

文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0001-15

## 超重元素的化学性质

秦 芝<sup>1</sup>, 范芳丽<sup>1, 2</sup>, 林茂盛<sup>1, 2</sup>, 白 静<sup>1, 2</sup>, 雷富安<sup>1</sup>,  
吴晓蕾<sup>1</sup>, 丁华杰<sup>1</sup>, 郭俊盛<sup>1</sup>

1.中国科学院 近代物理研究所, 甘肃 兰州, 730000; 2.中国科学院 研究生院, 北京, 100049

**摘要:** 对当前国际上超重元素化学性质实验研究的现状进行了综述, 简单介绍了超重元素的合成方法和开展超重元素化学实验的技术路线。综述了超重元素 Rf, Db, Sg 的液相化学性质研究及 Rf, Db, Sg, Bh, Hs 和 112 号元素的气相化学性质研究的实验进展情况。最后介绍了我国在超重新核素合成方面所取得的成果, 并展望了在超重元素化学性质研究方面的前景。

**关键词:** 超重元素; 相对论效应; 化学性质; 液相化学; 气相色谱

**中图分类号:** O619 **文献标志码:** A

## Chemical Properties of Superheavy Elements

QIN Zhi<sup>1</sup>, FAN Fang-li<sup>1, 2</sup>, LIN Mao-sheng<sup>1, 2</sup>, BAI Jing<sup>1, 2</sup>, LEI Fu-an<sup>1</sup>,  
WU Xiao-lei<sup>1</sup>, DING Hua-jie<sup>1</sup>, GUO Jun-sheng<sup>1</sup>

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The present status of the chemical properties investigation for superheavy elements are described in this paper. The synthesis of superheavy elements and the experimental techniques used in studying superheavy elements chemistry are briefly introduced. The current experimental studies about the aqueous chemistry of Rf, Db, Sg and the gas-chromatography of Rf, Db, Sg, Bh, Hs and element 112 are discussed in detail. Finally, the development of synthesis and study of chemical properties of superheavy elements in China are given.

**Key words:** superheavy elements; relativistic effects; chemical properties; aqueous chemistry; gas-chromatography

到目前为止, 我们知道多少种化学元素? 多少种新元素的化学性质已被鉴定以及从而确定了它们在元素周期表中的位置? 这些化学性质与元素周期表外推得到的结果相比, 又有多少是一致之处? 随着原子序数的增加, 逐渐增强的相对论效应对这些元素性质的影响又如

何? 所有这些问题都需要核化学家来回答。

人们通常把 104 号元素及以后的元素称为超重元素或者超铀系元素或铀系后元素。对于超重元素来说, 由于受相对论效应强烈的影响, 不能简单地利用元素周期表外推来估计其化学性质。相对论效应分为 3 种——直接相对论效

收稿日期: 2009-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575122, 10705035); 国家“973”计划资助项目(2007CB815000)

作者信息: 秦 芝 (1966—), 男, 甘肃会宁人, 研究员, 核化学与放射化学专业, E-mail: qinzhi@impcas.ac.cn

应、间接相对论效应和自旋轨道分裂<sup>[1]</sup>。直接相对论效应是指由于超重元素的核电荷很大，它的库仑电场产生强烈的库仑引力使 s 轨道和  $p_{1/2}$  轨道上电子的结合能增大而稳定化，导致电子轨道收缩。这种效应原本认为只对内部的 K 层和 L 层电子起作用，但是它对超重元素最外层的 s 轨道和  $p_{1/2}$  轨道上的价电子影响也很大。如 105 号元素的 7s 电子轨道相对收缩了 25%。间接相对论效应导致的结果是外层的 d 轨道和 f 轨道膨胀。这是因为内层的 s 轨道和  $p_{1/2}$  轨道的相对收缩必然导致它们在原子核附近的电子云密度增大，这会增强屏蔽外层轨道电子所受到的原子核引力，使外层轨道离原子核中心变远，即更加膨胀，且电子因为结合能的减小而不稳定。因此，直接的相对论效应产生于原子核附近，而间接的相对论效应则体现在外层轨道。如考虑相对论效应的计算结果表明，第 6 族元素的 ns 轨道受相对论效应的影响后，轨道能级降低，变得比较稳定；而  $(n-1)$  d 轨道能级升高，变得不稳定。如 106 号元素与同族元素 Cr, Mo, W 相比，7s 轨道与 6d 轨道的能级顺序发生了反转，7s 轨道能量比 6d 轨道能量还低。第 3 种效应是自旋轨道分裂，这种效应也是源自于原子核附近。对于具有相同  $l$  值(主量子数相同)的轨道，自旋分裂随着角动量子数  $l$  的增加而减小，也就是说，它对内层的影响比外层大。

在超铀元素化合物中，自旋轨道的耦合与典型的键能大小类似或者大一些。这 3 种相对论效应的影响具有相同的数量级，都随着核电荷数的平方而增加。因此，电子相对论效应不仅改变了原子或分子轨道的电子能级的分布状态，使超重元素有可能出现不同于它们的同族轻元素的已知电子排布方式，而且可能引起一些不同寻常的氧化态或离子半径等。因此可以预言超铀系元素的化学性质将与同族轻元素周期表的外推性质发生偏离，这种偏离是由于原子的电子相对论效应的影响造成的。然而相对论效应到底会对超重元素的物理化学性质有多大程度的影响？这就需要从实验上探索超重元素的化学性质，不仅可以仔细地比较研究超重元素与同族过渡金属元素之间化学性质的差异，从而确定超重元素在元素周期表中的位置，还可以直接检验相对论效应的影响。

近几年来，核化学家在超重元素的化学性质实验研究方面取得了突破性的进展<sup>[2]</sup>，已经在气相及液相方面对 104 (Rf), 105 (Db), 106 (Sg) 的化学性质进行了一些研究，而对于 107 (Bh), 108 (Hs), 112 号元素只进行了气相色谱实验的研究，并确定了它们在元素周期表中的位置，分别位于同族较轻元素 Hf, Ta, W, Re, Os, Hg 的下面。元素周期表示于图 1。

																		1																	18
																		H																	He
		2																																	
3	Li	4	Be															5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne						
11	Na	12	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La*	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac†	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	113	114	115	116	118	118	118	118	118	118	118	118	
				† Actinides																															
				Th		Pa																													
				90		91																													
				U		Np		Pu																											
				92		93		94		95		96		97		98		99		100		101		102		103									
				* Lanthanides																															
				Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu					
				58		59		60		61		62		63		64		65		66		67		68		69		70		71					

图 1 元素周期表

Fig. 1 Periodic table of the element

## 1 超重元素的合成

到目前为止, 除 117 号元素尚未合成外, 人们已经合成了从 104 到 118 号的 14 种超重元素。但是, 超重核合成的最终目标是找到“超重核稳定岛”的位置, 因此必须合成“超重核稳定岛”上的核素。对于超重元素, 只有在加速器上通过重离子熔合蒸发反应道人合成。

“冷熔合”反应指的是以质量数大于 40 (如  $^{58}\text{Fe}$ ,  $^{62,64}\text{Ni}$ ,  $^{68,70}\text{Zn}$  等) 的重离子为炮弹轰击具有满壳或满壳附近的  $^{208}\text{Pb}$  和  $^{209}\text{Bi}$  靶核的重离子熔合过程。所形成的复合核的激发能一般在 10~15 MeV 以下, 通过蒸发 1~2 个中子的过程退激发。该方法是 20 世纪 70 年代中期由 Dubna 的 Oganessian 等人首先提出来的。如德国重离子研究中心 GSI 在速度选择器 SHIP 上采用 Cr, Fe, Ni 等重离子轰击具有满壳或满壳附近的铅靶、铋靶, 通过“冷熔合”反应道首次成功地合成了 107—112 号元素<sup>[3-4]</sup>。近年来上述实验结果得到了日本理化学研究所和美国伯克利实验室的大量实验验证, 同时日本的科学家在成功验证 110, 111 和 112 号元素的基础上, 采用  $^{70}\text{Zn}+^{209}\text{Bi}$  冷熔合反应道用了近 1 年的束流时间发现了 2 个开始于  $^{278}113$  的长  $\alpha$  衰变链<sup>[5]</sup>。由于冷熔合反应产生的半衰期为毫秒量级的相对缺中子的超重核, 对于现代化学技术来说, 实在是太短了, 不能用于超重元素的化学研究。

人们通常用“热熔合”反应产生具有相对较长半衰期的丰中子超重核素进行化学研究。

“热熔合”指的是以较轻的重离子 (如  $^{18}\text{O}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ ) 轰击锕系元素靶 (如  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Pu}$ ,  $^{248}\text{Cm}$  及  $^{249}\text{Bk}$  等) 的重离子熔合过程。一般形成的复合核的激发能在 40~50 MeV 左右, 通过蒸发 4 个以上中子的过程退激发。该方法由 Berkeley 的 G. T. Seaborg 小组首先采用, 是一种传统的通过重离子熔合反应合成超重元素的方法, 可合成寿命为数十秒的较丰中子的超重核, 用于超重元素的化学实验研究。

“暖熔合”指以双幻核  $^{48}\text{Ca}$  为炮弹轰击锕系元素靶 (如  $^{238}\text{U}$ ,  $^{242,244}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{248}\text{Cm}$ ,  $^{249}\text{Cf}$  等) 的重离子熔合过程, 所形成复合核的激发能在 20~30 MeV 左右, 介于“冷熔合”和“热熔合”之间。一般所形成的复合核通过蒸发 3~4 个中子退激发。俄罗斯的 Dubna 小组基

于  $^{48}\text{Ca}$  的“温熔合”反应合成了 112—116 和 118 号元素<sup>[6]</sup>。值得一提的是, 德国 GSI-SHIP 独立地验证了  $^{48}\text{Ca}+^{238}\text{U}$  “温熔合”反应合成的  $^{283}112$  核素, 并且该核素的衰变性质也得到了完全验证, 打消了人们先前对杜布纳实验结果的怀疑<sup>[7]</sup>。实验中观测到  $^{283}112$  的半衰期为 4 s, 已经成功的应用于研究 112 号元素的化学性质<sup>[8]</sup>。

迄今为止, 国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 已经根据发现者的建议确定了超重元素 104—111 号元素的名称, 104-Rutherfordium (Rf, 钚), 105-Dubnium (Db, 铊), 106-Seaborgium (Sg, 镱), 107-Bohrium (Bh, 铍), 108-Hassium (Hs, 鏷), 109-Meitnerium (Mt, 铈), 110-Darmstadtium (Ds, 铈), 111-Roentgenium (Rg, 铈)。可以看出, 1 种新元素的发现实验必须经得起其他实验室或者其他实验方法的检验和验证。新元素的发现者具有命名他们所发现元素的权力, 这对科学家或科学家所在国家来说, 是一种至高无上的荣誉, 是一个国家综合实力在科技领域的具体体现。

## 2 超重元素的化学性质研究

开展超重元素的化学性质实验研究是一项极具挑战性的工作, 因为超重元素的产额低、寿命短。随着原子序数的增加, 重离子熔合蒸发反应的截面呈指数下降, 因而超重核的产额随原子序数的增长急剧下降。例如, 104 号元素的产率大约是每分钟 1 个原子, 但是到了 113 号元素其产率降低到了每年 2 个原子的水平。可用于化学研究的超重元素的寿命非常短而且量非常少, 很多情况下是每次只能获得 1 个原子, 即所谓的“一次试验 1 个原子”<sup>[9]</sup>。因此, 超重元素的化学分离是在单个原子层面上进行的, 出现 1 个原子的时间是未知的, 因为它的产生是一个统计过程。传统的化学平衡原理对此已不再适用<sup>[10]</sup>, 因为我们面对的是“瞬时单原子”化学过程。在质量分布定律表达式中, 需要在某一相中出现某化学种态的概率来取代传统的活度, 利用超重原子在两相中出现的概率来定义平衡常数, 从而得到在两相之间的分配系数。实际的实验研究需要进行反复多次 (数千次) 重复相同的化学分离实验, 以期达到具有统计意义的概率。

进行超重元素的化学实验一般可分为以下 4 步<sup>[11]</sup>。

### (1) 超重元素的合成

利用熔合蒸发反应合成超重核，随着被合成核  $Z$  的增大，其产生截面有指数下降的趋势。

因此，必须尽可能地增加有效靶厚和提高重离子加速器的束流强度来提高产额。实验中通常采用双窗气体冷却靶系统（图 2）和旋转靶装置可以承受长时间强流重离子束流的辐照。

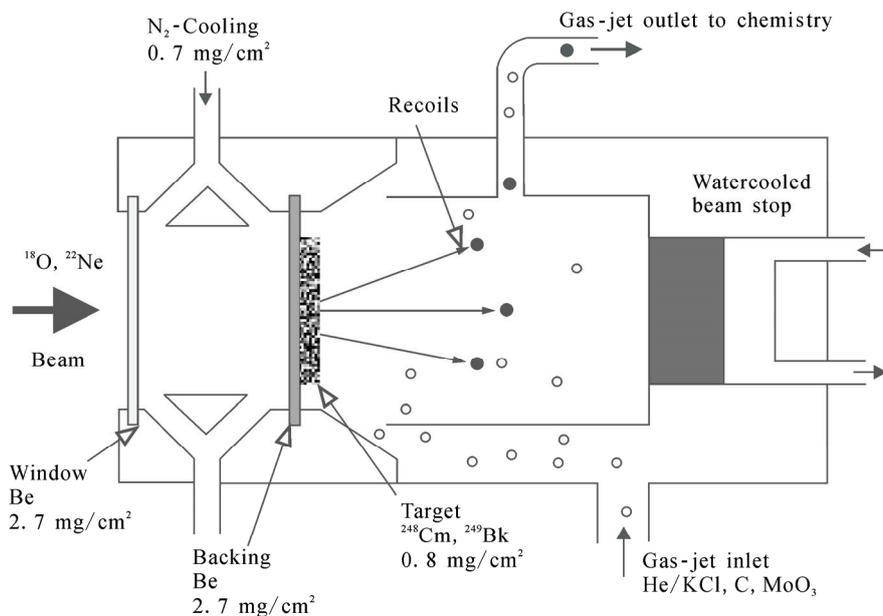


图 2 反冲靶室示意图

Fig. 2 Schematic diagram of a stationary target arrangement together with the recoil chamber

### (2) 生成超重核素到化学装置的快速传输

从图 2 可看出，经加速器产生的束流轰击靶后产生的核反应产物反冲出靶表面，然后在含有氯化钾添加剂微粒的氦气中慢化和阻止，产物将附着在微粒上，由氦气载带着快速经毛细管连续不断地传输到气相等温热色谱分离装置或液相化学分离装置，从而进行化学分离研究，被称为氦喷嘴传输系统（He-jet）。对于具有易挥发的核反应产物，将不需要添加剂微粒，如在 Os, Hs 的气相化学实验中，在氦喷嘴的入口处通入 He/O<sub>2</sub> 的混合物，Hs 可在靶室与反应气体氧气形成挥发性的氧化物，然后在载气 He 的携带下传出靶室。

### (3) 快速的化学分离和 $\alpha$ /SF 样品的制备

超重元素的在线试验流程示于图 3。

快速的传输和快速的化学分离在进行短寿命的超重元素的化学实验中很重要，目前的液相与气相的化学分离体系均能够对秒量级的核素进行研究。另外，进行超重元素研究的化学体系必须具有很高的选择性，当然，我们还必

须考虑到“单原子化学”的限制，传统的质量法则已不再适用。因为超重元素的产生是一个统计过程，多次的重复分离是不可避免的，以求达到有意义的统计结果，这就要求建立高效自动化的液相化学装置及气相色谱分离装置。

### (4) 通过特征核衰变性质探测鉴别核素

许多超重核素都具有特征的  $\alpha$  衰变特性，清楚地探测鉴别分离到的原子在整个实验过程中起着非常重要的作用。在能量鉴别过程中，有许多核素可能会影响超重核的鉴别。如在超重核的产生过程中，转移反应产生的 Po 同位素与许多超重元素有着类似的  $\alpha$ -能量，对超重核的鉴别有很大干扰，这就需要进行具有遗传关系的母-子核  $\alpha$ - $\alpha$  关联测量。当然，若能够提前除去此类干扰核素，就有利于超铀元素的鉴别。由于是通过超重元素的衰变来探测鉴别超重核素以及实验中“单原子化学”的限制，所以，不可能明确地知道超重元素的化学形式，只能在相同的实验条件下通过其同族轻元素的化学行为来推断超重元素的化学式。

在探讨超重元素化学性质的过程中, 首先根据元素周期表的经验外推来预测超重元素的化学性质, 同时还要考虑相对论效应的影响。在热色谱和等温色谱实验中, 通过测量吸附温度和保留时间来研究超重元素化合物的形成以及原子或化合物的挥发性。在液相化学实验中, 研究液相中化合物的形成、化合物的行为以及与第二相的相互作用。对于超重元素, 只有在相同的实验条件下, 通过仔细比较与同族金属元素之间化学性质的差异, 我们才能得到有关超重元素的化学性质信息, 才可检验相对论效应对超重元素的影响, 而且对于在线的气相色谱研究, 只有所研究的核素具有大约相同的半

衰期, 直接进行比较才有意义。因为许多短寿命的核素在热色谱实验中达到沉积温度后, 产物沿温度梯度迁移的很慢, 结果沉积在高温区域, 这就使实验结果有很大的误差。对于超重元素, 我们只能根据实验结果间接地推断一些物理化学性质, 如离子半径、氧化态的稳定性等。另外, 我们不可能明确知道超重元素化合物的化学组成, 也不可能进行常规的结构鉴定, 只能通过它们的实验行为推断它们的结构。另外, 在研究超重元素的物理化学性质时, 还可以利用经验模型来计算物理化学量, 如吸附焓或升华焓。

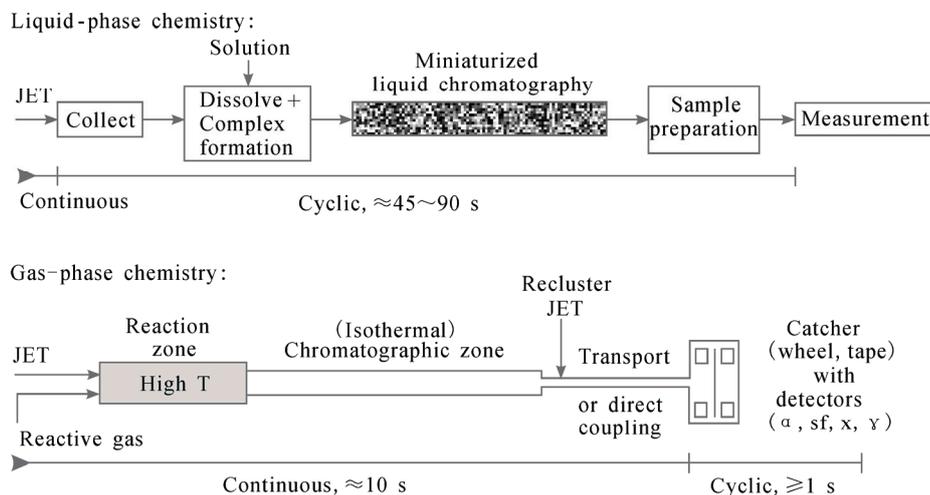


图3 自动的在线液相(上)和气相(下)化学流程图

Fig. 3 Schematic flow chart of components for automated online chemistry in the liquid phase (top) and in the gas-phase (bottom)

## 2.1 Rutherfordium (Rf, 104号元素)

104号元素(Rf)是第1个超重元素, 位于元素周期表的第7周期, 第4族。早期的Dirac-Fock理论模型计算给出104号元素(Rf)的基态电子构型为 $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$ , 这和按Ti, Zr和Hf到Rf的基态电子构型进行外推所得结果一致, 因此可推断出Rf的化学性质和第四族元素Zr和Hf的性质类似。但是, 后来的相对论计算结果认为104号元素的电子构型可能是 $[Rn]5f^{14}6d^17s^27p^1$ 或者 $[Rn]5f^{14}7s^27p^2$ , 这就认为104号元素的化学性质可能与元素Th类似。根据目前的实验结果发现, Rf表现出d区元素

的化学行为, 是元素周期表第4族的成员。

### (1) Rf的液相化学

Silva等<sup>[12]</sup>通过束流 $^{18}O$ 轰击 $^{248}Cm$ 靶产生 $^{261}Rf$ , 第1次在酸性水溶液中进行了液相化学性质的研究, 实验结果表明, Rf与三价锕系元素不同, 与其同族的轻元素Zr, Hf类似。由于104号元素Rf的同位素具有相对较长的半衰期及较高产额, 因此核化学家对其液相化学性质的研究比较多<sup>[13]</sup>, 如用TBP或者TiOA作为萃取剂, 在HCl, HBr, HF溶液中研究其萃取行为; 在酸性溶液研究其离子交换行为以及在钴亚铁氰化物中研究其吸附行为<sup>[14]</sup>等。

Strub 等<sup>[15]</sup>在快化分离 ARCA (automated rapid chemistry apparatus) 装置上用混合的 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub>/HF 溶液作为洗脱液对 Zr, Hf, Th, Rf 的阳离子交换行为进行了研究, 结果示于图 4。在 HF 浓度为 10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup> mol/L 时, Zr 和 Hf 的  $K_d$  值随着 HF 浓度的增大而降低, 而 Rf 的  $K_d$  值在较高的 HF 浓度下才减小, Th 的  $K_d$  在更高的 HF 浓度减小。这个结果表明在低 HF 浓度下, 与 F<sup>-</sup> 形成阴离子化合物的顺序如下: Zr ≥ Hf > Rf > Th。

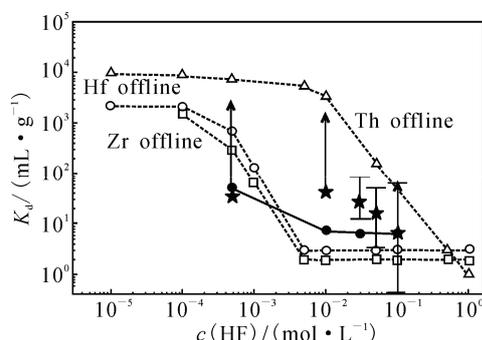


图 4 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 中 HF 浓度对 Zr, Hf, Th, Rf, 在阳离子交换树脂上的吸附影响

Fig. 4 Sorption of Zr, Hf, Th, and Rf on the cation-exchange resin AminexA6 from 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> at various HF concentrations

Offline (open symbols): □—Zr, ○—Hf, △—Th;  
Online: ★—Rf, ●—Hf

与 AIDA 装置 (automated ion exchange separation apparatus coupled with the detection system for alpha spectroscopy, AIDA 是一种连有  $\alpha$  能谱测量系统的、能够快速和重复在线进行超重元素的液相色谱分离的装置) 连接的阴离子色谱实验结果表明, 当 HCl 浓度在 7.0~11.5 mol/L 时, Rf 的吸附率随 HCl 浓度的增加而增加, 该行为与 Zr 和 Hf 一致, 完全不同于锕系元素的 Th。在这个浓度范围内, 吸附顺序为 Rf > Zr > Hf。Haba 等<sup>[16]</sup>利用 AIDA 装置对 Zr, Hf, Rf 在 1.9~13.9 mol/L HF 溶液中研究了它们的阴离子交换行为, 与从 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 溶液中得到的实验结果相反, Rf 的化学行为完全不同于 Zr 和 Hf, 且 Zr, Hf 与 Rf 形成了不同的阴氟离子化合物, 斜率分析表明 Rf 以 [RfF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 形式存在, 类似于在低 HF 浓度下已知的 [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>

和 [HfF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, 而 Zr 和 Hf 在此实验条件下, 也可能存在 [ZrF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> 和 [HfF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> 形式。

最近关于 Rf 在阴离子交换柱上以 HF/HNO<sub>3</sub> 混合酸为洗脱剂的研究结果表明<sup>[17]</sup>: 当混合酸中的  $c(F^-) \geq 0.000\ 01$  mol/L 时, Zr, Hf 开始形成阴离子氟化物 [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 和 [HfF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; 而只有当溶液中的 F<sup>-</sup> 保持在 0.000 5~0.013 mol/L 时, Rf 才能形成 [RfF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>。因此, 在此实验条件下, Rf 形成阴离子氟化物的条件完全不同于同族的 Zr 和 Hf, 且形成 Rf 的阴离子氟化物的平衡常数比 [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 和 [HfF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> 的平衡常数至少小 1 个数量级。

Ishii 等<sup>[18]</sup>在阳离子交换柱上研究 Rf 在 HF/0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 混酸溶液中的结果表明, Rf 与同族的 Zr 和 Hf 一样可形成氟化物 [MF<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 和 [MF<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (M=Zr, Hf, Rf, Th), 随着 F<sup>-</sup> 浓度增加,  $K_d$  值不断减小。但在同样的条件下, Rf 形成氟化物的能力明显弱于 Zr 和 Hf, 但强于 Th, 这样的实验结果与理论预测完全一致。

## (2) Rf 的气相吸附化学

20 世纪 90 年代, 核化学家们就对 104 号元素进行了一系列在线气相色谱研究<sup>[19]</sup>, 通过使用氯化物和溴化物试剂来比较 Rf 与其同族轻元素的化学行为差异。Zvara 等<sup>[20]</sup>用气相色谱对 104 号元素 Rf 进行了第 1 次化学实验研究。

等温气相色谱实验结果表明, Rf 氯化物的挥发性比 Hf 氯化物大<sup>[21-22]</sup>, 这可以用相对论效应的影响来解释。关于 Rf 溴化物的研究也表明 Rf 溴化物的挥发性比 Hf 溴化物大<sup>[23]</sup>。图 5 表示了第 4 族元素氯化物和溴化物的吸附焓。Rf 的实验值明显与经验所预测的值相反, 但这样的实验结果与考虑相对论效应的理论计算结果一致, 因为, 这种“相反”恰好是相对论效应存在的证据。

在研究纯第 4 族元素卤化物时, 少量氧气的存在可能会产生少量的氧氯化物, 这可能会对认识实验结果有影响。在热色谱试验中第 1 次发现氧氯化物比纯氯化物的挥发性小, RfOCl<sub>2</sub> 与 HfOCl<sub>2</sub> 的相似之处比纯氯化物的相似之处多。这种观察结果可通过这种假设来解释, 即氧氯化物仅存在于吸附状态并不存在于气相, 其相应的传输机理如下述方程式:



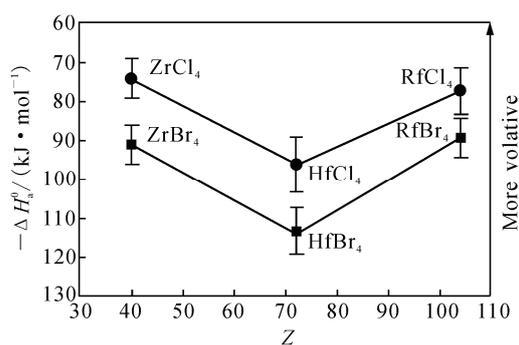


图5 Zr, Hf, Rf氯化物和溴化物  
在石英表面的吸附焓 ( $\Delta H_a^0$ )

Fig. 5 Adsorption enthalpies ( $\Delta H_a^0$ ) of chlorides and bromides of Zr, Hf, and Rf on quartz surfaces

## 2.2 Dubnium (Db, 105号元素)

105号元素的发现约可追溯到1968~1970年,当时由前苏联的杜布纳(Dubna)实验室和美国的美国加利福尼亚大学劳伦斯-伯克利实验室(Berkeley)先后合成了该元素的2个同位素 $^{260}\text{Db}$ 和 $^{261}\text{Db}$ 。两国为了发明权及对该元素的命名曾引发了长期的争论,直到1997年经国际IUPAC联合会的建议,被命名为Dubnium(Db)。

105号元素处于元素周期表的第5族,位于Nb, Ta的下面。相对论理论对原子轨道的计算结果表明,105号元素的基态电子排布应为 $[\text{Rn}]5f^{14}6d^37s^2$ ,没有 $7p_{1/2}$ 电子排布,因此,认为105号元素的化学行为受相对论效应的影响不大,与同族轻元素Ta相比,Db具有较大的离子半径、不同的电荷效应和不同的伸展方向的6d轨道电子。同时,Db在溶液中的主要氧化态为+5价。根据目前105号元素的化学性质实验结果,Db的化学行为与元素周期表的第5族元素类似。

### (1) 液相化学

在第1次的液相化学实验中,Db在HCl和 $\text{HNO}_3$ 溶液中被吸附在玻璃表面上,这是第5族元素的一个典型特征<sup>[24]</sup>。到目前为止,已经有很多在线的液相化学实验利用萃取法和离子交换法研究了Db与同族的Nb, Ta以及假第5族的Pa的化学性质差异<sup>[13]</sup>。按照理论计算,第5族元素在纯HCl溶液中的萃取顺序应为 $\text{Pa} \gg \text{Nb} \geq \text{Db} > \text{Ta}$ <sup>[25]</sup>。在以Aliquat336( $\text{Cl}^-$ )作为萃取剂、6 mol/L纯HCl溶液体系中,萃取顺

序为 $\text{Pa} > \text{Nb} \geq \text{Db} > \text{Ta}$ ,这个结果与理论预测一致,但与在HCl/HF混合溶液中的萃取顺序<sup>[26]</sup>相反。

Schädel等<sup>[27]</sup>用0.05 mol/L  $\alpha$ -羟基异丁酸作为洗脱液,将Db与五价的Nb, Ta, Pa离子一起从阳离子交换树脂上洗脱下来,而四价的Zr和三价的Eu离子则牢牢地吸附在柱子上。实验表明,105号元素Db在溶液中的最稳定价态为+5价。

最近, Tsukada等<sup>[28]</sup>在13.9 mol/L HF溶液中利用AIDA装置在线研究了105号元素Db与同族的Nb, Ta以及假第5族的Pa的阴离子交换行为,结果发现Db在阴离子交换树脂上的吸附能力明显小于同族的Nb和Ta,但大于Pa,阴离子氯化物的吸附顺序如下: $\text{Ta} \approx \text{Nb} > \text{Db} \geq \text{Pa}$ 。

### (2) 气相吸附化学

早期关于Db氯化物和溴化物的等温色谱分离实验结果表明,Db的化学行为与元素周期表的第5族元素类似<sup>[29]</sup>,这些试验结果也表明Db氯化物和溴化物的挥发性比Nb卤化物小。

研究者已经对Db及第5族元素的五价卤化物(氯化物和溴化物)和氧卤化物的挥发性进行了大量的研究<sup>[19]</sup>,这些试验结果也表明Db氯化物和溴化物的挥发性比Nb卤化物小。由于第5族元素容易与示踪量的氧气或水蒸气反应形成氧卤化物,因此,在进行气相色谱实验之前,必须利用高纯度的反应气体预先处理石英色谱柱。同时,为了形成纯的溴化物,甚至有必要添加另一反应组分,如将 $\text{BBr}_3$ 加入到HBr中提供充分的溴化条件,阻止氧溴化物的形成。

早期的热色谱试验表明,Db的氯化物和溴化物的挥发性比Nb的小。近来,利用等温色谱技术OLGA(on-line gas chromatography apparatus)对Db溴化物研究表明,Db溴化物具有较低的挥发性(与同族轻的Nb, Ta相比)<sup>[30]</sup>,同时, $\text{TaBr}_5$ 的形成条件比较苛刻,只有将 $\text{BBr}_3$ 加入到HBr中才能形成Ta的溴化物,溴化物的挥发性趋势为 $\text{Nb} \approx \text{Ta} > \text{Db}$ 。这个实验结果与理论计算相矛盾,因为考虑相对论效应的理论计算预测在第5族元素溴化物中, $\text{DbBr}_5$ 具有最高的共价性和最低的有效电荷,导致 $\text{DbBr}_5$ 比其他同族元素的溴化物更易挥发,挥发性顺序应为 $\text{DbBr}_5 \gg \text{TaBr}_5 \approx \text{NbBr}_5$ 。当然,在这些试验中由

于微量氧气的存在, 不可能完全排除  $\text{DbOBr}_3$  的形成, 这就说明在相同的条件下, Nb, Ta 有可能形成五价溴化物而 Db 则可能会形成氧溴化物<sup>[31]</sup>。如果是这样的话, 就表明 Db 形成氧卤化物的趋势比 Nb, Ta 强, 这可用相对论效应的影响来解释<sup>[32]</sup>, 然而, 至今还没有实验证明 Db 到底是形成了  $\text{DbOBr}_3$  还是  $\text{DbBr}_5$ 。试图形成纯 Db 五价氯化物的几次实验都没有成功, 图 6 为利用 OLGA 气相等温色谱的实验结果。当反应气体 HCl 中的氧气含量增大时, Nb 就形成难挥发的氧氯化物; 而 Db 则不同, 在纯的 HCl 反应气体条件下, 则有可能形成  $\text{DbCl}_5$  和  $\text{DbOCl}_3$  两种化合物。与  $\text{NbOCl}_3$  相比,  $\text{DbOCl}_3$  的挥发性小。由于目前实验上得到的卤化物的挥发性顺序与考虑相对论效应的理论计算结果相矛盾, 加上形成纯的卤化物需要严格的试验条件, 因此, 关于 Db 卤化物的挥发性仍需要进一步的实验研究。

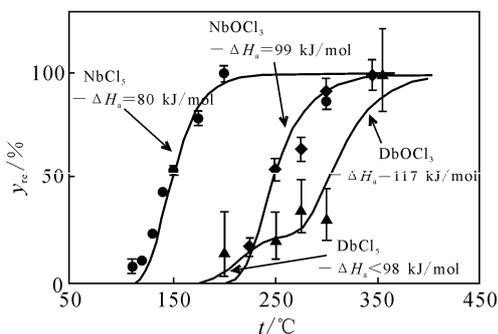


图 6 在线气相色谱实验测得的纯 HCl 中的 Db 相对产率  $y_{\text{rel}}$

Fig. 6 Relative yield ( $y_{\text{rel}}$ ) of Db measured in online gas-chromatographic experiments with purified HCl

▲—Db  
 Nb: ●— $\varphi(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$ , ◆— $\varphi(\text{O}_2) \approx 100 \times 10^{-6}$   
 曲线表示 Monte Carlo 模拟的吸附焓  $\Delta H_a$  (Curves are best fit Monte Carlo simulations with the adsorption enthalpies ( $\Delta H_a$ ) as a fit parameter)

### 2.3 Seaborgium (Sg, 106 号元素)

106 号元素 Sg 是 1974 年 Ghiorso 等<sup>[33]</sup>通过核反应  $^{249}\text{Cf} (^{18}\text{O}, 4n) ^{263}\text{Sg}$  发现的。在 1994 年, Dubna 与 Livermore 的合作组织研究者在核反应  $^{248}\text{Cm} (^{22}\text{Ne}, 4n, 5n)$  中发现了  $^{265}, ^{266}\text{Sg}$ <sup>[34]</sup>。而最新的实验结果否定了以前关于  $^{265}\text{Sg}$  和  $^{266}\text{Sg}$  的衰变性质, 认为  $^{266}\text{Sg}$  为自发裂变, 寿

命仅为 360 ms;  $^{265}\text{Sg}$  有 2 个同质异能态, 其半衰期和主要的  $\alpha$  能量分别为 8.9 s 和 8.85 MeV 以及 16.2 s 和 8.70 MeV<sup>[35]</sup>。

相对理论计算预测 106 号元素的基态电子构型为  $[\text{Rn}]5f^4 6d^4 7s^2$ , 属于元素周期表的第 6 族。溶液中的最稳定价态为 +6, Sg 的化学性质应该与第 6 族的 Cr, Mo, W 类似, 氧化物、氧氯化物和氢氧化物是这些元素重要的、特征的化合物。

#### (1) 液相化学

目前关于 106 号元素 Sg 只进行过 2 轮的在线液相化学实验, 均是在德国重离子研究中心 GSI 的 UNILAC 上进行的。通过用  $^{22}\text{Ne}$  作为束流轰击  $^{248}\text{Cm}$  靶产生  $^{265}, ^{266}\text{Sg}$ , 然后将核反应产物传输到装配有阳离子交换柱的 ARCA 化学分离装置上进行测试。2 次实验所用的洗脱液不同, 得到的结果也有所不同。用  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  混合溶液作为洗脱液的实验结果<sup>[36]</sup>表明 Sg 的性质与第 6 族元素 Mo 和 W 性质类似, 生成阴离子氧化物及卤氧化物 ( $\text{MO}_2\text{F}_3^-$ ), 且最稳定的价态是 +6 价; 其化学行为与锕系元素 U 化学行为不同。由于在第 1 次实验中  $\text{F}^-$  离子浓度很低, 不能完全排除  $\text{SgO}_4^{2-}$  的存在。为了检验  $\text{F}^-$  的影响。第 2 次以纯  $\text{HNO}_3$  为洗脱液的实验结果发现<sup>[37]</sup>, Sg 并没有与 Mo, W 一起从阳离子交换柱上洗脱下来。Sg 的这种不类 W 行为被归结为是由于 Sg 在硝酸介质中的水解倾向比较弱造成的。Mo 和 W 可水解形成中性产物  $\text{MO}_2(\text{OH})_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ), 而 Sg 水解则可能会停留在  $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$  或  $[\text{Sg}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , 这些化合物可能被保留在阳离子交换柱上。上述实验结果表明, Sg 属于第 6 族元素, 它在元素周期表中的位置是在 W 的正下方。

虽然到目前为止, 对于 106 号元素只进行了 2 次在线实验。但是, 有关 106 号元素同族轻元素 Mo, W 的液相化学性质一直在进行。例如, 国外的许多研究者<sup>[38-40]</sup>都对第 6 族元素 Mo, W 在不同介质、不同离子交换柱上进行了诸多研究, 这为在线研究 106 号元素的化学性质提供了条件。

#### (2) 气相吸附化学

Sg 作为元素周期表第 6 族的一个成员, 与同族较轻的元素 Cr, Mo, W 性质类似, 可以形成挥发性的卤化物、氧氯化物、氧氢氧化物

和羰基化物<sup>[41]</sup>。尽管对于第 6 族元素的卤化物来说, 只存在相对不稳定的六价氯化物, 但是各种稳定的氧氯化物如  $\text{MOX}_4$ ,  $\text{MO}_2\text{X}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ;  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ) 的存在, 足以使核化学家能够在气相中对第 6 族元素氧氯化物的挥发性进行研究, 来比较 Sg 与其同族轻的元素性质之间的差异。

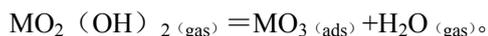
Dubna 的核化学组第 1 次进行了关于  $^{263}\text{Sg}$  ( $t_{1/2}=0.9$  s) 的气相实验<sup>[42]</sup>, 含有 20% 空气的  $\text{SOCl}_2$  作为反应气体, 以形成挥发性的氯化物或氧氯化物, 实验观察到了 41 次自发裂变径迹。这些事件出现在温度约为 270 °C 处 (末端低于 100 °C), 而  $^{176}\text{W}$  ( $t_{1/2}=2.5$  h) 则出现在大约 80 °C 附近。上述实验结果表明, W 形成挥发性的  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  且沉积在高温区; 相对更易挥发的  $\text{WOCl}_4$  则出现在低温区。同样可推断出, Sg 形成化合物  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$ , 沉积温度在 270 °C 左右, 在形成更容易挥发的  $\text{SgOCl}_4$  的过程中,  $\text{SgO}_2\text{Cl}_2$  也可能会发生衰变。因此, 从第 1 次实验中并没有得到超重元素 Sg 与其同族轻的元素的类似或不同之处。

1995 年, 国际合作小组在 GSI 对 Sg 进行了在线等温气相色谱试验<sup>[36]</sup>, 以  $^{22}\text{Ne}$  轰击  $^{248}\text{Cm}$  所产生的  $^{265}\text{Sg}$  和  $^{266}\text{Sg}$  为研究对象, 在 OLGA 装置上研究了氧氯化物的形成及挥发性。与色谱柱相连的反应区始终保持 1 000 °C, 为了形成氧氯化物, 含有  $\text{SOCl}_2$  和  $\text{O}_2$  的  $\text{Cl}_2$  作为反应气体。在温度为 150~400 °C 范围内, 测定了 Mo, W, Sg 化合物的穿透曲线。在这些实验条件下, 最有可能形成化合物  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M}=\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Sg}$ ), 其挥发性顺序如下:  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \approx \text{SgO}_2\text{Cl}_2$ 。结果表明, Sg 类似 Mo, W 可形成氧氯化物, 而 U 则形成  $\text{UCl}_6$  (具有更大的挥发性)。此次关于 Sg 的实验结果与由元素周期表外推和相对论计算的结果一致<sup>[43]</sup>。

由于第 6 族元素容易形成氧化物以及在实验中难以避免微量  $\text{O}_2$  的存在, 因此至今还没有实验来研究纯氯化物的性质, 然而, 关于 Sg 的羟基氧化物的形成及挥发性已进行了气相色谱实验研究<sup>[44-45]</sup>。由于氧化物和羟基氧化物具有低的挥发性, 这些研究只能在高温热色谱设备中进行。反应区温度保持在约 1 050 °C, 在 50 °C 时, 将含有  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{O}_2$  加入到反应区。石英色谱柱 (长约 40 cm) 的主要部分保持为约

1 000 °C。产物收集在 25  $\mu\text{m}$  厚的 Al 箔上, 这些 Al 箔在探测器前是旋转的以便对 Sg, W 进行衰变测量。

从 Mo, W 的条件试验结果可看出<sup>[46]</sup>, Sg 的羟基氧化物的传输机理不仅是简单的吸附-解吸附过程, 而是相当于发生在通过分离吸附-结合吸附的过程, 列于下述方程式中, 可称为“反应气相-色谱”。



#### 2.4 Bohrium (Bh, 107 号元素)

第 4 个超铀元素 Bh 是元素周期表第 7 族的成员, 与同族的 Mn, Tc, Re 的化学性质相似。107 号元素最早被发现是在 1981 年, Münzenberg 等<sup>[47]</sup>在德国 GSI 的 SHIP 上利用  $^{209}\text{Bi} (^{54}\text{Cr}, n)^{262}\text{Bh}$  反应首先合成和鉴别了 107 号元素的一个同位素  $^{262}\text{Bh}$ , 并测定出其半衰期和  $\alpha$  衰变能分别为  $t_{1/2}=8$  ms 和  $E_\alpha=10.37, 10.24$  MeV。

对于第 7 族元素形成的氧氯化物, 理论预言其挥发性顺序如下:  $\text{TcO}_3\text{Cl} > \text{ReO}_3\text{Cl} > \text{BhO}_3\text{Cl}$ <sup>[48]</sup>。除了氧氯化物, 第 7 族元素的氧化物和氧氢氧化物也是相对稳定的、挥发性的化合物, 早期试图研究  $\text{BhO}_3(\text{OH})$  就是基于这些性质进行的。这些试验以  $^{249}\text{Bk}$  和  $^{254}\text{Es}$  为靶材料, 由于检测的灵敏度不好实验没有成功。

到目前为止, 研究者仅在气相色谱试验中得到了关于 Bh 的化学行为信息。Eichler<sup>[49]</sup>和其合作者在 PSI 进行了关于氧氯化物的研究,  $^{267}\text{Bh}$  ( $t_{1/2}=17$  s) 由  $^{249}\text{Bk} (^{22}\text{Ne}, 4n)$  反应产生, 核反应产物由 C-溶胶作为簇材料从反冲靶室携带到 OLGA 色谱柱。反应气体为 HCl 和  $\text{O}_2$  混合物, 反应炉保持在 1 000 °C, 携带核反应产物的 C-溶胶在炉子中被燃烧从而形成氧氯化物。用 CsCl 微粒携带反应后的化合物离开色谱柱传输到测量系统。实验观测到 6 个相关的  $^{267}\text{Bh}$  衰变链事件: 4 个在等温温度为 180 °C, 2 个在 150 °C, 在 75 °C 没有发现。从穿透曲线可知, 与  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  和  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  相比,  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  的  $T_{50\%}$  位于较高的温度。这表明 Bh 的行为类似于第 7 族元素, 形成挥发性的氧氯化物  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ , 挥发性顺序如下:  $\text{TcO}_3\text{Cl} > \text{ReO}_3\text{Cl} > \text{BhO}_3\text{Cl}$ 。  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  的吸附焓  $-\Delta H_a^0 = (75+9/-6)$  kJ/mol, 这与含有相对论效应的理论计算结果一致<sup>[48]</sup>。

## 2.5 Hassium (Hs, 108 号元素)

108 号元素是 Münzenberg<sup>[50]</sup>和其合作者在 GSI 于 1984 年在核反应  $^{208}\text{Pb} (^{58}\text{Fe}, n) ^{265}\text{Hs}$  ( $t_{1/2}=1.5\text{ ms}$ ) 中发现的。第 1 次成功的关于 Hs 的化学实验是在德国重离子研究中心进行的<sup>[51]</sup>, 通过  $^{26}\text{Mg}$  束流轰击旋转的  $^{248}\text{Cm}$  靶产生  $^{269}\text{Hs}$  ( $t_{1/2}=9\text{ s}$ ) 核素, 在载气氦气中加入氧气, 核反应产生的 Hs 与氧气在反冲靶室中就地形成具有挥发性的四氧化物  $\text{HsO}_4$ , 为了提供快速充分的氧化, 在反冲靶室后连有一  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的炉子, 形成的挥发性氧化物  $\text{HsO}_4$  在干燥的  $\text{He}/\text{O}_2$  气体混合物中经毛细管快速传输到探测器, 实

验装置示于图 7。利用在线的具有温度梯度(从入口的  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  到出口的  $-170\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的探测阵列装置, 观察到 7 个 Hs 原子, 并且发现 Hs 能够形成易挥发的氧化物, 具有与 Os 相似的化学性质, 表明 Hs 在元素周期表中的位置应该在 Os 的正下方, 它们同属于第 8 族过渡金属。但 Hs 四氧化物的挥发性低于 Os 的四氧化物, 有比较负的吸附焓, 从 Monte Carlo 模拟与实验数据的拟合曲线可推断出, 它们的吸附焓如下:

$$-\Delta H_a^{0(T)}(\text{HsO}_4) = (46 \pm 2)\text{ kJ/mol},$$

$$-\Delta H_a^{0(T)}(\text{OsO}_4) = (39 \pm 1)\text{ kJ/mol}.$$

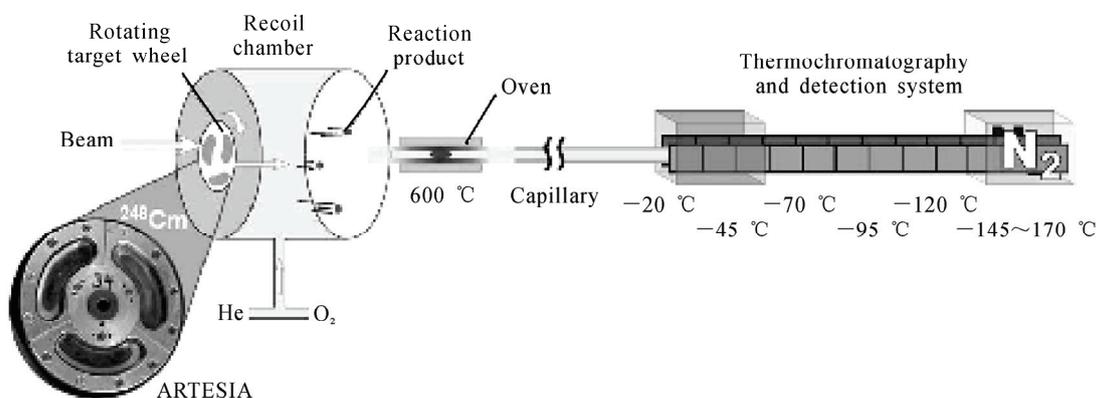


图 7 108 号元素的实验装置图

Fig. 7 Schematic view of the low-temperature thermochromatography experiment used to investigate  $\text{HsO}_4$

正是基于 Hs 能够形成易挥发的四氧化物这一独特的化学性质, 随后科学家们提出利用“化学分离器”的概念研究“ $Z=108, N=162$ ”附近 Hs 的核衰变性质研究课题, 开始寻找双幻核  $^{270}_{108}\text{Hs}_{162}$  的实验工作。2003—2005 年研究小组利用德国 GSI 重离子直线加速器 UNILAC 提供的 5 个不同能量的丰中子  $^{26}\text{Mg}$  束流轰击放射性同位素  $^{248}\text{Cm}$  靶, 通过  $^{248}\text{Cm} (^{26}\text{Mg}, xn) ^{274-x}\text{Hs}$  热融合反应研究 Hs 的核衰变性质。由于 Hs 能够形成易挥发的四氧化物, Hs 原子反冲出靶膜后被阻止在氦气中。为了在加热的反冲靶室内形成四氧化物, 氦气流中掺入了 10% 的氧气作为反应气体。通过氦喷嘴传输技术将 Hs 运送到热色谱柱进行在线快速化学分离, 然后利用具有温度梯度的通道探测器阵列装置鉴别 Hs 及其子核之间的  $\alpha$ - $\alpha$  和  $\alpha$ -自发裂变的衰变链。

实验在 5 个不同轰击能量下总共测量到 25 个 Hs 的衰变链事件, 其中 12 个  $\alpha$ - $\alpha$  衰变链指定为已知核  $^{269}\text{Hs}$ , 重复了首轮 Hs 化学性质研究的结果。经过快速化学分离后成功地观测到了 6 个新的  $\alpha$ -自发裂变的衰变链, 被指定为“双幻核” $^{270}\text{Hs}$ , 5 个新的  $\alpha$ -自发裂变的衰变链, 被指定为  $3n$  蒸发道反应产物  $^{271}\text{Hs}$ 。实验观测到  $^{270}\text{Hs}$  和  $^{271}\text{Hs}$  的  $\alpha$  粒子能量分别为  $(8.89 \pm 0.05)\text{ MeV}$  和  $(9.13 \pm 0.05)\text{ MeV}$ , 与宏观微观模型理论计算值一致, 同时得到  $^{248}\text{Cm} (^{26}\text{Mg}, xn) ^{274-x}\text{Hs}$  融合蒸发反应道的激发函数<sup>[52-53]</sup>。值得一提的是, 中国科学院近代物理研究所自 2001 年起, 参加国际核化学合作小组开展的超重元素 Hs ( $Z=108$ ) 化学性质研究和利用“化学分离器”研究  $Z=108, N=162$  附近 Hs 同位素的衰变性质研究工作。

## 2.6 112 号元素

自 20 世纪 70 年代中期以来, 人们就对 112 号元素的化学性质有着极其浓厚的兴趣, 其主要原因由于 112 号元素已经非常接近于超重岛的核心 (114 号元素), 越来越强的相对论效应对这些稳定岛附近元素的化学性质的影响如何引起了人们的关注。112 号元素可通过  $^{48}\text{Ca}$  轰击  $^{238}\text{U}$  靶直接产生<sup>[54-55]</sup>。以前关于 112 号元素的气相色谱实验均基于该核反应进行<sup>[56-58]</sup>, 但是结果都不理想。

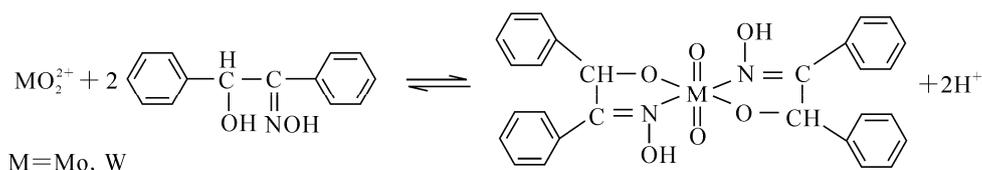
最新关于 112 号元素的实验是瑞士科学家在俄罗斯杜布纳通过  $^{48}\text{Ca}$  束流轰击  $^{242, 244}\text{Pu}$  靶产生的  $^{283}112$  进行的<sup>[8]</sup>, 利用在线快速气相化学分离技术和具有温度梯度的表面镀金的探测阵列装置, 观察到 5 个  $^{283}112$  的  $\alpha$ -SF 衰变链。实验结果发现 112 号元素是易挥发的金属, 与 Hg 具有类似的化学性质, 能够与 Au 原子形成金属键, 并且 112 号元素的挥发性大于 Hg。表明 112 号元素在元素周期表中的位置应该在 Hg 的正下方, 它们同属于第 12 族过渡金属。

## 3 我国在合成超重新核素及在超重核化学性质研究方面的发展

国内仅有中国科学院近代物理研究所从实验角度在超重核区开展了探索性研究, 十多年来在对反应截面低至 nb 量级、半衰期短至 ms 量级的超铀核素的合成和鉴别中积累了一些经验。2000 年通过  $^{241}\text{Am} (^{22}\text{Ne}, 4-5\text{n}) ^{258, 259}\text{Db}$  反应道借助于转轮收集探测装置首次成功地合成和鉴别了我国的第 1 个超重新核素  $^{259}\text{Db}$ <sup>[59]</sup>, 实验测定的半衰期为 0.5 s,  $\alpha$  衰变的能量为 9.47 MeV, 该实验结果已经得到美国伯克利实验室的验证。 $^{259}\text{Db}$  的合成与鉴别, 是我们开展超重核素研究工作的良好开端, 2003 年在兰州重离子加速器上用  $^{26}\text{Mg}$  离子束轰击  $^{243}\text{Am}$  靶, 产生了新同位素  $^{265}\text{Bh}$ <sup>[60]</sup>。通过观测新同位素  $^{265}\text{Bh}$  和它的已知子核  $^{261}\text{Db}$  和  $^{257}\text{Lr}$  之间的  $\alpha$  衰变的关联, 实现了对新核素的鉴别。实验中使用了 1 套新建立的具有母子核寻找模式的转轮收集探测系统。将该系统用于特殊的母-子核搜索模式, 从而大大减少了本底。共测得了 8 个  $^{265}\text{Bh}$  的  $\alpha$  衰变关联事件; 同时 4 个已知核  $^{264}\text{Bh}$  的衰变关联事件也被鉴别出来。实验测得  $^{265}\text{Bh}$  的  $\alpha$  衰变能量为  $(9.24 \pm 0.05)$  MeV, 半衰期为  $0.94 (+0.70/-0.31)$  s。超重元素 105 号 ( $^{259}\text{Db}$ )

和 107 号 ( $^{265}\text{Bh}$ ) 的合成与鉴别为我们开展超重元素的化学性质研究提供了良好的基础。

中国科学院近代物理研究所核化学组已经完成了等温气相热色谱快速化学分离装置 OLGA 的研制, 并利用氦喷嘴传输技术对  $^{252}\text{Cf}$  裂变源的短寿命 Tc 同位素进行了高效、快速的化学分离检验实验, 表明我们研制的快化分离装置已经能够正常工作, 可以用于超重元素的气相化学实验。目前已经利用该气相装置对第 5 族元素  $^{99}\text{Nb}$  的溴化物进行了气相试验, 以  $^{252}\text{Cf}$  源自发裂变产生短寿命  $^{99}\text{Nb}$  ( $t_{1/2}=15$  s) 为研究对象, 用高纯氮气/KBr 为载体从反冲靶室携带裂变产物到等温色谱柱, 高纯 HBr 作为反应气体, 在色谱柱的反应区生成挥发性的铌的溴化物, 在等温色谱柱中进行多次吸附/解离过程从而达到高效地分离, 然后经毛细管快速传输到探测器系统进行  $\gamma$  放射性的测量。实验结果表明, 经过快速气相化学分离后的  $\gamma$  能谱中只有 Nb、具有挥发性的 I 和 Xe 的  $\gamma$  线, 该实验装置对复杂的裂变产物具有良好的分离能力。根据实验得到的等温热色谱穿透曲线, 并且利用 Monte Carlo 模拟程序拟合曲线确定了形成的铌溴化物为  $\text{NbBr}_5$ , 它在石英表面的吸附焓为  $-95$  kJ/mol, 与文献值一致。我们将利用该装置进行在线的 Ta 溴化物及 Db 溴化物的气相色谱实验, 对第 5 族元素进行系统性的研究, 以便比较第 5 族元素溴化物挥发性的差异, 探讨相对论效应对超重元素化学性质的影响。另一方面, 我们还利用  $\alpha$ -安息香肟作为萃取剂针对微量的及短寿命的第 6 族元素 Mo, W 开展了一系列溶剂萃取条件实验<sup>[61-62]</sup>。对于稳定的微量 Mo, W 的液相萃取实验, 用分光光度法研究了萃取时间、pH、水相中盐酸浓度及有机相中萃取剂浓度对 Mo 和 W 的影响, 并对其萃取机理进行了初步讨论。结果表明, 以  $\alpha$ -安息香肟作为萃取剂, 在  $c(\text{HCl})=0.001\sim 4$  mol/L 范围内, 均可以很高的萃取率萃取钼和钨 (图 8)。在低浓度的盐酸及高浓度的盐酸中, 钼钨的萃取率均有所降低, 这是由于在低浓度的盐酸溶液中, 钼钨形成阴离子  $\text{MO}_4^{2-}$ , 而在高浓度的盐酸中钼钨形成阴离子的氧氯化物, 从而导致萃取率降低。根据参考文献以及对形成的  $\alpha$ -安息香肟-钼/钨络合物进行结构鉴定, 推断出,  $\alpha$ -安息香肟是以  $\text{MoO}_2^{2+}$  和  $\text{WO}_2^{2+}$  形式萃取钼和钨。其萃取机理如下:



对于短寿命的第6族元素 Mo, W 的萃取实验, 是以中子诱发  $^{235}\text{U}$  裂变所产生的裂变产物中的  $^{101}\text{Mo}$  ( $t_{1/2}=14.6$  min) 和核反应  $^{159}\text{Tb}$  ( $^{19}\text{F}$ , 4n, 5n) 产生  $^{174}\text{W}$  ( $t_{1/2}=31$  min),  $^{173}\text{W}$  ( $t_{1/2}=7.6$  min) 为研究对象, 实验发现该萃取体系可在 HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  介质中对第6族元素以  $\text{MO}_2^{2+}$  (M=Mo, W) 形式萃取, 且萃取达到平衡的时间很短(图9), 表明该体系可以用于短寿命  $^{265}\text{Sg}$  的化学性质研究, 为将来开展 Sg 的液相化学实验打下了良好的基础。

上述试验均基于将来研究超重元素 Sg(106号元素)的液相化学性质而进行的。从对106号元素同族轻的短寿命核素 Mo 与 W 的研究结果可知, 对于第6族元素而言,  $\alpha$ -安息香肟是一个选择性很高的萃取剂, 我们将利用此溶剂萃取系统在线研究106号元素的液相化学性质, 比较 Mo, W, Sg 的化学行为, 检验相对论效应的影响。

#### 4 总结和展望

近来更多的研究再次证明超铀元素或超重元素在元素周期表中的位置从104号元素开始, 填充在元素周期表的第7周期。到目前为止, 核化学家们对超重元素的化学性质已经进行了大量的实验研究, 在液相中已经研究了 Rf, Db, Sg 的化学性质, 在气相中研究了 Rf, Db, Sg, Bh, Hs 以及112号元素。从目前得到的关于超重元素的化学性质的实验结果可以看出, 在某些实验条件下, 超重元素的化学性质与同族的轻元素有一定的差异; 而考虑相对论效应的理论计算结果有时与实验结果一致, 但也有与实验结果相反的情况, 如第5族元素卤化物的挥发性。因此, 对于超重元素的化学性质研究具有重要的理论意义。

超重元素的合成与化学性质研究离不开核技术的发展, 通过提高束流强度及设计的特殊靶(如旋转靶)以增加超重元素的产额, 当然还必须要有在线的快速化学分离装置及探测装

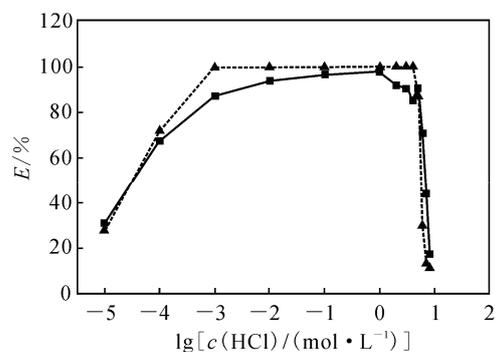


图8 盐酸浓度变化对钼、钨萃取的影响

Fig. 8 Extraction of Mo and W into  $\alpha$ -benzoinoxime as a function of HCl

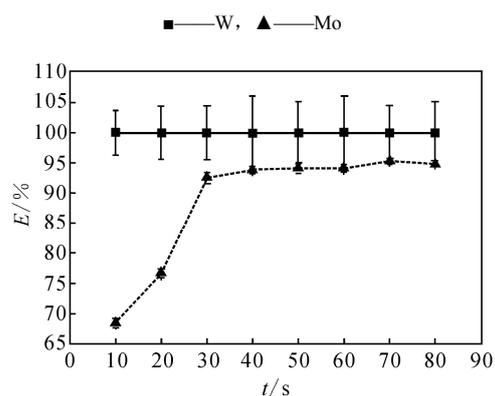


图9 振荡时间对  $^{101}\text{Mo}$ ,  $^{173}, ^{174}\text{W}$  萃取的影响

Fig. 9 Effect of shaking time on the extraction of  $^{101}\text{Mo}$ ,  $^{173}, ^{174}\text{W}$  with  $\alpha$ -benzoinoxime

$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$

■— $^{101}\text{Mo}$ , ▲— $^{173}, ^{174}\text{W}$

置。通过使用双幻核  $^{48}\text{Ca}$  作为束流, 丰中子的铀系元素作为靶材料, 使核化学家们研究长寿命的同位素成为可能。如果在  $Z=114$  周围存在相对长寿命的超重核, 这就为研究许多关于超重核甚至114号元素提供了可能。

到目前为止, 几乎所有的超铀元素的液相化学分离研究都是在大量的循环性重复但不是连续操作条件下进行的, 主要是使用计算机控制的 ARCA 和 AIDA 快速化学分离装置进行在线化学研究。随着科学技术的发展, 出现了 2

种能够进行连续操作的液相化学设备。1种是快速、自动、微型的分离装置——SISAK, 能够进行液液萃取及使用液闪法进行超重元素的 $\alpha$ -测量<sup>[63]</sup>。同时已经将物理上使用的充气谱仪BGS与SISAK化学实验装置结合起来, 这样不仅可以去除进入化学装置大量残余的束流, 同时也可以去除干扰实验结果的核反应副产物。目前, 已经运用这种技术对短寿命的104号元素<sup>257</sup>Rf ( $t_{1/2}=4$  s)进行了液相初步分离研究。另1种新发展的液相连续操作技术是三柱或多柱色谱柱分离装置, 利用这个技术已经对Rf<sup>[64]</sup>和Db进行过研究<sup>[65]</sup>。多柱技术的一个缺点是它限制了半衰期范围和分配系数, 但它最大的优点是可以研究半衰期在秒量级的同位素。由于连续操作, 可将这些研究扩展到反应截面在nb级水平的核素。

在超重元素的气相化学实验中, 热色谱和等温色谱是2种主要的化学分离手段, 通过测量热色谱中的沉积温度或等温色谱中的保留时间来确定超重元素化合物的吸附焓。近年来, 低温的热色谱设备和低温在线探测器已成功地应用于108号元素和112号元素的分离研究中, 温度梯度从室温到液氮温度(-196 °C), 可应用于研究易挥发性的化合物或气体化合物。同时, 人们也将以前未使用的技术以及化合物用于研究, 如将有机化合物用于超重元素的挥发性研究。电化学沉积等方法也将用于研究超重化学的性质。

#### 参考文献:

- [1] Pershina V. In the Chemistry of Superheavy Elements[M]. Schädel M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 31-94.
- [2] Schädel M. Chemistry of Superheavy Elements[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 368.
- [3] Hofmann S, Münzenberg G. The Discovery of the Heaviest Elements[J]. Rev Mod Phys, 2000, 72: 733.
- [4] Hofmann S, Heßberger F P, Ackermann D, et al. New Results on Elements 111 and 112[J]. Eur Phys J A, 2002, 14: 147.
- [5] Morita K, Morimoto K, Kaji D, et al. Experiment on the Synthesis of Element 113 in the Reaction  $^{209}\text{Bi} (^{70}\text{Zn}, n) ^{278}113$ [J]. J Phys Soc Jpn, 2004, 73: 2 593.
- [6] Oganessian Yu Ts, Utyonkov V K, Lobanov Yu V, et al. Experiments on the Synthesis of Element 115 in the Reaction  $^{243}\text{Am} (^{48}\text{Ca}, xn) ^{291-x}115$ [J]. Phys Rev C, 2004, 69: 021601.
- [7] Hofmann S, Ackermann D, Antalic S, et al. The Reaction  $^{48}\text{Ca}+^{238}\text{U}\rightarrow^{286}112^*$  Studied at the GSI-SHIP[J]. Eur Phys J A, 2007, 32: 251.
- [8] Eichler R, Aksenov N V, Belozero A V, et al. Chemical Characterization of Element 112[J]. Nature, 2007, 447: 72.
- [9] Trubert D, Le Naour C. In the Chemistry of Superheavy Elements[M]. Schädel M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 95-116.
- [10] Guillaumont R, Adloff J P, Peneloux A. Kinetic and Thermodynamic Aspects of Tracer-Scale and Single Atom Chemistry[J]. Radiochim Acta, 1989, 46: 169.
- [11] Türler A, Gregorich K E. In the Chemistry of Superheavy Elements[M]. Schädel M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 117-157.
- [12] Silva R, Harris J, Nurmia M, et al. Chemical Separation of Rutherfordium[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1970, 6: 871.
- [13] Kratz J V. In the Chemistry of Superheavy Elements[M]. Schädel M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 159-203.
- [14] Bilewicz A, Siekierski S, Kacher C D, et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104): Part I Thin Film Ferrocyanide Surfaces for the Study of the Hydrolysis of Rutherfordium[J]. Radiochim Acta, 1996, 75: 121.
- [15] Strub E, Kratz J V, Kronenberg A, et al. Fluoride Complexation of Rutherfordium (Rf, Element 104) [J]. Radiochim Acta, 2000, 88: 265.
- [16] Haba H, Tsukada K, Asai M, et al. Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5 219.
- [17] Toyoshima A, Haba H, Tsukada K, et al. Hexafluoro Complex of Rutherfordium in Mixed HF/HNO<sub>3</sub> Solutions[J]. Radiochim Acta, 2008, 96: 125.
- [18] Ishii Y, Toyoshima A, Tsukada K, et al. Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Investigated by Cation-Exchange Chromatography[J]. Chemistry Letters, 2008, 37: 288.
- [19] Gäggeler H W, Türler A. In the Chemistry of Superheavy Elements[M]. Schädel M. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003: 237.
- [20] Zvara I, Belov V Z, Chelnokov L P, et al. Chemical Separation of Kurchatovium[J]. Inorg Nucl Chem Lett, 1971, 7: 1 109.

- [21] Kadkhodayan B, Türler A, Gregorich K E, et al. On-Line Gas Chromatographic Studies of Chlorides of Rutherfordium and Homologs Zr and Hf[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 72: 169.
- [22] Türler A, Gäggeler H W, Gregorich K E, et al. Gas Phase Chromatography of Halides of Elements 104 and 105[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 160: 327.
- [23] Sylwester E R, Gregorich K E, Lee M D, et al. On-Line Gas Chromatographic Studies of Rf, Zr, and Hf Bromides[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88: 837.
- [24] Gregorich K E, Henderson R A, Lee D M, et al. Aqueous Chemistry of Element 105[J]. *Radiochim Acta*, 1988, 43: 223.
- [25] Pershina V. Solution Chemistry of Element 105: Part II Hydrolysis and Complex Formation of Nb, Ta, Ha and Pa in HCl Solutions[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 80: 75.
- [26] Kratz J V, Zimmermann H P, Scherer U W, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution: Halide Complex Formation and Anion Exchange Into Triisooctyl Amine[J]. *Radiochim Acta*, 1989, 48: 121.
- [27] Schädel M, Brüche W, Schimpf E, et al. Chemical Properties of Element 105 in Aqueous Solution: Cation Exchange Separations With Alpha-Hydroxyisobutyric Acid[J]. *Radiochim Acta*, 1992, 57: 85.
- [28] Tsukada K, Haba H, Asai M, et al. Adsorption of Db and Its Homologues Nb and Ta, and the Pseudo-Homologue Pa on Anion-Exchange Resin in HF Solution[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97: 83.
- [29] Zvara I, Belov V Z, Domanov V P, et al. Chemical Isolation of Neilsbohrium and Ekatantalum in the Form of the Anhydrous Bromide: II Experiments With a Spontaneously Fissioning Isotope of Neilsbohrium[J]. *Sov Radiochem*, 1976, 18: 328.
- [30] Gäggeler H W, Jost D, Kovacs J, et al. Gas Phase Chromatography Experiments With Bromides of Tantalum and Element 105[J]. *Radiochim Acta*, 1992, 57: 93.
- [31] Türler A. Gas Phase Chemistry Experiments With Transactinide Elements[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 72: 7.
- [32] Pershina V, Sepp W D, Bastug T, et al. Relativistic Effects in Physics and Chemistry of Element 105: III Electronic Structure of Hahnium Oxyhalides as Analogs of Group 5 Elements Oxyhalides[J]. *J Chem Phys*, 1992, 97: 1 123.
- [33] Ghiorso A, Nitschke M, Alonso J R, et al. Element 106[J]. *Phys Rev Lett*, 1974, 33: 1 490.
- [34] Lazarev Y A, Lobanov Y V, Oganessian Y T, et al. Discovery of Enhanced Nuclear Stability Near the Deformed Shells  $N=162$  and  $Z=108$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 624.
- [35] Düllmann Ch E, Türler A.  $^{248}\text{Cm} (^{22}\text{Ne}, xn) ^{270-x}\text{Sg}$  Reaction and the Decay Properties of  $^{265}\text{Sg}$  Reexamined[J]. *Phys Rev C*, 2008, 77: 064320.
- [36] Schädel M, Brüche W, Dressler R, et al. Chemical Properties of Element 106 (Seaborgium) [J]. *Nature*, 1997, 388: 55.
- [37] Schädel M, Brüche W, Jäger E, et al. Aqueous Chemistry of Seaborgium ( $Z=106$ ) [J]. *Radiochim Acta*, 1998, 83: 163.
- [38] Guseva L I, Tikhomirova G S. Ion-Exchange Procedure Developed for Isolation of Element 106 (Seaborgium) and Study of Its Chemistry in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  Solutions, With W as Imitator[J]. *Radiochemistry*, 2002, 44: 337.
- [39] Pfrepper G, Pfrepper R, Kronenberg A, et al. Continuous On-Line Chromatography of Short Lived Isotopes of Tungsten as Homolog of Seaborgium (Element 106) [J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88: 273.
- [40] Kronenberg A, Mohapatra P K, Kratz J V, et al. Anion-Exchange Behavior of Mo and W as Homologs of Sg (Element 106) in HCl and  $\text{HNO}_3$  as Well as in Mixed HCl-HF and  $\text{HNO}_3$ -HF Solutions[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 395.
- [41] Nash C S, Bursten B E. Comparisons Among Transition Metal, Actinide, and Transactinide Complexes: The Relativistic Electronic Structures of Cr ( $\text{CO}$ )<sub>6</sub>, W ( $\text{CO}$ )<sub>6</sub>, U ( $\text{CO}$ )<sub>6</sub>, and Sg ( $\text{CO}$ )<sub>6</sub>[J]. *New J Chem*, 1995, 19: 669.
- [42] Zvara I, Yakushev A B, Timokhin S N, et al. Chemical Identification of Element 106 (Thermochromatography of Oxochlorides) [J]. *Radiochim Acta*, 1998, 81: 179.
- [43] Pershina V, Fricke B. Group 6 Dioxidichlorides  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ , and Element 106, Sg): The Electronic Structure and Thermochemical Stability[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 8 748.
- [44] Vahle A, Hübener S, Dressler R, et al. Development of an Apparatus for Seaborgium Studies by High

- Temperature Gas Chromatography[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 2002, 481: 637.
- [45] Hübener S, Taut S, Vahle A, et al. Physico-Chemical Characterization of Seaborgium as Oxide Hydroxide[J]. Radiochim Acta, 2001, 89: 737.
- [46] Vahle A, Hübener S, Funke H, et al. Gas Chromatographic Studies of Oxide and Hydroxide Species of Tungsten-Model Experiments With Respect to the Physico-Chemical Characterization of Seaborgium (Element 106)[J]. Radiochim Acta, 1999, 84: 43.
- [47] Münzenberg G, Hofmann S, Hesßberger F P, et al. Identification of Element 107 by  $\alpha$  Correlation Chains[J]. Z Phys, 1981, A300: 107.
- [48] Pershina V, Bastug T. The Electronic Structure and Properties of Group 7 Oxychlorides,  $\text{MO}_3\text{Cl}$ , Where  $M=\text{Tc}$ ,  $\text{Re}$ , and Element 107,  $\text{Bh}$ [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 1 441.
- [49] Eichler R, Brüchele W, Dressler R, et al. Chemical Characterization of Bohrium (Element 107) [J]. Nature, 2000, 407: 63.
- [50] Münzenberg G, Armbruster P, Folger H, et al. The Identification of Element 108[J]. Z Phys A, 1984, 317: 235.
- [51] Düllmann C, Brüchele W, Dressler R, et al. Chemical Investigation of Hassium (Element 108) [J]. Nature, 2002, 418: 859.
- [52] Dvorak J, Brüchele W, Chelnokov M, et al. Doubly Magic Nucleus  $^{270}_{108}\text{Hs}_{162}$  [J]. Phys Rev Lett, 2006, 97: 242 501.
- [53] Dvorak J, Brüchele W, Chelnokov M, et al. Observation of the  $3n$  Evaporation Channel in the Complete Hot-Fusion Reaction  $^{26}\text{Mg}+^{248}\text{Cm}$  Leading to the New Superheavy Nuclide  $^{271}\text{Hs}$ [J]. Phys Rev Lett, 2008, 100: 132 503.
- [54] Oganessian Yu Ts, Itkis M G, Popeko A G, et al. Synthesis of Superheavy Elements With  $^{48}\text{Ca}$  Beams[J]. Nucl Phys A, 2001, 682: 108c.
- [55] Oganessian Yu Ts, Yeremin A V, Popeko A G, et al. Second Experiment at VASSILISSA Separator on the Synthesis of the Element 112[J]. Eur Phys J A, 2004, 19: 3.
- [56] Yakushev A B, Zvara I, Oganessian Yu Ts, et al. Chemical Identification and Properties of Element 112[J]. Radiochim Acta, 2003, 91 (8): 433.
- [57] Yakushev A B, Zvara I, Oganessian Yu Ts, et al. Chemical Identification and Properties of Element 112[J]. Nucl Phys A, 2004, 734: 204.
- [58] Gäggeler H W, Brüchele W, Düllmann C E, et al. Chemical and Nuclear Studies of Hassium and Element 112[J]. Nucl Phys A, 2004, 734: 208.
- [59] Gan Z G, Qin Z, Fan H M, et al. A New Alpha-Particle-Emitting Isotope  $^{259}\text{Db}$ [J]. Eur Phys J A, 2001, 10: 21.
- [60] Gan Z G, Guo J S, Wu X L, et al. New Isotope  $^{265}\text{Bh}$ [J]. Eur Phys J A, 2004, 20: 385.
- [61] Fan F L, Lei F A, Zhang L N, et al. Extraction Behavior of Mo and W as Homologs of Sg With  $\alpha$ -Benzoinoxime[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009, 27: 395.
- [62] Fan F L, Lei F A, Zhang L N, et al. Extraction Behavior of Short-Lived Isotopes of Mo/W Using  $\alpha$ -Benzoinoxime: A Model System for the Study of Seaborgium[J]. Radiochim Acta, 2009, 97 (6): 297.
- [63] Omtvedt J P, Alstad J, Bjørnstad T, et al. Chemical Properties of the Transactinide Elements Studied in Liquid Phase With SISAK[J]. Eur Phys J D, 2007, 45: 91.
- [64] Pfrepper G, Pfrepper R, Kraus R, et al. Ion Exchange Equilibria and Stoichiometry of Complexes of Element 104 and Hafnium in Hydrofluoric Acid Solutions[J]. Radiochim Acta, 1998, 80: 7.
- [65] Trubert D, Le Naour C, Guzman F M, et al. Chemical Isolation of Dubnium (Element 105) in Fluoride Media[J]. Radiochim Acta, 2002, 90 (3): 127.