴⁰ , Pu ²⁴² , Pu ²⁴⁴
Америций	Am ²⁴¹ , Am ²⁴³ _(?)
Кюрий	Cm ²⁴² , Cm ²⁴³ _(?) , Cm ²⁴⁴ , Cm ²⁴⁵ , Cm ²⁴⁶ , Cm ²⁴⁷ _(?) , Cm ²⁴⁸ , Cm ²⁵⁰ _(?)
Берклий	Нет
Калифорний	Cf ²⁴⁸ , Cf ²⁴⁹ , Cf ²⁵⁰ , Cf ²⁵¹ , Cf ²⁵² , Cf ²⁵⁴ , Cf ²⁵⁶ _(?)
Эйнштейний	Es ²⁵³
Фермий	Fm ²⁵² , Fm ²⁵⁴ , Fm ²⁵⁵ , Fm ²⁵⁶ , (Fm ²⁵⁷), (Fm ²⁵⁸), (Fm ²⁶⁰ _(?)), (Fm ²⁶² _(?))
Менделевий	(Md ²⁵⁹)
102	(258), (260), (261), (262), (263), (264), (266)
103	(265)

63. Массы и энергии связи. Данные по энергиям распада для изотопов с массовыми числами четырех типов, представленные на фиг. 34—37, могут быть взаимно согласованы и использованы для точного расчета масс всех изотопов трансурановых элементов при условии,

* В круглые скобки заключены неизвестные изотопы, которые по предсказаниям β -стабильны. Знаком вопроса обозначены изотопы, которые нельзя с уверенностью считать β -стабильными вследствие неопределенности относящихся к ним данных.

что масса по крайней мере одного изотопа определена в абсолютных единицах и что достоверно известны необходимые энергии связи нейтронов. Ввиду того, что наиболее надежные и полные экспериментальные данные по массам ядер и энергиям связи нейтрона относятся к области свинца, необходимо построить систему замкнутых циклов распада так, чтобы включить изотопы этой области. Это было сделано Глассом, Томпсоном и Сиборгом [130], которые затем для установления соотношения между массами изотопов всех четырех типов выбрали следующие «лучшие значения» для энергий связи нейтронов: 6,73 Мэв для Pb^{206–207}; 7,38 Мэв для Pb^{207–208}; 3,87 Мэв для Pb^{208–209}.

Эти значения были получены из результатов следующих экспериментов: а) измерения энергетического порога реакций типа Pb²⁰⁷ (γ , n) Pb²⁰⁶; б) исследования спектра γ -излучения, возникающего при реакции захвата нейтрона ядром типа Pb²⁰⁷ (n, γ) Pb²⁰⁸; в) измерения энергий дейтрона и протона в реакции, подобной Pb²⁰⁸ (d, p) Pb²⁰⁹.

Абсолютные значения массы изотопов рассчитывались, исходя из массы Pb²⁰⁸, по разности полных энергий данного изотопа и Pb²⁰⁸, которая устанавливалась с помощью системы замкнутых циклов распада. Для массы Pb²⁰⁸ имеются два значения: $208,0410 \pm 0,0015$ [325] и $208,0409 \pm 0,0013$ [326], измеренные по методу времени пролета и магнитным масс-спектрографом соответственно. В настоящей работе принято значение 208,04100 (физическая шкала). При расчетах масс дополнительно использовались следующие величины: масса атома гелия — 4,00387 [327]; масса нейтрона — 1,00898 [327] и энергетический эквивалент массы, равный 931,2 Мэв на единицу массы [328]. Для расчета значений масс атомов, приведенных в табл. 29, были использованы метод и исходные данные, изложенные ранее. Точность полученных величин определяется точностью многих значений энергий, использованных в расчете. В этой таблице в круглых скобках заключены ненадежные величины. Энергии связи протона и нейтрона для каждого изотопа вычислялись из значений масс, причем для массы

Таблица 29

Массы (в физических единицах),
энергии связи последнего нейтрона B_n и энергии
связи последнего протона B_p (в Мэв) для изотопов
трансурановых элементов

	B_n	B_p		B_n	B_p
U_{92}			Np_{93} (продолж.)		
(221,00000)	(4,24)		236,11982	5,70	4,75
227,10118	(6,54)	4,13	237,12155	6,75	5,06
228,10195	8,02	5,00	238,12471	5,42	5,16
229,10453	6,15	5,07	239,12705	6,18	5,28
230,10527	7,48	5,40	240,13056	5,10	5,60
231,10795	5,86	5,51	241,13295	6,14	5,83
232,10911	7,29	6,14	(242,13674)	4,82	(6,08)
233,11173	5,92	6,41	(243,13970)	5,61	(5,90)
234,11243	6,77	6,56	(244,14358)	4,75	(6,96)
235,11678	5,25	6,48	(245,14700)	5,18	(6,18)
236,11884	6,44	7,06	(246,15129)	4,36	(7,58)
237,12211	5,32	7,42	(247,15571)	4,25	(6,30)
238,12458	6,06	(7,48)	(248,15971)	4,64	(8,56)
239,12843	4,78	(7,58)	Pu_{94}		
240,13106	5,91	(8,02)	(230,11138)		(3,99)
(241,13514)	(4,57)	(7,98)	231,11299	(6,86)	3,85
(242,13789)	(5,79)	(8,73)	232,11302	8,34	4,69
(243,14291)	(3,69)		233,11517	6,36	4,59
(244,14549)	(5,96)		234,11591	7,67	4,73
(245,15130)	(2,96)		235,11822	6,21	4,95
(246,15423)	(4,53)		236,11926	7,39	5,44
(247,16076)	(2,38)		237,12175	6,05	5,79
Np_{93}			238,12331	6,90	5,94
229,10753		2,39	239,12628	5,60	6,12
230,10898	7,00	3,24	240,12836	6,43	6,37
231,10991	7,50	3,26	241,13150	5,44	6,71
232,11195	6,46	3,86	242,13380	6,21	6,78
233,11285	7,53	4,10	243,13736	5,05	(7,01)
234,11539	5,99	4,17	244,13984	6,05	(7,45)
235,11696	6,90	4,30	(245,14378)	(4,70)	(7,40)

Продолжение табл. 29

	B_n	B_p		B_n	B_p
Pu_{94} (продолж.)			Sm_{96} (продолж.)		
246,14638	(5,93)	(8,15)	243,13676	5,66	5,47
(247,15143)	(3,66)	(7,45)	244,13855	6,69	5,91
(248,15404)	(5,94)	(9,14)	245,14140	5,71	6,43
(249,15965)	(3,14)	(7,64)	246,14353	6,38	6,50
(250,16249)	(5,71)		(247,14687)	(5,25)	(6,76)
(251,16873)	(2,55)		(248,14927)	(6,13)	(7,17)
Am_{95}			(249,15333)	(4,58)	(7,07)
(235,12093)		(2,90)	(250,15601)	(5,86)	(7,81)
236,12268	(6,74)	3,43	(251,16088)	(3,83)	(7,11)
237,12328	7,80	3,84	(252,16329)	(6,12)	(8,78)
238,12573	6,08	3,87	(253,16872)	(3,31)	(7,29)
239,12720	6,99	3,96	(254,17137)	(5,89)	
240,12990	5,85	4,21	(255,17743)	(2,72)	
241,13147	6,90	4,68	(256,17990)	(6,06)	
242,13449	5,55	4,79	Bk_{97}		
243,13676	6,25	4,83	(240,13460)		(2,44)
244,14017	5,19	4,97	(241,13493)	(8,05)	(2,98)
245,14237	6,31	5,23	(242,13710)	(6,34)	(3,19)
246,14599	4,99	(5,52)	243,13841	(7,14)	3,34
(247,14882)	(5,72)	(5,31)	244,14105	5,91	3,59
(248,15278)	(4,68)	(6,33)	245,14226	7,23	4,13
(249,15626)	(5,12)	(5,51)	246,14497	5,84	4,26
(250,16037)	(4,53)	(6,90)	247,14691	6,55	4,43
(251,16458)	(4,45)	(5,64)	248,14997	5,52	(4,70)
(252,16840)	(4,80)	(7,89)	249,15216	6,32	(4,89)
Cm_{96}			250,15601	4,77	(5,08)
(236,12459)		(4,18)	(251,15898)	(5,60)	(4,82)
237,12644	(6,64)	4,08	(252,16274)	(4,86)	(5,85)
238,12690	7,93	4,21	(253,16604)	(5,29)	(5,02)
239,12907	6,34	4,47	(254,16996)	(4,71)	(6,42)
240,12999	7,51	4,99	(255,17398)	(4,62)	(5,15)
241,13239	6,13	5,27	(256,17761)	(4,98)	(7,41)
242,13385	6,99	5,36	(257,18220)	(4,09)	(5,44)

Продолжение табл. 29

	B_n	B_p		B_n	B_p
Cf_{98}			Es_{99} (продолж.)		
(241,13894)		(3,54)	(258,18010)	(4,88)	(6,08)
(242,13913)	(8,18)	(3,67)	(259,18393)	(4,80)	(4,82)
243,14103	(6,59)	(3,92)	(260,18738)	(5,15)	(7,07)
244,14169	7,75	4,53	(261,19179)	(4,26)	(5,10)
245,14402	6,19	4,81	(262,19541)	(4,98)	
246,14509	7,36	4,94	(263,20050)	(3,63)	
247,14774	5,90	5,00			
248,14926	6,95	5,40	Fm_{100}		
249,15205	5,76	5,64	(245,15208)		(3,01)
250,15397	6,57	5,89	(246,15202)	(8,41)	(3,14)
(251,15753)	(5,05)	(6,17)	(247,15369)	(6,81)	(3,38)
(252,15989)	(6,17)	(6,74)	(248,15410)	(7,98)	(4,00)
(253,16386)	(4,66)	(6,54)	249,15620	(6,41)	4,22
(254,16636)	(6,03)	(7,28)	250,15708	7,54	4,26
(255,17104)	(4,01)	(6,58)	251,15955	6,06	4,24
(256,17326)	(6,29)	(8,25)	252,16090	7,11	4,75
(257,17850)	(3,49)	(6,76)	253,16376	5,70	5,10
(258,18096)	(6,06)	(8,73)	254,16573	6,52	5,30
(259,18683)	(2,90)		(255,16917)	(5,16)	(5,48)
(260,18912)	(6,23)		(256,17118)	(6,49)	(6,20)
			(257,17498)	(4,83)	(5,99)
Es_{99}			(258,17728)	(6,21)	(6,73)
(244,14717)		(1,87)	(259,18176)	(4,19)	(6,04)
(245,14726)	(8,28)	(2,40)	(260,18381)	(6,46)	(7,70)
(246,14917)	(6,57)	(2,78)	(261,18885)	(3,67)	(6,22)
247,15025	(7,36)	2,78	(262,19112)	(6,24)	(8,20)
248,15259	6,19	3,07	(263,19680)	(3,07)	(6,29)
249,15351	7,50	3,62	(264,19890)	(6,41)	(9,07)
250,15596	6,08	3,94			
251,15785	6,60	3,97	Md_{101}		
252,16109	5,35	(4,27)	(251,16274)		(2,31)
253,16328	6,32	(4,42)	(252,16491)	(6,34)	(2,59)
254,16691	4,98	(4,74)	(253,16566)	(7,67)	(3,15)
(255,16969)	(5,77)	(4,48)	(254,16815)	(6,03)	(3,48)
(256,17326)	(5,04)	(5,51)	(255,17010)	(6,55)	(3,51)
(257,17637)	(5,47)	(4,69)	(256,17313)	(5,54)	(3,89)

Продолжение табл. 29

	B_n	B_p		B_n	B_p
Md_{101} (продолж.)			103 (продолж.)		
(257,17515)	(6,49)	(3,89)	(257,17901)	(7,62)	(2,63)
(258,17858)	(5,16)	(4,22)	(258,18133)	(6,20)	(2,95)
(259,18118)	(5,94)	(3,95)	(259,18309)	(6,72)	(2,98)
(260,18456)	(5,22)	(4,98)	(260,18593)	(5,72)	(3,37)
(261,18748)	(5,64)	(4,16)	(261,18775)	(6,67)	(3,38)
(262,19103)	(5,05)	(5,54)	(262,19101)	(5,32)	(3,70)
(263,19468)	(4,97)	(4,27)	(263,19343)	(6,11)	(3,42)
(264,19794)	(5,33)	(6,53)	(264,19662)	(5,39)	(4,45)
(265,20217)	(4,42)	(4,58)	(265,19937)	(5,81)	(3,63)
(266,20560)	(5,16)		(266,20273)	(5,22)	(5,00)
(267,21050)	(3,80)		(267,20620)	(5,14)	(3,73)
			(268,20927)	(5,50)	(5,99)
102			(269,21333)	(4,59)	(4,00)
(252,16716)		(3,47)	(270,21658)	(5,32)	
(253,16907)	(6,58)	(3,71)	(271,22130)	(3,97)	
(254,16977)	(7,71)	(3,75)			
(255,17229)	(6,01)	(3,73)	104		
(256,17369)	(7,06)	(4,24)	(256,18095)		(2,96)
(257,17636)	(5,88)	(4,58)	(257,18293)	(6,52)	(3,19)
(258,17815)	(6,69)	(4,78)	(258,18368)	(7,66)	(3,23)
(259,18141)	(5,33)	(4,95)	(259,18602)	(6,18)	(3,21)
(260,18324)	(6,66)	(5,67)	(260,18724)	(7,23)	(3,72)
(261,18685)	(5,00)	(5,45)	(261,18973)	(6,05)	(4,05)
(262,18896)	(6,39)	(6,20)	(262,19133)	(6,86)	(4,24)
(263,19326)	(4,36)	(5,51)	(263,19441)	(5,50)	(4,42)
(264,19512)	(6,63)	(7,17)	(264,19606)	(6,83)	(5,14)
(265,19997)	(3,85)	(5,69)	(265,19949)	(5,17)	(4,92)
(266,20206)	(6,41)	(7,68)	(266,20141)	(6,56)	(5,67)
(267,20756)	(3,24)	(5,76)	(267,20553)	(4,53)	(4,98)
(268,20948)	(6,58)	(8,54)	(268,20721)	(6,80)	(6,64)
			(269,21188)	(4,02)	(5,16)
103			(270,21377)	(6,59)	(7,16)
(255,17599)		(1,79)	(271,21909)	(3,41)	(5,25)
(256,17821)	(6,29)	(2,07)			

нейтрона бралась величина 1,00898, для массы протона — величина 1,00814 [327].

Массы атомов, указанные в табл. 29, несколько отличаются от приведенных в работе Гласса, Томпсона и Сиборга [130], что связано с изменениями в упоминавшихся ранее циклах для энергий распада. Таблица масс тяжелых элементов имеется также в работе Хьюзена [319]. Общее рассмотрение вопроса о массах атомов дано Вапстра [396].

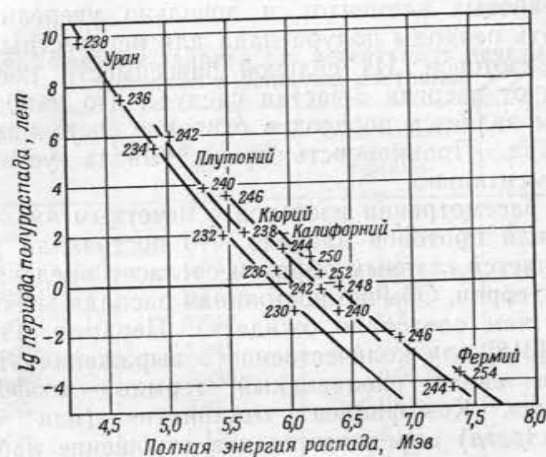
§ 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЕРОЯТНОСТИ α -РАСПАДА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ, НАБЛЮДАЕМЫХ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ

64. Вероятность α -распада. Детальное обсуждение α -распада выходит за рамки настоящей работы, к тому же этот вопрос рассмотрели Перлман и Расмуссен [397]. Мы дадим краткий обзор некоторых закономерностей, относящихся к области трансурановых элементов.

В первоначальной теории α -распада, созданной Гамовым [329] и Кондоном и Герни [330, 331], решается задача о движении одного тела. Эта теория, рассматривающая процесс α -распада как эффект квантовомеханического проникновения α -частицы через потенциальный барьер ядра, довольно хорошо объясняет основные закономерности, касающиеся вероятности распада, хотя эта величина при переходе от ядра к ядру может измениться в 10^{24} раз. Появившиеся в последние годы новые данные относительно распада искусственно радиоактивных изотопов стимулировали проведение детального сравнения различных соотношений теории Гамова с опытом.

В результате этих исследований было установлено, что если ограничиться только переходами в основное состояние четно-четных ядер, то простая теория, созданная на основе решения задачи о движении одного тела, с поистине замечательной точностью объясняет изменение периода полураспада с изменением атомного номера и энергии α -распада [318].

На фиг. 40 приведены эмпирические данные для четно-четных α -излучателей. На этой фигуре представлена зависимость логарифма периода полураспада от



Фиг. 40. Зависимость периода полураспада от энергии для α -распада четно-четных изотопов.

полной энергии распада, причем в тех случаях, когда ядро может распадаться несколькими способами, указан парциальный период полураспада, соответствующий испусканию α -частицы. Видно, что через экспериментальные точки может быть проведено семейство плавных кривых. Кривые на фиг. 40 теоретически рассчитаны по формулам Каплана [332], выведенным на основании строих уравнений теории движения одного тела Престона [333]. Для проведения этих расчетов необходимо ввести значение радиуса ядра r_0 . Каплан установил, что выражение для постоянной распада λ дает правильные значения в случае четно-четных ядер, если для r_0 используется величина, равная $(1,57 \pm 0,015) A^{1/3} \cdot 10^{-13}$ см. Перлман и Азаро [334] эмпирически показали, что для наилучшего согласия с экспериментом в области трансурановых элементов необходимо предположить, что r_0 постоянно уменьшается при увеличении Z . Это измене-

ние достигает нескольких процентов при переходе от плутония к фермию.

Таким образом, можно очень хорошо объяснить известные данные по α -распаду четно-четных изотопов трансурановых элементов и довольно уверенно предсказывать периоды полураспада для неизвестных четно-четных изотопов. Из сильной зависимости постоянной распада от энергии α -частиц следует, что наиболее вероятным является переход в основное состояние дочернего ядра. Правильность этого вывода установлена экспериментально.

При рассмотрении изотопов с нечетным числом нейтронов или протонов найдено, что постоянная распада не изменяется главным образом согласно предсказаниям простой теории. Обычно постоянная распада значительно меньше, чем следовало ожидать. Перлман, Гиорсо и Сиборг [318] для количественного выражения этого отклонения ввели специальный термин — *коэффициент отклонения*. Коэффициент отклонения (или *коэффициент запрета*) определяется как отношение наблюдаемого парциального периода полураспада (для определенной группы α -частиц) к рассчитанному по теории, использующей величину радиуса ядра, полученную при рассмотрении четно-четных изотопов. В табл. 30 указаны рассчитанные коэффициенты отклонения для α -переходов в основное состояние при распаде изотопов трансурановых элементов, имеющих нечетное число нуклонов. Прежде всего следует отметить, что коэффициент отклонения может быть большим и его изменение при переходе от изотопа к изотопу не подчиняется какому-либо очевидному правилу. При распаде на возбужденный уровень дочернего ядра коэффициент запрета в различных случаях может принимать самые разнообразные значения. Часто бывает, что α -распад нечетных ядер с большей вероятностью происходит не в основное, а в возбужденное состояние, несмотря на сильную зависимость вероятности распада от энергии α -частиц. Следовательно, энергетический спектр α -частиц, возникающих при распаде нечетных ядер, имеет более сложный вид, чем в случае четно-четных ядер. Иногда переход в основное состояние не наблюдается вообще. Схемы

распада α -активных трансурановых элементов даны на фиг. 7, 11, 16, 24, 26, 28, 29 и 32.

Ясно, что существует некоторый параметр или несколько параметров, не фигурирующих в простой теории

Таблица 30

Коэффициент запрета для α -переходов нечетных изотопов в основное состояние

α -излучатель	Энергия частицы, Мэв	Относительная вероятность перехода	Коэффициент запрета
Cf ²⁴⁹	6,00	0,10	300
Bk ²⁴⁵	6,33	0,18	700
Bk ²⁴³	6,72	0,30	900
Cm ²⁴³	6,049	< 0,5	> 26
Am ²⁴³	5,341	< 0,003	≥ 1000
Am ²⁴¹	5,535	0,0034	700
Pu ²⁴¹	5,01	< 0,11	> 30
Pu ²³⁹	5,150	0,69	3
Np ²³⁷	4,86	< 0,15	> 50

α -распада, которые могут заметно уменьшать вероятность процесса. Был рассмотрен эффект, связанный с изменением спина ядра; однако при использовании любого из известных до сих пор методов введения в теорию зависимости вероятности α -распада от спина не удалось объяснить экспериментальные результаты. Имеется не получившее еще количественной формулировки и выходящее за рамки модели одного тела предположение [318], которое заключается в том, что внутри ядра нет α -частицы в готовом виде. Вероятность α -распада зависит от частоты соударений предварительно образованной α -частицы с кулоновским барьером ядра и от вероятности проникновения через барьер. Возможно, что в случае изотопов с нечетным числом протонов или нейтронов существенное уменьшение скорости распада связано с процессом образования α -частицы. Расмуссен [335] рассмотрел это предположение на основе ядерной модели Бора—Моттельсона [336, 337]. Возьмем в качестве

примера распад Am^{241} в Np^{237} . Известно, что материнское и дочернее ядра имеют спин $5/2$. Возможно, что волновые функции нечетного протона, который определяет спин ядра $5/2$, различны в исходном и конечном ядрах. Необходимость изменения состояния нечетного нуклона приводит к уменьшению вероятности α -распада.

65. Систематика энергетических уровней, наблюдаемых при α -распаде четно-четных ядер. При рассмотрении схем распада четно-четных изотопов плутония, калифорния и фермия (см. фиг. 11, 24, 28 и 32) обнаруживается их большое сходство. Дочерние ядра, возникающие в результате α -распада, имеют возбужденные уровни при энергиях приблизительно 45, 150, 300 и 510 кэв (относительно основного уровня), причем спины и четность уровней следующие: 0^+ (основной), 2^+ , 4^+ , 6^+ , 8^+ . Снятие возбуждения происходит посредством каскада γ -переходов типа E_2 при отсутствии прямого перехода. Природа γ -излучения (электрическое квадрупольное) была установлена путем измерений абсолютных коэффициентов конверсии, относительных коэффициентов конверсии на подболочке L и в результате изучения α - и γ -угловой корреляции. Однотипность систем уровней становится очевидной при рассмотрении табл. 31, в которой приведены точные значения энергий для состояний 2^+ , 4^+ и 6^+ .

Первое возбужденное состояние 2^+ может быть объяснено с помощью видоизмененной модели ядерных оболочек или обобщенной ядерной модели Бора—Мотельсона [336, 337]. Обобщенная модель особенно пригодна для изотопов трансурановых элементов, так как они находятся достаточно далеко от области ядер с заполненной оболочкой. Для четно-четных ядер теория предсказывает появление полосы четных вращательных состояний (0^+ , 2^+ , 4^+ , ...). Энергия уровней должна быть пропорциональна величине $(\hbar^2/2J) I_j(I_j + 1)$, где $\hbar^2/2J$ — квант энергии вращения, а I_j — спин четного состояния с номером j . Это предсказание согласуется с экспериментальными значениями, указанными в табл. 31. Детальное сравнение экспериментальных данных с расчетами, проведенными на основе обобщен-

ной модели, приводит к выводу, что возбужденные уровни, наблюдаемые при α -распаде четно-четных ядер, соответствуют таким вращательным полосам.

Необходимо отметить, что вероятность переходов, приводящих к этим возбужденным уровням, меньше, чем

Таблица 31

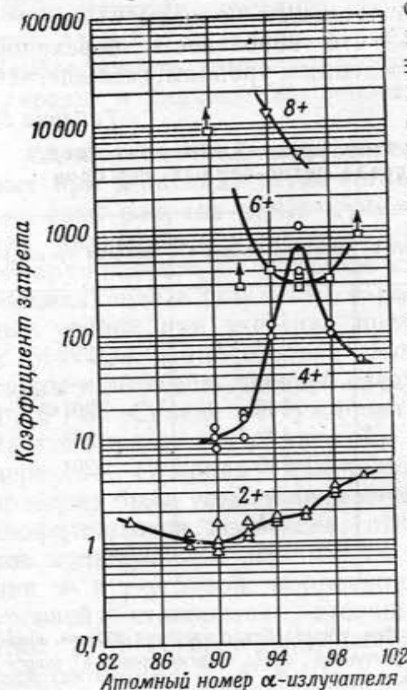
Энергия (в кэв) первых трех уровней дочерних ядер, возникающих при α -распаде четно-четных изотопов

α -Излучатель	Энергия уровня 2^+	Энергия уровня 4^+	Энергия уровня 6^+
Pu^{236}	47	156	—
Pu^{238}	43,5	145	295
Pu^{240}	45	—	—
Cm^{242}^*	44	146	301
Cm^{244}	42,9	142,7	293
Cf^{246}	42,3	145	294
Cf^{250}	42,9	—	—
Cf^{252}	43,4	144	—
Fm^{254}	42	136	—

* В случае Cm^{240} наблюдалось слабое γ -излучение с энергией 210 кэв, которое, по предположению, связано с переходом $8^+ \rightarrow 6^+$; энергия уровня 8^+ относительно основного состояния равна 513 кэв.

это следует из энергетической зависимости α -распада, т. е. коэффициент отклонения для α -распада на эти уровни больше единицы. Это обстоятельство отражено на фиг. 41 [209]. Видно, что α -переход четно-четных изотопов на уровень 2^+ определенно затруднен, хотя довольно слабо. Переходы на более высокие четные состояния существенно запрещены. Помимо четных состояний при α -распаде некоторых четно-четных изотопов были обнаружены нечетные возбужденные состояния. При распаде Th^{228} определенно наблюдается уровень 1^- с энергией 217 кэв, относящийся к дочернему ядру Ra^{224} [334]. Возможно, что он является первым уровнем полосы с отрицательной четностью, в которую входят

состояния 3^- и 5^- , имеющие энергию 289 и 412 кэв соответственно¹⁾. Так, при распаде иония (Th^{230}) наряду с по-



Фиг. 41. Коэффициент запрета для α -распада четно-четных изотопов в четные возбужденные состояния дочерних ядер.

следовательностью уровней 2^+ , 4^+ , 6^+ , имеющих энергии соответственно 68, 210 и 416 кэв, наблюдается полоса вращательных уровней с отрицательной четностью: 1^- (253 кэв), 3^- (320 кэв), 5^- (445 кэв)¹⁾.

Были предприняты поиски нечетных состояний в области трансурановых элементов, однако такое состояние обнаружено только для Sm^{242} . В этом случае установлено существование уровня 1^- при энергии 605 кэв, вероятность α -распада на этот уровень порядка 10^{-6} .

Возможно, что в области трансурановых элементов существуют и другие высоколежащие нечетные уровни, однако вероятность α -распада в эти состояния чрезвычайно мала вследствие большого смещения уровней

по энергии относительно основного состояния, и, следовательно, крайне велики трудности их исследования.

66. Систематика энергетических уровней, наблюдаемых при распаде изотопов с нечетным числом нуклонов. α -Спектры ядер, имеющих нечетное число нейтронов или протонов, в общем имеют более сложный вид, чем

¹⁾ F. Stephens, F. Asaro, I. Perlman, неопубликованные результаты, 1955.

спектры четно-четных изотопов, поэтому в их интерпретации не достигнута такая же определенность. α -Спектры нечетных ядер не столь однотипны, как в случае четно-четных ядер. Переход в основное состояние часто сильно запрещен; в некоторых случаях он совсем не наблюдается.

Вместе с тем можно отметить некоторые закономерности. В частности, для нечетных изотопов установлены полосы вращательных уровней, подобные тем, которые наблюдаются для четно-четных ядер. Принципиальная разница заключается в том, что в случае нечетных ядер первый уровень полосы обычно не совпадает с основным состоянием. Для большинства ядер с нечетным A энергия вращательных уровней дается соотношением

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2J} [I_j(I_j + 1) - I_0(I_0 + 1)], \quad (66.1)$$

где J — момент инерции ядра, связанный с движением поверхностей; I_j — спин уровня с номером j ; I_0 — спин первого уровня полосы.

Для нечетных ядер квантовые состояния, представляющие коллективное вращательное движение, имеют следующие спины:

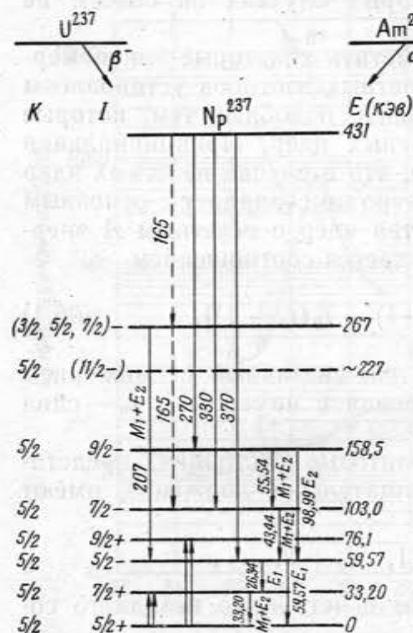
$$I = I_0, I_0 + 1, I_0 + 2, \dots,$$

четности уровней совпадают с четностью исходного состояния I_0 .

Особенно интересна система уровней Np^{237} , полученная в результате изучения α -распада Am^{241} , β -распада U^{237} и экспериментов по кулоновскому возбуждению Np^{237} [338, 214]. Рассмотрим схему уровней, приведенную на фиг. 42, и схему α -распада Am^{241} , данную на фиг. 16. В 84% случаев распада Am^{241} происходит переход на возбужденный уровень Np^{237} с энергией 59,57 кэв. Этот уровень имеет спин и четность $5/2^-$ и является первым уровнем полосы с $\hbar^2/2J = 6,19$ кэв. Уровни $7/2^-$ и $9/2^-$ с энергией 103,0 и 158,5 кэв соответственно определенно являются членами этой полосы. Уровень с энергией ~ 227 кэв, о котором сообщалось в работах Баранова и Шлягина [217], Гольдина, Третьякова и Новиковой [211], вероятно, также является членом этой полосы и имеет

спин и четность $11/2^-$. α -Распад Am^{241} на этот уровень происходит только в 0,015% случаев [212].

Основное состояние Np^{237} имеет спин $5/2$, а четность противоположного знака. Предполагается, что уровни



Фиг. 42. Схема энергетических уровней Np^{237} .

данные согласуются с приведенными значениями спинов и четностью уровней.

Низколежащие уровни Np^{237} четко разделяются на две вращательные полосы, что указывает на пригодность обобщений модели в области трансурановых элементов.

Схема α -распада Am^{243} в Np^{239} подобна той, что наблюдается при распаде Am^{241} (см. фиг. 16, стр. 101). В 87% случаев происходит переход на уровень Np^{239} с энергией 75 кэв, который, вероятно, является первым членом полосы вращательных уровней со спинами $5/2$;

при энергиях 33,20 и 76,1 кэв являются членами полосы вращательных уровней, в которую входит основное состояние. Ньютон [213] наблюдал эти уровни в экспериментах по кулоновскому возбуждению. Стрелками, направленными на фиг. 43 [214] вверх, обозначены переходы, приводящие к возбуждению ядра. Уровень с энергией 76,1 кэв не наблюдается при распаде Am^{241} и U^{237} . Уровни этой полосы имеют спины $5/2^+$, $7/2^+$ и $9/2^+$; квант энергии вращения $\hbar^2/2J = 4,75$ кэв.

На фиг. 42 указаны типы γ -переходов, которые достаточно хорошо установлены; эти

$7/2$, $9/2$. Два последних уровня лежат при энергиях 118 и 173 кэв соответственно.

В ряде других случаев кажется наиболее вероятным, что наблюдаемые серии уровней следует связывать с коллективным движением нуклонов. Вероятно также, что некоторые особенности спектров следует интерпретировать на основе концепции одночастичных состояний. То, что такие состояния существуют и что α -распад приводит к некоторым из них и не приводит к другим, является предметом будущих исследований.

§ 3. СПИНЫ ЯДЕР

Прямые измерения спинов ядер трансурановых элементов в основном состоянии были проведены только в шести случаях. Результаты этих измерений приведены в табл. 32.

Таблица 32

Спины ядер трансурановых элементов

Изотоп	Спин	Метод	Литература
Np^{237}	$5/2$	Сверхтонкая структура	[339]
Np^{239}	$5/2$	Парамагнитный резонанс	[99]
Pu^{239}	$1/2$	Сверхтонкая структура	[340]
Pu^{239}	$1/2$	Парамагнитный резонанс	[99]
Pu^{241}	$1/2$	Сверхтонкая структура	[341]
Pu^{241}	$5/2$	Парамагнитный резонанс	[99]
Am^{241}	$5/2$	Сверхтонкая структура	[342]
Am^{243}	$5/2$	Сверхтонкая структура	[343]

§ 4. НЕЙТРОННЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ И СПОНТАННОЕ ДЕЛЕНИЕ

67. Деление под действием нейтронов и эффективные сечения захвата. Так как деление ядер исчерпывающе рассмотрено Уиллером [398], мы не будем здесь

Таблица 33

Эффективные сечения деления под действием медленных нейтронов и эффективные сечения радиационного захвата нейтрона для изотопов трансурановых элементов

Изотоп	Сечение деления, барны	Сечение захвата, барны
Np ²³⁴	900 ± 300 [344]	
Np ²³⁶ (5000 лет)	2800 [345]	170 ± 20 ^{† a}
Np ²³⁷	0,019 ± 0,003 [346]	
Np ²³⁸	1600 ± 100 [349]	
Np ²³⁹	< 3 [350]	80 ± 20 [365]
Pu ²³⁸	18 ± 2 [351]	455 ± 50 [†] [354]
		552 ± 7 [352]
Pu ²³⁹	750 ± 15 [347]	315 ± 16 [†] [347]
	720 [348]	
Pu ²⁴⁰	4,4 [364]	530 ± 50 [166]
Pu ²⁴¹	1091 ± 87 [353]	350 [166]
	1100 ± 30 [166, 363]	
Pu ²⁴²	< 0,3 [166]	68,2 ± 1 [352]
		30 ± 10 [355]
Pu ²⁴³		170 ± 90 [166]
Pu ²⁴⁴		1,5 ± 0,3 [166]
Pu ²⁴⁵		260 ± 145 [166]
Am ²⁴¹	3,0 ± 0,2 [356, 357]	700 ± 200 [347, 356, 357, 360]
	3,0 ^{††} [358]	
Am ²⁴²	6000 [254]	2000 [359]
	2500 ^{††} [358]	5500 [358]
Am ^{242m}	3000 [360]	
	2000 ^{††} [359]	
Am ²⁴³	< 25 ^{††} [358]	137,5 ± 1,7 [352]
	< 40 [359]	115 ± 20 [356, 357]
		140 ± 50 [362]
Cm ²⁴²	< 5 ^{††} [358]	20 ± 10 ⁶
Cm ²⁴³		250 ± 150 [347]
Cm ²⁴⁴		25 ± 10 [166]
Cm ²⁴⁵	1800 ± 300 [166]	200 ± 100 [166]
Cm ²⁴⁶		15 ± 10 [345]

Продолжение табл. 33

Изотоп	Сечение деления, барны	Сечение захвата, барны
Cm ²⁴⁷		180 [166]
Cm ²⁴⁸		4 ^b
Bk ²⁴⁹		1100 ± 300 [362]
		350 [269]
Cf ²⁴⁹	630 [†] [362]	270 ± 100 [362]
Cf ²⁵⁰		~ 1500 [269]
Cf ²⁵¹		~ 3000 [269]
Cf ²⁵²		25 [269]
		30 [362]
Cf ²⁵⁴		< 2 [362]
Es ²⁵³ → Es ^{254m}		240 ± 100 [302]
		195 ^r
Es ²⁵³ → Es ²⁵⁴		7 ^r
Es ^{254m}		< 15 [362]
Es ²⁵⁴	2000 ^r	40 ^r
Es ²⁵⁵		30 ^r
Fm ²⁵⁵		< 100 ^r

[†] Сечения захвата тепловых нейтронов. Во всех остальных случаях в измерениях использовался поток нейтронов вблизи активной зоны реактора.

^{††} Сечения деления под действием нейтронов вблизи активной зоны реактора.

^a Неопубликованные результаты группы MTR, сообщенные Юзом и Харвеем [347].

⁶ S. G. Thompson, A. Ghiorso, F. L. Reynolds, неопубликованная работа, цитируемая в гл. 20 книги «Актиниды», под ред. Сиборга Г. и Капа Дж. ИЛ, 1955.

^b B. G. Harvey et al., неопубликованные результаты, 1955.

^r S. G. Thompson et al., неопубликованные результаты, 1955.

подробно обсуждать этот важный вопрос. в табл. 33 приведены значения эффективных сечений деления под действием медленных нейтронов и эффективные сечения радиационного захвата для изотопов трансурановых элементов.

Почти во всех случаях эффективные сечения деления определялись посредством счета числа актов деления

в двойной ионизационной камере, помещенной в тепловую колонну ядерного реактора. Использовались две камеры; в одной находилось исследуемое вещество, в другой — образец, содержащий определенное количество изотопа, для которого точно известно сечение деления. Эта методика позволяет производить измерения с высокой чувствительностью и точностью, если в исследуемом веществе нет нежелательных примесей. В табл. 33 указаны эффективные сечения для радиационного захвата нейтрона. Они определялись активационным методом, причем образцы помещались вблизи активной зоны реактора, где спектр нейтронов не известен достаточно хорошо. Во многих случаях эффективные сечения захвата получены в качестве случайной информации на основе экспериментов, которые проводились с принципиально иными целями. Поэтому необходимо пересмотреть многие из этих величин, в особенности значения сечений для наиболее тяжелых изотопов.

В табл. 34 указаны значения среднего числа нейтронов $\bar{\nu}$, возникающих при делении. Все величины, за исключением четырех, относятся к спонтанному делению. Другой важной характеристикой процесса деления является вероятность испускания определенного числа (0, 1, 2,...) нейтронов. В табл. 35, взятой из работы Хикса, Айса и Пайла [367], указаны вероятности испускания различного числа нейтронов при спонтанном делении некоторых изотопов. Хаммель и Кепхарт [368] провели измерения этой величины для Pu^{240} , а Дивен, Мартин, Ташек и Террел [369, 370] — для целого ряда тяжелых изотопов.

В разд. 39 и 47 мы описали получение америция и куря посредством облучения плутония интенсивным потоком нейтронов. На фиг. 43 показано изменение во времени изотопного состава образца, содержащего небольшое количество Pu^{239} , при облучении его потоком нейтронов с плотностью $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}$. Количество Pu^{239} быстро уменьшается за счет деления и реакций нейтронного захвата. На фиг. 43 видно нарастание и затем уменьшение количества атомов более тяжелых изотопов плутония. Из фиг. 43 следует, что возможно получение в значительных количествах Am^{243} и Cm^{244} .

Таблица 34

Среднее число нейтронов $\bar{\nu}$, возникающих при делении
сд — спонтанное деление, *н* — деление под действием медленных нейтронов

Изотоп	$\bar{\nu}$	Тип деления	Литература
U^{233}	$2,54 \pm 0,04$	<i>н</i>	[347]
	$2,46 \pm 0,15$	<i>н</i>	[379]
U^{235}	$2,46 \pm 0,03$	<i>н</i>	[347]
	$2,45 \pm 0,15$	<i>н</i>	[379]
Pu^{236}	$1,89 \pm 0,20$	<i>сд</i>	[374, 375] **
	$2,30 \pm 0,19$	<i>сд</i>	[366, 367] *
Pu^{238}	$2,04 \pm 0,10$	<i>сд</i>	[374, 375] **
	$2,33 \pm 0,08$	<i>сд</i>	[366, 367]
Pu^{239}	$2,88 \pm 0,04$	<i>н</i>	[347]
	$2,86 \pm 0,18$	<i>н</i>	[379]
Pu^{240}	$2,257 \pm 0,046$	<i>сд</i>	[369]
	$2,02 \pm 0,11$	<i>сд</i>	[374, 375] **
Pu^{241}	$2,91 \pm 0,10$	<i>н</i>	[373]
	$2,98 \pm 0,21$	<i>н</i>	[379]
Pu^{242}	$2,26 \pm 0,13$	<i>сд</i>	[374, 375] **
	$2,18 \pm 0,09$	<i>сд</i>	[366, 367] *
Cm^{242}	$3,0 \pm 0,3$	<i>сд</i>	[377]
	$2,65 \pm 0,09$	<i>сд</i>	[366, 367] *
	$2,33 \pm 0,10$	<i>сд</i>	[374]
Cm^{244}	$2,60 \pm 0,12$	<i>сд</i>	[378]
	$2,84 \pm 0,09$	<i>сд</i>	[366, 367] *
Cf^{252}	$3,82 \pm 0,12$	<i>сд</i>	[366, 367] *
	$3,53 \pm 0,15$	<i>сд</i>	[376]
Fm^{254}	$4,05 \pm 0,19$	<i>сд</i>	[372]

* Все величины $\bar{\nu}$ получены из условия, что для Pu^{240} $\bar{\nu} = 2,257 \pm 0,046$.

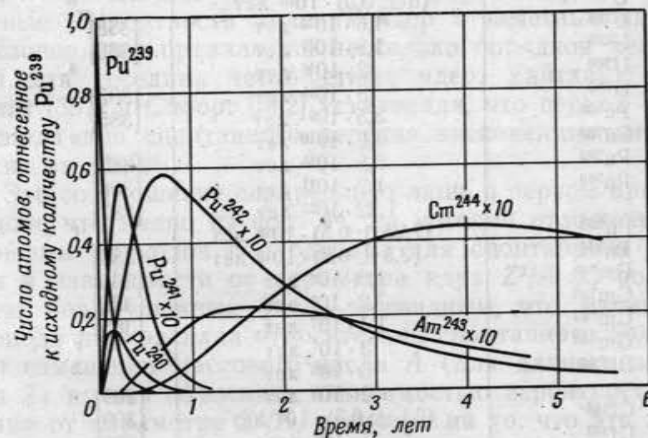
** Имеется систематическое расхождение примерно в 7% между значениями $\bar{\nu}$, приведенными в этих работах, и теми, которые приведены в работах [366, 367]. Происходит это вследствие разницы в нормировке эффективности счета нейтронов.

Таблица 35

Теоретически рассчитанные значения вероятности испускания γ нейтронов, $P(\gamma)$ и среднего числа нейтронов $\bar{\nu}$ на один акт спонтанного деления (в расчете использовано значение $\bar{\nu} = 2,257 \pm 0,046$ для Pu^{240}) [367]

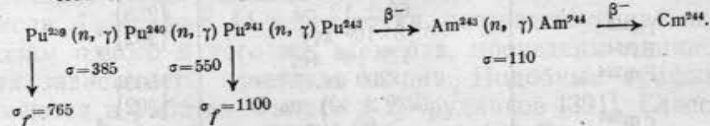
P_γ	Pu^{238}	Pu^{240}	Pu^{242}	Pu^{244}	Cm^{242}	Cm^{244}	Cf^{252}
P_0	$0,062 \pm 0,035$	$0,044 \pm 0,009$	$0,041 \pm 0,009$	$0,063 \pm 0,013$	$0,011 \pm 0,005$	$0,001 \pm 0,004$	$0,001 \pm 0,001$
P_1	$0,156 \pm 0,090$	$0,175 \pm 0,026$	$0,219 \pm 0,021$	$0,192 \pm 0,034$	$0,126 \pm 0,018$	$0,099 \pm 0,017$	$0,021 \pm 0,007$
P_2	$0,38 \pm 0,13$	$0,384 \pm 0,026$	$0,351 \pm 0,021$	$0,351 \pm 0,041$	$0,323 \pm 0,018$	$0,281 \pm 0,022$	$0,111 \pm 0,019$
P_3	$0,28 \pm 0,12$	$0,237 \pm 0,027$	$0,241 \pm 0,020$	$0,324 \pm 0,047$	$0,347 \pm 0,020$	$0,365 \pm 0,018$	$0,271 \pm 0,019$
P_4	$0,096 \pm 0,086$	$0,124 \pm 0,021$	$0,127 \pm 0,018$	$0,033 \pm 0,026$	$0,139 \pm 0,013$	$0,193 \pm 0,020$	$0,326 \pm 0,018$
P_5	$0,033 \pm 0,036$	$0,036 \pm 0,009$	$0,020 \pm 0,006$	$0,036 \pm 0,013$	$0,050 \pm 0,009$	$0,049 \pm 0,009$	$0,178 \pm 0,016$
P_6			$0,001 \pm 0,002$		$0,004 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,002$	$0,077 \pm 0,013$
P_7					$0,001 \pm 0,001$		$0,013 \pm 0,004$
P_8							$0,003 \pm 0,001$
$\bar{\nu}$	$2,30 \pm 0,19$	$2,33 \pm 0,08$	$2,257 \pm 0,046$	$2,18 \pm 0,09$	$2,65 \pm 0,09$	$2,84 \pm 0,09$	$3,82 \pm 0,12$

Для небольшого числа изотопов трансурановых элементов довольно тщательно измерены нейтронные эффективные сечения для деления, захвата и неупругого рассеяния в зависимости от энергии нейтронов. Результаты этих измерений для Pu^{237} , Pu^{239} , Pu^{240} , Pu^{241} и Am^{241} включены в обзор данных по нейтронным эффективным сечениям, составленный Юзом и Харвеем [347].



Фиг. 43. Образование тяжелых изотопов при облучении Pu^{239} потоком нейтронов с плотностью $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек.}$

Последовательность реакций захвата нейтронов и актов β^- -распада:



Работы английских исследователей с изотопами урана и плутония изложены Линном и Паттенденом и Рэффлом и Прайсом [380].

68. Спонтанное деление. Экспериментальные значения периодов полураспада относительно спонтанного деления для изотопов тяжелых элементов указаны в табл. 36. Пока нет еще удовлетворительной теории

Таблица 36

Периоды полураспада в отношении спонтанного деления

Изотоп	Период полураспада	Литература
Th ²³⁰	$\geq 1,5 \cdot 10^{17}$ лет	[383]
Th ²³²	$> 10^{20}$ лет	[384]
U ²³²	$(8 \pm 5,5) \cdot 10^{13}$ лет	a
U ²³⁴	$1,6 \cdot 10^{16}$ лет	[385]
U ²³⁵	$1,8 \cdot 10^{17}$ лет	[383]
U ²³⁸	$2 \cdot 10^{16}$ лет	b
U ²³⁸	$8 \cdot 10^{15}$ лет	[383]
Pu ²³⁶	$3,5 \cdot 10^9$ лет	[385]
Pu ²³⁸	$4,9 \cdot 10^{10}$ лет	в
Pu ²³⁹	$5,5 \cdot 10^{15}$ лет	[383]
Pu ²⁴⁰	$1,2 \cdot 10^{11}$ лет	[386]
Pu ²⁴²	$1,32 \cdot 10^{11}$ лет	[387]
Pu ²⁴⁴	$(7,25 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$ лет	г
Cm ²⁴⁰	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{10}$ лет	[388]
Cm ²⁴²	$1,9 \cdot 10^6$ лет	[385]
Cm ²⁴⁴	$7,2 \cdot 10^6$ лет	[389]
Cm ²⁴⁶	$1,4 \cdot 10^7$ лет	[385]
Bk ²⁴⁹	$3 \cdot 10^7$ лет	г
	$6 \cdot 10^8$ лет	д
	$> 2 \cdot 10^8$ лет	[269]
Cf ²⁴⁶	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^3$ лет	[390]
Cf ²⁴⁸	$7 \cdot 10^3$ лет	[266]
Cf ²⁴⁹	$1,5 \cdot 10^9$ лет	e
Cf ²⁵⁰	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^4$ лет	[207, 391, 269]
Cf ²⁵²	66 ± 10 лет	[269, 207]
Cf ²⁵⁴	85 ± 15 дн.	[296]
	60 ± 12 дн.	[288]
Es ²⁵³	$3 \cdot 10^5$ лет	[302]
Es ²⁵⁴	$1,5 \cdot 10^5$ лет	д
Fm ²⁵⁴	200 дн.	[303]
	(220 ± 40) дн.	[302]
Fm ²⁵⁵	> 60 лет	д
Fm ²⁵⁶	3 часа	[307]

a A. H. Jaffey, A. Hirsch, неопубликованная работа, 1951.

b A. H. Jaffey, A. Hirsch, неопубликованная работа, 1949.

в A. H. Jaffey, A. Hirsch, неопубликованная работа, 1947.

г Неопубликованные результаты работ двух групп сотрудников Аргоннской национальной лаборатории и лаборатории Радиационной Калифорнийского университета.

д A. Ghiorso et al., неопубликованные результаты, 1955.

e A. Ghiorso et al., неопубликованные результаты, 1954.

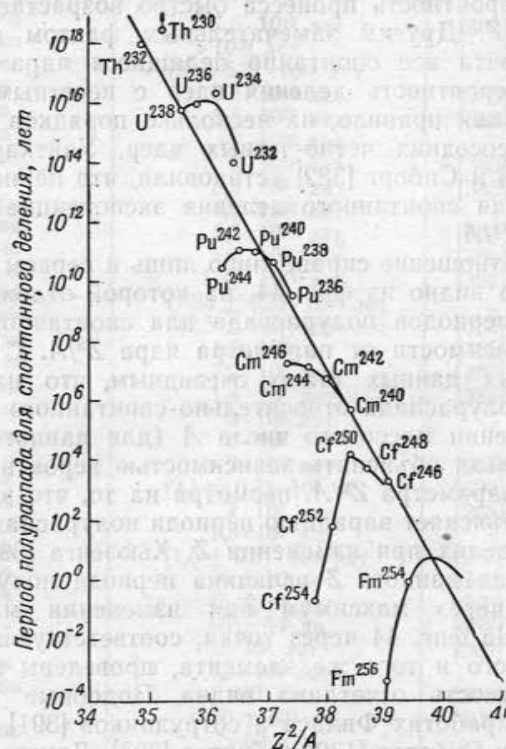
процесса спонтанного деления, хотя имеется целый ряд соображений эмпирического характера и предложены различные систематики экспериментальных данных.

При рассмотрении таблицы обнаруживается очень сильная зависимость вероятности деления от атомного номера: вероятность процесса быстро возрастает с увеличением Z . Другим замечательным фактом является то, что почти все спонтанно делящиеся ядра — четно-четные. Вероятность деления ядер с нечетным числом нуклонов, как правило, на несколько порядков меньше, чем для соседних четно-четных ядер. Уайтхауз, Галбрайт [381] и Сиборг [382] установили, что период полураспада для спонтанного деления экспоненциально зависит от Z^2/A .

Это соотношение справедливо лишь в первом приближении, что видно из фиг. 44, на которой отложены логарифмы периодов полураспада для спонтанного деления в зависимости от параметра ядра Z^2/A . С появлением новых данных стало очевидным, что изменение периода полураспада относительно спонтанного деления при изменении массового числа A (для данного значения Z) нельзя объяснить зависимостью вероятности деления от параметра Z^2/A , несмотря на то, что эта зависимость объясняет вариацию периода полураспада в широких пределах при изменении Z . Хьюзента [392] отметил, что для данного Z величина периода полураспада проходит через максимум при изменении массового числа A . На фиг. 44 через точки, соответствующие изотопам одного и того же элемента, проведены линии и эта зависимость отчетливо видна. Подобные графики имеются в работах Филдса и сотрудников [391], Гласса, Томпсона и Сиборга [130] и Гиорсо [393]. Другие зависимости [394, 395], включая отношение периодов полураспада для спонтанного деления и α -распада, также полезны для предсказания свойств неизвестных изотопов. Гиорсо [393] отметил, что вероятность спонтанного деления для четно-четных изотопов, имеющих более 152 нейтронов, существенно выше, чем это следует по предсказаниям с использованием систематик такого типа, как на фиг. 44. Кривая, проведенная через точки, отвечающие изотопам калифорния, испытывает резкий

излом со стороны изотопов с большой массой. Гиорсо [393] предположительно приписал этот эффект влиянию подболочки, которая заполняется 152 нейтронами.

Процесс спонтанного деления вступает в конкуренцию с α -распадом для тяжелых четно-четных изотопов



Фиг. 44. Зависимость периода полураспада для спонтанного деления от параметра Z^2/A .

кальфорния, фермия и, по всей вероятности, элементов, следующих за фермием. Изотоп Cf^{254} распадается главным образом посредством спонтанного деления с периодом полураспада 85 дней; предполагаемый период полураспада для испускания α -частиц — около 100 лет. Изотоп Fm^{256} также испытывает спонтанное деление.

Период полураспада для спонтанного деления — 3,5 часа, тогда как для α -распада предсказывается значительно большая величина — приблизительно 10 дней.

Быстрое уменьшение времени жизни относительно спонтанного деления делает маловероятным приготовление в заметных количествах элементов тяжелее фермия посредством облучения нейтронами соответствующих образцов¹⁾. Согласно фиг. 39, для получения β -активного изотопа фермия необходимо, чтобы массовое число возросло до 259. Вероятность спонтанного деления Fm^{258} и Fm^{260} , очевидно, настолько велика, что эти изотопы разделяются прежде, чем посредством захвата нейтрона превратятся в более тяжелые ядра. Поэтому следует ожидать, что таким способом можно приготовить только очень небольшие количества элемента 101 и более тяжелых элементов.

Филдс и др. [391] и Бентли и др. [166] отметили возможность использования некоторых короткоживущих спонтанно делящихся изотопов в качестве источников нейтронов. Для этой цели подходит изотоп Cf^{252} ввиду того, что он получается в заметных количествах при длительном облучении плутония (см. разд. 52). Изотоп Cf^{252} испускает $3 \cdot 10^{12}$ нейтронов/сек·г.

Авторы желают выразить благодарность Б. Фореману, Д. Стромингеру, Т. Томасу и С. Ванденбош за их ценную помощь по систематизации данных, а также Э. Гарсон и Д. Сансом за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

¹⁾ В докладе А. Гиорсо [407] указывалось, что изотоп 102^{254} , возможно, имеет период спонтанного деления на много порядков меньше ожидаемого. Если эти сведения подтвердятся, то можно ожидать в этой области совершенно новых закономерностей. — Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bohr N., Phil. Mag., 26, 1, 476 (1913).
2. Sugiura Y., Urey H. C., Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd., 7, No. 13, 3 (1926).
3. Bohr N., Nature, 112, 29 (1923).
4. Karapetoff V., Journ. Frankl. Inst., 210, 609 (1930).
5. Wu T. Y., Goudsmit S., Phys. Rev., 43, 496 (1933).
6. Mayer M. G., Phys. Rev., 60, 184 (1941).
7. Goldschmidt V. M., Travaux du Congrès Jubilaire Mendeléev II, 387 (1937).
8. Swinne R., Zs. Elektrochem., 31, 417 (1925).
9. McLennan J. C., McFay A. B., Smith H. G., Proc. Roy. Soc., 112A, 76 (1926).
10. Perrin J., Grains de Matière et de Lumière, II—30, Paris, 1935.
11. Villar G. E., Journ. Chem. Educat., 19, 329 (1942); Ann. Acad. brasil. Sci., 12, 51 (1940).
12. Seaborg G. T., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper (21,1), Div. IV, New York, 1949.
13. Seaborg G. T., The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, Div. IV, Ch. 17, New York, 1954.
14. Seaborg G. T., Nucleonics, 5(5), 16 (1936).
15. Starke K., Naturwiss., 34, 69 (1947).
16. Cunningham B. B., Доклад P/726 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
17. Bouissières G., Haissinsky M., Journ. Chem. Soc., 256 (1949) (Suppl. 2, 54).
18. Elson R., Argonne National Laboratory Reports ANL-4370, November 23, 1949; ANL-4252, February 17, 1949.
19. Haissinsky M., Bouissières G., Bull. Soc. chim. France, 18, 146 (1951).
20. Bouissières G., Haissinsky M., Compt. Rend., 226, 573 (1948).
21. Bouissières G., Haissinsky M., Journ. Chem. Soc., 253, 554 (1949).

22. Fried S., Hindman J. C., Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 4863 (1954).
23. Hayek E., Rehner Th., Experientia, Basel, 5, 114 (1949).
24. Anderson J. S., d'Eye R. W. M., Journ. Chem. Soc., 244 (1949) (Suppl. 2, 51).
25. Hayek E., Rehner Th., Franck A., Mh., 82, 575 (1951).
26. Eastman E. D., Brewer L., Bromley L. A., Gilles P. W., Lofgren N. L., Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 4019 (1950).
27. Zachariasen W. H., Report MUC-FWHZ-175, 1946.
28. Elson R., Fried S., Sellers P., Zachariasen W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5791 (1950).
29. McCullough J. D., Report RL-4.5.56, April 1947.
30. Elson R., Fried S., Sellers P., Argonne National Laboratory Report ANL 4545, September 1950, p. 9; см. также The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, Ch. 5, New York, 1954.
31. Zachariasen W. H., Plettinger H. A., Argonne National Laboratory Report ANL-4515, September 1950, p. 33.
32. Connick R. E., Journ. Chem. Soc., 235 (1949) (Suppl. 2, 49).
33. Zachariasen W. H., Phys. Rev., 73, 1104 (1948); Journ. Chem. Phys., 16, 254 (1948).
34. Zachariasen W. H., The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, Ch. 18, New York, 1954.
35. Templeton D. H., Dauben C. H., Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5237 (1954).
36. Asprey L. B., Ellinger F. H., Fried S., Zachariasen W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 1707 (1955).
37. Templeton D. H., Dauben C. H., Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 4560 (1953).
38. Asprey L. B., Ellinger F. H., Report AECD-3627.
39. Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 2, 388 (1949).
40. Asprey L. B., Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2019 (1954).
41. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5715 (1951).
42. Hoard J. L., Shoupe J. D., The Chemistry of Uranium, N.N.E.S., Vol. 5, Div. VIII, p. 439, New York, 1951.
43. Zachariasen W. H., Report MDCC-1151.
44. Malm J., Weinstock B., Доклад P/773 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.

45. Templeton D. H., Dauben C. H., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-1886, July 14, 1952.
46. Zachariasen W. H., Report CK-1530.
47. Zachariasen W. H., *Acta crystallogr.*, **1**, 265 (1948).
48. Symposium on Ion Exchange, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2769 (1947).
49. Thompson S. G. *et al.*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 6229 (1954).
50. Freed S., *Phys. Rev.*, **38**, 2122 (1931).
51. van Vleck J. H., *Journ. Phys. Chem.*, **41**, 67 (1937).
52. Yost D. M., Russell H., Jr., Garner C. S., *The Rare-Earth Elements and Their Compounds*, New York, 1947.
53. Gruen D. M., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1818 (1952).
54. Rohmer R., Freymann R., Chevet A., Hamon P., *Bull. Soc. Chem. France*, **603** (1952).
55. Jørgensen C. K., *Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, **29**, No. 7 (1955).
56. Condon E. U., Shortley G. H., *Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, 1935 (см. перевод: Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, 1949).
57. Jørgensen C. K., *Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, **29**, No. 11 (1955).
58. Freed S., Leitz F. J., Jr., *Journ. Chem. Phys.*, **17**, 540 (1949).
59. Sancier K. M., Freed S., Brookhaven National Laboratory Report BNL-1008, 1951.
60. Sjöblom R., Hindman J. C., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1749 (1951).
61. Gruen D. M., Conway J. G., McLaughlin R. D., Cunningham B. B., *Journ. Chem. Phys.*, **24**, 1115 (1956).
62. Hund F., *Zs. f. Phys.*, **33**, 855 (1925).
63. Eastman E. D. *et al.*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4019 (1950).
64. Eastman E. D. *et al.*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2248 (1950).
65. Dawson, *Nucleonics*, **10**(9), 39 (1952).
66. Howland J. J., Calvin M., *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 239 (1950).
67. Crane W. W. T., Cunningham B. B., Report UCRL-1220, 1951.
68. Crane W. W. T., Wallmann J. C., Cunningham B. B., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-846, 1950.
69. Graf P., Cunningham B. B. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3280; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2340 (1956).

70. van Vleck J. H., Frank A., *Phys. Rev.*, **34**, 1494, 1625 (1929).
71. Elliott N., Lewis W. B., Abstract 90, Доложено на 118 собрании Американского физического общества, Чикаго, сентябрь 1950; Report AEC-29100, 1950.
72. Dawson J. K., Mandleberg C. J., Davies D., *Journ. Chem. Soc.*, 2047 (1951).
73. Sucksmith W., *Phil. Mag.*, **14**, 1115 (1935).
74. Hutchinson C. A., Jr., Elliott N., *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 920 (1948); *Phys. Rev.*, **73**, 1229 (1948).
75. Lawrence R., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 776 (1934).
76. Dawson J. K., Lister M. W., *Journ. Chem. Soc.*, 2181 (1950).
77. Trzebiatowski W., Selwood P. W., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4504 (1950).
78. Dawson J. K., *Journ. Chem. Soc.*, 2889 (1951); 1185 (1952).
79. Elliott N., *Phys. Rev.*, **76**, 431 (1949).
80. Dawson J. K., *Journ. Chem. Soc.*, 429 (1951).
81. Sacconi L., *Atti Accad. naz. Lincei*, **6**, 639 (1949).
82. Haraldsen H., Bakken R., *Naturwiss.*, **28**, 127 (1940).
83. Bommer H., *Zs. anorg. Chem.*, **247**, 249 (1941).
84. Elliott N., Corliss L., Delabarre Y., Brookhaven National Laboratory Report BNL-39 (AS-3), December 1949, p. 47.
85. Stoenner R., Elliott N., *Journ. Chem. Phys.*, **19**, 950 (1951).
86. Elliott N., Lewis W. B., Report AEC-2910, 1950.
87. Slowinski E., Elliott N., Brookhaven National Laboratory Report BNL-1199.
88. Dawson J. K., Lister M. W., *Journ. Chem. Soc.*, 5041 (1952).
89. Howland J. J., Calvin M., *Journ. Chem. Phys.*, **18**, 239 (1950).
90. Dawson J. K., *Journ. Chem. Soc.*, 1882 (1952).
91. Elliott N., Lewis W. B., Доклад 90 на симпозиуме по химии актинидов Американского химического общества, Чикаго, сентябрь 1950.
92. Gruen D. M., Argonne National Laboratory Report ANL-4469, June 1950.
93. Gruen D. M., Hutchison C. A., *Journ. Chem. Phys.*, **22**, 386 (1954).
94. Dawson J. K., Atomic Energy Research Establishment Report AERE C/R-876, 1952.
95. Elliott R. J., *Phys. Rev.*, **89**, 659 (1953).
96. Eisenstein J. C., Pryce M. H. L., *Proc. Roy. Soc.*, **229A**, 20 (1955).
97. Dawson J. K., Hall G. R., Доклад P/440 на Международной

- конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
98. Bleaney B., Llewellyn P. M., Pryce M. H. L., Hall G. R., *Phil. Mag.*, **45**, 773, 991, 992 (1954).
 99. Hutchison C. A., Jr., Lewis W. B., *Phys. Rev.*, **95**, 1096 (1954).
 100. Gruen D. M., Malm J. G., Weinstock B., *Journ. Chem. Phys.*, **24**, 905 (1956).
 101. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D., *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.*, **37**, 57 (1946).
 102. Kiess C. C., Humphreys C. J., Laun D. D., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **36**, 357 (1946).
 103. Schuurmans P., *Physica*, **11**, 419 (1946).
 104. Schuurmans P., van den Bosch J. C., Dijkwel N., *Physica*, **13**, 117 (1947).
 105. McNally J. R., Jr., Harrison G. R., Report Y-340, 1949.
 106. McNally J. R., Jr., *Phys. Rev.*, **77**, 417 (1950).
 107. van den Bosch J. C., *Physica*, **15**, 503 (1949).
 108. Albertson W. E., *Astrophys. Journ.*, **84**, 26 (1936).
 109. McNally J. R., Harrison G. R., Park H. B., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **32**, 334 (1942); McNally J. R., Jr., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **35**, 390 (1945).
 110. de Bruin T. L., Schuurmans P., Klinkenberg R. F. A., *Zs. f. Phys.*, **121**, 667 (1949); **122**, 23 (1944).
 111. Klinkenberg P. F. A., *Physica*, **16**, 185, 618 (1950).
 112. Lang R. J., *Canad. Journ. Res.*, **14A**, 49 (1946).
 113. de Bruin T. L., Klinkenberg P. F. A., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **43**, 581 (1948).
 114. de Bruin T. L., Klinkenberg P. F. A., Schuurmans P., *Zs. f. Phys.*, **118**, 58 (1941).
 115. Klinkenberg P. F. A., Lang R. J., *Physica*, **15**, 774 (1949).
 116. Meggers W. F., *Science*, **105**, 514 (1947).
 117. Griffin P. M., McNally J. R., Jr., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **45**, 63 (1955).
 118. McNally J. R., Jr., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **45**, 901 (1955).
 119. Russell H. N., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 550 (1950).
 120. Fred M., Tomkins F. S., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **44**, 824 (1954).
 121. Conway J. G., Moore M. F., Crane W. W. T., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1308 (1951).
 122. Conway J. G., McLaughlin R. D., *Journ. Opt. Soc. Amer.*, **46**, 91 (1956).

123. Fermi E., *Nature*, **133**, 898 (1934).
124. Hahn O., Strassmann F., *Naturwiss.*, **27**, 163 (1939).
125. Turner L. A., *Rev. Mod. Phys.*, **12**, 1 (1940).
126. McMillan E. M., Abelson P. H., *Phys. Rev.*, **57**, 1185 (1940).
127. Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., *The Transuranium Elements*, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 1. 4, 1949.
128. Wahl A. C., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, **73**, 940 (1948).
129. Hollander J. M., Perlman I., Seaborg G. T., *Table of Isotopes* [*Rev. Mod. Phys.*, **25**, 469 (1953)] (см. перевод: Сиборог Г., Перлман И., Холландер Дж., *Таблицы изотопов*, ИЛ, 1956).
130. Glass R. A., Thompson S. G., Seaborg G. T., *Journ. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **1**, 3 (1955).
131. Hoff R. W., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2325, September 1953.
132. Prestwood R. J. *et al.*, *Phys. Rev.*, **98**, 1324 (1955).
133. Hoff R. W. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-4517, December 1955.
134. Passell T. O., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2528, 1954.
135. Magnusson L. B. *et al.*, Abstract A 11 *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **30**, No 7, November 1955.
136. Rasmussen J. O. *et al.*, *Phys. Rev.*, **99**, 42, 47 (1955).
137. Hollander J. M. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3222, September 1955.
138. Knight J. D. *et al.*, *Phys. Rev.*, **91**, 889 (1953).
139. Lessler R. M., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2647, p. 54, July 1954.
140. Newton J. O., *Nature*, **175**, 1028 (1955).
141. Magnusson L. B., LaChapelle T. J., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3534 (1948); см. также *The Transuranium Elements*, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 1. 7, 1949.
142. Seaborg G. T., *Chem. Eng. News*, **25**, 358 (1947).
143. Hagemann F., Katzin L. I., Studier M. H., Seaborg G. T., Ghiorso A., *Phys. Rev.*, **79**, 435 (1950).
144. English A. C., Cranshaw T. E., Demers P., Harvey J. A., Hincks E. P., Jelley J. V., May A. N., *Phys. Rev.*, **72**, 253 (1947).
145. Peppard D. F., Mason G. W., Grey P. R., Mech J. F., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6081 (1952).

146. Cohen D., Hindman J. C., Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 4682 (1952).
147. Sjoblom R. K., Hindman J. C., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 1744 (1951).
148. Gruen D. M., Katz J. J., Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 3772 (1953).
149. Fried S., Davidson N. R., Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 3539 (1948).
150. Zachariasen W. H., Acta crystallogr., **5**, 660 (1952).
151. Швецов И. К., Воробьев А. М., Доклад Р/674 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
152. Katz J. J., Gruen D. M., Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 2106 (1949).
153. Cunningham B. B., Hindman J. C., The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, Ch. 12 (см. перевод: Кеннингем Б., Хиндмен Дж., Актиниды, под ред. Сиборга Г. и Каца Дж., ИЛ, 1955, гл. 12).
154. Краус К. А., Доклад Р/837 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
155. Seaborg G. T., McMillan E. M., Kennedy J. M., Wahl A. C., Phys. Rev., **69**, 366 (1946); Seaborg G. T., Wahl A. C., Kennedy J. W., Phys. Rev., **69**, 367 (1946).
156. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segrè E., Wahl A. C., Phys. Rev., **70**, 555 (1946).
157. Kennedy J. W., Seaborg G. T., Segrè E., Wahl A. C., Report A-33, May 29, 1941.
158. Cunningham B. B., Werner L. B., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 1.8, New York, 1949.
159. Seaborg G. T., Perlman M. L., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B Paper 1.3; Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1571 (1948).
160. Levine C. A., Seaborg G. T., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3278 (1951).
161. Peppard D. F. *et al.*, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2529 (1951).
162. Asaro F., Perlman I., Phys. Rev., **94**, 381 (1954).
163. MacKenzie D. R. *et al.*, Phys. Rev., **90**, 327 (1953).
164. Butler J. P., Lounsbury M., Merritt J. S., Canad. Journ. Chem., **34**, 253 (1956).
165. Engelkemeir D. W. *et al.*, Phys. Rev., **90**, 6 (1953).

166. Bentley W. C. *et al.*, Доклад Р/809 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
167. Engelkemeir D. W. *et al.*, Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **1**, 345 (1955).
168. Browne C. I. *et al.*, Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **1**, 254 (1955).
169. Studier M. H. *et al.*, Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **1**, 262 (1955).
170. Mech J. *et al.*, Argonne National Laboratory Report ANL-5348, 1954.
171. Thomas T. D. *et al.*, Phys. Rev. (1957).
172. Connick R. E., The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, 1952, Ch. 8 (см. перевод: Конник Р., Актиниды, под ред. Сиборга Г. и Каца Дж., ИЛ, 1955, гл. 8).
173. Gevantman L. H., Kraus K. A., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 4.16, New York, 1949.
174. Cunningham B. B., The Actinide Elements, N.N.E.S., Vol. 14A, Ch. 10, New York, 1954 (см. перевод: Кеннингем Б., Актиниды, под ред. Сиборга Г. и Каца Дж., ИЛ, 1955, гл. 10).
175. Jette E. R., Journ. Chem. Phys., **23**, 365 (1955).
176. Smith C. S., Phys. Rev., **94**, 1068 (1954); Metal. Progr., **65**, 81 (1954).
177. Lord W. B. H., Nature, **173**, 534 (1954).
178. Robertson J. A. L. *et al.*, Nature, **173**, 535 (1954).
179. Runnalls O. J. C., Canad. Journ. Chem., **34**, 133 (1956).
180. Zachariasen W. H., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 20.6, New York, 1949.
181. Weinstock B., Malm J. G., Доклад Р/733 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955; Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **2**, 380 (1956).
182. Florin A. E., Tannenbaum I. R., Lemons J. F., Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **2**, 368 (1956).
183. Mandleberg C. J., Rae H. K., Hurst R., Long G., Davies P., Francis K. E., Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **2**, 358 (1956).
184. Hawkins N. J., Matraw H. C., Sabol W. W., Knolls Atomic Power Laboratory Report KAPL-1007, May 1954.
185. Zachariasen W. H., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 20.2, New York, 1949.
186. Zachariasen W. H., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 20.3, New York, 1949.

187. Zachariasen W. H., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 20.4, New York, 1949.
188. Runnalls O. J. C., Boucher R. R., *Acta crystallogr.*, 8, 592 (1955).
189. Schlyter K., Sillén L. G., *Acta chem. scand.*, 4, 1323 (1950).
190. Hyde E. K., The Actinide Elements, N. N. E. S., Vol. 14A, New York, 1954, Ch. 15 (см. перевод: Хайд Е., Актиниды, под ред. Сиборга Г. и Каца Дж., ИЛ, 1955, гл. 15).
191. Thompson S. G., Seaborg G. T., глава в книге «Progress in Nuclear Energy», Ser. 3, Vol. 3, Progress Chemistry, ed. Bruce F. R., Fletcher J. M., Hyman H. H., Katz J. J., 1956.
192. Fletcher J. M., Доклад P/413 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
193. McKay H. A. C., Доклад P/441 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
194. Culler F. L., Доклад P/822 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
195. Progress in Nuclear Energy, Ser. 3, Vol. 3, Progress Chemistry, ed. by Bruce F. R., Fletcher J. M., Hyman H. H., Katz J. J., 1956.
196. Rydberg J., *Ark. Kem.*, 9, No. 8, 109 (1955).
197. Diamond R. M., Street K., Jr., Seaborg G. T., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1461 (1954).
198. Seaborg G. T., James R. A., Morgan L. O., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 22.1, New York, 1949.
199. Ghiorso A., James R. A., Morgan L. O., Seaborg G. T., *Phys. Rev.*, 78, 472 (1950).
200. Cunningham B. B., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 19.2, New York, 1949.
201. Carr R. J., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2455, January 1954.
202. Glass R. A., Carr R. J., Gibson W. M., Cobble J. W., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3599, October 1956.
203. Glass R. A., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2560, April 1954.
204. Day P. P. *Phys. Rev.*, 97, 689 (1955); см. также Jaffe H. *et al.*, *Phys. Rev.*, 97, 142 (1955).

205. Passell T. O., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2528, March 1954.
206. Stephens F. S. *et al.*, *Phys. Rev.*, 98, 261A (1955).
207. Ghiorso A. *et al.*, *Phys. Rev.*, 94, 1081 (1954).
208. Engelkemeir D. *et al.*, *Journ. Inorg. a. Nucl. Chem.*, 1, 345 (1955).
209. Perlman I. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3068, July 1955.
210. Hoff R. W. *et al.*, *Phys. Rev.*, 100, 1403 (1955).
211. Гольдин Л. Л., Третьяков Е. Ф., Новикова Г. И., Труды Московской конференции по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955.
212. Hollander J. M., Smith W. G., Minelich J. W., *Phys. Rev.*, 102, 740 (1956).
213. Newton J. O., *Nature*, 175, 1028 (1955).
214. Hollander J. M., Smith W. G., Rasmussen J. O., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3239, 1955.
215. Hollander J. M., Smith W. G., Rasmussen J. O., *Phys. Rev.*, 102, 1372 (1956).
216. Milsted, Rosenblum, Voladares, *Compt. Rend.*, 239, 259, 700 (1954).
217. Баранов С. А., Шлягин К. Г., Труды Московской конференции по мирному использованию атомной энергии, 1—5 июля 1955.
218. Fields P. R. *et al.*, *Phys. Rev.*, 100, 172 (1955).
219. Diamond H. *et al.*, *Phys. Rev.*, 92, 1490 (1953).
220. Hummel J. P., Ph. D. Thesis, University of California Report UCRL-3456, 1956.
221. Hall G. R., Markin T. L., *Journ. Inorg. a. Nucl. Chem.*, 2, 203 (1956).
222. Westrum E. F., Jr., Eyring L., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 73, 3396 (1951).
223. Grafi P. *et al.*, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2340 (1956).
224. Cunningham B. B., Lohr H. R., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2026 (1951).
225. Carniglia S. C., Cunningham B. B., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1502 (1955).
226. Thompson S. G., Morgan L. O., James R. A., Perlman I., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 19.1, New York, 1949.

227. Penneman R. A., Asprey L. B., Доклад P/838 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
228. Stover B. J., Conway J. G., Cunningham B. B., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 491 (1951).
229. Stephanou S. E., Nigon J. P., Penneman R. A., Journ. Chem. Phys., **21**, 42 (1953).
230. Яковлев Г. Н., Косяков В. Н., Доклад P/676 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
231. Hermann J. A., Los Alamos Scientific Laboratory Report LADS-1687, 1954.
232. Peppard D. F., Gray P. R., Markus M. M., Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 6063 (1953).
233. Eyring L., Lohr H. R., Cunningham B. B., Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 1186 (1952).
234. Werner L. B., Perlman I., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 495 (1951).
235. Яковлев Г. Н., Горбенко-Германов Д. С., Доклад P/677 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
236. Gunn S., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory, declassified Report UCRL-2541.
237. Nigon J. P. *et al.*, Journ. Phys. Chem., **58**, 403 (1954).
238. Ellinger F. H., Zachariasen W. H., Journ. Phys. Chem., **58**, 405 (1954).
239. Stephanou S. E., Asprey L. B., Penneman R. A., Atomic Energy Commission Unclassified Document AECU-925, 1950.
240. Hall G. R., Herniman P. D., Journ. Chem. Soc., 2214 (1954).
241. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 1425 (1950).
242. Asprey L. B., Stephanou S. E., Penneman R. A., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 5715 (1951).
243. Penneman R. A., Asprey L. B., U. S. Atomic Energy Commission Unclassified Report AECU-936, 1950.
244. Latimer W. M., Oxidation Potentials, 2-nd ed., New York, 1952.
245. Templeton D. H., Dauben C. H., Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 4561 (1953).
246. Fried S., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 416 (1951).

247. Koch C., Cunningham B. B., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 1470 (1954).
248. Asprey L. G., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 2019 (1954).
249. Ellinger F. H., Zachariasen W. H., Journ. Phys. Chem., **58**, 405 (1951).
250. Asprey L. B., Ellinger F. H., Zachariasen W. H., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 5235 (1953).
251. Seaborg G. T., James R. A., Ghiorso A., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 22.2, New York, 1949.
252. Werner L. B., Perlman I., The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 22.5, New York, 1949.
253. Stevens C. M. *et al.*, Phys. Rev., **94**, 297 (1954).
254. Asaro F. *et al.*, Phys. Rev., **92**, 694 (1953).
255. Hulet E. K. *et al.*, Phys. Rev., **95**, 1703 (1954).
256. Friedman A. M. *et al.*, Phys. Rev., **95**, 1501 (1954).
257. Stevens C. M. *et al.*, Phys. Rev., **94**, 974 (1954).
258. Smith W. G., Hollander J. M., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2974, May 1955.
259. Smith W. G., Hollander J. M., Phys. Rev., **101**, 746 (1956).
260. Diamond *et al.*, Phys. Rev., **105**, 679 (1957).
261. Stephanou S. E., Penneman R. A., Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 3701 (1952).
262. Wallman J. C., Crane W. W. T., Cunningham B. B., Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 493 (1951).
263. Feay D. C., Ph. D. Thesis University of California Radiation Laboratory Unclassified Report UCRL-2547, 1954.
264. Conway J. G., McLaughlin R. D., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3037, 1955; см. также [122].
265. Thompson S. G., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 781 (1950).
266. Hulet E. K., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2283, 1953.
267. Chetham-Strode A., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3322, 1956.
268. Thompson S. G. *et al.*, Phys. Rev., **93**, 908 (1954).
269. Magnusson L. B. *et al.*, Phys. Rev., **96**, 1576 (1954).
270. Magnusson L. B. *et al.*, Phys. Rev. (1956).
271. Hulet E. K., Phys. Rev., **102**, 182 (1956).

272. Boyd G. E., U. S. Atomic Energy Commission Report MDDS 840, April 16, 1947.
273. Glass R. A., Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 807 (1955).
274. Wish L., Freiling E. C., Bunney L. R., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 3444 (1954).
275. Choppin G. R., Harvey B. G., Thompson S. G., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3022, 1956.
276. Choppin G. R., Harvey B. G., Thompson S. G., Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **2**, 66 (1956).
277. Choppin G. R., Silva R. J., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3265, 1956.
278. Choppin G. R., Silva R. J., Journ. Inorg. a. Nucl. Chem., **3**, 453 (1956).
279. Surls J., Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3209, 1955.
280. Magnussen L. B., Anderson M. L., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 6207 (1954).
281. Seaborg G. T., Nucleonics, **5** (5), 16 (1949).
282. Seaborg G. T., The Transuranium Elements, N.N.E.S., Vol. 14B, Paper 22.1, New York, 1949.
283. Thompson S. G., Cunningham B. B., Seaborg G. T., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 2798 (1950).
284. Thompson S. G., Street K., Jr., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **80**, 790 (1950).
285. Chetham-Strode A., Jr., Choppin G. R., Harvey B. G., Phys. Rev., **102**, 747 (1956).
286. Ghiorso A., Thompson S. G., Street K., Jr., Seaborg G. T., Phys. Rev., **81**, 154 (1951).
287. Ghiorso A., Rossi G. B., Harvey B. G., Thompson S. G., Phys. Rev., **93**, 257 (1954).
288. Diamond H. *et al.*, Phys. Rev., **94**, 1083 (1954); см. также [269].
289. Ghiorso A., Thompson S. G., Choppin G. R., Harvey B. G., Phys. Rev., **94**, 1081 (1954).
290. Chetham-Strode A. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3219, December 1955.
291. Chetham-Strode A. *et al.*, Phys. Rev., **102**, 747 (1956).
292. Hummel J. P. *et al.*, Phys. Rev., **98**, 22 (1955).
293. Hulet E. K. *et al.*, Phys. Rev., **95**, 1702 (1954).

294. Perlman I. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Reports UCRL-2932, March 1955; UCRL-3068, July 1955.
295. Asaro F. *et al.*, Phys. Rev., **100**, 137 (1955).
296. Harvey B. G. *et al.*, Phys. Rev., **99**, 337 (1955).
297. Stephens F. S., Ph. D. Thesis, University of California Radiation Laboratory Report UCRL-2970, April 1955.
298. Street K., Jr., Thompson S. G., Seaborg G. T., Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 4832 (1950).
299. Thompson S. G., Harvey B. G., Choppin G. R., Seaborg G. T., Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 6229 (1954).
300. Ghiorso A. *et al.*, Phys. Rev., **99**, 1048 (1955).
301. Harvey B. G., Thompson S. G., Choppin G. R., Ghiorso A., Chetham A., Phys. Rev., **104**, 1315 (1956).
302. Fields P. R. *et al.*, Phys. Rev., **94**, 209 (1954).
303. Choppin G. R. *et al.*, Phys. Rev., **94**, 1080 (1954).
304. Studier M. H. *et al.*, Phys. Rev., **93**, 1428 (1954).
305. Thompson S. G. *et al.*, Phys. Rev., **93**, 908 (1954).
306. Harvey B. G. *et al.*, Phys. Rev., **93**, 1129 (1954).
307. Choppin G. R. *et al.*, Phys. Rev., **98**, 1519 (1955).
308. Jones M. *et al.*, Phys. Rev., **102**, 203 (1956).
309. Chetham-Strode A., Holm L. W., Phys. Rev., **104**, 1314 (1956).
310. Surls J. P., Jr., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3209, 1955.
311. Atterling H., Forsling W., Holm L. W., Melander L., Aström B., Phys. Rev., **95**, 585 (1954).
312. Amiel S. *et al.*, University of California Radiation Laboratory Report UCRL 3610, 1956.
313. Fields P. R. *et al.*, Phys. Rev., **93**, 1428 (1954).
314. Friedman A. M. *et al.*, Phys. Rev., **102**, 585 (1956).
315. Amiel S., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3611, 1956.
316. Ghiorso A., Harvey B. G., Choppin G. R., Thompson S. G., Seaborg G. T., Phys. Rev., **98**, 1518 (1955).
317. Newton J. O., Progr. Nucl. Phys., **4**, 234 (1955).
318. Perlman I., Ghiorso A., Seaborg G. T., Phys. Rev., **77**, 26 (1950).
319. Huizenga J. R., Physica, **21**, 410 (1955).
320. Mayer M. G., Phys. Rev., **75**, 1969 (1949).

321. Haxel O., Jensen J. H. D., Suess H. E., *Zs. f. Phys.*, **128**, 295 (1950).
322. Ghiorso A. *et al.*, *Phys. Rev.*, **95**, 293 (1954).
323. Way K., Wood M., *Phys. Rev.*, **94**, 119 (1954).
324. Suess H. E., Jensen J. H. D., *Ark. Fys.*, **3**, 577 (1951).
325. Richards P. I., Hays E. E., Goudsmit S. A., *Phys. Rev.*, **85**, 630 (1952).
326. Stanford G. S., Duckworth H. E., Hogg B. C., Geiger J. S., *Phys. Rev.*, **85**, 1039 (1952).
327. Ajzenberg F., Lauritsen T., *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 321 (1952).
328. DuMond J. W., Cohen E. R., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 691 (1953).
329. Gamow G., *Zs. f. Phys.*, **51**, 204 (1928).
330. Condon E. U., Gurney R. W., *Phys. Rev.*, **33**, 127 (1929).
331. Condon E. U., Gurney R. W., *Nature*, **122**, 439 (1928).
332. Kaplan I., *Phys. Rev.*, **81**, 962 (1951).
333. Preston M. A., *Phys. Rev.*, **71**, 865 (1947).
334. Perlman I., Asaro F., *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, **4**, 157 (1954).
335. Rasmussen J. O., Jr., *Ark. Fys.*, **7**, No. 16 (1953).
336. Bohr A., Mottelson B. R., *Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, **27**, No. 16 (1953); *Beta und Gamma Ray Spectroscopy*, ed. Siegbahn K., New York, 1955, Ch. 17.
337. Bohr A., *Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd.*, **26**, No. 14 (1952).
338. Jaffe H., Passell T. O., Browne C. I., Perlman I., *Phys. Rev.*, **97**, 142 (1955).
339. Tomkins F. S., *Phys. Rev.*, **73**, 1214 (1948).
340. Conway J. G., McLaughlin R. D., *Phys. Rev.*, **96**, 541 (1954).
341. van den Berg M., Klinkenberg P. F. A., *Physica*, **20**, 37, 461 (1954).
342. Fred M. S., Tomkins F. S., *Phys. Rev.*, **89**, 318 (1953).
343. Conway J. G., McLaughlin R. D., *Phys. Rev.*, **94**, 498 (1954).
344. Hyde E. K., Bentley W. C., Hagemann F., Argonne National Laboratory Report ANL-4152, May 20, 1948.
345. Studier M. H., Gindler J. E., Stevens C. M., *Phys. Rev.*, **97**, 88 (1955).

346. Ghiorso A., Osborne D. W., Magnusson L. B., *The Transuranium Elements*, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 22.26, New York, 1949.
347. Hughes D. J., Harvey J. A., Neutron Cross-Sections, Brookhaven National Laboratory Report BNL-325, July 1955.
348. Hughes D. J., Harvey J. A., Heavy Element Cross-Sections (представлено в Женеве в 1955 г. и является дополнением к отчету BNL-325 [347]).
349. Studier M. H., Hopkins H. H., Jr., Ghiorso A., Bentley W. C., Report CF-3762, 1947.
350. Floyd J. J., Schofield H. Z., Halperin J., Borst L. B., Report MON-P-85, March 31, 1946.
351. Reed G., Jr., Manning W. M., Bentley W. C., Argonne National Laboratory Report ANL-4112, March 1, 1948.
352. Butler J. P., Lounsbury M., Merritt J. S., Report, Chemical Institute of Canada Symposium on Nuclear and Radiochemistry, Montreal 1955.
353. Studier M. H., Huizenga J. R., Sullivan J. C., Bentley W. C., Mech J. F., Argonne National Laboratory Report ANL-4667, May 1951, p. 18.
354. Bruehlman R. J., Bentley W. C., Hyde E. K., Argonne National Laboratory Report ANL-4215, October 18, 1948.
355. Studier M. H. *et al.*, *Phys. Rev.*, **93**, 1433 (1954).
356. Ghiorso A., Cunningham B. B., Argonne National Laboratory Report ANL-4045, 1947.
357. Ghiorso A., Cunningham B. B., *Phys. Rev.*, **82**, 558 (1951).
358. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., Tunnicliffe P. R., *Phys. Rev.*, **81**, 893 (1951).
359. Street K., Jr., Ghiorso A., Thompson S. G., *Phys. Rev.*, **85**, 135 (1952).
360. Hanna G. C., Harvey B. G., Moss N., *Phys. Rev.*, **81**, 486 (1951).
361. Higgins G., Crane W. W. T., *Phys. Rev.*, **94**, 735 (1954).
362. Harvey B. G., Robinson H. P., Thompson S. G., Ghiorso A., Choppin G. R., *Phys. Rev.*, **95**, 581 (1954).
363. Jaffey A. H., Studier M. H., Fields P. R., Bentley W. C., Argonne National Laboratory Report ANL-5397, March 1955.
364. Hulet E. K. *et al.*, *Phys. Rev.*, **102**, 1621 (1956).
365. Halperin J. *et al.*, *Nucl. Sci. Eng.*, **1**, 108 (1956).

366. Hicks D. A., Ise J., Jr., Pyle R. V., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-3146 Rev., November 1955.
367. Hicks D. A., Ise J., Jr., Pyle R. V., Phys. Rev., **101**, 1016 (1956).
368. Hammel J. E., Kephart J. F., Phys. Rev., **100**, 190 (1955).
369. Diven, Martin, Taschek, Terrell, Phys. Rev., **101**, 1012 (1956).
370. Leachman R. B., Доклад P/592 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
371. Leachman R. B., Phys. Rev., **101**, 1005 (1956).
372. Choppin G. R., Harvey B. G., Hicks D. A., Ise J., Jr., Pyle R. V., Phys. Rev., **107**, 766 (1956).
373. Jaffey A. H., Hibdon C. T., Sjoblom R. K., Argonne National Laboratory Report ANL-5396, 1955; см. также [257].
374. Crane W. W. T., Higgins G. H., Bowman H. R., University of California Radiation Laboratory Report UCRL-4555.
375. Crane W. W., Higgins G. H., Bowman H. R., Phys. Rev., **101**, 1804 (1956).
376. Crane W. W. T., Higgins G. H., Thompson S. G., Phys. Rev., **97**, 242 (1955); опечатки см. Phys. Rev., **97**, 1727 (1955).
377. Barclay F. R., Whitehouse W. J., Proc. Phys. Soc., **66A**, 447 (1953).
378. Higgins G. H., Crane W. W. T., Gunn S. R., Phys. Rev., **99**, 183 (1955).
379. Egelstaff P. A., Sanders J. E., Доклад P/425 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
380. Lynn J. E., Pattenden N. J., Доклад P/423 и Raffle J. F., Price B. T., Доклад P/422 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
381. Whitehouse W. J., Galbraith W., Nature, **169**, 494 (1952).
382. Seaborg G. T., Phys. Rev., **85**, 157 (1952).
383. Segré E., Phys. Rev., **86**, 21 (1952).
384. Подгурская А. В. и др., ЖЭТФ, **28**, 503 (1952).
385. Ghiorso A. et al., Phys. Rev., **87**, 163 (1952).
386. Chamberlain O. et al., Phys. Rev., **94**, 156 (1954).

387. Kinderman E. M., Atomic Energy Commission Declassified Report HW-27660, April 1953.
388. Fields P. R. et al., Phys. Rev., **100**, 172 (1955).
389. Hanna G. C. et al., Phys. Rev., **81**, 466 (1951).
390. Hulet E. K. et al., Phys. Rev., **89**, 878 (1953).
391. Fields P. R. et al., Nature, **174**, 265 (1954).
392. Huizenga J. R., Phys. Rev., **94**, 158 (1954).
393. Ghiorso A., Доклад P/718 на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, август 1955.
394. Kramish A., Phys. Rev., **88**, 1201 (1952).
395. Studier M. H., Huizenga J. R., Phys. Rev., **96**, 545 (1954).
396. Wapstra A. H., Encyclopedia of Physics, Vol. XXXVIII.
397. Perlman I., Rasmussen J. O., Alpha Radioactivity, Encyclopedia of Physics, Vol. XLII (готовится русский перевод).
398. Wheeler, Encyclopedia of Physics, Vol. XLI.
- 399*. Seaborg G. T., Атомная энергия, **6**, вып. 1, 21 (1959).
- 400*. Thompson S. G., Доклад 825/A на II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, 1958 г.
- 401*. Phillips L. et al., Phys. Rev. Letters, **1**, 215 (1958).
- 402*. Fields P., Friedman A., Milsted J., Forsling W., Holm L., Aström B., Phys. Rev., **107**, 1460 (1957).
- 403*. Флёрер Г. Н., Поликанов С. М., Карамян А. С., Пасюк А. С., Парфанович Д. М., Тарантин Н. И., Карнауков В. А., Друин В. А., Волков В. В., Семчинова А. М., Оганесян Ю. Ц., Хализев В. И., Хлебников Г. И., ДАН СССР, **120**, 73 (1958).
- 404*. Флёрер Г. Н., Доклад на II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве, 1958 г.
- 405*. Ghiorso A., Sikkeland T., Walton J., Seaborg G., Phys. Rev. Letters, **1**, 17 (1958).
- 406*. Гольданский В. И., Вестник АН СССР, **1**, 52 (1959).
- 407*. Ghiorso A., Доклад на Менделеевском съезде, Москва, март, 1959.

* Звездочкой отмечена литература, добавленная при переводе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакции	Стр. 5
-----------------------	--------

Часть I

Положение наиболее тяжелых элементов в периодической системе

§ 1. Исторический обзор	9
1. Гипотезы, предшествовавшие открытию трансурано- вых элементов (9). 2. Теория семейства актинидов (10).	
§ 2. Доказательство существования семейства актинидов . . .	12
А. Химическое доказательство	12
3. Трехвалентное состояние в водном растворе (12).	
4. Устойчивость безводных галогенидов (15). 5. Обсуж- дение данных о валентных состояниях (16). 6. Кри- сталлографические данные; изоструктурные ряды (20).	
7. Металлическое состояние (21). 8. Ионнообменное по- ведение (26).	
Б. Физические доказательства	28
9. Спектры поглощения и флуоресценции в водных растворах и кристаллах (28). 10. Теоретические дан- ные о магнитной восприимчивости (31). 11. Экспери- ментальные данные о магнитной восприимчивости (34).	
12. Спектроскопические данные (39).	

Часть II

Отдельные элементы

§ 1. Нептуний (элемент 93)	45
А. История непутия	45
13. Трансурановые элементы до открытия деления ядер (45). 14. Открытие непутия. Обзор свойств извест- ных изотопов (45).	
Б. Химические свойства непутия	52

15. Степени окисления (52). 16. Спектры поглоще- ния (54). 17. Np (III) в водных растворах (55). 18. Np (IV) в водных растворах (55). 19. Np (V) в водных растворах (56). 20. Np (VI) в водных растворах (57). 21. Соединения непутия (57). 22. Поведение непу- тия при соосаждении (60). 23. Селективная экстрак- ция непутия (61). 24. Селективная экстракция ТТА комплексов непутия (62). 25. Ионнообменное поведение непутия (63).	
§ 2. Плутоний (элемент 94)	66
А. История плутония	66
26. Открытие плутония. Обзор свойств известных изо- топов (66).	
Б. Химические свойства плутония	71
27. Степени окисления в растворах (71). 28. равнове- сие различных ионных состояний плутония в водных растворах (72). 29. Спектр поглощения ионов плуто- ния (76). 30. Гидролиз плутониевых ионов (76). 31. Устой- чивость Pu (V) (78). 32. Поведение плутония при окисле- нии и восстановлении (78). 33. Соединения плутония (80). 34. Поведение плутония при соосаждении (86). 35. Про- цессы с использованием фосфата висмута (89). 36. Эк- стракция плутония растворителями (90). 37. Экстрак- ция растворителями «келешневидных» комплексов плу- тония (93). 38. Ионнообменное поведение плутония (95).	
§ 3. Америций (элемент 95)	97
А. История америция	97
39. Открытие америция. Обзор свойств известных изо- топов (97).	
Б. Химические свойства америция	102
40. Металлический америций (102). 41. Am (II) (103). 42. Am (III) (104). 43. Am (IV) (106). 44. Am (V) (107). 45. Am (VI) (110). 46. Безводные соединения америция (112).	
§ 4. Кюрий (элемент 96)	114
47. Открытие кюрия. Обзор свойств известных изото- пов (114). 48. Химические свойства кюрия в водных растворах (120). 49. Безводные соединения кюрия (123).	
§ 5. Берклий (элемент 97)	125
50. Открытие берклия. Обзор свойств известных изо- топов (125). 51. Химические свойства берклия (129).	

§ 6. Калифорний (элемент 98)	132
52. Открытие калифорния. Обзор свойств известных изотопов (132). 53. Химические свойства калифорния (137).	
§ 7. Эйнштейний (элемент 99)	138
54. Открытие эйнштейния. Обзор свойств известных изотопов (138). 55. Химические свойства эйнштейния (143).	
§ 8. Фермий (элемент 100)	147
56. Открытие фермия. Обзор свойств известных изотопов (147). 57. Химические свойства фермия (150).	
§ 9. Менделевий (элемент 101)	150
58. Открытие менделевия (150). 59. Химические свойства менделевия (152).	

Часть III

Систематика свойств ядер
в области трансурановых элементов

§ 1. Ядерная термодинамика	155
60. Замкнутые циклы для энергий распада (155). 61. Систематика данных по энергии α -распада (157). 62. Систематика данных по энергии β -распада (158). 63. Массы и энергии связи (160).	
§ 2. Закономерности, касающиеся вероятности α -распада и энергетических уровней, наблюдаемых в этом процессе	166
64. Вероятность α -распада (166). 65. Систематика энергетических уровней, наблюдаемых при α -распаде четных ядер (170). 66. Систематика энергетических уровней, наблюдаемых при распаде изотопов с нечетным числом нуклонов (172).	
§ 3. Спины ядер	175
§ 4. Нейтронные эффективные сечения и спонтанное деление	175
67. Деление под действием нейтронов и эффективные сечения захвата (175). 68. Спонтанное деление (181).	
Литература	186

И. Хайд и Г. Сиборг

ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Редактор Л. В. ГЕССЕН

Художник Б. И. Фокин

Технический редактор Е. Артёмова

Корректор Н. Г. Яноза

Сдано в производство 26/XII 1958 г.

Подписано к печати 24/IV 1959 г.

Бумага 84×108/32 бум. л. 3,5.

11,5 печ. л., в т/ч 3 вкл.

Уч.-изд. л. 10,6. Изд. № 2/4609.

Цена 9 руб. 40 коп. Зак. 3752.

ИЗДАТЕЛЬСТВО

ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой

УПП Ленсовнархоза.

Ленинград, Измайловский пр., 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

КНИГИ ПО ФИЗИКЕ

ВЫШЛИ В СВЕТ

- Багавантам С. и Венкатарайуду Т. *Теория групп и ее применение к физическим проблемам.* Перевод с английского, 301 стр., цена 11 р. 45 к.
- Бринкман Г. *Применение спинорных инвариантов в атомной физике.* Перевод с английского, 94 стр., цена 4 р. 80 к.
- Инграм Д. *Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах.* Перевод с английского, 445 стр., цена 17 р. 70 к.
- Метеорология и атомная энергия.* Перевод с английского, 239 стр., цена 15 р. 90 к.
- Рекомбинация носителей тока в полупроводниках.* Сборник статей, 140 стр., цена 7 р.
- Характеристические потери энергии электронов в твердых телах.* Сборник статей, 270 стр., цена 11 р. 10 к.
- Юз Дональд Дж. *Нейтронные эффективные сечения.* Перевод с английского, 260 стр., цена 10 р. 90 к.

ПЕЧАТАЮТСЯ

- Данлэп У. *Введение в физику полупроводников.* Перевод с английского.
- Скучик Е. *Основы акустики.* Перевод с немецкого. Том II.
- Таунс Ч. и Шавлов А. *Радиоспектроскопия.* Перевод с английского.
- Шифф Л. *Квантовая механика.* Перевод с английского. 2-е изд.
- Элементарные процессы роста кристаллов.* Сборник статей.