

16
3-42



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

И.Звара, Л.К. Тарасов

P-957

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $NbCl_5$
И $TaCl_5$ С KCl С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Дубна 1962 год

И.Звара, Л.К.Тарасов

P-957

1463/2 нр.
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $NbCl_5$
И $TaCl_5$ С KCl С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

ПОСЛЕДНИЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

Дубна 1962 год

А н н о т а ц и я

Для изучения закономерностей взаимодействия хлоридов *Zr*, *Hf*, *Nb* и *Ta* с хлористым калием применялась методика с использованием радиоактивных индикаторов. Пары хлоридов в смеси с газом — носителем пропускались через трубку, заполненную *KCl*, вдоль которой поддерживался градиент температуры, после чего измерялось распределение радиоактивности вдоль трубки.

Была получена температурная зависимость давления пара хлоридов указанных элементов над их двойными соединениями с *KCl* в области сравнительно низких температур.

Abstract

To study the interaction of *Zr*, *Hf*, *Nb* and *Ta* chlorides with potassium chloride the radioactive indicators were used. The vapours of labeled chlorides in the stream of a carrier — gas were passed through a tube filled with *KCl*, along which a known temperature gradient was maintained. Then the radioactivity distribution along the tube was measured.

The temperature dependence was obtained of the vapour pressure of the above chlorides over their double compounds with *KCl* in a comparatively low temperature range.

Во многих случаях летучие хлориды переходных металлов образуют с хлоридами щелочных металлов весьма устойчивые двойные соединения. Диаграммы плавкости систем летучий хлорид - хлорид щелочного металла и термодинамические свойства соединений изучали И.С. Морозов с сотрудниками^{/1-3/} и другие авторы^{/4-6/}. Эти исследования представляют большой интерес для технологии очистки в хлорном методе переработки руд^{/7,8/}.

На наш взгляд, перспективно использование подобного рода систем для решения некоторых радиохимических задач. С развитием ядерной физики постоянно выдвигаются требования дальнейшего сокращения продолжительности радиохимического разделения. Его задачей обычно является селективное, необязательно количественное выделение одного элемента из сложной смеси или же разделение двух соседних элементов. Переход от химии в растворах к работе с газообразными соединениями может привести к значительному сокращению времени разделения. Для разработки различных вариантов такого рода методик важно изучить взаимодействие паров летучих хлоридов с хлоридами щелочных металлов.

Экспериментальная часть

Схема опыта.

Для изучения систем летучий хлорид - хлорид щелочного металла мы применили новую методику, основанную на использовании радиоактивных индикаторов. Применяемая аппаратура изображена схематически на рис. 1. Летучий хлорид получался непосредственно в ходе эксперимента. В расширенную часть кварцевой трубки 1, помещенную в передвижную печь 2, загружалась лодочка 3 со смесью меченой окиси металла и угля. Через трубку пропусклась струя хлора с известной объемной скоростью. На время опыта предварительно разогретая печь 2 надвигалась на участок с лодочкой, и по падению активности в лодочке можно было следить за скоростью образования хлорида. Большую часть окисла можно прохлорировать при почти постоянной скорости образования хлорида^{/9/}, т.е. получить в потоке газа практически постоянное парциальное давление пара летучего хлорида. Газообразная смесь поступала в узкую часть трубки 1, заполненную на определенном участке плотным слоем хлористого калия 4. Вдоль слоя по ходу газа создавался контролируемый температурный градиент при помощи печи 5, имеющей секционную обмотку. В зависимости от начального парциального давления хлорида в газе и от механизма взаимодействия с KCl летучий хлорид задерживался на различных участках слоя KCl , т.е. при разной температуре. После хлорирования ~ 60% окисла опыт прекращался. Трубка вынималась из печи, и для сведения баланса измерялось распределение радиоактивности вдоль слоя KCl и остаточная активность на лодочке. Таким образом определялось местонахождение и "форма" зоны, в виде которой распределился хлорид.

Приготовление препарата для хлорирования.

В качестве радиоактивных индикаторов применялись Zr^{95} , Ni^{181} , Nb^{95} , Ta^{182} по 10 мкюри на опыт. Щавелевокислые растворы известного количества изотопного носителя

(10^{-5} – 10^{-2} г на один опыт) смешивались в платиновом тигле с несколькими каплями раствора радиоактивного изотопа с высокой удельной активностью (1–0,5 кюри/г). К раствору добавлялось поверхностно-активное вещество и порошкообразный уголь по 20 мг на опыт. Смесь высушивалась под инфракрасной лампой в течение нескольких часов, затем содержимое тигля распределялось по лодочкам и непосредственно перед опытом лодочки в течение часа нагревались до 300° в токе сухого хлора.

Условия проведения опыта:

Хлорирование проводилось в широкой части кварцевой трубки 1 с внутренним диаметром 12 мм при объемной скорости хлора 4–30 мл/мин (по реометру) и температуре печи 600 – 800° . Применяемый хлор предварительно высушивался серной кислотой и пропусклся через раскаленный уголь. Активность в лодочке измерялась счетчиком 7 через окно в свинцовой защите 8, скорость счета непрерывно регистрировалась самописцем. Узкая часть кварцевой трубки 1 диаметром 6/4 мм фиксировалась по оси стальной трубки 6 диаметром 18/12 мм, вставленной в печь 5 для выравнивания градиента температуры. Трубка заполнялась хлористым калием, предварительно прокаленным при 500° . Средний размер частиц KCl – 0,2 мм, насыпной вес – $1,05$ г/см³. Трубка помещалась в печь за 30 минут до начала опыта, и устанавливалась скорость течения хлора. Режим течения газа через слой характеризовался модифицированным числом Re порядка 0,1.

На обмотку печи 5 подавалось стабилизированное напряжение, прогрев до установления стационарного распределения температуры длился 8 часов. Распределение температуры по оси печи определялось термопарой платинородий–платина и ртутным термометром. Температурный градиент составлял примерно 20° /см.

Распределение радиоактивности вдоль трубки измерялось сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaI 40х40 мм через щель в свинцовой защите толщиной 10 см. Ширина щели составляла 1,5 или 7 мм.

Результаты и обсуждение

При воздействии паров летучего хлорида, например $TaCl_5$, на кристаллический KCl возможно образование конденсированной фазы, содержащей $TaCl_5$. Это, очевидно, происходит тогда, когда давление паров $TaCl_5$ больше его равновесного давления над конденсированной фазой в системе KCl – $TaCl_5$ при данной температуре. Такой фазой могут быть расплавы, образующиеся в этой системе, или соединение $KTaCl_6$ ^{/6/}. В наших опытах температура слоя KCl была на всех участках ниже эвтектической температуры системы KCl – двойное соединение, поэтому следовало ожидать, что будет образовываться только кристаллический $KTaCl_6$. Для реакции разложения этого соединения



константа равновесия равна равновесному давлению пятихлористого тантала – P . В первом приближении

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

(1)

При прохождении непрерывной струи паров $TaCl_5$ с начальным давлением P_0 через трубку,

заполненную KCl , вдоль которой температура падает, образование $KTaCl_6$ должно начаться при температуре T_0 , определяемой из (1):

$$T_0 = \frac{A}{B - \log P_0}, \quad (2)$$

т.е. в некоторой точке x_0 , если отсчитывать координату x вдоль оси печи по направлению движения газа.

Будем считать, что в каждой точке постоянно имеется термодинамическое равновесие. Тогда на любом последующем участке dx слоя KCl , на котором температура падает на dT , количество задержанного $TaCl_5$ будет пропорционально соответствующему изменению равновесного давления $-dP$. Распределения $\phi(x)$, $\xi(T)$ концентрации $TaCl_5$ вдоль трубки будут тогда пропорциональны соответствующим производным $-\frac{dP}{dx}$ и $\frac{dP}{dT}$. Подставляя (1), имеем

$$\xi(T) = -\frac{k}{T^2} 10^{-\frac{A}{T}} \quad \text{при} \quad T < T_0, \quad (3)$$

где k — числовой коэффициент.

Если на рассматриваемом участке слоя температура падает линейно

$$T = T_1 - rx,$$

где r — градиент $^{\circ}K/cm$, то окончательно

$$\phi(x) = \frac{k r}{(T_1 - rx)^2} 10^{-\frac{A}{T_1 - rx}} \quad x > x_0 \quad (4)$$

$$\phi(x) = 0 \quad x \leq x_0. \quad (5)$$

Выведенные формулы справедливы, очевидно, и для случая простой конденсации паров в трубке без KCl . В качестве уравнения (1) используется тогда уравнение для давления насыщенного пара.

"Форма" зоны, найденная экспериментально, хорошо согласуется с рассчитанной по уравнениям (4), (5). Такое сравнение показано на рис. 2. Изображение зоны получено при измерении через щель шириной 1,5 мм. Совпадение, вероятно, было бы еще лучше при измерении с бесконечно узкой щелью, когда изображение получается не искаженным.

Следовательно, рассматриваемую методику можно использовать в свою очередь для определения зависимости давления разложения двойных соединений и давления насыщенного пара индивидуальных веществ от температуры.

Результаты, полученные нами при изучении взаимодействия хлоридов с KCl , приведены в таблице 1 и вместе с имеющимися литературными данными (полученными методом струи) представлены на рис. 3. В таблице 2 дана сводка результатов, полученных методом наименьших квадратов.

Состав соединений принимался на основе литературных данных^{/2,3,6,5/}.

При изучении взаимодействия продуктов хлорирования окиси ниобия с KCl при сравнительно большой их парциальной упругости пара $P_0 \sim 1$ мм рт.ст., зависимость T_0 от P_0 соответствовала данным о свойствах $KNbCl_6$ ^{/3/}. При $P_0 = 10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт.ст. получались зоны формы (4), (5), но значения T_0 были существенно больше, чем экстраполированные величины для $KNbCl_6$. В промежуточной области P_0 получались ясно выраженные две зоны вида (4), (5).

Т а б л и ц а 1

Упругость пара летучих хлоридов над их двойными соединениями с KCl

P С	$K_2 Zr Cl_6$	$K_2 Hf Cl_6$	$K Ta Cl_6$	$KNb Cl_6$	$K Cl - Nb O Cl_3$				
$t^{\circ}C$	$P Zr Cl_4$ мм.рт.ст.	$t^{\circ}C$	$P Hf Cl_4$ мм.рт.ст.	$t^{\circ}C$	$P Ta Cl_5$ мм.рт.ст.	$t^{\circ}C$	$P Nb Cl_5$ мм.рт.ст.	$t^{\circ}C$	$P Nb O Cl_3$ мм.рт.ст.
440	0,0012	466	0,0033	204	0,014	238	0,36	244	0,0041
467	0,0072	471	0,0029	216	0,026	281	3,5	250	0,011
472	0,0081	498	0,013	224	0,070	320	14,2	281	0,032
485	0,016	526	0,035	250	0,18	330	16,5	310	0,051
402	0,018	536	0,054	261	0,21			324	0,17
509	0,028	552	0,051	269	0,30			326	0,12
520	0,047	557	0,069	330	3,0			330	0,22
525	0,048	559	0,10	335	2,8			335	0,42
		577	0,085	340	2,3			347	0,33
		587	0,156					372	0,48
								383	0,70
								394	1,01
								400	3,3

Т а б л и ц а 2

Система	Интервал $^\circ K$	Соединение	Давление разложения $\log P$ мм.рт.ст.	ΔH разл. ккал/моль	ΔS разл. кал/моль град.
$ZrCl_4 - KCl$	710-800	K_2ZrCl_6	$12,03 - \frac{10580}{T}$	$48,5 \pm 3,0$	42 ± 4
$HfCl_4 - KCl$	730-860	K_2HfCl_6	$9,52 - \frac{8850}{T}$	$40,5 \pm 1,9$	30 ± 2
$NbCl_5 - KCl$	510-600	$KNbCl_6$	-	-	-
$TaCl_5 - KCl$	470-610	$KTaCl_6$	$8,38 - \frac{4820}{T}$	$22,0 \pm 0,8$	$25,1 \pm 0,8$
$NbOCl_3 - KCl$	510-680		$8,36 - \frac{5480}{T}$	$25,1 \pm 1,2$	25 ± 2

В параллельных опытах по конденсации пара в трубке без KCl также получены две зависимости для давления насыщенного пара, хорошо согласующиеся (см. рис.4) с литературными данными по упругости пара $NbCl_5$ и $NbOCl_3$ (точнее в системе $NbOCl_3-Nb_2O_5$ - газ)^{12/}. Когда к хлору, применяемому для хлорирования, подмешивался воздух, то даже при $P_0 > 1$ мм.рт.ст. зависимость T_0 от P_0 в обеих сериях опытов соответствовала результатам, полученным при низких P_0 . Это, вероятно, означает, что при малых количествах Nb_2O_5 , взятых для хлорирования, вместо $NbCl_5$ получался главным образом $NbOCl_3$ (по-видимому, за счет неполного удаления O_2 из хлора).

В таком случае полученные данные указывают на то, что в системе $KCl - NbOCl_3$ образуется химическое соединение и что с помощью KCl можно отделить $NbCl_5$ от $NbOCl_3$. В свете этих предположений было бы очень интересно изучить диаграмму плавок-ти $NbOCl_3 - KCl$.

Нижний предел доступных нам P_0 определялся удельной активностью применяемых радиоизотопов и составлял около 10^{-4} мм рт.ст. Мы ожидали, что по мере понижения P_0 и, следовательно, T_0 начнут сказываться адсорбция паров на поверхности KCl или, возможно, падение скорости реакции образования двойного соединения. Мы наблюдали, что начиная с давлений 10^{-2} мм рт.ст. для $TaCl_5$, 10^{-3} мм рт.ст. для $NbOCl_3$ и 10^{-4} мм рт.ст. или ниже для $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ форма зоны меняется. Она приобретает характер зеркально-го отражения зоны, изображенной на рис. 2. Количество осажденного хлорида плавно возрастает вдоль слоя KCl и затем сравнительно резко падает до нуля. Этот обрыв с понижением P_0 имеет тенденцию к перемещению в область более высокой температуры. В промежуточной области давлений наблюдалось наложение этих двух форм зон. По нашему мнению, это указывает на то, что имеет место адсорбционный механизм образования зоны. Действительно, так как коэффициент адсорбции возрастает с понижением температуры, форма зоны должна иметь обратный характер, чем (4) и (5), причем, резкость обрыва зоны будет зависеть от кинетики процесса адсорбции. Можно показать, что при достаточно сильной зависимости коэффициента адсорбции от температуры, обрыв зоны должен смещаться в сторону более высокой температуры по мере понижения P_0 ; его положение зависит также от продолжительности опыта. Если коэффициенты адсорбции изучаемых соединений отличаются не слишком сильно, то преобладание адсорбционного механизма должно сказываться при тем более низких P_0 , чем больше термическая прочность двойного соединения. Так качественно объясняются все наблюдаемые явления. Аналогичные эффекты могли бы быть вызваны образованием твердых растворов летучего хлорида в KCl , однако, такой механизм нам представляется маловероятным. Используемый метод позволяет получить ценные дополнительные сведения при изучении аналогичных систем и, как показано выше, может применяться для измерения равновесного давления разложения соединений и давления насыщенного пара индивидуальных веществ. О точности и воспроизводимости получаемых результатов можно судить по данным, полученным нами для $KTaCl_6$. Разброс экспериментальных точек в этом случае хорошо согласуется с оценкой точности определения T_0 ($\pm 3^\circ$) и точности сведения баланса активности ($\pm 20\%$ или лучше). Данные для других соединений имеют больший разброс. Это вызвано некоторыми специфическими причинами: $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ довольно сильно реагируют с кварцем^{/13/}. При хлорировании Nb_2O_5 , как отмечалось выше, образуются два соединения. Эти явления приводят к снижению точности определения T_0 и сведения баланса радиоактивности. Теплотехнические расчеты показали, что при условиях наших опытов процесс охлаждения газа при движении по трубке и тепловые эффекты протекающих процессов не должны заметно сказываться на распределении температуры вдоль трубки с KCl , измеренном до опыта. Прямые опыты с изменением объемной скорости хлора в указанных выше пределах и изменением времени хлорирования показали, что нет никаких систематических отклонений, вызванных этими переменными. В опытах по конденсации паров в трубке без KCl из-за заведомо худших условий теплообмена всегда применялись только минимальные скорости газа.

Вероятно, для данной методики справедлива оценка, данная методу струи^{/14/}: точность полученных результатов ниже, чем при применении других методов, но вероятность больших систематических ошибок мала. В отличие от метода струи, данный метод имеет преимущества в почти полном использовании всего имеющегося вещества, в возможности исследования существенно меньших давлений, в независимости относительной точности результатов от абсолютной величины давления. Его недостатком является ограничение диапазона исследуемых давлений и, в некоторых случаях, - возможность неоднозначной интерпретации результатов.

В ы в о д ы

1. Предложена методика изучения бинарных систем с одним летучим компонентом с использованием радиоактивных индикаторов.
2. Получены некоторые термодинамические данные для соединений K_2ZrCl_6 , K_2HfCl_6 , $KNbCl_6$, $KTaCl_6$, $KCl-NbOCl_3$.
3. Изучено взаимодействие паров $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $NbOCl_3$ с KCl в широком диапазоне давлений.

Авторы выражают благодарность за ценные советы и обсуждения результатов И.С. Морозову, а также Ан.Н. Несмеянову.

Л и т е р а т у р а

1. И.С. Морозов, Д.Я. Толтыгин. Изв. АН СССР, Отдел хим. наук, 1920 (1959).
2. И.С. Морозов, Сунь Инь-чжу, Ж. неорг. химии, 4, 678 (1959).
3. И.С. Морозов, А.Т. Симович. Ж. неорг. химии, 2, 1907 (1957).
4. L.S. Howell, R.C. Sommer, H.H. Kellogg, AIME Trans., 209 193 (1957).
5. А.П. Палкин, Н.Д. Чиканов. Ж. неорг. химии, 4, 898 (1959).
6. K. Huber, E. Jost. Helv. Chem. Acta. 41, 2411 (1958).
7. И.С. Морозов. Ж. прикладн. химии, 33, 1685 (1960).
8. R.V. Horrigau. J. of Metals 7, 1118 (1955).
9. И.С. Морозов, С.А. Стефанюк. Ж. неорг. химии, 3, 2366 (1958).
10. H. Schafer, L. Bayer, H. Lehmann. Z. anorg. allg. Chem. 268, 268 (1952).
11. H. Schafer, F. Kahlenberg. Z. anorg. allg. Chem. 305, 291 (1960).
12. G. Meyer, J.F. Oosterom, W.J. Ooveren. Rec. Trav. Chim. 80, 502 (1961).
13. O. Rahlfs, W. Fischer. Z. anorg. allg. Chem. 211, 349 (1933).
14. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, Москва, Изд. АН СССР, 1961, стр. 31.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 апреля 1962 года.

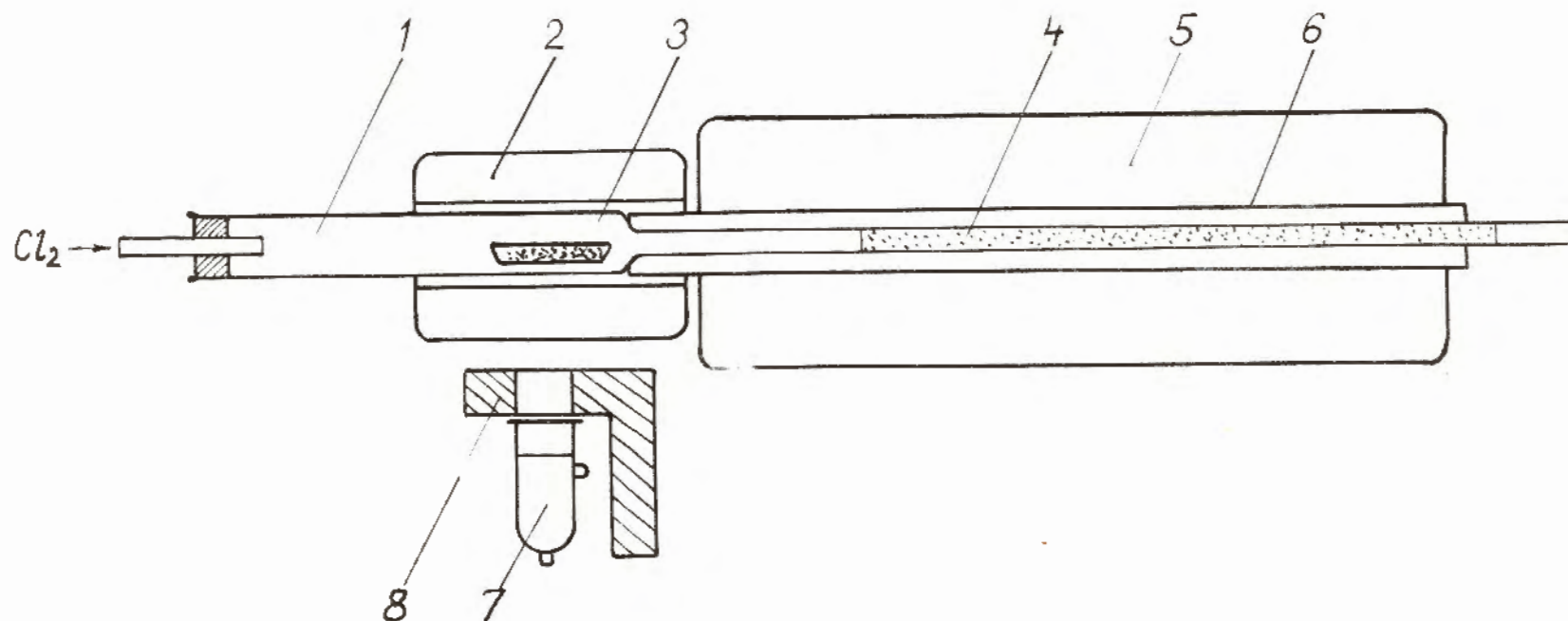


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения взаимодействия летучих хлоридов с хлористым калием. 1 - трубка для хлорирования, 2 - передвижная печь, 3 - лодочка, 4 - слой KCl , 5 - печь, 6 - стальная трубка, 7 - ГМ счетчик, 8 - свинцовая защита.

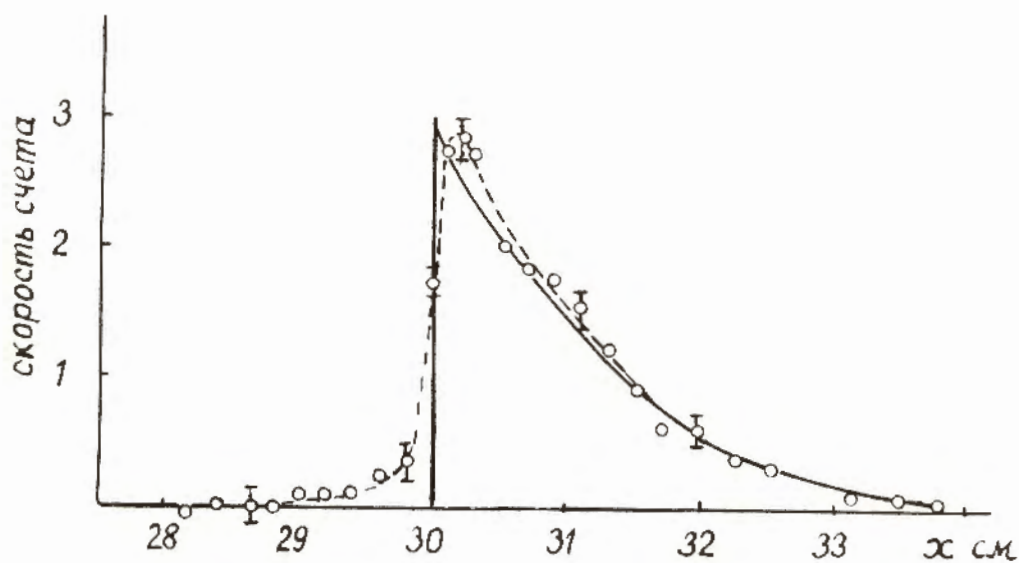


Рис. 2. "Форма" зоны задержанного хлорида.
 Сплошная кривая рассчитана по уравнениям (4), (5): $T_0 = 575^\circ\text{K}$,
 $r = 24^\circ/\text{см}$, $A = 4820$. Экспериментальная кривая (пунктир) получена
 при взаимодействии TaCl_5 с KCl измерена при ширине щели 1,5 мм.

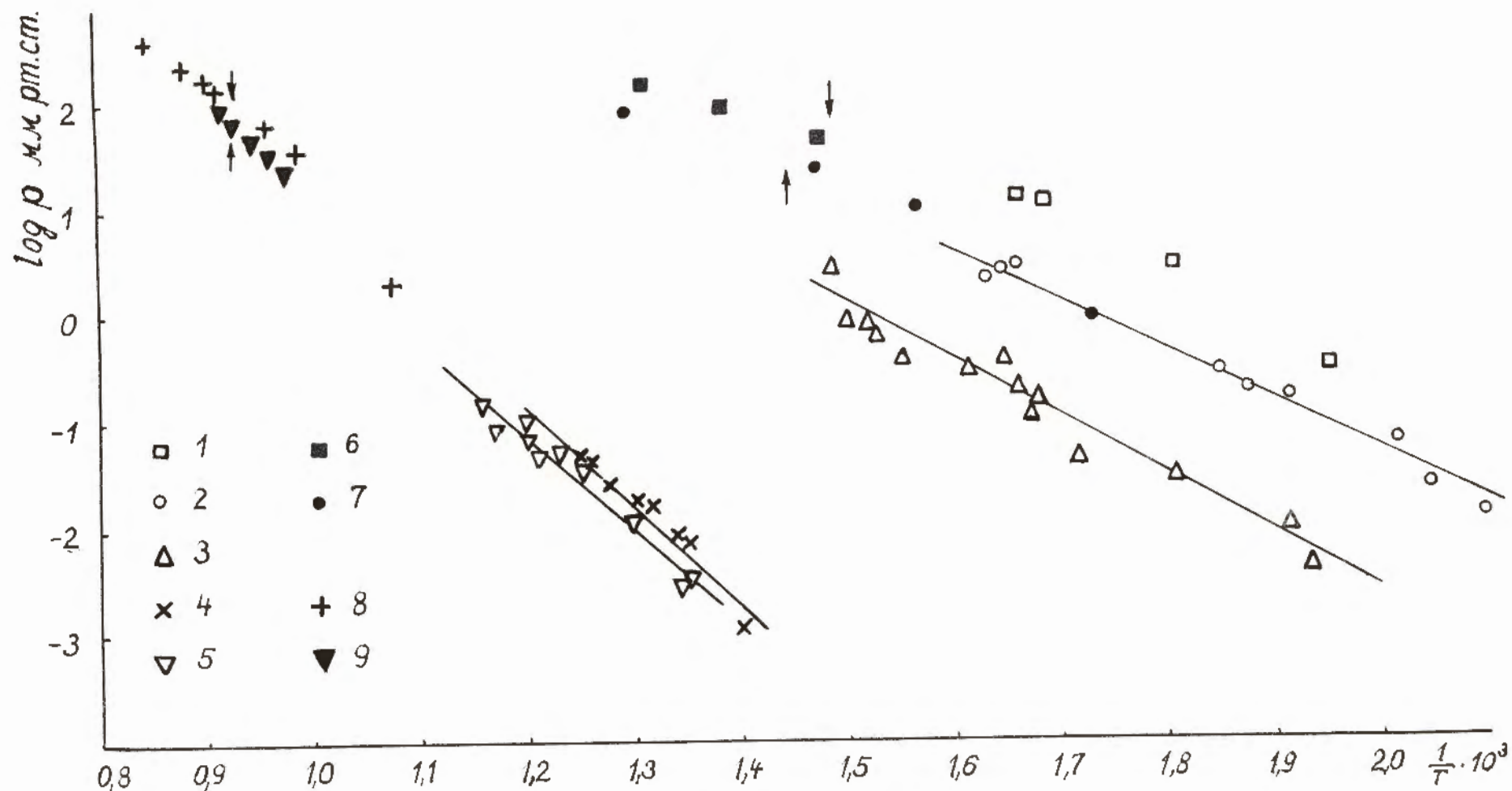


Рис. 3. Зависимость давления разложения двойных соединений от температуры.

Наши данные: 1 - KNbCl_6 , 2 - KTaCl_6 , 3 - $\text{KCl} - \text{NbOCl}_3$, 4 - K_2ZrCl_6 , 5 - K_2HfCl_6 .

Литературные данные: 6 - $\text{KNbCl}_6^{1/3}$, 7 - $\text{KTaCl}_6^{1/3}$, 8 - $\text{K}_2\text{ZrCl}_6^{2/}$, 9 - $\text{K}_2\text{HfCl}_6^{2/}$.

Стрелками показаны температуры плавления соединений (для KTaCl_6 - перитектическая температура).

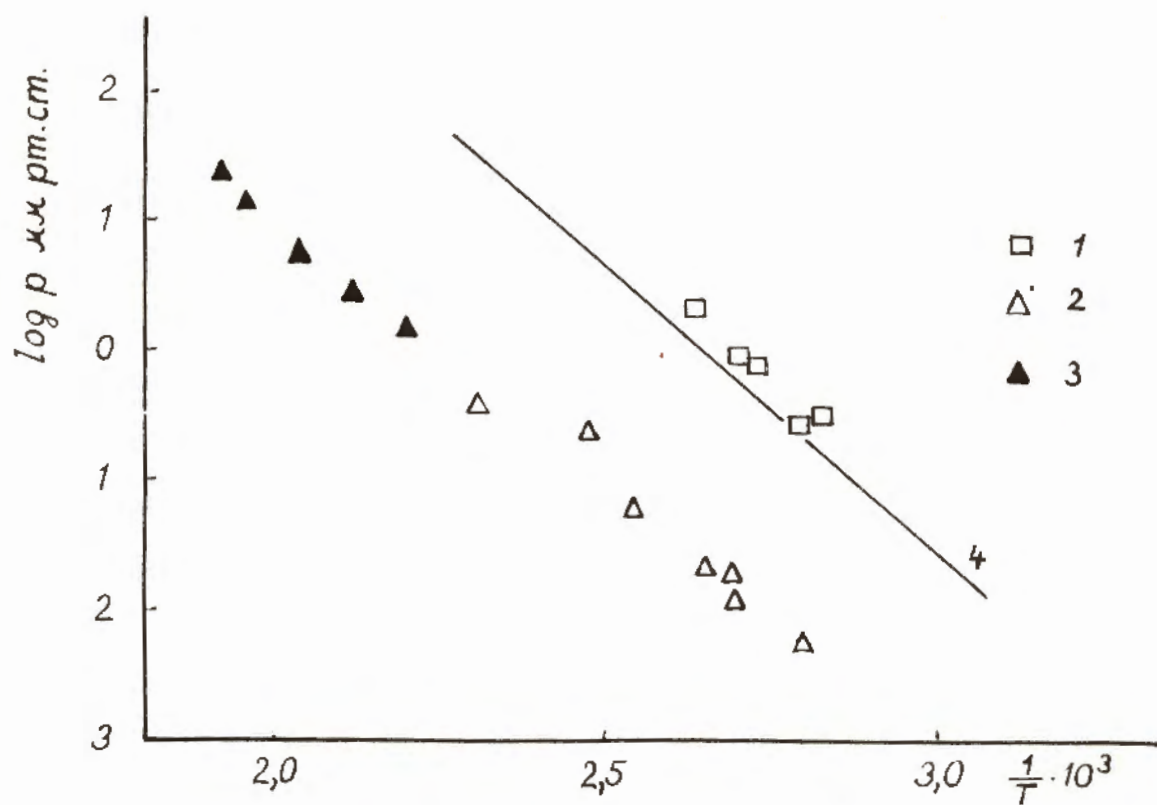


Рис. 4. Давление насыщенного пара двух получаемых соединений ниобия.
 1 - более летучее соединение, 2 - менее летучее соединение,
 3 - давление насыщенного пара $NbOCl_2$ /12/, 4 - экстраполированная
 кривая насыщенного пара $NbCl_5$ /10,11/.