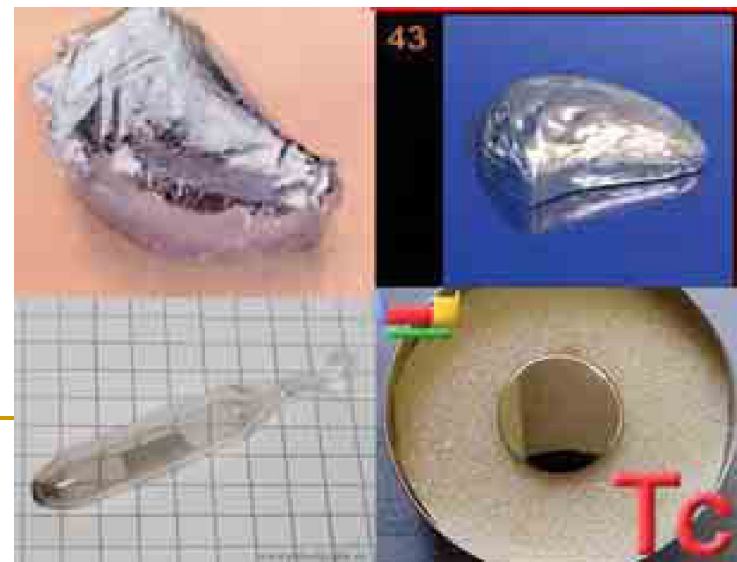


Химия технеция

- ❑ Ядерные свойства, получение
- ❑ Применение
- ❑ Химические свойства
- ❑ Технеций в растворах
- ❑ Аналитическая химия: методы очистки, выделения и идентификации



Ядерные свойства и получение

- 30 изотопов $A = 85 - 118$
- Самый лёгкий из элементов, не имеющий стабильных изотопов.
- Впервые синтезирован физиком Эмилио Сегре и минерологом Карло Перье в 1937 в г. Палермо (Сицилия).
- $^{92,93}\text{Tc}$ обнаружены в молибденовой детали циклотрона Е.Лоуренса (Беркли, Калифорнийский университет, США)
- Новый элемент – аналог рения, в качестве специфического носителя в опытах по химической идентификации технеция использовались соли рения (перренаты).

Ядерные свойства и получение

- В 1939 О.Ган и Ф.Штрассман: в «осколках», образующихся при делении U-235 в ядерном реакторе, содержатся значительные количества долгоживущего изотопа ^{99}Tc .
- В 1940 Э.Сегре и Ву Цзяньсюн: технеций в чистом виде.
- «Искусственный»: первый элемент, полученный искусственно.
- Э. Сегре и Г.Сиборг: из продуктов деления облучённого нейтронами урана короткоживущий изомер $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

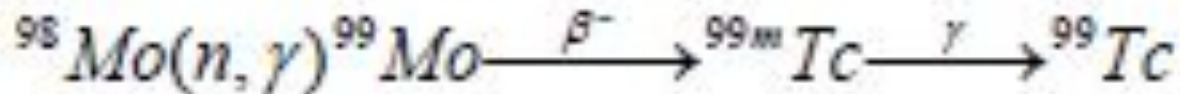
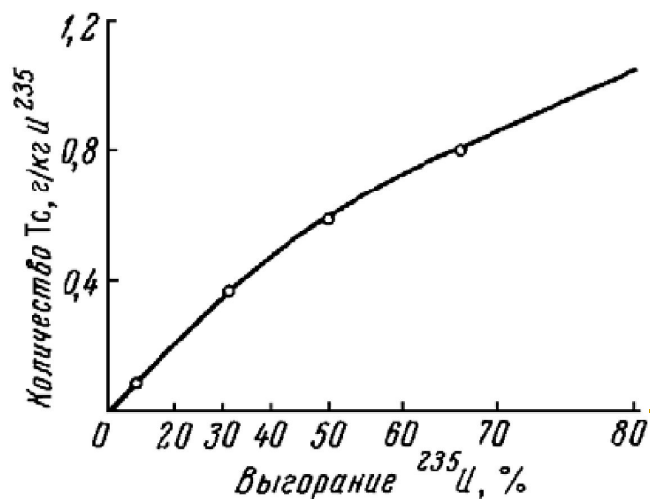


Табл. 2 . Ядерно-физические характеристики некоторых изотопов технеция.

A	T _{1/2}	Тип распада
92	4,3 мин.	β^+ , электронный захват
93	43,5 мин.	ЭЗ (18%), изомерный переход (82%)
93	2,7 ч.	Электронный захват (85%), β^+ (15%)
94	52,5 мин.	ЭЗ (21%), изомерный переход (24%), β^+ (55%)
94	4,9 ч.	β^+ (7%), электронный захват (93%)
95	60 сут.	ЭЗ, изомерный переход (4%), β^+
95	20 час.	Электронный захват
96	52 мин.	Изомерный переход
96	4,3 сут.	Электронный захват
97	90,5 сут.	Электронный захват
97	$2,6 \times 10^8$ лет	Электронный захват
98	$1,5 \times 10^8$ лет	β^-
99	6,04 ч.	Изомерный переход
99	$2,12 \times 10^8$ лет	β^-
100	15,8 сек.	β^-
101	14,3 мин.	β^-
102	4,5 мин/5 сек	β^- , γ/β^-
103	50 сек.	β^-
104	18 мин.	β^-
105	7,8 мин.	β^-
106	37 сек.	β^-
107	29 сек.	β^-

Применение технеция

- **^{99}Tc** - как постоянный источник β -частиц в различных приборах.
- Ввиду отсутствия γ -излучения ^{99}Tc используется для приготовления стандартных источников β -излучения низкой энергии.
- В качестве трассера в океанографии.
- Методы контроля за выгоранием ядерного горючего в реакторах по накоплению ^{99}Tc .
- Метод радиоактивационного определения ^{235}U по образованию ^{99}Tc .



Зависимость количества образующегося в ядерном реакторе ^{99}Tc от степени выгорания ^{235}U

Применение технеция

^{99m}Tc – $T = 6,04$ часа, за 24 часа распадается 94% этого изотопа, малый период полувыведения из организма.

В качестве радиоактивного индикатора при изучении химии технеция, основной инструмент ядерной медицины.

Мировое производство «медицинского» технеция - несколько тонн в год, что обеспечивает 30 млн. лечебных процедур в год.

Табл. 3. Производитель и поставки ^{99m}Tc на мировом рынке.

№	Производитель	Страна	Регионы поставок	% от мировых поставок ^{99}Mo
1	MDS-Nordion	Канада	Сев.Америка, Ю.Америка, Европа, Азия	40
2	Mallinckrodt	США, Нидерланды	Сев.Америка, Лат.Америка, Европа, Бл.Восток	25
3	IRE	Бельгия	Европа	20
4	NTP	ЮАР	Ю.Африка, Австралия	10
5	Другие	Аргентина, Австралия, Россия	Ю.Америка, Тих.Азия, Россия	5

Применение технеция

- Короткоживущие изотопы технеция ^{95}Tc ($T=20$ ч), $^{95\text{m}}\text{Tc}$ ($T=61$ сут), ^{96}Tc ($T=4.28$ сут) - в качестве радиоактивных меток при анализе технеция в природных пробах, для исследования химических свойств технеция.
- $^{94\text{m}}\text{Tc}$ - для позитронно-эмиссионной томографии, поскольку при распаде испускает позитроны с высоким выходом.



Применение технеция

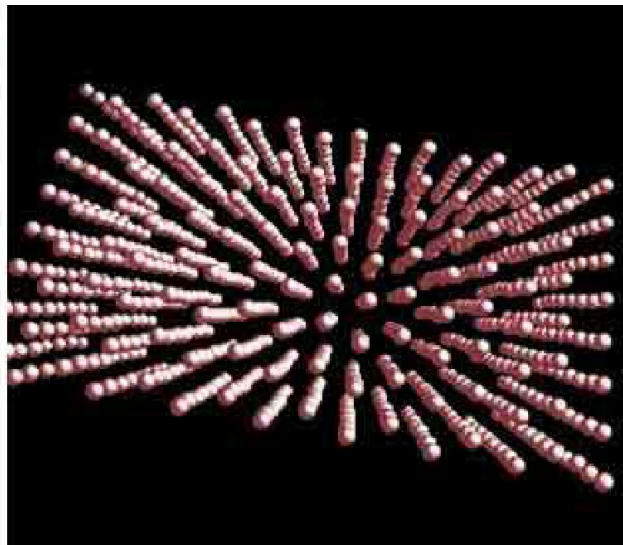
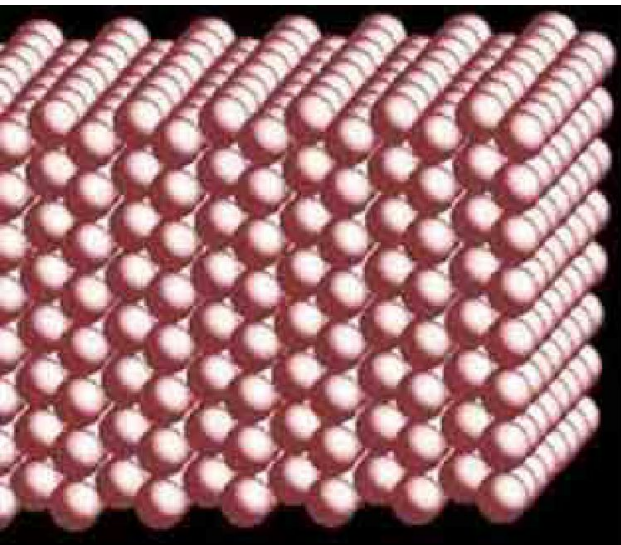
- Высокая **ингибирующая способность** пертехнетат-иона (аналогично MO_4^- , где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)
- Наиболее эффективный ингибитор коррозии углеродистой и нержавеющей стали.
- TcO_4^- - более радиационно-стойкий, чем CrO_4^{2-} и WO_4^{2-} .
- Тс в качестве ингибитора коррозии в ядерных реакторах с водяным охлаждением.
- Покрытия из технеция для защиты подводных частей морских судов от воздействия микроорганизмов.
- Краски с примесью технеция препятствуют обрастанию днищ кораблей ракушками.

Применение технеция

- **Сверхпроводимость технеция:** переход в сверхпроводящее состояние начинается при 11.2 К и заканчивается при 7.7 - 7.8 К.
- Технеций - второй (после ниобия с $T_c = 9.25\text{K}$) среди всех сверхпроводящих элементов.
- Единственный представитель сверхпроводников II рода с гексагональной сингонией.
- Области применения: замена сверхчистого ниобия в инерциальных системах наведения в ракетной технике, в качестве конструкционного материала для сверхпроводящих магнитов, элемента памяти в компьютерах, в установках по термоядерному синтезу для получения магнитного поля высокой напряженности.

Металл

- VII группа периодической системы, аналог Mn и Re.
- По физическим и химическим свойствам ближе к Re (следствие лантанидного сжатия).
- Строение электронной оболочки $4s^2 4p^6 4d^6 5s^1$ или $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ сверх структуры криптона
- Тяжёлый (плотность $11,5 \text{ г/см}^3$), тугоплавкий ($T_{\text{пл}} = 2140^\circ\text{C}$), химически стойкий металл.



Кристаллическая решетка
гексагональная
плотноупакованная

Металл

- Восстановлением H_2 сульфида Tc_2S_7 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ или пертехната аммония NH_4TcO_4 при $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$.



- Не растворяется в HCl , H_2SO_4 разб.



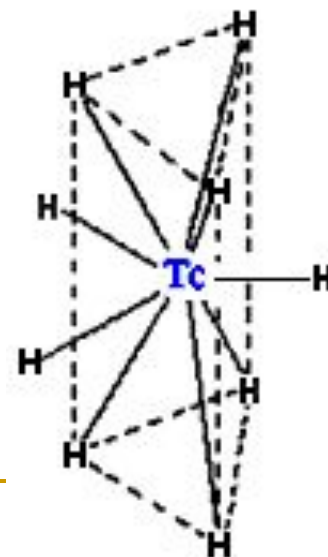
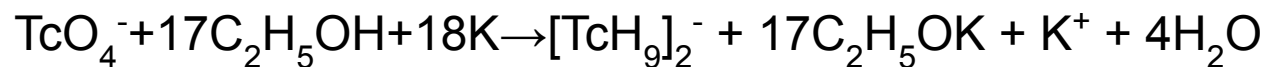
- Растворяется в бромной воде и перекиси водорода.
- При нормальных условиях с водой не реагирует.
- При температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействует с фтором и хлором с образованием гексафторида, гексахлорида и тетрахлорида технеция.
- При $700\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ реагирует с C с образованием TcC .

Соединения технеция различной валентности

- Технеций (I): комплексные соединения.
- Технеций (II) существует только в составе комплексов, в которых низшая степень окисления стабилизирована π-связыванием между атомом металла и лигандом.
- Химия технеция(III) представлена в основном галогенидами и комплексными соединениями.
- Многие комплексы Tc(III) легко окисляются до высших степеней окисления.
- Технеций со степенью окисления +4, соответствующей электронной конфигурации $4d^3$, устойчив.
- Для химии технеция(IV) практически не характерно наличие катионных форм, поэтому простые соли неизвестны.
- Для технеция (V) известны фториды, галогениды и двойные фториды.
- Tc(VI): наиболее устойчивы фториды и хлориды, оксофториды.
- Технеций в степени окисления +7 проявляет координационное число 4, образуя тетраэдр TcO_4^- .

Гидрид

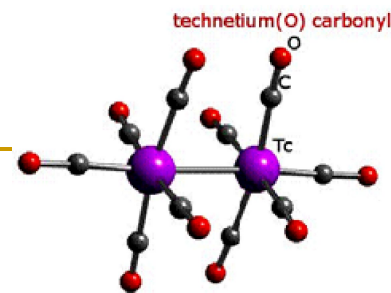
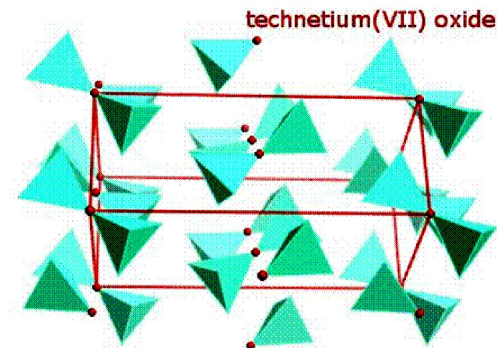
- ❑ Восстановлением KTcO_4 раствором калия в этилендиаминах.
- ❑ Состав $[\text{TcH}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$
- ❑ Отрицательно заряженный ион гидрида $[\text{TcH}_9]^{2-}$, состоящий из тригональных призм с атомом технеция в центре и шестью атомами водорода по углам.



ОКСИДЫ

- ❑ Tc_2O_7
- ❑ $2\text{TcS}_2 + 7,5\text{O}_2 = \text{Tc}_2\text{O}_7 + 4\text{SO}_2$
- ❑ Хорошо растворим в воде и диоксане

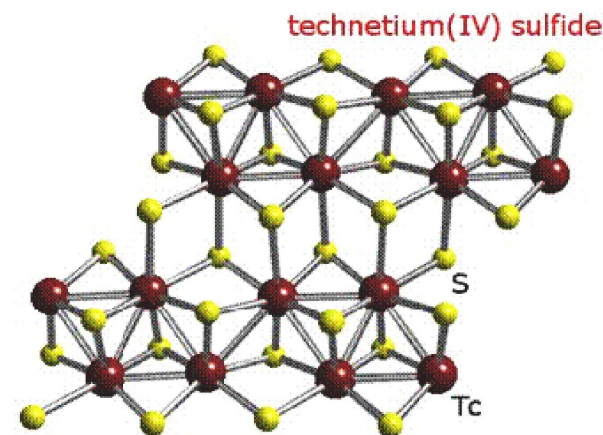
$$\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HTcO}_4$$
- ❑ Окислительные свойства менее выражены, чем у Mn_2O_7 , но сильнее, чем у Re_2O_7 .
- ❑ Восстанавливается парами органических веществ.
- ❑ Исходное вещество для получения соединений технеция.
- ❑ $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaTcO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ❑ Взаимодействует со спиртами, пиридином, тетрагидрофураном с образованием сольватов $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot 2L$ (L – молекула органического вещества).
- ❑ Водородом восстанавливается до металла.
- ❑ $\text{Tc}_2\text{O}_7 + 17\text{CO} \rightarrow \text{Tc}_2(\text{CO})_{10} + 7\text{CO}_2$



ОКСИДЫ

- ❑ **TcO₂**
- ❑ Наиболее устойчивое соединение Tc(IV).
- ❑ Используется в технологической схеме получения технеция особой чистоты.
- ❑ $\text{NH}_4\text{TcO}_4 \rightarrow \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{N}_2$
- ❑ Две формы - негидратированная (TcO₂) и гидратированная (TcO₂·nH₂O, менее устойчива).
- ❑ В щелочных растворах TcO₂ растворяется с образованием иона Tc(OH)₆²⁻ (характерный оранжевый цвет).
- ❑ В отличие от MnO₂ и ReO₂ термически устойчив до 1100 °С и возгоняется в вакууме при температурах выше 900 °С; выше 1100 °С диспропорционирует на технеций и Tc₂O₇.
- ❑ Энергично реагирует с кислородом воздуха (с образованием Tc₂O₇), с фтором, хлором и бромом (с образованием оксогалогенидов).
- ❑ В нейтральных и щелочных растворах:
$$4\text{TcO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HTcO}_4$$

Сульфиды



■ TcS_2 , Tc_2S_7

- $2 \text{HTcO}_4 + 7 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Tc}_2\text{S}_7 + 8 \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 8\text{H}_2\text{S} = \text{Tc}_2\text{S}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Tc}_2\text{S}_7 \rightarrow 2\text{TcS}_2 + 3\text{S}$
- $\text{Tc} + 2\text{S} = \text{TcS}_2$
- $2\text{TcS}_2 + 7,5 \text{O}_2 = \text{Tc}_2\text{O}_7 + 4\text{SO}_2$
- $2\text{Tc}_2\text{S}_7 + 21\text{O}_2 = 2\text{Tc}_2\text{O}_7 + 14\text{SO}_2$
- Tc_2S_7 - промежуточное соединение при очистке технеция.

Соединения с галогенами

■ TcX_n

- TcF_5 , TcF_6 , TcCl_4 , TcCl_6 , TcBr_4
- $\text{Tc} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{TcF}_6$
- $\text{Tc} + 3\text{Cl}_2 = \text{TcCl}_6$ (темно-зеленый)
- $\text{Tc} + 2\text{Cl}_2 = \text{TcCl}_4$ (красно-коричневый)

■ Оксогалогениды

- TcO_3F , TcOF_4 , TcO_3Cl , TcOBr_3

■ Галогенотехнетаты

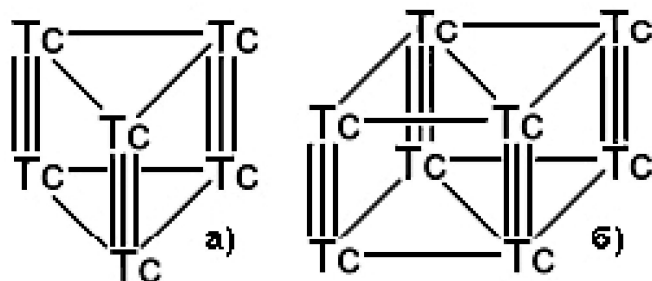
- NaTcF_6 , KTcF_6 , K_2TcCl_6 , K_2TcBr_6 , K_2TcI_6 , K_2TcF_6

Металлорганические соединения

- Технетат тетраметиламмония $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcO}_4$
- Гексафторофосфат дибензолтехнеция $\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2[\text{PF}_6]$
- Октахлордихнетат(III) тетра-*n*-бутиламмония $[\text{n}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2 [\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$
- Бис-(дициклопентадиенил)технеций $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$
- Характерно образование **карбонильных соединений**.

Кластеры и кластерные соединения

- Известно несколько кластеров технеция:



Кластеры технеция Tc_6 и Tc_8

Полиядерные призматические кластерные комплексы галогенидов $[\text{Me}_4]_2\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}$

16 полиядерных кластеров:

степени окисления Tc +1,5; +1,67; +1,83 и +2

Комплексные соединения

- **Гидридные**
- **Галогенидные:** $[\text{TcOX}_4]^-$, $[\text{TcNX}_4]^-$, $[\text{TcX}_6]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I)
- **Диарсинаты технеция (II), (III) и (V)**
 $[\text{TcR}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (R—диарсин), $[\text{TcR}_2\text{Br}_2]\text{Br}$, $[\text{TcR}_2\text{I}_2]\text{I} \cdot \text{I}_2$
- **Цианидные:** $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$, $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$
- **Карбонильные**
трикарбонильные комплексы технеция(I)
 $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
пента-, тетра, трикарбонильные комплексы технеция
 $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}]$ (X = Cl, Br, I), $[\text{Tc}(\text{CO})_4\text{X}]_2$, $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{X}]_4$

Комплексные соединения

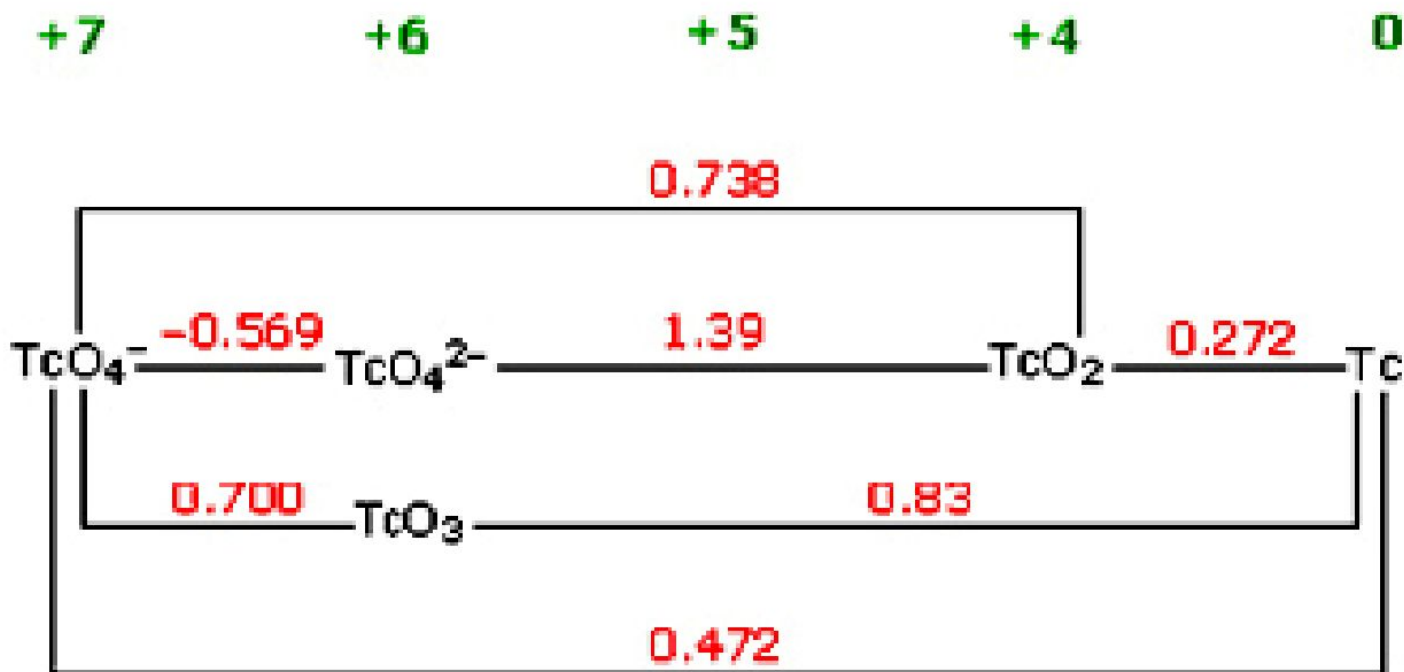
■ Карбоксилаты

Ступенчатые константы устойчивости (л/моль) карбоксилатных комплексов $\text{Tc}(\text{CO})_3^+$

Лиганд	pK_a кислоты	K_1	K_2	K_3
HCOO^-	3,75	$9,0 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,2$	$0,49 \pm 0,02$
MeCOO^-	4,75	$8,0 \pm 0,9$	$0,75 \pm 0,11$	$0,11 \pm 0,02$
EtCOO^-	4,87	$5,7 \pm 1,0$	$0,49 \pm 0,11$	$0,06 \pm 0,01$
PrCOO^-	4,82	$4,4 \pm 1,7$	$0,41 \pm 0,16$	$0,06 \pm 0,01$
t-BuCOO^-	5,03	$1,9 \pm 0,3$	-	-
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	2,87	$2,5 \pm 0,23$	$0,34 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,04$
CCl_3COO^-	0,9	$0,45 \pm 0,04$	$0,085 \pm 0,01$	-
CF_3COO^-	0,23	$0,36 \pm 0,07$	$0,081 \pm 0,009$	$0,033 \pm 0,002$

Технеций в растворах

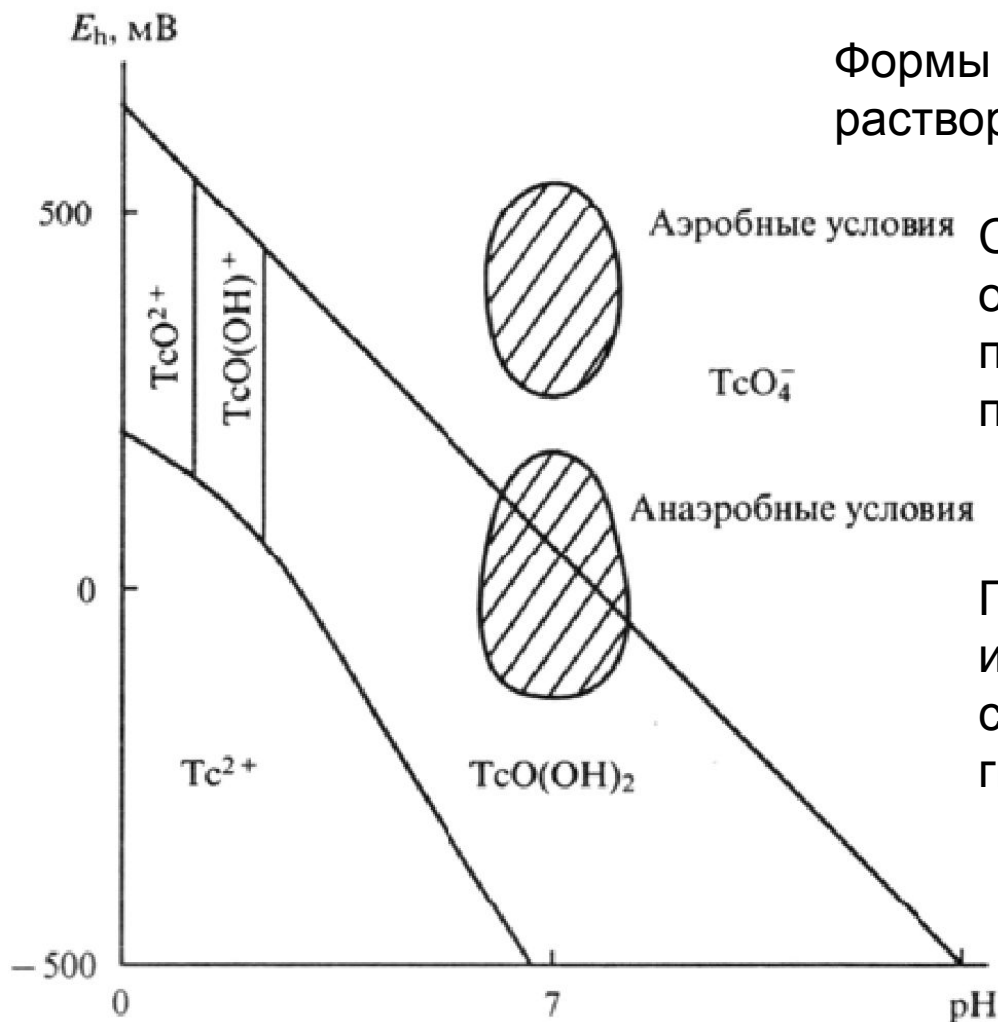
Standard reduction potentials ($E^\ominus/V$)



Технеций в растворах

- Устойчивость в растворах HNO_3 :
 $\text{Tc(VII)} > \text{Tc(IV)} > \text{Tc(V)} > \text{Tc(VI)}$
- В кислых средах Tc(IV) устойчив только в присутствии комплексообразующих веществ ($[\text{TcCl}_6]^{2-}$).
- Tc(V, VI) склонен к диспропорционированию.
- На практике имеют значение только соединения Tc(VII) и Tc(IV) : техногенные отходы химических производств, объекты окружающей среды.

Технеций в растворах



Формы существования технеция в водном растворе в зависимости от Eh и pH

Аэробные условия

Соединения в степени окисления (+7) обладают высокой растворимостью в природных водах и низкой сорбцией на породах и минералах.

Анаэробные условия

Присутствие восстановителей (гидразин и Fe(II)) приводит к образованию легко сорбирующихся форм и осадка гидратированного TcO_2 .

Технеций в окружающей среде

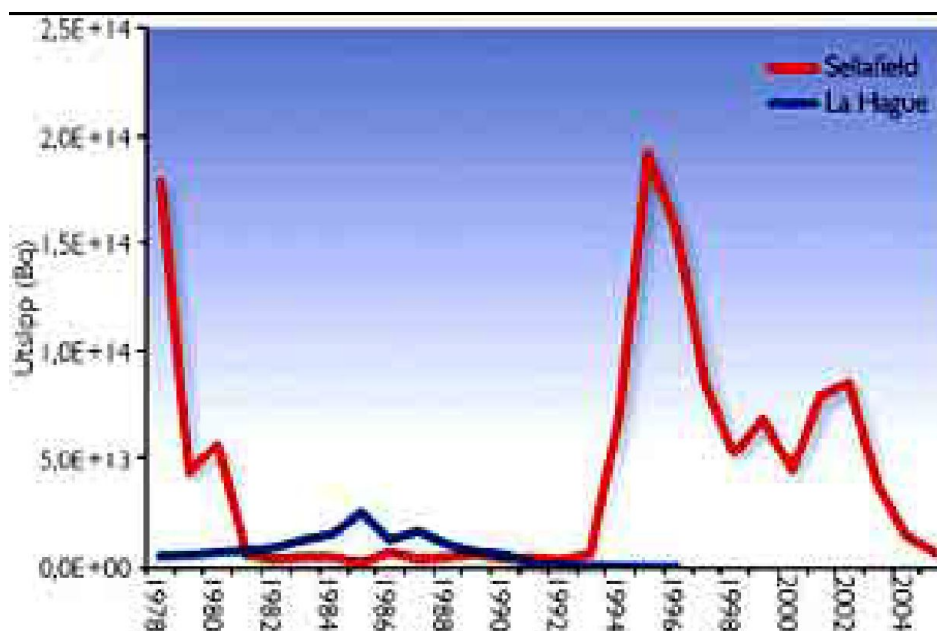
- Ядерные испытания (1945-94 гг. 160 ТБк (250 кг) ^{99}Tc).
- АЭС (ежегодно 6 т)
- Атмосферные выпадения после Чернобыльской катастрофы (0,75 ТБк)
- Выбросы заводов по переработки ЯТ
- Ядерная медицина

Технеций в окружающей среде

- Основными поставщиками технеция в окружающую среду в настоящее время являются 3 завода по переработке ОЯТ: Селлафилд в Англии, Ла Аг (La Hague) во Франции, «Маяк» в России.
- Перерабатывающий ОЯТ **завод «Селлафилд»** расположен на северо-западном побережье Англии (Ирландское море).
- 2 установки по переработке и очистное сооружение для высокоактивных жидких отходов. Размещаются остановленные реакторы и установки, проходящие процесс утилизации.
- Радиоактивные выбросы, распространение которых прослеживается от северной части Ирландского моря к побережью Норвегии и к Баренцеву морю, вплоть до Шпицбергена.
- В результате проводимых Селлафилдом сливов Ирландское море считается самой радиоактивной зоной в мире.
- В период 1995-99 общий сброс составил 550 ТБк, после 2000 завод сбрасывал 90 Бк в год.
- Водоросли и некоторые рыбы накопили заметное количество технеция. В европейском лобстере (омаре) содержится 1 Бк/кг технеция.

Технеций в окружающей среде

- В Ла Аг находятся 2 больших перерабатывающих завода.
- За период 1996 – 2003 переработано более 1600 тонн топлива.
- Выбросы, производимые заводами Ла Аг, существенно ниже, чем с Селлафилда, за исключением трития и йода-129.
- ^{99}Tc в 2000 было слито менее 1 ТБк.



Сбросы ^{99}Tc

Методы определения

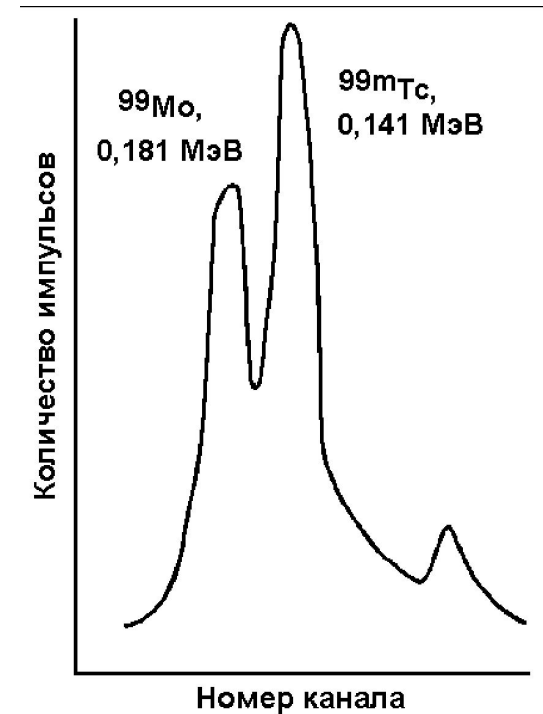
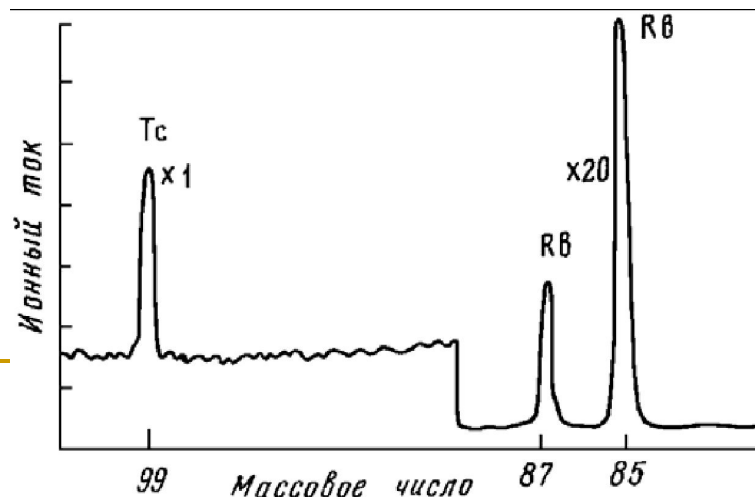
■ Радиометрия

- ^{95m}Tc и ^{99m}Tc - по γ -активности, ^{99}Tc - по β -активности на сцинтилляционном счетчике.

γ -Спектры изотопов ^{99}Mo и ^{99m}Tc

■ Масс-спектрометрия

Метод был применен для идентификации Tc при выделении из ТВЭЛов реактора первой АЭС.



Методы определения

■ Нейтронно-активационный метод

- Самый чувствительный метод определения следовых количеств
- Облучение образца медленными нейтронами: $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$ ($T = 15,8$ сек).
- С вероятностью 94% ^{100}Tc распадается с испусканием 3,38 МэВ β -частиц на стабильный ^{100}Ru .
- Низкофоновый счётчик. Предел определения 5×10^{-12} г ^{99}Tc .
- Недостаток метода: малый период полураспада ^{100}Tc .
- Ядерная реакция на быстрых нейтронах $^{99}\text{Tc}(n, n')^{99m}\text{Tc}$.
- Иногда используется фотоядерная реакция $^{99}\text{Tc}(\gamma, \gamma')^{99m}\text{Tc}$.
- Предел обнаружения 10^{-9} г.

Методы выделения

- Эффективность выделения технеция:
экстракционные>ионообменные>осадительные>дистилляционные>электрохимические
- **Экстракционные методы** основаны на экстракции технеция в форме TcO_4^- органическими растворителями: кетонами, аминами, фосфорорганическими экстрагентами из кислых и щелочных сред.
- При понижении валентности уменьшается коэффициент распределения.
- Экстракционное отделение технеция от рения основано на более легком восстановлении пертехната по сравнению с перренатом: из солянокислых сред метилэтилкетон или четвертичными аммониевыми и арсониевыми основаниями.
- Из смеси продуктов деления урана выделяют Tc(VII) из кислой среды трибутилфосфатом в хлороформе.

Методы выделения

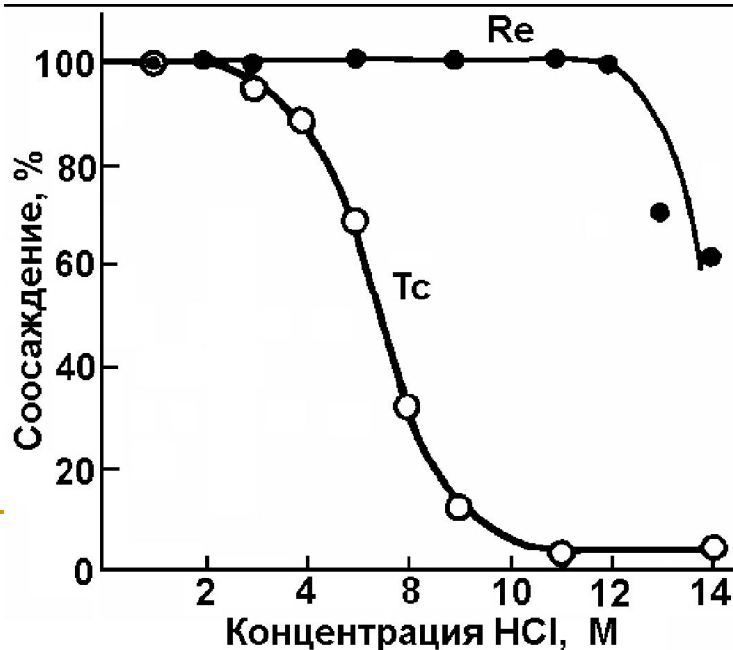
■ Хроматография

- ❑ Пертехнетат-ион отличается от многих других анионов чрезвычайно высокой сорбцией на сильноосновных анионитах.
- ❑ Поглощение из растворов различных кислот проходит неодинаково и увеличивается: $\text{HClO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl}$.
- ❑ Технеций сорбируется значительно лучше из растворов нейтральных солей, чем из растворов кислот с теми же анионами, что обусловлено образованием в кислых средах малодиссоциированной технециевой кислоты.

Методы выделения

■ Осаждение

- ❑ Тс(VII) эффективно осаждается действием гидразина с добавлением FeCl_3 .
- ❑ Пертехнетат-ион образует со многими катионами труднорастворимые соли (тетрафениларсония $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$, TI^+ , Ag^+ , Cs^+).



Соосаждение технеция и рения с
сульфидом платины из
растворов HCl

Методы выделения

■ Дистилляция

- ❑ Летучесть соединений технеция
- ❑ Вследствие большой упругости паров Tc_2O_7 и $HTcO_4$ технеций дистиллируется в форме высшего оксида и технециевой кислоты.

По степени дистилляции технеция с кислотами выделяют 3 группы:

- 1) кислоты типа $HClO_4$ (дистилляция происходит количественно, до 75% технеция дистиллируется с первыми 20% дистиллята);
- 2) кислоты HNO_3 , царская водка, H_2SO_4 и дымящая H_2SO_4 (дистилляция технеция протекает неполно);
- 3) кислоты HCl , HBr и HI (технеций не дистиллируется, так как эти кислоты восстанавливают технеций (VII) до более низких валентных состояний с образованием нелетучих комплексных соединений).

Методы выделения

■ Электрохимические

- Основаны на селективном электролитическом восстановлении Tc(VII) до TcO_2 и его осаждении на электродах.

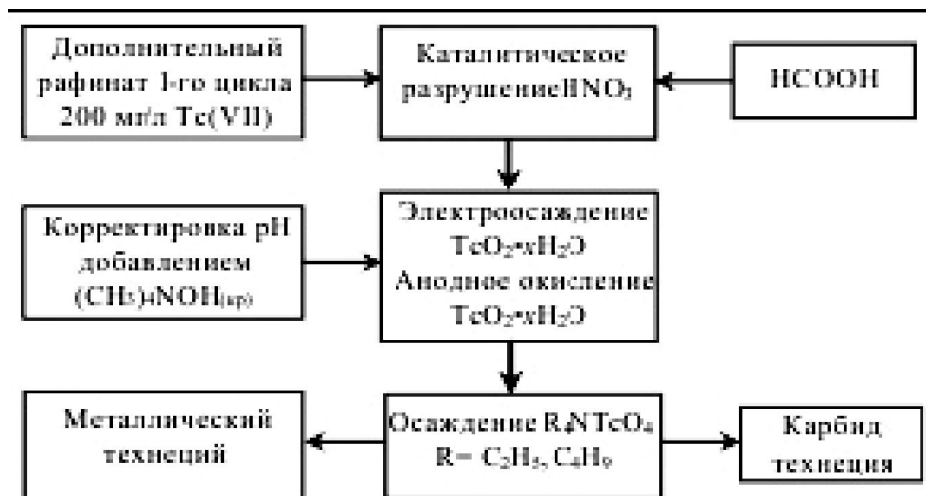


Схема получения технеция и его монокарбида при электрохимической переработке дополнительного рафината ПУРЕКС процесса

Отверждение технеция

- Основные процессы на перерабатывающих заводах приводят к образованию катионов (^{137}Cs или ^{90}Sr). При этом пертехнетат-анион проскакивает через все стадии переработки и оказывается в сточных водах.
- Одним из возможных методов изоляции технеция является его цементирование с образованием матриц, устойчивых при хранении.
- При цементировании содержащих технеций ВАО необходимо перевести его в нерастворимую в воде форму (TcO_2).
- В качестве восстанавливающего агента используют шлак или добавки FeS и Na_2S .
- Tc(VII) до Tc(IV) восстанавливается не полностью, что делает процесс недостаточно эффективным.

Отверждение технеция

- Насыщение силикагеля технецием при упаривании раствора технеция в присутствии добавок, способствующих сорбции технеция (комплексообразователей).
- Обработка силикагеля, насыщенного технецием, восстановительным раствором, сушка и прокалка для перевода технеция в малорастворимый диоксид.
- Технеций в матрице неорганического сорбента - непылящая форма, высокое насыщение по поглощаемому элементу, химическая стойкость.

ТРАНСАКТИНОИДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

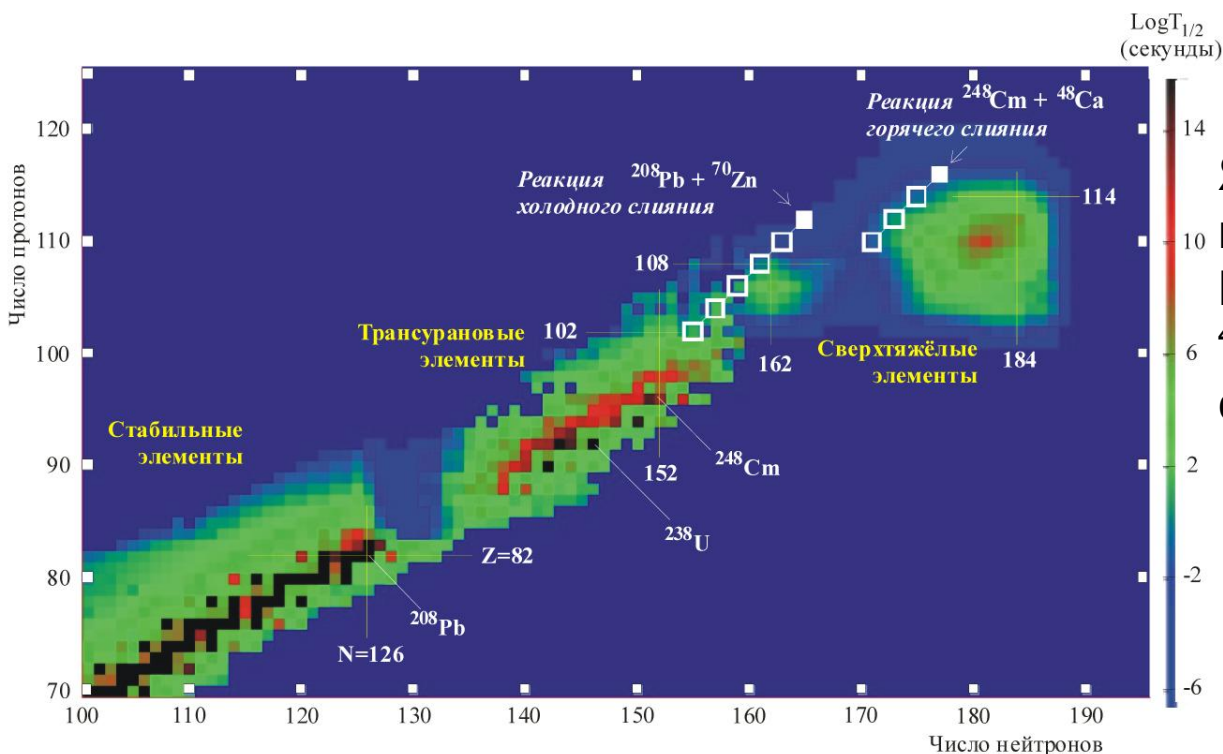
- 104 Rutherfordium, Rf $5f^{14} 6d^2 7s^2$ (Hf)
- 105 Dubnium, Db $5f^{14} 6d^3 7s^2$ (Ta)
- 106 Seaborgium, Sg
- 107 Bohrium, Bh
- 108 Hassium, Hs
- 109 Meitnerium, Mt
- 110 Darmstadtium, Ds
- 111 Roentgenium, Rg
- 112 Copernicium, Cn $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$ (Hg)
- 113 Ununtrium, Uut* $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^1$ (Tl)
- 114 Ununquadium, Uuq
- 115 Ununpentium, Uup*
- 116 Ununhexium, Uuh
- 117 Ununseptium, Uus*
- 118 Ununoctium, Uuo* $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$ (Rn)

Характеризуются
заполнением электронами
6d- и 7s-уровней.

Синтез сверхтяжелых элементов

- Эксперименты по синтезу ведутся с конца 60-ых годов.
- Традиционный метод, основанный на слиянии тяжелых ядер с образованием составного ядра.
- Мишень – Pu, Am, Cm, Bk, Cf
- Бомбардирующая частица – ^{45}Ca , ^{66}Zn и др.
- Недостаток метода: образование неустойчивых изотопов с большим дефицитом нейтронов.
- Могут быть получены ядра с магическим числом нейтронов (184).

Синтез сверхтяжелых элементов

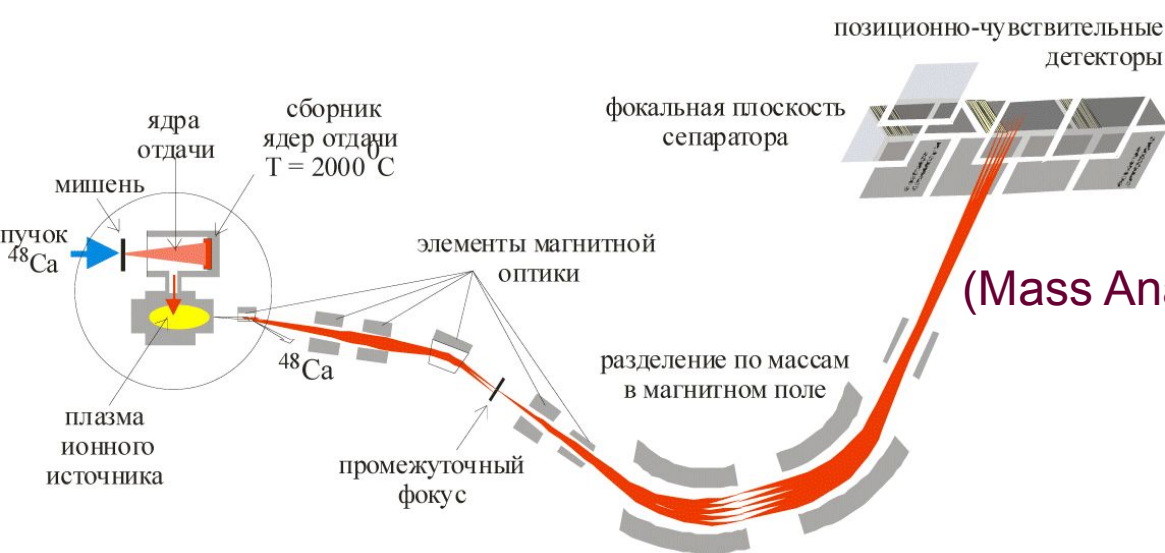


Ядро ^{48}Ca содержит 20 протонов и 28 нейтронов. В реакциях слияния с ядрами ^{48}Ca работает "магическая" структура.

В 1974 г. - реакции «холодного слияния». В качестве мишенного материала используются "магические" ядра стабильных изотопов - ^{208}Pb ($Z=82$, $N=126$) или ^{209}Bi ($Z=83$, $N=126$), которые бомбардируются ионами тяжелее аргона. Реакции холодного слияния массивных ядер успешно использованы для синтеза 6 элементов, от 107 до 112.

Синтез сверхтяжелых элементов

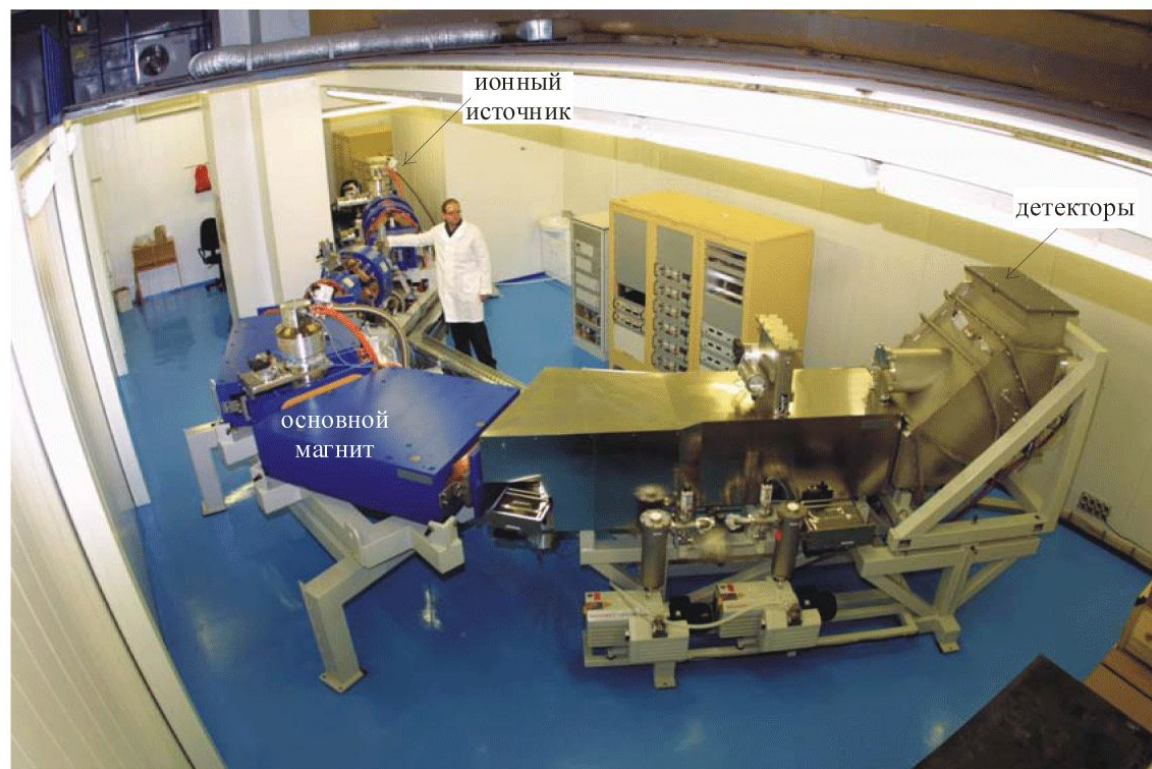
- Второе направление – образование ядер в качестве осколков при мгновенном делении гигантских составных ядер
- $^{238}\text{U} + ^{238}\text{U}$, $^{238}\text{U} + ^{136}\text{Xe}$
- Осколки деления обычно имеют большой избыток нейтронов и могут включать ядра с $Z=110-114$ и $N=184$.
- Детектирование сверхтяжелых элементов осуществляется как по осколкам спонтанного деления, так и путем непосредственной регистрации в зависимости от типа распада.



MASHA (Mass Analyzer of Super Heavy Atoms)

После имплантации ядер отдачи в нагретый до температуры 2000°C сборник атомы диффундируют в плазму ионного источника, ионизируются в плазме, вытягиваются из источника электрическим полем, сепарируются по массе в магнитных полях специального профиля и регистрируются (по типу распада) детекторами, расположенными в фокальной плоскости.

Время от десятых долей секунды до нескольких секунд в зависимости от температурных режимов и физико-химических свойств сепарируемых атомов.

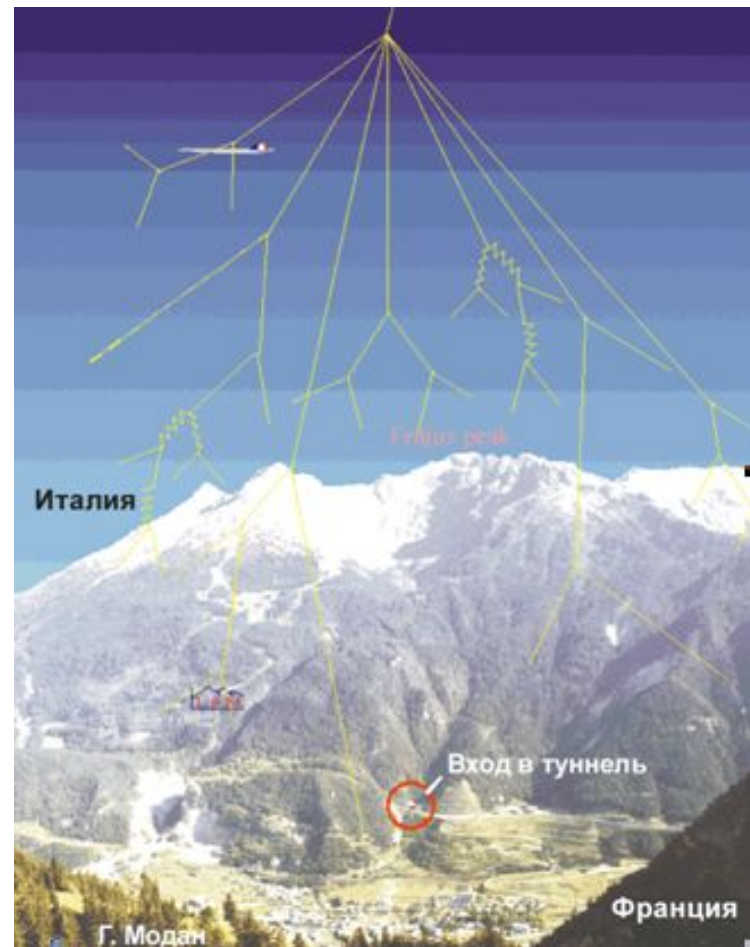


Сверхтяжелые элементы - в природе?

- Поиск сверхтяжелых элементов в природе и космосе.
- Объект исследования – океанические донные отложения, подземные воды, метеориты.
- В космосе – исследование тяжелой компоненты первичного космического излучения.
- Среди возможных кандидатов - изотопы 108-го элемента (Hs), ядра которых содержат около 180 нейтронов.
- Химические опыты, проведенные с короткоживущим изотопом ^{269}Hs ($T_{1/2} \sim 9$ с): 108 элемент - химический гомолог 76 элемента - (Os).
- Образец металлического осмия может содержать в очень малых количествах 108 элемент.
- Возможно, сверхтяжёлый «долгожитель» будет испытывать спонтанное деление, либо спонтанное деление наступит после предшествующих альфа или бета - распадов более легкого и более короткоживущего дочернего ядра.

Сверхтяжелые элементы – в природе?

- Распад сверхтяжёлого ядра будет регистрироваться по нейтронной вспышке, сопровождающей спонтанное деление.
- Защита установки от фона нейтронов, возникающего под действием космических лучей, измерения будут проводиться в подземной лаборатории на глубине, соответствующей 4000-метровому слою водного эквивалента.
- Если в течение года измерений будет хотя бы одно событие спонтанного деления, то это будет соответствовать концентрации 108 элемента в Os-образце около 5×10^{-15} г/гр. в предположении, что его период полураспада равен 10^9 лет.



Некоторые химические свойства

- 104 и 105: высокая летучесть хлоридов.
- Химия растворов Rf в сравнении с Zr, Hf, Th(IV), Pu(IV): Rf подобен 4 группе, отличия в комплексообразовании с различными лигандами.
- 105: сорбируется на стекле подобно Nb(V), Ta(V) в отличие от Zr, Hf и тривалентных актинидов: 5 группа.
- Экстракция метилизобутилкетонем в HNO_3/HF : Ta экстрагируется, Ha остается вместе с Nb.
- 106: вероятно, самый тяжелый элемент 6 группы, аналог вольфрама, летучие оксигалогениды (SgO_2Cl_2).
- Sg остается на катионнообменной смоле, а W элюируется 0.1 M HNO_3 . Sg в меньшей степени склонен к гидролизу в разбавленной HNO_3 , чем W (или Mo) – образуют нейтральные формы $\text{MO}_2(\text{OH})_2$.