

УДК 546.799.91

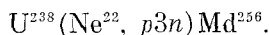
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Б. МИХЕЕВ, академик В. И. СПИЦЫН, А. Н. КАМЕНСКАЯ,
И. А. РУМЕР, Б. А. ГВОЗДЕВ, Н. А. РОЗЕНКЕВИЧ, Л. Н. АУЭРМАН

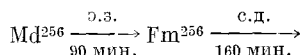
ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕНДЕЛЕВИЯ ДО ОДНОВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ

В 1967 г. Хюлетом и др. (¹) было показано, что менделевий может быть получен в двухвалентном состоянии и что его стандартный окислительно-восстановительный потенциал составляет $-0,2$ в. В соответствии со строением атома менделевия допустима возможность получения его в состоянии окисления $1+$, когда произойдет полное заполнение $5f$ -уровня. Поскольку двухвалентные редкоземельные и актинидные элементы по своим свойствам аналогичны Sr^{2+} , можно предположить, что Md^{1+} будет аналогом Rb^{1+} .

Менделевий-256 мы получали с помощью ускорителя многозарядных ионов У-300 Объединенного института ядерных исследований по реакции



Выход менделевия при облучении в течение 1,5 часа составлял сотни атомов. Образующийся Md^{256} распадается по схеме



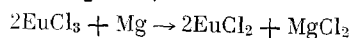
Его регистрация проводилась по дочернему Fm^{256} с помощью счетчиков спонтанного деления, пластмассовых детекторов и фосфатных стекол. Менделевий выделялся путем переработки урановой мишени по фторидной схеме, при этом в качестве носителя использовались соли тех редкоземельных элементов, которые требовались для восстановительных процессов.

Для изучения возможности восстановления менделевия до одновалентного состояния нами была использована та же восстановительная система, которая применялась ранее для получения двухвалентного фермия (^{2, 3}). В качестве среды для восстановления использовался этанольный раствор хлоридов редкоземельных элементов и хлористого водорода, содержащий менделевий, в качестве восстановителя — металлический магний. В этой системе, как было показано ранее (^{2, 3}), развивается потенциал, достаточный для восстановления до двухвалентного состояния Eu^{3+} , Sm^{3+} и Yb^{3+} , причем первые два элемента, переходя в двухвалентное состояние, образуют малорастворимые хлориды и выпадают в осадок.

При изучении процесса восстановления фермия нами установлено, что в этой системе он восстанавливается до двухвалентного состояния при потенциале восстановления Sm^{3+} до Sm^{2+} и за счет истинно-изоморфной сокристаллизации переходит в твердую фазу дихлорида самария. В противоположность этому фермий не сокристаллизуется с $EuCl_2$, образующимся при восстановлении Eu^{3+} , поскольку здесь не достигается требуемого окислительно-восстановительного потенциала. В связи с тем, что в водных растворах потенциал пары Md^{2+}/Md^{3+} примерно на 0,25 в положительнее соответствующего потенциала европия, можно было ожидать, что при кристаллизации $EuCl_2$ восстанавливающийся Md будет переходить в твердую фазу.

Опыты проводили следующим образом. В специальную пробирку помещали 0,5 мл этанольного раствора, содержащего менделевий-256, его до-

черный продукт фермий-256 и около 50 мг EuCl_3 . К раствору добавляли 0,5 мл 7 М раствора хлористого водорода в 96 % этаноле и 25 мг металлического магния. В результате реакции



образовывался осадок EuCl_2 , который отделяли центрифугированием и тщательно промывали раствором того же состава, что и маточный, но не содержащим радиоактивных изотопов. Аликвота исходного и конечного растворов, а также полученный осадок были подвергнуты измерениям числа актов спонтанного деления. На основании этих данных был рассчитан процент захвата менделевия осадком EuCl_2 . Средние результаты из нескольких параллельных опытов приведены в табл. 1. Для сравнения там же представлены результаты, полученные ранее по захвату фермия EuCl_2 и SmCl_2 . Оказалось, что захват менделевия осадком EuCl_2 значительно ниже ожидаемого. Это можно было объяснить двумя причинами.

1. В противоположность данным американских ученых потенциал восстановления Md^{3+} до Md^{2+} лежит отрицательнее соответствующего потенциала для европия. Тогда менделевий должен остаться в трехвалентном состоянии и аналогично фермию не должен захватываться осадком EuCl_2 .

2. При потенциале восстановления Eu^{3+} до Eu^{2+} в спиртовых растворах Md^{3+} восстанавливается до Md^{1+} . В этом случае менделевий также не должен захватываться осадком EuCl_2 . Аналогичные опыты, проведенные нами с использованием индикатора Cs^{137} , показали, что цезий захватывается осадком EuCl_2 в количестве менее 10 %.

Предположение о возможности восстановления менделевия до одновалентного состояния нам представлялось вероятным. Из литературных данных (⁴) известно, что соли, имеющие кристаллическую решетку типа CsCl , в противоположность солям с кристаллической решеткой NaCl не

Таблица 1

Захват менделевия и фермия осадками дихлоридов европия и самария

Элемент	Осадок	Захват микроэлемента осадком, %
Fm	EuCl_2	$1,8 \pm 0,2$
Fm	SmCl_2	30 ± 5
Md	EuCl_2	12 ± 2

Таблица 2

Захват микроколичеств различных элементов солями щелочных металлов

Элемент	Осадок, %			Элемент	Осадок, %		
	CsCl	RbCl	Pb_2PtCl_6		CsCl	RbCl	Rb_2PtCl_6
Yb^{2+}	0,17	—	—	Y^{3+}	0,4	0,22	0,24
Eu^{2+}	0,14	0,28	—	Eu^{3+}	0,5	0,7	0,55
Sr^{2+}	0,13	0,14	0,26	Ce^{3+}	0,7	—	—
Yb^{3+}	0,2	—	—	Fm^{3+}	—	—	1,0

образуют аномальных смешанных кристаллов. Это обстоятельство является очень важным, поскольку облегчает идентификацию одновалентного менделевия. Несмотря на это, нами были поставлены специальные опыты по изучению захвата осадком хлористого цезия двух- и трехвалентных редкоземельных элементов и стронция в условиях проведения эксперимента. Было установлено (табл. 2), что редкоземельные элементы в двух- и трехвалентном состоянии, а также Sr^{2+} , Y^{3+} и Ce^{3+} практически не захватываются осадком CsCl . Следовательно, осадок хлористого цезия может явиться коллектором менделевия только в одновалентном состоянии и захват им Md^{2+} или Md^{3+} практически невозможен.

Основываясь на полученных результатах, мы провели серию опытов, в которых осуществлялась кристаллизация одновременно двух осадков EuCl_2 и CsCl . Для этого после начала кристаллизации EuCl_2 в систему вводили 0,1 мл этанола, насыщенного хлористым цезием. Вследствие уменьшения растворимости CsCl выпадал в осадок. Таким образом, образующаяся твердая фаза состояла из EuCl_2 и CsCl . Средние результаты нескольких опытов по захвату менделевия смесью двух осадков приведены в табл. 3. Полученные данные, вероятно, можно объяснить тем, что менде-

Таблица 3

Захват микроколичеств менделевия, рубидия и цезия солями щелочных металлов

Осадок	Cs, %	Rb, %	Md, %	Условия
CsCl	70—80	70—80	80	Восстановление
			70	»
			50	Без восстановления
RbCl	85	—	40	Восстановление
Rb_2PtCl_6	90	—	85	Без восстановления
	—	—	1	С окислением Cl_2 (Pt)

левий при восстановлении Eu^{3+} до Eu^{2+} переходит в одновалентное состояние и образует твердый раствор с CsCl за счет истинно-изоморфной сокристаллизации.

Следующая серия опытов была поставлена нами в условиях, когда твердая фаза содержала только один осадок — CsCl . Для этих опытов в качестве солевого фона был выбран раствор $\text{YbCl}_2 - \text{YbCl}_3$. В данной системе развивается потенциал, значительно более высокий, чем при восстановлении европия, и такие ионы, как Sm^{3+} и Fm^{3+} , переходят при этом в двухвалентное состояние. Опыты проводились аналогично описанному выше.

Спиртовой раствор хлористого цезия вводился в систему в тот момент, когда достигалось максимальное восстановление иттербия до двухвалентного состояния, о чем можно было судить по появлению зеленой окраски раствора. Осадок CsCl отделялся центрифугированием и тщательно промывался. Промывание его осуществлялось раствором того же состава, что и маточный, но не содержащим радиоактивных изотопов. Оказалось, что, как и в предыдущих опытах, менделевий практически полностью переходит в твердую фазу CsCl (табл. 3).

Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве носителя хлористого рубидия, который в отличие от CsCl , имеющего кубическую объемноцентрированную решетку, характеризуется кубической гранецентрированной решеткой.

На основании полученных результатов можно сделать вывод: при восстановлении иттербия и европия до двухвалентного состояния металлическим магнием в кислых этанольных растворах менделевий переходит в состояние окисления $1+$ и за счет истинно-изоморфной сокристаллизации захватывается осадком CsCl или RbCl .

Представляло несомненный интерес выяснение состояния менделевия в этанольном растворе без применения восстановителей. С этой целью к исследуемому раствору менделевия того же состава, что и в опытах по восстановлению в присутствии хлорида иттербия, добавляли спиртовой раствор хлорида цезия. Образующийся осадок CsCl захватывал 50% менделевия.

Аналогичный результат достигается при использовании в качестве носителя хлороплатината рубидия, который образуется при введении в раствор, содержащий кроме обычно присутствующих компонентов платинохлористоводородную кислоту, 2 мг хлорида рубидия в виде водного раствора

с концентрацией RbCl 200 мг/мл. Без использования восстановителей менделевий на 85% переходит в фазу хлороплатината рубидия, хотя в тех же условиях трехвалентные редкоземельные элементы, а также Sr^{2+} и Fm^{3+} не захватываются хлороплатинатом рубидия, а одновалентные элементы Cs^+ и Rb^+ практически полностью переходят в твердую фазу. На основании результатов этих опытов можно заключить, что аналогично тому, как для нобелия основным состоянием окисления в водном растворе является состояние $2+$, для менделевия в этанольном растворе наиболее стабильным состоянием окисления является состояние $1+$.

Подтверждением того, что в исследуемых этанольных растворах менделевий действительно находится в одновалентном состоянии, явились эксперименты по изучению сокристаллизации менделевия с хлороплатинатом рубидия в условиях жесткого окисления его газообразным хлором в присутствии платиновой черни. В этих условиях платина окисляется до платинохлористоводородной кислоты. После окисления платины из раствора осаждался хлороплатинат рубидия и определялось содержание в нем менделевия. Оказалось, что при окислении менделевий захватывается осадком хлороплатината рубидия менее чем на 1%. Эти опыты дополнительно подтверждают, что в кислом этанольном растворе менделевий находится в состоянии окисления $1+$.

Существование менделевия в одновалентном состоянии в этанольных растворах, по нашему мнению, обусловлено двумя причинами.

1. Одновалентное состояние менделевия, так же как и двухвалентное состояние нобелия, вытекает из положений этих элементов в таблице Менделеева в соответствии с актинидной теорией Сиборга.

2. В противоположность водным растворам в этанольных растворах сольватация ионов в состоянии окисления $2+$ значительно слабее. Вследствие этого в этанольных растворах не происходит стабилизации двухвалентного менделевия, что создает благоприятные условия для его восстановления (например, за счет примеси в спирте ацетальдегида, у которого стандартный окислительно-восстановительный потенциал равен $-0,13$ в) до состояния окисления $1+$.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Г. Н. Флерову и Ю. Ц. Оганесяну за постоянный интерес к выполнявшейся работе, О. А. Балаховскому и С. П. Третьяковой за помощь в ее проведении, а также сотрудникам отдела ускорителей Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований за обеспечение четкой работы циклотрона.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. K. Hulet, R. W. Loughheed et al., *Science*, **158**, № 3800, 486 (1967).
² Н. Б. Михеев, В. И. Спицын и др., *ДАН*, **201**, № 6, 1393 (1971). ³ Н. Б. Михеев, В. И. Спицын и др., *Радиохимия*, **14**, № 3, 486 (1972). ⁴ О. Хан, *Прикладная радиохимия*, М.—Л., 1947, стр. 113.