

с. 413  
3-426

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО  
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА  
Химический факультет

Иво Звара

2591

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО НЕПРЕРЫВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Работа выполнена в Объединенном институте  
ядерных исследований.  
Лаборатория ядерных реакций**

Дубна 1966

2591

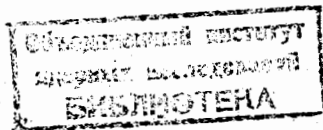
Иво Звара

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО НЕПРЕРЫВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный консультант  
член-корреспондент АН СССР  
Г. Н. Флеров\*

Работа выполнена в Объединенном институте  
ядерных исследований,  
Лаборатория ядерных реакций



Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

Предварительно защита назначена на 30 марта 1966 года.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Дата отправки автореферата " " \_\_\_\_\_ 1966г.

Ученый секретарь  
кандидат химич. наук

(Т.Н.Холодковская)

1

С развитием ядерных исследований предъявляются все более жесткие требования к методам радиохимического анализа. В Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ имеется мощный ускоритель тяжелых (многозарядных) ионов, которые используются для синтеза ядер новых далеких трансурановых элементов, протонноактивных изотопов, спонтанно делящихся изомеров ядер актинидных элементов и т.п. Эти исключительно интересные продукты образуются лишь с очень низкими выходами (максимально 1 ядро в секунду), к тому же в смеси с много большими количествами "побочных" продуктов, и имеют период полураспада ( $t_{1/2}$ ) не более 100 секунд. Физическими методами в настоящее время изучаются даже изотопы, образующиеся с выходом 1 ядро в несколько часов и имеющие  $t_{1/2}$  порядка 0,01 - 0,1 сек.

Для химической идентификации атомного номера таких нуклидов нужны экспрессные методы с высоким химическим выходом при обеспечении необходимой степени очистки. Анализ должен выполняться в виде непрерывного процесса. Многие возникающие задачи предъявляют очень высокие требования по всем названным показателям.

Известные методы радиохимического анализа не удовлетворяют этим требованиям. Они являются, как правило, периодическими. "Быстрыми" в настоящее время считаются методики, позволяющие выделить элемент из относительно сложной смеси за несколько минут /1/. Хорошая очистка достигается в них часто ценой низкого химического выхода. Методики очень специфичны для каждого элемента. Работы обычно ведутся с водными растворами. Анализ литературных данных показывает большие принципиальные преимущества использования газообразных веществ. Примером может служить непрерывное извлечение газообразных Kr, Xe, Br<sub>2</sub> и J<sub>2</sub> из осколков деления продуванием раствора урана-мишени газом /2,3/. Это дает возможность изучать секундные изотопы. Успех здесь обусловлен, конечно, исключительными химическими свойствами этих элементов. По ряду причин для других элементов методы с использованием газообразного состояния в радиохимическом анализе используются мало. По нашему мнению, однако, для большинства элементов могут быть созданы эффектив-

ные методы выделения, удовлетворяющие максимальным требованиям, если для них "освоить" такие вещества, как галогениды, карбонильные и металлоорганические соединения и др. При высоких температурах можно иметь газообразные окислы и галогениды почти всех элементов. Ряд процессов разделения элементов в виде газообразных соединений используется в химической и радиохимической технологии и это увеличивает надежды на успех.

Для изучения мы выбрали хлористые соединения, представляющие собой обширную группу сравнительно легко летучих веществ. Предлагается следующая общая схема процесса анализа (на примере использования хлоридов).

Получаемые атомы – продукты ядерной реакции, диффундирующие или вылетающие за счет отдачи из мишени, вводятся в газовый поток такого состава, который обеспечивает их быстрое хлорирование. Получаемые молекулы транспортируются потоком от мишени, проводится непрерывное разделение элементов с помощью различных физико-химических процессов, например, химического взаимодействия с твердым веществом или адсорбции, и нужный элемент подается к детектору излучения.

Эти процессы ранее не изучались и данная работа имеет целью обоснование такого рода методов, которые могут служить для разнообразных конкретных задач.

## II

### Образование и транспорт молекул хлоридов при взаимодействии атомов отдачи с хлоросодержащими газами /4,5,8/

Опыты проводились с продуктами деления урана нейтронами от Po-Be источников /4,5/ и с продуктами ядерных реакций, вызываемых тяжелыми ионами /6/. В последнем случае использовалась специальная аппаратура – "газовый пробник", работающая на внутреннем пучке циклотрона Лаборатории ядерных реакций.

Атомы вводились в газовый поток путем отдачи; толщина мишени была меньше их пробега. Раздельное изучение хлорирования и транспорта практически неосуществимо. В опытах можно было наблюдать суммарный результат этих двух процессов – эффективность переноса ( $\eta$ ). Она определялась как доля от общего количества изотопа введенного в газ, обнаруживаемая в газовом потоке на определенном заданном удалении от мишени. Для этого все радиоактивные продукты, уносимые газом, улавливались на расстоянии, при прохождении которого молекулы испытывали  $10^4$ – $10^6$  столкновений со стенками. После окончания опыта, продолжавшегося несколько часов, проводился радиохимический анализ на содержание данного радионуклида.

Предполагалось, что лучше всего должны транспортироваться молекулы высшего хлорида данного элемента, образованию которых будет способствовать присутствие свободного хлора. Для предотвращения адсорбции предполагалось использовать макроколичества "носителей".

Основным компонентом газового потока были  $Cl_2$ ,  $N_2$ , воздух,  $CO_2$  или Ar при давлении 1–1,5 ат. В качестве носителей испытывались хлориды некоторых элементов IV и V групп при парциальном давлении 0,1–1 мм рт. ст. Опыты проводились при температуре 200–300°.

Основные результаты по эффективности переноса состоят в следующем.

Атомы различных элементов после взаимодействия с парами носителей в разной степени способны к транспорту газовым потоком. Оказалось, что основные закономерности в эффективности переноса определяются только природой хлорсодержащего носителя и параметрами опыта. Они не зависят от присутствия свободного хлора и нечувствительны к природе легкого газа, основного компонента газового потока по объему. Эти газы сами по себе не способны переносить изучаемые элементы. Одинаковые закономерности наблюдались как при торможении атомов отдачи в присутствии хлоридного носителя, так и в том случае, когда атомы приводились в контакт с носителем только после предварительного замедления в инертном газе. Конкретные данные об эффективности переноса приведены поэтому в таблице только в зависимости от природы носителя и микроэлемента.

Т а б л и ц а

#### 1. Зависимость эффективности переноса от природы носителя

Изотоп	Неэффективные носители	Частичный перенос	Эффективные носители
Zr <sup>97</sup>	Cl <sub>2</sub> , TiCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub> , SeCl <sub>4</sub>	MoCl <sub>5</sub>	NbCl <sub>5</sub> , TaCl <sub>5</sub> , ZrCl <sub>4</sub>
Mo <sup>101,102</sup>	Cl <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub>	MoCl <sub>5</sub> , NbCl <sub>5</sub> , TaCl <sub>5</sub> , ZrCl <sub>4</sub>

#### 2. Зависимость эффективности переноса от природы микроэлемента

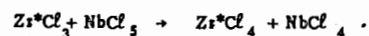
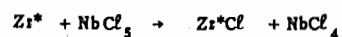
Носитель	Эффективно переносимые изотопы	Непереносимые изотопы
ZrCl <sub>4</sub>	Sa <sup>110</sup> , V <sup>48</sup> , Nb <sup>86,87,89</sup> , Mo <sup>101,102</sup> , Zr <sup>97</sup> , Hf <sup>170,171</sup>	In <sup>109</sup> , Sc <sup>44</sup> , Na <sup>24</sup> , Ln
NbCl <sub>5</sub>	Sa <sup>110</sup> , V <sup>48</sup> , Nb <sup>86,87,89</sup> , Mo <sup>101,102</sup> , Zr <sup>97</sup> , Hf <sup>170,171</sup>	In <sup>109</sup> , Sc <sup>44</sup> , Na <sup>24</sup> , Ln, Cf <sup>246</sup>

Следует еще отметить, что в случае неполного переноса повышение температуры и концентрации носителя, как правило, приводит к возрастанию  $\eta$ . В случае № 101-102 наблюдалась сложная зависимость  $\eta$  от температуры (рис. 1), которая, возможно, отражает превращения хлоридов молибдена.

Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения о картине процессов, определяющих перенос.

Атомы отдачи способны хлорироваться при взаимодействии с парами хлоридных носителей. В результате образуются молекулы высших хлоридов соответствующих элементов. Доказательство того, что микроэлемент находится в газовом потоке в виде молекул высшего хлорида имеет принципиальное значение в случае, когда желательно или необходимо работать с неизотопным носителем элемента, который требуется перенести, а также для разработки эффективных методов разделения. Оно основывается на следующих фактах: а) поведение элементов, образующих летучие хлориды, при переносе резко отличается от поведения элементов, для которых известны только нелетучие соединения; б) скорость диффузионного осаждения нетранспортирующихся изотопов на стенках аппаратуры согласуется с оценками этой величины для молекул хлоридов (см. гл. IV); в) в конкретном случае переноса  $\text{Hf}^{170,171}$  было показано, что при прохождении газового потока через фильтр из  $\text{KCl}$  эти изотопы задерживаются на  $\text{KCl}$ , что соответствует известным свойствам взаимодействия  $\text{HfCl}_4$  с  $\text{KCl}$ .

Реакция хлорирования может быть чисто тепловым процессом, как показывают опыты с предварительным торможением атомов в инертном газе. Видимо, она протекает в несколько стадий типа



По оценкам, скорость таких реакций достаточно большая и не может повлиять на процесс переноса. Возможность их протекания не ограничена по термодинамике. Экспериментальные данные свидетельствуют об общности такого взаимодействия. Следовательно, процесс хлорирования не определяет возможность переноса.

Эффективность переноса определяется, по-видимому, в процессе транспорта и зависит от адсорбционных свойств молекул хлоридов. Мы полагаем, что роль хлоридного носителя состоит в предупреждении адсорбции молекул микрокомпонента. Носитель покрывает активные центры адсорбции, модифицируя таким образом поверхность. Она становится практически однородной и теплота адсорбции, а, следовательно, и адсорбционное удерживание молекул имеет минимальное значение. Количественная сторона этих предположений рассматривается в диссертации с использованием изотермы

Лангмюра. Адсорбционные свойства можно оценивать по летучести, так как теплота физической адсорбции на неактивной поверхности близка к теплоте испарения адсорбата /7/. Как видно из таблицы, данный микроэлемент транспортируется газом, если летучесть хлорида носителя не превышает существенно летучесть хлорида микрокомпонента; с другой стороны, данный носитель является эффективным для элементов, образующих хлориды более летучие, чем хлорид-носитель. Это легко проследить, так как элементы в строках таблицы располагаются практически в порядке возрастания температуры кипения (возгонки) их хлоридов.

### III

#### Непрерывное разделение газообразных хлоридов /8/

Возможность непрерывного разделения хлоридов в потоке изучалась на примере соединений ниобия, тантала, циркония и гафния. Представлялось интересным изучить отделение хлоридов элементов IV группы от хлоридов элементов V группы, так как они близки по свойствам и являются взаимно эффективными носителями (см. предыдущую главу).

Мы считали, что перспективным способом разделения может быть взаимодействие паров хлоридов с хлоридами щелочных металлов при различной температуре. Образующиеся в этих системах двойные соединения типа  $\text{K}_2\text{ZrCl}_6$  и  $\text{KNbCl}_6$  различаются по термической прочности гораздо больше, чем сами хлориды по летучести. Отгонка из расплавов этих соединений применяется для разделения элементов в хлорном методе переработки руд /9/.

Нам казалось более целесообразным использовать для разделения твердые соединения. Для этого было предпринято изучение взаимодействия хлоридных паров с  $\text{KCl}$  в области сравнительно низких температур и соответственно низких равновесных давлений разложения. В радиохимическом анализе естественным требованием является применение минимально необходимых рабочих температур (если они выше комнатной) и минимальных количеств носителей.

Был разработан новый метод изучения с применением радиоактивных индикаторов. В потоке газа создавалось определенное постоянное парциальное давление пара хлорида ( $p_0$ ) путем хлорирования навески меченой окиси элемента с постоянной скоростью. Газовый поток пропусклся через трубку, заполненную  $\text{KCl}$ , вдоль которой температура падала.

Когда образуется двойное соединение, то на участке трубки, где температура падает на  $dT$ , должно задерживаться количество хлорида, пропорциональное  $\frac{dp}{dT}$

( $p$  - равновесное давление разложения двойного соединения). В результате опыта обнаруживалось некоторое распределение (зона) радиоактивности  $\xi(T)$ .

Когда

$$\log p = -B - \frac{A}{T},$$

то должно быть

$$\xi(T) = \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T^2} 10^{-\frac{A}{T}},$$

причем это имеет место только при температурах  $T < T_0 = \frac{A}{B - \log p_0}$ , а при больших температурах  $\xi(T) = 0$ .

В случае линейного падения температуры вдоль трубки легко получить аналогичное выражение для распределения радиоактивности в зависимости от координаты вдоль трубки ( $x$ ). Экспериментально найденное распределение хорошо согласуется с расчетным (рис. 2). Следовательно, метод позволяет довольно точно определять давление разложения двойных соединений и аналогичные величины. Нами изучены свойства двойных соединений в области низких температур, которая не доступна для изучения обычно используемым методом струи. Данные приведены на рис. 3. По ним рассчитаны значения термодинамических величин для реакции взаимодействия.

По мере перехода ко все более низким  $p_0$ , начиная с  $p_0$  порядка  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  ммрт.ст., в зависимости от природы хлорида наблюдалось новое явление. Вместо зон, показанных на рис. 2, возникали зоны как раз обратного характера, т.е. количество задержанного хлорида плавно нарастало по ходу газа со стороны высокой температуры и затем зона довольно резко обрывалась (рис. 4). В отличие от зоны двойного соединения, которая смещается к более низким температурам по мере понижения  $p_0$ , зоны обратного вида образуются в одном и том же температурном интервале независимо от дальнейшего понижения  $p_0$ .

Мы интерпретировали это явление предположением о хемосорбционном механизме образования зоны. При малых степенях заполнения поверхности  $\theta$  изотерма Лангмюра, выведенная из молекулярно-кинетических представлений, имеет вид

$$\theta = p e^{\frac{Q_a}{RT}},$$

где  $Q_a$  - теплота адсорбции /Т/.

Создавая в потоке постоянное  $p = p_0$ , мы должны получить распределение  $\psi(T)$ , соответствующее в одной своей ветви изобаре, описываемой приведенным уравнением. Анализ показывает, что  $\psi(T)$  должно иметь характер зеркального отражения зоны двойного соединения  $\xi(T)$ .

Следовательно, по форме поднимающейся ветви зоны можно определить теплоту адсорбции. Из опытных данных вычислены величины  $Q_a$  для  $TaCl_5$  на  $KCl$  и  $NbOCl_3$  на  $KCl$ . Они оказались близкими к теплотам образования двойного соединения, составляя соответственно 15-20 ккал/моль и 25-30 ккал/моль (по измерениям при различных  $p_0$ ). Такой результат не представляется неожиданным.

Как образование двойных соединений, так и хемосорбция были с успехом использованы для разделения хлоридов в потоке.

Типичные условия опыта были следующими: поток азота с расходом 20 л/мин, содержащий названные вещества с парц. упругостью пара порядка 0,1 мм рт. ст. (в случае макроколичеств) пропускаться через фильтр диаметром 35 мм и высотой 55 мм, заполненный  $KCl$  с размером частиц 2 мм. Температура фильтра выбиралась на основании данных, полученных при изучении взаимодействия в трубке. Было осуществлено непрерывное разделение макроколичеств  $ZrCl_4$  и  $NbCl_5$ ,  $ZrCl_4$  и  $NbOCl_3$  и микроколичеств  $HfCl_4$  от макроколичеств  $NbCl_5$ . Коэффициент разделения во всех случаях больше 100. (Чувствительность аналитического метода не позволяла определить больше 1% исходной активности; возможно, что разделение значительно лучше). На разделение фактически затрачиваются десятые доли секунды. Разделялись также два соединения ниобия  $NbCl_5$  и  $NbOCl_3$ . Рассмотрен вопрос о теоретически достижимой степени разделения в трубке с градиентом температуры и об оценке эффективности различных разделительных систем.

Если в газовом потоке имеются два вещества с парциальным давлением 1 ммрт.ст. то образуются две зоны типа, показанного на рис. 2, при температурах  $T < T_{01} = \frac{A_1}{B_1}$  и  $T < T_{02} = \frac{A_2}{B_2}$  (нумерация такая, что  $T_{01} > T_{02}$ ). Предположим, что нет других типов взаимодействия. Отношение разности  $T_{01} - T_{02}$  к ширине зоны первого вещества на половине высоты максимума ( $\Delta_T$ ), которое обозначим  $N$ , равно

$$N = \frac{T_{01} - T_{02}}{\Delta_T} = \frac{B_1}{\lg 2} \left(1 - \frac{A_2}{B_2} \frac{B_1}{A_1}\right).$$

В зону второго вещества попадает примерно  $\frac{1}{2^N}$  доля первого вещества и величина  $2^N$  представляет тогда коэффициент разделения. Исходя из таких оценок, можно по данным о свойствах двойных соединений оценивать пригодность различных систем для разделения. Так, например, для анализа смеси  $HfCl_4$  и  $TaCl_5$  имеем ( $p_{01} = p_{02} = 1$  мм рт. ст.)

	$T_{01} - 273$	$T_{02} - 273$	N
$HfCl_4 - TaCl_5$	176	108	6
$Na_2HfCl_6 - NaTaCl_6$	399	168	10
$K_2HfCl_6 - KTaCl_6$	660	304	12
$Cs_2HfCl_6 - CsTaCl_6$	840	468	12

Предложенный метод взаимодействия на градиенте может дать ценные сведения о разделительных системах, позволяя изучать механизм взаимодействия и равновесие в системах твердая фаза-газ. С помощью этого метода мы впервые показали, что в системе  $NbOCl_3 - KCl$  образуется двойное соединение /8/. Сопоставляя теоретическое распределение с опытным, можно судить о кинетике процессов. Метод может применяться для определения химического состояния микроэлемента в газе. Это проиллюстрировано на примере изотопов  $Hf^{170, 171}$ .

#### IV

#### О возможности химической идентификации атомов экагафия.

##### Предельные показатели метода /8/

В качестве одной из конкретных задач мы рассматривали возможность химической идентификации атомов новых элементов и изучения их химических свойств.

Г.Н. Флеров с сотрудниками синтезировали по реакции  $Pu^{242}(Ne^{22}, 4n)$  и идентифицировали физическими методами изотоп  $104^{260}$  с  $t_{1/2} = 0,3$  сек. Изотоп обнаруживается по спонтанному делению. В опытах регистрировался в среднем один акт спонтанного деления за 5 часов работы ускорителя /10/.

Закономерности ядерных свойств таковы, что изотоп 104 элемента можно "спутать" только с неизвестными пока изотопами соседних элементов. Поэтому химическая идентификация атомов 104 сводится к отделению их от ближайших элементов с  $Z < 104$ .

По существующей актинидной гипотезе Сиборга, известные тяжелые трансурано-вые элементы являются химическими аналогами последних членов лантанидного семейства, 104 элемент должен быть экагафнием, 105 - экатанталом и т.д. /11/. Элементы IV побочной группы образуют различные сравнительно летучие соединения, в том числе тетрахлориды. Хлориды элементов III группы являются типичными нелетучими солями. Такая существенная разница в свойствах соединений соседних элементов ряда обусловлена различным геометрическим строением молекул /12/. В отличие от плоских молекул  $LaCl_3$ , в тетраэдрических молекулах  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$  и т.п. центральный атом экранирован практически сплошной оболочкой из атомов хлора. Молекулы, соприкасаясь, взаимодействуют слабо и образуют решетку молекулярного типа, в которой они сохраняют свою индивидуальность.

Полученный нами экспериментальный материал свидетельствует о том, что установка типа газового пробника могла бы быть использована для идентификации атомов экагафия. Было показано, что изотопы гафия без потерь транспортируются на большое расстояние в присутствии таких носителей, как  $NbCl_5$  или  $ZrCl_4$  при темпера-

туре 200-300°. В то же время изотопы  $Na$ ,  $Sc$ , лантанидных элементов и  $Cf$  осаждаются на стенках газового тракта. Таким образом доказана возможность отделения актинидных элементов. В связи с предельными требованиями, предъявляемыми при работе со  $104^{260}$ , рассмотрен более подробно вопрос об экспрессности метода идентификации и о степени очистки от нетранспортирующихся элементов.

#### Экспрессность метода

Для прямого определения времени, затрачиваемого на химическую идентификацию атома в непрерывном процессе анализа, нами был разработан метод, основанный на периодической работе ускорителя и аппаратуры. Как показано на рис. 5, после выхода из системы для разделения (точка IV) газовый поток мог быть направлен по одной из двух идентичных линий А и Б с ловушками для транспортируемого элемента. С помощью электромеханического коммутирующего устройства, управляющего ускоряющим напряжением циклотрона и двумя электромагнитными клапанами на газовой линии, осуществлялся следующий цикл работы (рис. 6). Циклотрон включался на время  $t$  и на такое же время с задержкой  $t_r$  газ направлялся в ловушку А. Эта задержка равна времени прохождения газа от мишени до точки разветвления линий. Затем линия А закрывалась и на время  $t$  газ направлялся в ловушку Б. Цикл работы многократно повторялся, чтобы получить достаточно большую активность. Попадание радиоизотопа в линию Б показывает, что он движется медленнее газового потока. Причиной этой задержки ( $t_3$ ) является пребывание атомов и молекул в адсорбированном состоянии на поверхности трубок и разделительных фильтров. Если предположить, что  $t_3$  все время одинаково, то

$$t_3 = \frac{N_A t}{N_A + N_B}$$

где  $N$  - число атомов, обнаруженных в данной ловушке.

В действительности рассчитанное по этой формуле  $t_3$  представляет собой некоторое среднее значение. Таким образом можно определять пригодность выбранных условий для идентификации короткоживущих изотопов, используя для измерения  $t_3$  долгоживущие изотопы данного элемента. По оценкам можно определить времена  $t_3 > 0,1$  сек.

В конкретном случае  $Hf^{170, 171}$  было найдено, что время переноса ( $=t_r + t_3$ ) этих изотопов на газовом пробнике составляет ~ 0,4 секунды.

#### Коэффициент очистки

В данном разделе рассматривается очистка элементов IV группы от элементов III группы и других нетранспортирующихся элементов. В таблице на стр. 5

указание об отсутствии переноса означает, что в ловушке было обнаружено  $\leq 1\%$  количества изотопа, введенного в газ. Как правило, перед ловушкой устанавливался фильтр, заполненный фторопластовой стружкой. На нем обычно обнаруживалась только небольшая доля активности, задержанной в трубке.

Важные данные были получены при изучении распределения нетранспортирующихся изотопов вдоль четырехметровой трубки (между точками II и IV на рис. 5), по которой проходил газовый поток. На рис. 7 показан результат опыта. По оси ординат отложены активности изотопа на единицу длины трубки в зависимости от координаты вдоль трубки ( $x$ ). Координата отсчитывалась от точки II. Характерной чертой распределения является экспоненциальный спад на большом отрезке. Он показывает, что вероятность попадания изотопа на стенку трубки не зависит от  $x$ . Исключение составляет начальный участок длиной 5-10 см, где должен сказываться неустановившийся режим течения газа.

Для интерпретации данных мы воспользовались уравнениями массопередачи. Диффузионный поток на единицу площади поверхности стенок равен произведению парциального давления компонента ( $p$ ) на коэффициент массоотдачи ( $K_r$ ). В случае турбулентного потока в гладкой трубе круглого сечения

$$K_r = 0,023 \frac{D}{R T d} \cdot Re^{0,83} Sc^{0,44},$$

где  $D$  - коэффициент диффузии,  $d$  - диаметр трубы,  $Re$  - критерий Рейнольдса,  $Sc$  - критерий Шмидта /13/.

Вероятность осаждения на единицу длины трубки равна отношению диффузионного потока на стенку на этом отрезке к количеству вещества, переносимого через трубку.

При установившемся течении газа отношение этих величин действительно не зависит от координаты. Тогда вероятность можно записать как  $\frac{0,693}{x_{1/2}}$  и назвать  $x_{1/2}$  длиной полусаждения. Расшифровывая критериальную зависимость, можно получить формулу:

$$x_{1/2} = 7,53 \frac{u^{0,17} d^{1,17} \nu^{0,39}}{D^{0,56}},$$

где  $u$  - линейная скорость газа и  $\nu$  - коэффициент кинематической вязкости газа.

Как видно,  $x_{1/2}$  довольно сильно зависит от  $D$ .

Расчет по этому уравнению ( $D$  оценивалось по формуле Джиллиленда) приводит к следующим значениям  $x_{1/2}$  в см.

	NaCl	ScCl <sub>3</sub>	LaCl <sub>3</sub>
расчет	18	24	23
опыт (см. рис. 7)	15,4±1,1	21,3±0,9	26,2±1,8

Различие в опытных значениях  $x_{1/2}$  статистически значимо. Соотношение и абсолютные значения рассчитанных  $x_{1/2}$  находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Метод осаждения на трубке может дать поэтому дополнительные сведения о состоянии микроэлемента в газовой фазе. Эта возможность ранее не была замечена /14/.

На длине в 4 метра коэффициент очистки от указанных элементов должен был бы достигать  $20^{20} = 10^6$ . Опытное значение равно 100 и лишь редко несколько больше. Это указывает, по-видимому, на перенос активности в виде аэрозолей (если считать, что адсорбция на стенке практически полностью необратима) и на принципиальную возможность существенного улучшения очистки.

В диссертации обсуждаются некоторые количественные оценки, относящиеся к адсорбционной задержке. Это явление определяет в сущности экспрессность методики и, с другой стороны, играет положительную роль в процессе очистки от нетранспортирующихся элементов.

## В ы в о д ы

1. Предложена общая схема методов непрерывного экспрессного радиохимического анализа продуктов ядерных реакций, основанная на использовании газообразных соединений. На примере использования хлоридов в качестве рабочих веществ изучены основные физико-химические процессы, лежащие в основе предлагаемого метода: хлорирование атомов отдачи в газовой фазе, транспорт микроэлемента газовым потоком, непрерывное разделение хлоридов.

2. Атомы отдачи, взаимодействуя с парами летучих хлоридов переходных элементов ("носители"), хлорируются путем тепловой реакции. Образуются молекулы высших хлоридов соответствующих элементов. Взаимодействие носит общий характер. В зависимости от природы носителя и от параметров опыта микрокомпонент в различной степени способен транспортироваться газовым потоком. Условием эффективного транспорта является подавление адсорбции. При сравнительно низких температурах это достигается выбором носителя, действие которого состоит в адсорбционном покрытии активных центров, т.е. в модификации поверхности. Носители не являются специфичными.



3. Эффективным методом разделения смеси газообразных хлоридов при небольших их концентрации в газовом потоке является взаимодействие с хлоридами щелочных металлов при различной температуре, приводящее или к образованию твердых двойных соединений или к хемсорбции летучего хлорида. Предложен метод изучения разделительных систем подобного рода с использованием взаимодействия потока газа с твердым веществом при постепенно падающей температуре по ходу газа. Метод позволяет изучать равновесие, механизм и кинетику процессов взаимодействия, может служить для определения химического состояния микроэлемента в газе. Предложен критерий для сравнительной оценки эффективности различных делительных систем на основе двойных соединений.

4. Предложен метод прямого измерения времени, затрачиваемого на химическую идентификацию атомов в непрерывном процессе анализа. Определение проводится с использованием долгоживущих изотопов изучаемого элемента. Изучена кинетика диффузионного осаждения нетранспортирующихся молекулярных продуктов из газового потока на стенки трубки. Скорость осаждения измеряется настолько точно, что по ней можно судить о состоянии микроэлемента в газовой фазе.

При определенных условиях осуществлено количественное выделение изотопов гафния из продуктов ядерных реакций с примерно 100-кратной очисткой от элементов III группы. Прямым измерением показано, что на процесс выделения, очистки и транспорта к детектору излучения затрачивается не более 0,4 секунды. Показана принципиальная возможность существенного улучшения степени очистки без замедления метода анализа. Разработанная конкретная методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым в задаче идентификации очень короткоживущих изотопов экагафния, образующихся в количестве считанных атомов.

х х х

Основной материал диссертации изложен в работах /4,5,6,8/ и докладах на совещании по исследованиям с многозарядными ионами (Дубна, октябрь 1964) и на III Чехословацкой радиохимической конференции (Либлице, сентябрь 1964).

#### Л и т е р а т у р а

1. Y. Kusaka, W.W. Meinke, Rapid Radiochemical Separations, NAS-NS3104, Washington, 1961.
2. C.R. Dillard, R.M. Adams, H. Finston, A. Turkevich, Radiochemical Studies, The Fission Products, p. 624, NNES Div. IV, New York, 1951.

3. G.J. Perlow, A.F. Stehney, Phys. Rev., 107, 776 (1957).
4. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Су Хун-чуй, Л.К. Тарасов. Препринт ОИЯИ, 1006, Дубна 1962; Доклады АН СССР, 143, 555 (1963).
5. И. Звара, Т.С. Зварова, М. Крживанек, Ю.Т. Чубурков. Радиохимия 7, вып. 1 (1968).
6. И. Звара, Т.С. Зварова, Р. Цалетка, Ю.Т. Чубурков, М.Р. Шалаевский. Препринт ОИЯИ, P-2548, Дубна, 1966.
7. Я. де Бур. Динамический характер адсорбции. Изд. ИЛ, М., 1962.
8. И. Звара, Л.К. Тарасов. Ж. неорганич. химия, 7, 2665 (1962).
9. И.С. Морозов. Ж. прикладной химии, 33, 1685 (1960). Автореферат Докторской диссертации. М., 1962.
10. Г.Н. Флеров и др. Атомная энергия, 17, 310 (1964).
11. Г. Сиборг, Дж. Кап. Актиниды, стр. 394. Изд. ИЛ, М., 1955.
12. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, Rhaca, 1960.
13. Я. Циборовский. Процессы химич. технологии. ГХИ, Л., 1958.
14. M.N. Ozolsk. Trans. Amer. Nucl. Soc., 6, 265 (1962)
15. И.С. Морозов, А.Т. Симонич. Ж. неорганич. химии, 2, 1907 (1957).
16. И.С. Морозов, В.А. Крохин. Ж. неорганической химии, 8, 2378 (1963).
17. И.С. Морозов, Сун Инь-чжу. Ж. неорганической химии, 4, 2551 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел  
22 февраля 1966 г.

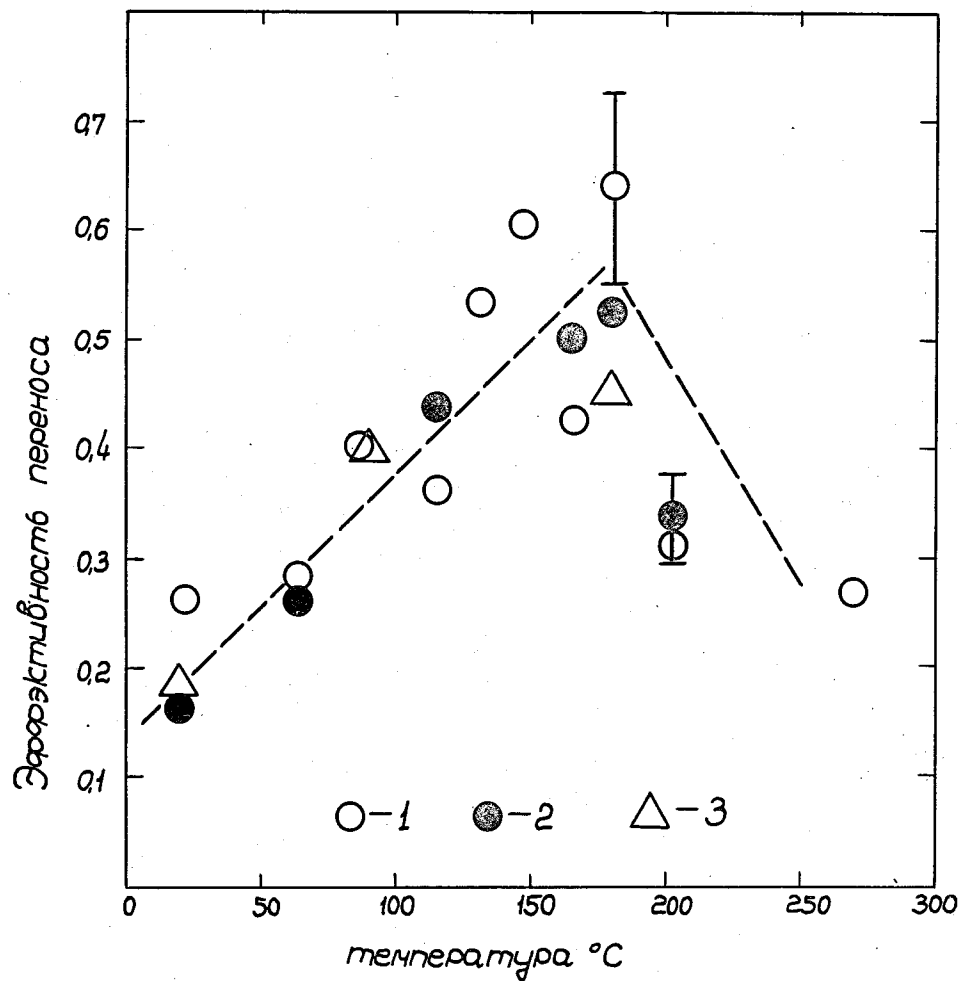


Рис. 1. Температурная зависимость эффективности переноса  $Mo^{101,102}$ .

1 -  $TiCl_4$  (2 мм рт.ст.) +  $N_2$ ; 2 -  $TiCl_4$  (2 мм рт.ст.) +  $Cl_2$ ;  
 3 -  $SaCl_4$  (4 мм рт.ст.) +  $Cl_2$ .

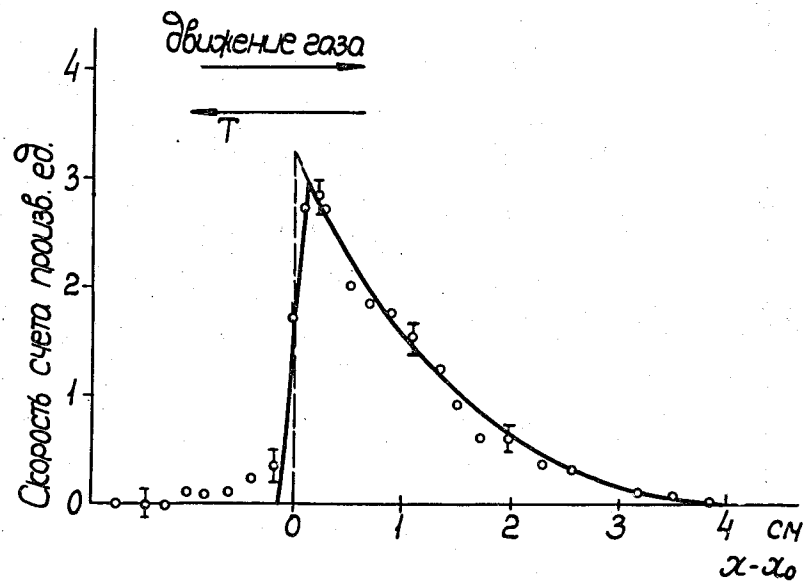


Рис. 2. Сравнение экспериментального распределения  $TaCl_5$  на слое  $KCl$  (точки) с расчетом. Пунктир: теоретическое распределение, сплошная кривая: теоретическое распределение с учетом неизбежного искажения при промере через щель конечной ширины. Исходные данные для расчета:  $A = 4820$ ,  $T_0 = 575^\circ K$ ,  $\frac{dT}{dx} = 24^\circ / \text{см}$ .

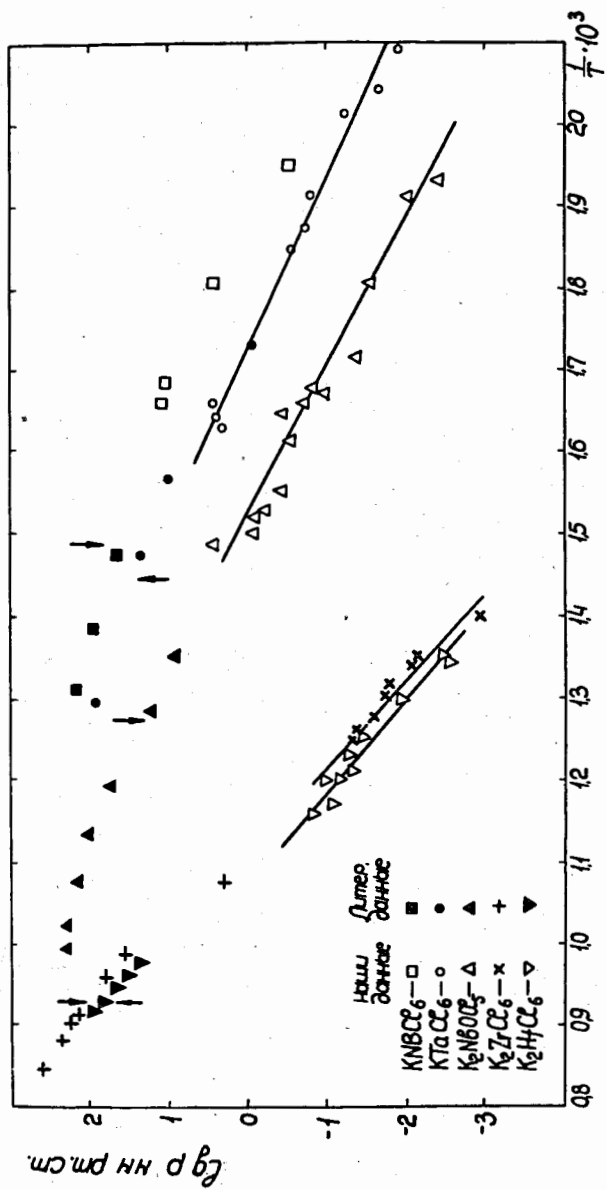


Рис. 3. Равновесное давление разложения двойных соединений в зависимости от температуры.  
 Литература: KNbCl<sub>6</sub> /15/, KTaCl<sub>6</sub> /15/, K<sub>2</sub>NbOCl<sub>5</sub> /16/, K<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> /17/, K<sub>2</sub>HfCl<sub>6</sub> /17/

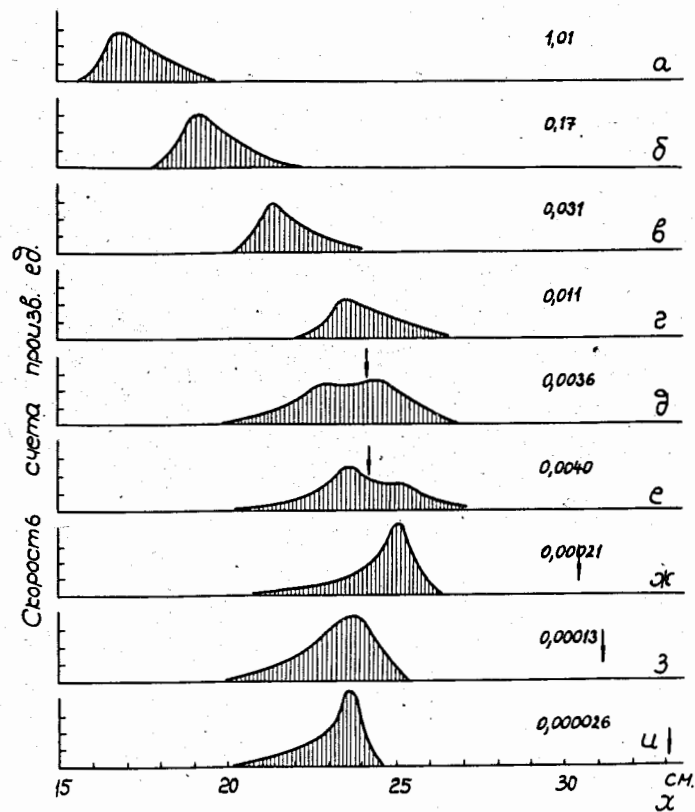


Рис. 4. Форма и положение зоны NbOCl<sub>3</sub> в зависимости от величины P<sub>0</sub>.  
 Цифры означают p<sub>0</sub> в мм рт.ст. Стрелками показано положение фронта зоны двойного соединения по экстраполяции данных опытов абвг.

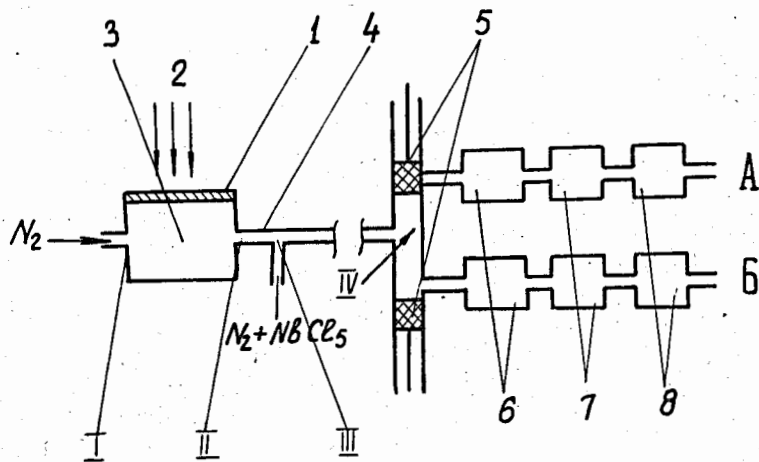


Рис. 5. Схема экспериментальной установки (газовый пробник).  
 1 - мишень, 2 - пучок ускоренных ионов, 3 - газовое пространство за мишенью, 4 - четырехметровая трубка, 5 - клапан, 6, 7, 8 - ловушка.

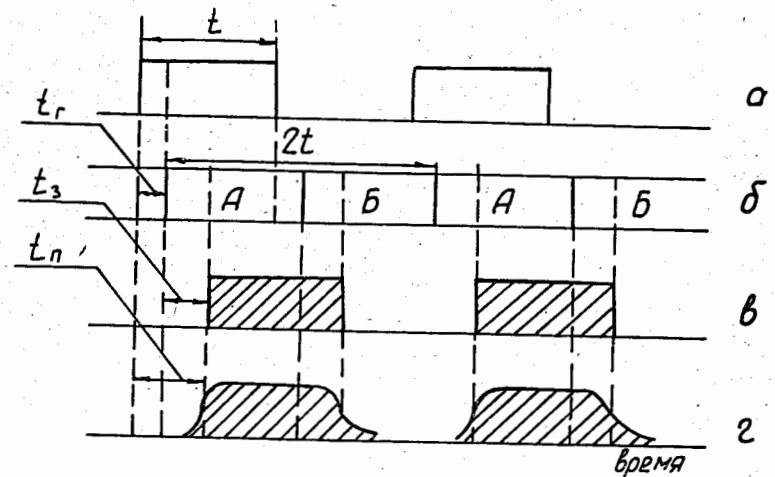


Рис. 6. Режим работы в опытах по определению времени переноса:  
 а) интенсивность пучка ионов, б) работающая линия, в) концентрация активности в газе в точке IV в идеальном случае, г) то же, в реальном случае.

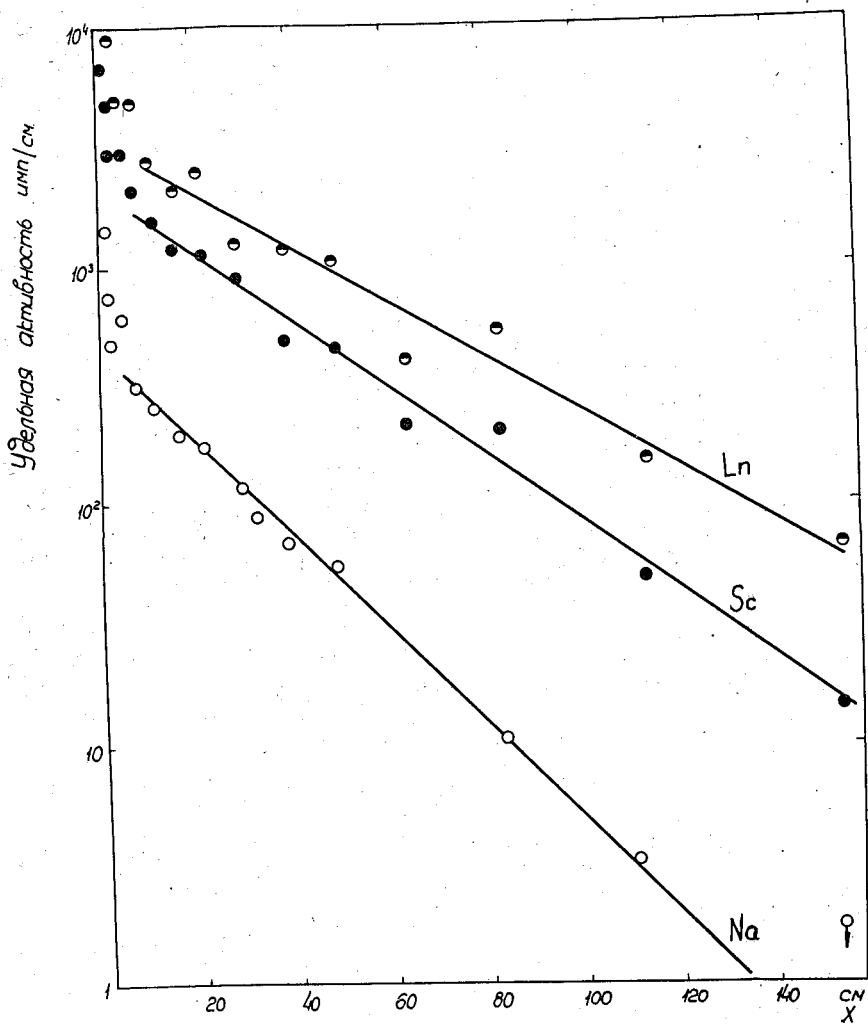


Рис. 7. Распределение активности вдоль трубки в опыте с носителем  $NbCl_5$ .  
 Условия опыта:  $d = 2,8$  мм, расход азота 22 мл/мин,  $T=550^\circ K$ .