

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ХИМИЧЕСКИЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТЯЖЁЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ *)

Гленн Т. Сиборг

Настоящая статья посвящена химическим и радиоактивным свойствам тяжёлых элементов, т. е. элементов с атомным номером, большим 88 и, в особенности, свойствам вновь открытых трансурановых элементов. Помимо очевидной важности этих элементов, с точки зрения атомной энергии, они представляют большой интерес также и с чисто научной точки зрения. Общее изучение химических свойств этих элементов, и в особенности тех из них, которые относятся к числу трансурановых, повело к значительному увеличению наших знаний атомной структуры элементов в этой области периодической системы, — предмет, о котором мы, естественно, имели мало сведений всего несколько лет назад. Аналогично, изучение радиоактивных свойств новых изотопов в этой области значительно увеличило наши знания свойств радиоактивных изотопов, а также природы и закономерностей в этих свойствах, что в свою очередь сильно расширило наши сведения о ядерной структуре. Полученные за последние годы новые данные, относящиеся к другим ядерным свойствам этих элементов, как, например, их отношение к делению и поперечные сечения для поглощения нейтронов, выходят за пределы этой статьи.

До 1940 г. не было экспериментальных данных о химических и радиоактивных свойствах трансурановых элементов. Да и немногое было известно о химических свойствах элементов, непосредственно предшествующих урану в периодической системе, то-есть об элементах актинии, тории и протактинии с атомными номерами соответственно 89, 90 и 91. Сам уран в то время принадлежал к числу наименее известных элементов. Было известно, что уран обладает двумя состояниями окисления, VI и IV, и что из них состояние VI более устойчиво при обычных условиях в водных растворах. Было

*) Статья представляет собой доклад, сделанный 16 ноября 1945 года на конференции по ядерной химии в Технологическом институте Северо-Западного университета, Иванстон, шт. Иллинойс США. Статья опубликована в *Chemical and Engineering News*, December 10, 1945.

известно также, что уран обладает ещё состоянием окисления III, которое получалось и сохранялось лишь с большим трудом в водных растворах. Хотя существовало достаточное количество сведений о химических соединениях VI и IV состояний окисления, — почти отсутствовали знания о таких элементарных вещах, как свойства металлического урана. В случае тория было установлено, что существует только одно устойчивое состояние окисления в водных растворах — с числом окисления IV, но было мало известно о соединениях и практически ничего неизвестно о металлическом тории. Очень мало труда было затрачено на изучение химии чистого протактиния; было получено несколько соединений и подозревалось существование состояния окисления V. Лишь несколько экспериментов типа исследований с индикаторами было выполнено с актинием; они привели к выводу, что этот элемент обнаруживает состояние окисления III и по своему химическому поведению весьма сходен с трёхвалентными редкими землями.

ПЕРЕХОДНАЯ ГРУППА

Сумма этих сведений была недостаточна для того, чтобы можно было заключить, связана ли эта переходная группа с заполнением d слоя электронов или слоя $5f$, и во всяком случае вопрос о том, каким элементом начинается переходная группа, оставался без ответа. Однако, открытие трансурановых элементов и значительное накопление сведений о химических свойствах других элементов этой группы, которое произошло в последние годы, дало возможность сделать гораздо более определённые заключения об атомной структуре в этой области периодической системы.

НЕПТУНИЙ

Первый трансурановый элемент был открыт Мак-Милланом и Абельсоном из Калифорнийского университета в мае 1940 г. Пользуясь нейтронами от циклотрона Лауренса, они смогли показать химическим путём, что радиоактивность с периодом в 2,3 дня, образующаяся при облучении урана нейтронами, принадлежит изотопу 93^{239} , который является продуктом распада 23-минутного U^{239} , возникающего из U^{238} путём радиационного захвата нейтрона. Их эксперименты, сделанные с помощью метода индикаторов, показали, что элемент 93 имеет по крайней мере два состояния окисления — высшее состояние (или состояния) и низшее состояние (или состояния), аналогичные VI и IV формам урана. Они нашли, что для окисления 93^{239} из низшего состояния в высшее требуется большая окислительная способность, нежели в случае соответствующих состояний урана. Мак-Миллан назвал элемент 93 нептунием, по имени Нептуна — планеты, следующей за Ураном в солнечной системе.

Другой изотоп Np^{237} был открыт в начале 1942 года Уолом (Wahl) и Сиборгом в Калифорнийском университете. Этот изотоп является продуктом распада ранее открытого 7-дневного β -излучателя U^{237} , который образуется в результате реакции $(n,2n)$ из U^{238} . Изотоп Np^{237} заслуживает здесь особого упоминания, так как он является α -излучателем очень длинного периода ($2,25 \cdot 10^6$ лет) и потому пригоден в качестве материала для изучения химических свойств нептуния путём использования весо́мых количеств и обычных концентраций, если только существует метод получения его в достаточных количествах. К счастью, большие урановые котлы в Клинтоне и Хэнфорде решили эту проблему, и некоторое количество миллиграммов оказалось доступным для химического изучения. Пользуясь этим материалом, Гиндманн, Магнуссон и Ла-Чапел (Г. I. La Chapell) в Металлургической лаборатории Чикагского университета*) смогли выполнить интенсивное изучение химических свойств нептуния, которое повело к установлению его состояний окисления и к изготовлению некоторого числа его соединений. Эта работа показала, что нептуний имеет состояния окисления VI, V, IV и III с общим сдвигом устойчивости в сторону низших состояний окисления по сравнению с ураном.

ПЛУТОНИЙ

После открытия нептуния следующим открытым трансурановым элементом был элемент 94. Этот элемент был открыт Сиборгом, МакМилланом, Уолом и Кеннеди в Беркли, Калифорния, в конце 1940 г. Открытый изотоп имел массу 238 и возникал при бомбардировке урана дейтеронами с помощью циклотрона Лауренса. Упомянутые исследователи показали, что бомбардировка урана дейтеронами ведёт к новому изотопу нептуния — к 2-дневному β -излучателю Np^{238} , образующемуся путём реакции $(n,2n)$ из U^{239} . Они нашли, что этот изотоп элемента 93 распадается, превращаясь в α -испускающий элемент 94 — именно 94^{238} , и что этот α -излучатель имеет период около 50 лет. Их ранние эксперименты с ничтожными количествами этого материала показали, что элемент 94 имеет также по крайней мере два состояния окисления: высшее состояние (или состояния) и низшее состояние (или состояния). Опыты указывали, что требуются даже более сильные окисляющие агенты, нежели в случае нептуния, для того, чтобы окислить элемент 94 из низшей формы в высшую. Химические исследования Уола в этот ранний период были особенно замечательны. Элементу 94 было дано имя плутония, следуя способу, выбранному при наименовании нептуния.

Наиболее важным изотопом плутония является, конечно, изотоп с массой 239. Изотоп Pu^{239} , который является дочерним веществом

*) Металлургическая лаборатория — условное название ядерной лаборатории, которая вела во время войны секретную работу по атомной энергии. См. Г. Д. Смит, Атомная энергия. (Ред.)

2,3-дневного Pu^{239} , есть α -излучатель с полупериодом приблизительно 24 000 лет. Его исключительно важное значение обусловлено способностью делиться под действием медленных нейтронов — свойство, которое делает этот изотоп сравнимым по важности с U^{235} . Поскольку Pu^{239} послужил материалом, использованным по крайней мере в одной из бомб, взорванных в Нью-Мексико, Хиросима и Нагасаки, — о важности этого изотопа не приходится распространяться. Его важность для интересующей нас здесь проблемы обусловлена тем фактом, что он доступен в весомых количествах, что даёт возможность изучать свойства плутония обычными химическими методами.

Первое чистое химическое соединение плутония, свободное от вещества носителя и всякого другого постороннего вещества, было приготовлено Кэннингемом и Вернером в Металлургической лаборатории в Чикаго 18 августа 1942 г. Этот памятный день войдёт в историю науки, как день первой изоляции весомых количеств искусственно приготовленного элемента. Работа была выполнена с количествами вещества, измеряемыми микрограммами, причём вещество было приготовлено путём бомбардировки урана нейтронами от циклотрона.

Как хорошо известно в настоящее время, плутоний теперь доступен в больших количествах в результате работы установок Клинтон и Хэнфорда, осуществляющих цепную реакцию. Пользуясь плутонием из этого источника, несколько групп интенсивно исследовали химические свойства плутония. Группа в Лос-Аламосе под руководством Кеннеди и Смита (C. S. Smith), куда входят также Уол, Гарнер и Джонс, главным образом занималась химией плутония с точки зрения его очистки. Лэтимер и Истмен в Беркли вместе с Конником, Гофманом и другими сделали значительный вклад в изучение химии плутония, исследовав состояния окисления, потенциалы и кинетику реакции. Спеддинг вместе с Сюлливаном, Фохтом (A. F. Voigt) и Ньютоном в колледже штата Айова исследовали химию образования комплексных ионов и другие вопросы химии плутония. Группа химиков Металлургической лаборатории университета в Чикаго была занята исследованием основных растворов и сухой химии, равно как и процессами разделения и очистки. Несколько ранее того, как Клинтонская установка начала действовать, значительная часть штата Металлургической лаборатории, руководимая Перльманом и Инглишем, вместе с Брауном, Купером, Стаутоном и другими переехала на завод, где их главное занятие состояло в дальнейшей интенсивной разработке заводских процессов разделения и изоляции плутония, освобождённого от радиоактивных продуктов деления. В Чикаго на основных проблемах химии и очищения осталось несколько групп под руководством Маннинга, Орлемана, Дэвидсона и Кэннингема, а также группы отделения плутония, руководимые Альбо (F. W. Albaugh), Виллардом, Томпсоном и Уоттом. Последние трое затем переехали на Хэнфордский завод, чтобы продолжать программу исследований по разделению. Большая часть работ, имевших основное значение для программы разделения, как, например, изучение продуктов деления

и радиационной химии, а также химические анализы, выполнялась другой группой в Металлургической лаборатории, но их результаты выходят за пределы этой статьи.

Было установлено, что плутоний имеет состояния окисления VI, V, IV и III и что низшее состояние окисления более устойчиво, нежели в случае нептуния. Было получено также большое количество соединений плутония и определены их свойства, и можно с полным правом сказать, что химия плутония нам известна теперь так же хорошо или даже лучше, чем химия большинства элементов периодической системы.

В качестве общего вывода из этой работы можно сказать, что нептуний и плутоний по химическим свойствам сходны с ураном с увеличением стабильности низших состояний окисления по мере перехода к плутонию.

ГРУППА АКТИНИДОВ

Элементы от 90 до 94 расположены в соответствующих положениях как раз ниже шестого периода переходных элементов от Hf до Os (атомные номера от 72 до 76), в которых заполняется электронная оболочка $5d$. Переходные элементы Hf—Os сходны по своим химическим свойствам с соответствующими переходными $4d$ -элементами (от Zr до Ru, атомные номера от 40 до 44). Хотя первые члены ($_{90}\text{Th}$, $_{91}\text{Pa}$) группы 90—94 обнаруживают большое сходство в химических свойствах с первыми членами ($_{72}\text{Hf}$, $_{73}\text{Ta}$) переходной группы $5d$ и с первыми членами ($_{40}\text{Zr}$, $_{41}\text{Nb}$) переходной группы $4d$, последние члены группы 90—94, т. е. $_{93}\text{Np}$, $_{94}\text{Pu}$ не обнаруживают практически никакого сходства с $_{75}\text{Re}$ и $_{76}\text{Os}$, а также с $_{43}\text{Ru}$ и $_{44}\text{Rh}$. Это указывает на то, что заполнение происходит в слое электронов $5f$, хотя из одних только этих химических фактов ещё нельзя заключить, является ли уран первым членом этого ряда. Хотя приведение всех доказательств выходит за рамки этой статьи, мы выдвинем привлекательную гипотезу о том, что этот ряд, подобный редким землям, начинается актинием в том же смысле, в каком ряд «лантанидов» начинается лантаном. На этом основании он может быть назван рядом «актининов», и первый электрон $5f$ может появиться у тория. Поэтому характерное состояние окисления, т. е. состояние окисления, обнаруживаемое членами, содержащими семь $5f$ электронов и четырнадцать $5f$ электронов, для этого переходного ряда есть III.

ЭЛЕМЕНТЫ 95 И 96

Таким образом, состояние окисления IV, обнаруживаемое торием, аналогично состоянию окисления IV у церия. Из поведения урана, нептуния и плутония следует заключить, что три из допускаемых $5f$ -электронов легко отдаются, чем объясняется неспособность тория обнаружить состояние окисления III. На основании этой гипо-

1 H 1.008																1 H 1.008	2 He 4.003	
3 Li 6.940	4 Be 9.02											5 B 10.82	6 C 12.010	7 N 14.008	8 O 16.000	9 F 19.00	10 Ne 20.183	
11 Na 22.9897	12 Mg 24.32	13 Al 26.97										13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 30.98	16 S 32.06	17 Cl 35.457	18 Ar 39.944	
19 K 39.096	20 Ca 40.08	21 Sc 45.10	22 Ti 47.90	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 55.85	27 Co 58.94	28 Ni 58.69	29 Cu 63.57	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78.96	35 Br 79.916	36 Kr 83.7	
37 Rb 85.48	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43	44 Ru 101.7	45 Rh 102.91	46 Pd 106.7	47 Ag 107.880	48 Cd 112.41	49 In 114.76	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.61	53 I 126.92	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.36	57 La 138.92	58-71 см. ряд La	72 Hf 178.6	73 Ta 180.88	74 W 183.92	75 Re 186.31	76 Os 190.2	77 Ir 193.1	78 Pt 195.23	79 Au 197.2	80 Hg 200.61	81 Tl 204.39	82 Pb 207.21	83 Bi 209.00	84 Po	85	86 Rn 222
87	88 Ra	89 Ac	см. ряд Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95	96								

*Ряд
лантанидов*

57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 156.9	65 Tb 159.2	66 Dy 162.46	67 Ho 163.5	68 Er 167.2	69 Tm 169.4	70 Yb 173.04	71 Lu 174.99
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	----	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------

*Ряд
актинидов*

89 Ac	90 Th 232.12	91 Pa 231	92 U 238.07	93 Np 237	94 Pu	95	96							
----------	--------------------	-----------------	-------------------	-----------------	----------	----	----	--	--	--	--	--	--	--

тезы элементы 95 и 96 должны обнаруживать весьма устойчивые состояния III. В самом деле, элемент 96 должен обнаруживать состояние III почти исключительно, так как он со своими семью $5f$ -электронами должен обладать электронной структурой, аналогичной гадолинию с его семью $5f$ -электронами.

Опыты Сиборга, Джемса, Моргана и Джирзо (Ghirso) в Металлургической лаборатории привели недавно к идентификации изотопов элементов 95 и 96 и дали возможность изучить химические свойства этих изотопов при помощи техники метода индикаторов. Эти исследователи изучали продукты, получаемые в результате бомбардировки U^{238} и Pu^{239} ионами гелия весьма больших энергий (40 MeV) в циклотроне университета Беркли. Работа была возможна благодаря живому участию и содействию Дж. Гамильтона и его группы в Калифорнийском университете; эти исследователи недавно перестроили 60-дюймовый циклотрон для получения частиц высокой энергии и выполнили облучение.

Конечно, в случае некоторых элементов этого ряда вопрос о том, поместить ли электроны в слой $6d$ или $5f$, может представлять иногда только академический интерес, так как энергия, необходимая для перехода из слоя $5f$ в слой $6d$, может лежать в области энергий химической связи. Электронная конфигурация может различаться от соединения к соединению или даже меняться с изменением физического состояния данного соединения. Это смещение электронной конфигурации должно быть, вероятно, резче всего выражено у средних членов первой половины ряда, т. е. у урана, нептуния и плутония. Так как разница в энергиях между оболочками $5f$ и $6d$ мала, а резонансные эффекты — велики, то последние могут преобладать в определении самого нижнего уровня.

Быть может, целесообразно будет здесь суммировать сказанное в виде следующих положений. В настоящий момент периодическая система состоит из 96 известных идентифицированных элементов, т. е. определённо известны, по крайней мере, по одному изотопу — стабильному или радиоактивному для каждого из элементов с атомными номерами от 1 до 96. Факты указывают на то, что атомная структура наиболее тяжёлых элементов, т. е. элементов с атомными номерами, большими 88, соответствует переходному ряду, в котором заполняется слой электронов $5f$. Этот ряд отличается от ряда редких земель (14 элементов с атомными номерами от 58 до 71 включительно, следующие за лантаном), у которых заполняется оболочка $4f$, в том отношении, что первые члены этого ряда тяжёлых элементов значительно легче окисляются до состояния окисления III. При увеличении атомного номера низшие состояния окисления и, в особенности, состояние III становятся более устойчивыми. Первый электрон $5f$, вероятно, появляется у тория, и устойчивая конфигурация, состоящая из семи $5f$ -электронов, вероятно, завершается у элемента 96.

Было много спекуляций по поводу возможности существования в природе изотопов трансурановых элементов. Были и поиски таких изотопов. Сиборг и Перльман ещё в 1942 г. выполнили химическое отделение нептуния и плутония из некоторого количества урановой смоляной обманки и могли показать присутствие слабой α -активности в трансурановой фракции; эту активность они приписали плутонию, а именно изотопу Pu^{239} . Количество плутония в смоляной обманке соответствует приблизительно 1 части на 10^{14} . Этот изотоп плутония присутствует в подобных уран-содержащих рудах, несмотря на свой относительно короткий период, вероятно, потому, что он непрерывно образуется из U^{238} путём поглощения нейтронов, которые всегда имеются. Источником нейтронов, достаточным для объяснения присутствия указанного количества плутония, в частности, может служить спонтанное деление U^{238} .

Плутоний является самым интересным элементом в этом новом ряду, и потому целесообразно закончить эту статью дальнейшим описанием достижений, которые были сделаны при изучении химия этого элемента. Со времени своего возникновения Металлургическая лаборатория поставила своей главной задачей разработку метода получения в свободном состоянии ощутимых количеств Pu^{239} . Эта проблема состояла из двух главных частей, которые были в значительной степени самостоятельны. Было столько же различных программ, сколько существовало групп исследователей. Первая главная часть программы состояла в развитии структуры, осуществляющей цепную реакцию с целью получения Pu^{239} в урановой решётке. Вторая часть состояла в разработке метода отделения плутония от урана и сильно радиоактивных продуктов деления, образующихся одновременно с плутонием.

ПРОИЗВОДСТВО ПЛУТОНИЯ

Проблема разработки процесса отделения плутония является беспрецедентной почти со всех точек зрения. Никто ещё не видел плутония в то время, когда проект завода подвергался обсуждению. Химические свойства, приписывавшиеся этому элементу, в то время были основаны на данных, которые можно назвать вторичными (опыты по методу радиоактивных индикаторов).

Новизна проблемы подчёркивалась тем фактом, что Pu^{239} был не только первым искусственно получаемым изотопом, но и тем, что он являлся элементом, лежащим за пределами рамок классической периодической системы. Эти курьёзные обстоятельства сами по себе ещё не должны бы представлять серьёзных препятствий, если бы они не были связаны с другими аспектами проблемы, необычными для предприятий индустриального масштаба.

Как сам плутоний, так и продукты деления, от которых его следовало освобождать, должны были присутствовать в уране в нич-

тожно малых концентрациях. Их разделение требовало специализированной техники. Огромное осложнение для предприятия представляло то обстоятельство, что эти ничтожные количества продуктов деления, в свою очередь, должны были быть отделены от плутония в такой степени, чтобы оставалось количество каждого из них порядка одной части на миллион. Дополнительное осложнение состояло в том, что процесс разделения необходимо было вести целиком при посредстве телеуправления вследствие резко меняющейся γ -активности продуктов деления. В результате представлялось необходимым, чтобы процесс был приспособлен к простому оборудованию, которое требовало бы минимального числа операций, и чтобы пределы контроля не были слишком строги.

Хотя было испытано четыре метода химического отделения—именно: летучесть, адсорбция, извлечение растворителями и осаждение, — процесс, выбранный в конце концов, был процессом осаждения. Томпсон, главным образом, ответственен за концепцию и раннее развитие процесса, использованного на самом деле. Процесс связан с копреципитацией плутония вместе с «носителем» — процедура обычная в радиохимии.

Один из наиболее интересных и внушавших страх аспектов в развитии этого процесса состоял в необходимости испытывать процесс в то время, когда были доступны количества плутония, получаемые с помощью циклотрона и измеряемые микрограммами. Необходимо было испытывать процесс при концентрациях, соответствовавших полному уровню хэнфордских заводских операций, и потому эксперименты надо было вести в ультрамикрхимическом масштабе и пользоваться объёмами порядка микролитра. Это означает, что отношение между масштабом этих опытов и окончательным масштабом хэнфордского производства равно $1:10^{10}$. Конечно, большее отношение масштабов ещё никогда не осуществлялось. Несмотря на эти затруднения, процесс химического разделения в Хэнфорде был успешен с самого начала, и его результаты превзошли все ожидания. Высокие выходы и высокие факторы деконтаминации (освобождение от активности продуктов деления) были достигнуты с самого начала и продолжали улучшаться с течением времени.

Процесс осаждения, который был применён, связан с чередованием состояний окисления IV и VI, как это указано в отчёте Смита*). Процесс состоит в осаждении плутония (IV) с химическим соединением в качестве носителя, затем в растворении осадка, окислении плутония до VI состояния и осаждении химического соединения — носителя, тогда как плутоний (VI) остаётся в растворе. Последовательные циклы окисления — восстановления продолжают до тех пор, пока не будет достигнута желаемая деконтаминация.

*) Автор имеет в виду известную книгу Смита (H. D. Smyth) «Атомная энергия для военных целей».

Это описание хэнфордского разделительного процесса, конечно, представляет собою значительное упрощение действительного процесса. В общем производится примерно тридцать химических реакций, связанных с сотнями операций, прежде чем плутоний выйдет из процесса. Не описывается и сам завод с его массивными структурами и их сложным лабиринтом оборудования, системой труб, управляемым на расстоянии регулированием. Первоначальная разработка проекта этого производства была предпринята в то время, когда мировая добыча плутония была невидима невооружённому глазу. Эта замечательная программа исследований с микроскопическими и субмикроскопическими количествами знаменует одно из многих изумительных и дотоле небывалых достижений химиков, развивших химические процессы разделения, использованные при изготовлении атомной бомбы.
