

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

6-84-849

Нгуен Конг Чанг, А.Колачковски,  
А.Ф.Новгородов

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ДИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1984

Как было показано в работе В.К.Ильина и др.<sup>/1/</sup>, трихлорид европия при температурах выше 700 К и трихлориды самария и иттербия при температурах выше 900 К восстанавливаются водородом до дихлоридов. Благодаря более низким, чем у трихлоридов, упругостям паров дихлоридов, процессы восстановления и отгонки позволяют проводить глубокую очистку солей самария, европия и иттербия от других элементов редкоземельной группы<sup>/1,2/</sup>. Несмотря на очевидную эффективность, аналогичные методики не использовались в радиохимической практике при работе с редкоземельными элементами, имеющими устойчивое двухвалентное состояние. Поэтому мы сочли полезным провести изучение поведения микроколичеств самария, европия и иттербия в процессах их хлорирования, восстановления и термохроматографирования в токе  $\text{HCl} + \text{H}_2$  и оценить перспективы выделения, очистки и концентрирования этих элементов методом газовой термохроматографии в открытых кварцевых колонках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были выполнены с радиоактивными изотопами  $^{145,153}\text{Sm}$ ,  $^{155,156}\text{Eu}$  и  $^{169}\text{Yb}$ . Газами-реагентами служили смеси хлористого водорода и водорода с объемным содержанием водорода от 1 до 97,5%. Хлорирование проводили при температуре  $1373 \pm 20$  К. Схема очистки и дозирования газов, устройство термохроматографической колонки /ТХК/ и другие детали экспериментов аналогичны описанным в работе<sup>/3/</sup>. В качестве ТХК использовались кварцевые трубки с внутренним диаметром 10 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорирование микроколичеств самария, европия и иттербия быстро проходило при 50%-м содержании водорода в смеси  $\text{HCl} + \text{H}_2$ : через 3-4 минуты более 98% этих элементов выносилось из высокотемпературной стартовой зоны ТХК. Повышение содержания водорода в смеси заметно замедляло процесс хлорирования /рис.1/. В ТХК европий даже при небольших концентрациях водорода /1 об. %/ адсорбировался в зоне, центр тяжести которой находится при  $T_a = 1193 \pm 20$  К /рис.2/. Для самария независимо от отношения  $\text{H}_2 / \text{HCl}$  наблюдалась только одна адсорбционная зона с  $T_a = 815 \pm 20$  К. Характер распределения иттербия вдоль ТХК в значительной

Объемная доля адсорбента  
в смеси с газом

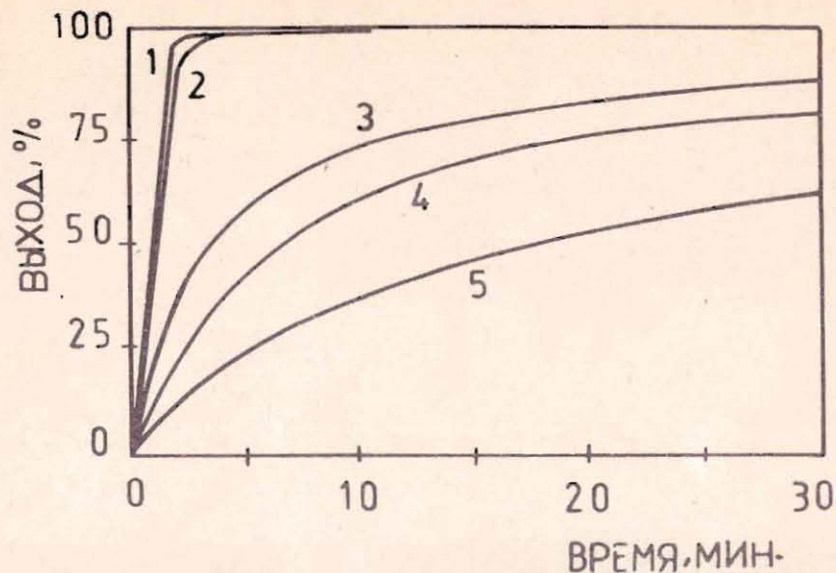


Рис.1. Выходы хлорирования и улетучивания Eu, Sm, Yb.  $T = 1370$  K,  $V = 20$  см<sup>3</sup>/мин, состав газов /объемн./: 1. Sm, Yb, 50% HCl + 50% H<sub>2</sub>, 2/ Eu, 50% HCl + 50% H<sub>2</sub>, 3. Yb, 7,5% HCl + 92,5% H<sub>2</sub>, 4. Yb, 5% HCl + 95% H<sub>2</sub>, 5. Yb, 2,5% HCl + 97,5% H<sub>2</sub>.

степени определяется составом газовой смеси: если содержание водорода  $\leq 90\%$ , он полностью адсорбируется при  $815 \pm 20$  K, а в случае 97,5% H<sub>2</sub> около 95% этого элемента адсорбируется при  $T_a = 1193 \pm 20$  K /рис.3/. Таким образом, наиболее вероятно, что на кварцевой ТХК адсорбируется при  $T_a = 1193 \pm 20$  K EuCl<sub>2</sub> и YbCl<sub>2</sub>, а при  $T_a = 815 \pm 20$  K - SmCl<sub>3</sub> и YbCl<sub>3</sub>, как и трихлориды всех других р.з.э.

Уникальное по отношению к другим лантанидам свойство европия - легкое восстановление трихлорида в смесях HCl-H<sub>2</sub> до дихлорида открывает очень эффективный путь для глубокой очистки радиоактивных изотопов этого элемента от сложных смесей лантанидов - продуктов различных ядерных реакций. На рис.4 в качестве примера показано разделение микроколичеств EuCl<sub>2</sub> и GdCl<sub>3</sub>. Трихлориды других р.з.э. ведут себя аналогично гадолинию.

На основании полученных результатов нами была предпринята попытка выделения микроколичеств легких р.з.э. из весомых количеств европия, облученного протонами высокой энергии /8 ГэВ/. Как можно видеть на рис.4, из 2 мг европия за 1 час в газовой фазе, содержащей 50 об.% водорода, удается выделить до 90% гадолиния. В этих же условиях выходы трихлоридов Nd, Ce и La составляют 73, 33 и 28% соответственно. Увеличение количества европия приводит к существенному уменьшению выходов трихлоридов

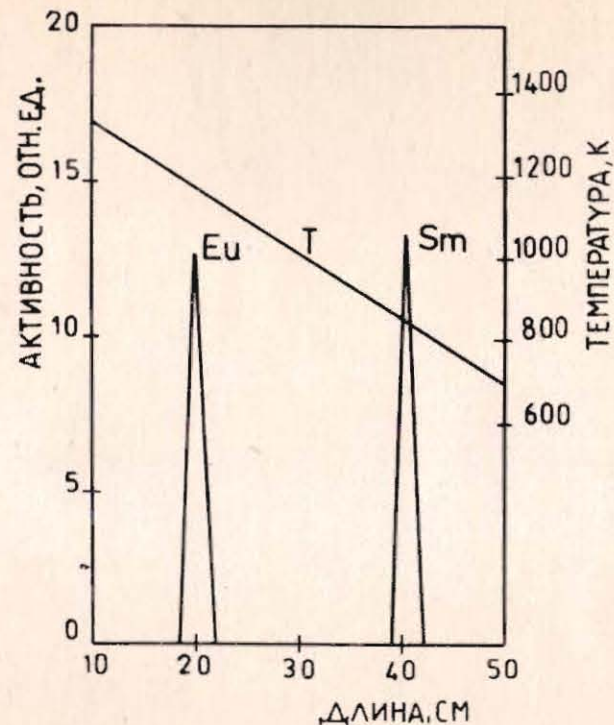


Рис.2. Термохроматограммы хлоридов Eu, Sm.  $T = 1370$  K,  $\tau = 30$  мин, поток газов: 10 см<sup>3</sup>/мин HCl + 10 см<sup>3</sup>/мин H<sub>2</sub>, диаметр колонки 1,25 мм.

всех указанных элементов, что пока не может быть удовлетворительно объяснено.

Попытка решения обратной задачи отделения микроколичеств европия от макроколичеств других р.з.э. и, в частности, выделения <sup>155</sup>Eu из облученного нейтронами самария также оказалась безуспешной /рис.5/, что обусловлено конденсационным механизмом переноса трихлоридов р.з.э. по ТХК. Из рисунка видно, что с увеличением количества самария зона его адсорбции смещается в высокотемпературную область и перекрывается с зоной EuCl<sub>2</sub>, причем, как и ожидалось, достигаемое обогащение <sup>155</sup>Eu уменьшается с ростом количества самария. Такое поведение трихлоридов р.з.э. отмечалось ранее в работах /3-5/, где было показано, что симметричные в случае микроколичеств зоны адсорбции хлоридов с увеличением количеств р.з.э. смещаются в высокотемпературную область и становятся несимметричными.

Результаты данной работы показывают, что существование в газовой фазе, содержащей хлористый водород и водород, дихлоридов

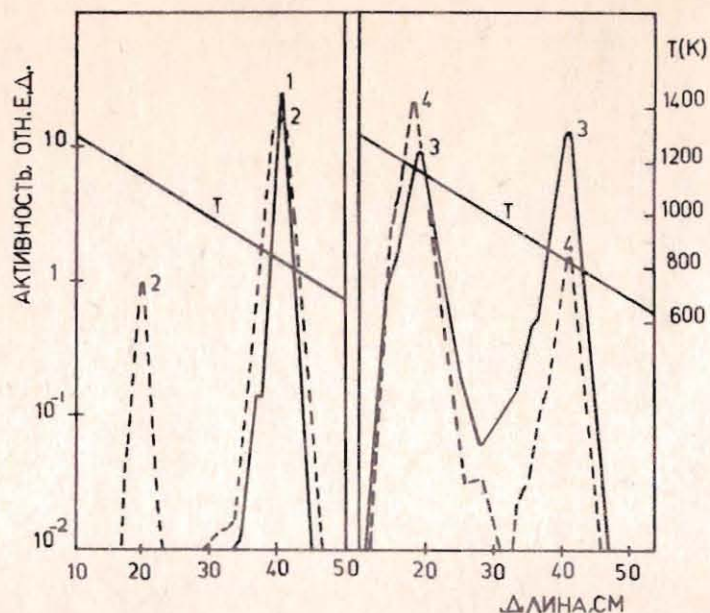


Рис.3. Термохроматограммы хлоридов Yb.  $T=1370$  К,  $V = 20$  см<sup>3</sup>/мин,  $\tau = 60$  мин, диаметр колонки 1,25 мм состав газов /объемн./: 1. 90%Н<sub>2</sub> + 10%НСl, 2. 92,5%Н<sub>2</sub> + 7,5%НСl, 3. 95%Н<sub>2</sub> + 5%НСl, 4. 97,5%Н<sub>2</sub> + 2,5%НСl.

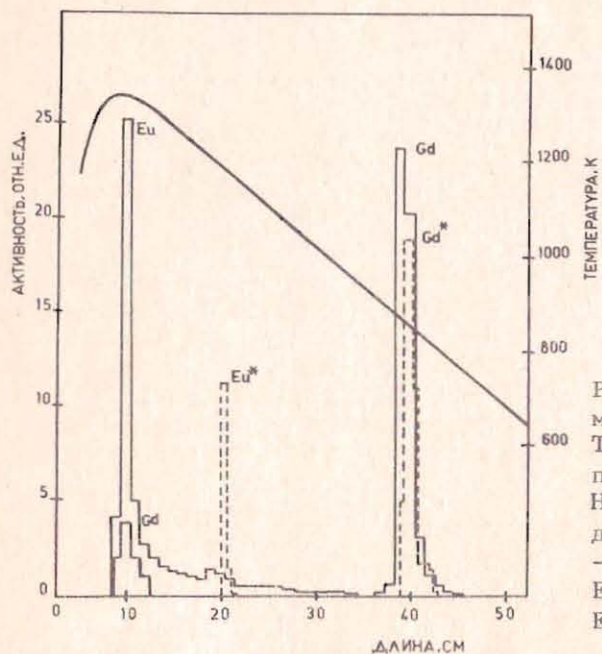


Рис.4. Термохроматограммы хлоридов Gd и Eu,  $T = 1370$  К,  $\tau = 60$  мин, поток газов: 10 см<sup>3</sup>/мин НСl + 10 см<sup>3</sup>/мин Н<sub>2</sub>, диаметр колонки 1,25 мм. --- - микроколичества Eu и Gd, ——— - 2 мг Eu и микроколичество Gd.

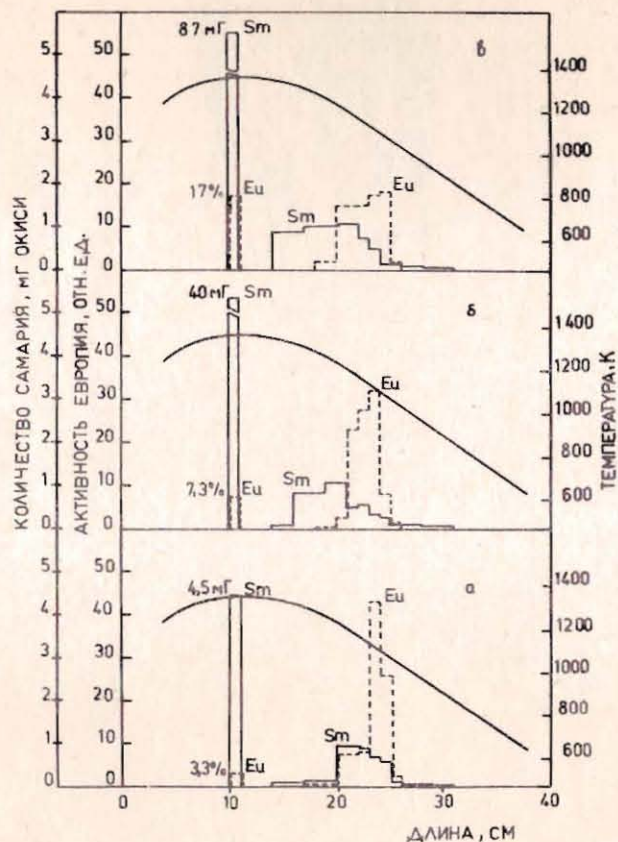


Рис.5. Термохроматограммы хлоридов Sm и Eu.  $T=1370$  К,  $\tau = 60$  мин, поток газов 20 см<sup>3</sup>/мин НСl + 20 см<sup>3</sup>/мин Н<sub>2</sub>, диаметр колонки 10 мм, микроколичество Eu, количество Sm /в окиси/: а - 10 мг, б - 50 мг, в - 100 мг.

европия и иттербия может быть успешно использовано для их термохроматографического отделения от других р.з.э. в открытых кварцевых колонках только для случая истинных микроколичеств разделяемых р.з.э. Это, естественно, ограничивает область применения изученного эффекта в препаративной радиохимии р.з.э., однако он может быть использован в исследованиях поведения субхлоридов других элементов и в частности актиноидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин В.К., Червонный А.Д., Кренев В.А. МНХ, 1976, 21, с. 614.
2. Неограниченные синтезы. Часть II, п/р Д.И.Рябчикова, ИЛ., М., 1951, с. 72.

3. Нгуен Конч Чанг и др. Радиохимия, 1984, 25, с. 60.
4. Merinis J. Theses, A21, Orsay, 1965.
5. Travníkov S.S., Davydov A.V., Myasoedov B.F. J. Radioanal Chem., 1975, 25, p. 17.

Рукопись поступила в издательский отдел  
26 декабря 1984 года.

Внимание организаций и лиц, заинтересованных в получении публикаций Объединенного института ядерных исследований

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.

СООБЩЕНИЯ, КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ, ПРЕПРИНТЫ И СБОРНИКИ ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИЙ, ИЗДАВАЕМЫЕ ОБЪЕДИНЕННЫМ ИНСТИТУТОМ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ЯВЛЯЮТСЯ ОФИЦИАЛЬНЫМИ ПУБЛИКАЦИЯМИ.

Ссылки на СООБЩЕНИЯ и ПРЕПРИНТЫ ОИЯИ должны содержать следующие элементы:

- фамилии и инициалы авторов,
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс публикации,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы /при необходимости/.

Пример:

1. *Первушин В.Н. и др. ОИЯИ, Р2-84-649, Дубна, 1984.*

Ссылки на конкретную СТАТЬЮ, помещенную в сборнике, должны содержать:

- фамилии и инициалы авторов,
- заглавие сборника, перед которым приводятся сокращенные слова: "В кн."
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс издания,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы.

Пример:

*Колпаков И.Ф. В кн. XI Международный симпозиум по ядерной электронике, ОИЯИ, Д13-84-53, Дубна, 1984, с.26.*

*Савин И.А., Смирнов Г.И. В сб. "Краткие сообщения ОИЯИ", № 2-84, Дубна, 1984, с.3.*

Нгуен Конг Чанг, Колачковски А., Новгородов А.Ф. 6-84-849  
Исследование термохроматографического поведения дихлоридов редкоземельных элементов

Исследовано поведение микроколичеств самария, европия и иттербия в процессах их хлорирования, восстановления и термохроматографирования в потоке  $\text{HCl} + \text{H}_2$ . Установлено, что микроколичества европия при небольших концентрациях водорода /1 об.%/ , а иттербия при 97,5 об.%  $\text{H}_2$  восстанавливаются до дихлоридов, которые адсорбируются на кварцевой трубке при  $1193 \pm 20$  К и поэтому могут быть отделены от трихлоридов других РЗЭ, адсорбирующихся при  $815 \pm 20$  К. Попытки использовать эту методику для отделения макро-микроколичества европия от других лантанидов оказались безуспешными.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод авторов

Nguyen Cong Tchamg, Kolatchkovsky A., Novgorodov A.F. 6-84-849  
Investigation of Thermochromatographic Behaviour of Rare Earth Dichlorides

The behaviour of samarium, europium and ytterbium microquantities has been investigated during their chlorination, reduction and thermochromatography in the  $\text{HCl} + \text{H}_2$  flux. It has been found that microquantities of europium and ytterbium are reduced to dichlorides at the hydrogen concentration 1 percent by volume and 97.5 percent by volume, respectively. These dichlorides are adsorbed on the quartz tube at  $1193 \pm 20$  K and, therefore, can be separated from trichlorides of other rare-earth elements which are adsorbed at  $815 \pm 20$  K. The attempts to employ this technique for separation of europium macro-microquantities from other lanthanides were unsuccessful.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984