

С 4138

А-374

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



1978/2-74

20/1-74

P12 - 7775

Б.Айхлер, В.П.Доманов

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ ПРОДУКТОВ  
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ  
В ВИДЕ ХЛОРИДОВ

**1974**

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P12 - 7775

Б.Айхлер, В.П.Доманов

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ ПРОДУКТОВ  
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ  
В ВИДЕ ХЛОРИДОВ

## ВВЕДЕНИЕ

Разделение неорганических хлоридов в колонке с температурным градиентом применялось различными авторами для решения аналитических и препаративных задач <sup>/1-10/</sup>. Метод характеризуется эффективностью: разделения и достаточной воспроизводимостью. Звара и др. <sup>/1/</sup> разработали экспрессные методики фронтальной термохроматографии в потоке хлорирующих газов для разделения новых трансактинидных элементов. Быстрое разделение хлоридов на температурном градиенте возможно и в вакууме <sup>2,3</sup>.

Из термохроматографических данных можно оценить некоторые физико-химические параметры. Так, Меринис <sup>/5/</sup> и Зварова <sup>/5/</sup> использовали эту методику для определения теплот адсорбции хлоридов на поверхности капилляров. Звара <sup>/6/</sup> исследовал устойчивость бинарных хлоридов переходных элементов 4 и 5 групп с хлоридом калия, образующихся в термоградиентной колонке, заполненной KCl. Чубурков и др. <sup>/12/</sup> нашли при газохроматографических исследованиях с хлоридами элементов Na, Sc, Nb, Lu, Hf, Ta, Th и Am линейную корреляцию между значениями теплот адсорбции и теплотами испарения веществ при температуре кипения. Исследование термохроматографического поведения отдельных хлоридов позволяет наметить возможности разделения их смесей, в том числе с помощью газовой хроматографии в изотермической колонке. Кроме того, можно получить ориентировочные данные о химическом состоянии элементов без носителей.

В настоящей работе исследовалось поведение большого числа микроэлементов для проверки существования корреляции между температурой осаждения хлорида в микроконцентрации и летучестью того же хлорида в макроколичестве. Такая корреляция была бы полезна для предсказания поведения макроколичеств хлоридов гипотетических элементов 112-115, которое нельзя сделать только из экстраполяции термодинамических свойств их химических аналогов.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При испарении хлоридов в колонке и их адсорбции из движущегося газового потока состояние равновесия в системе практически не достигается <sup>1/3</sup>. Процесс перемещения молекулы складывается из конвективного транспорта в направлении уменьшения температуры, свободной диффузии газообразной молекулы и ее поверхностной диффузии в адсорбированном состоянии. По окончании опыта вдоль колонки наблюдаются концентрационные профили распределения данных молекул. Температура, соответствующая положению максимума концентрации, будет в дальнейшем приниматься за температуру осаждения. Эти величины не являются абсолютными, они зависят не только от природы хлорида, но и от условий эксперимента. При прочих равных условиях температура осаждения данного хлорида должна определяться энергией его взаимодействия с твердой фазой. Природа этого взаимодействия до конца не ясна и, вероятно, различна для разных хлоридов. В макросистеме сумму взаимодействия молекул соединения можно выразить как разность между стандартной энтальпией соединения в кристаллическом и газообразном состояниях. Эта разность равна стандартной теплоте сублимации или, в случае ассоциации молекул в газовой фазе, сумме стандартных теплот сублимации и теплот диссоциации ассоциированных частиц. Предположим, что сумма взаимодействий хлоридных молекул с поверхностью стационарной фазы /без учета взаимного влияния молекул хлорида в адсорбированном состоянии/

пропорциональна энергии взаимодействия между одинаковыми молекулами хлорида в твердом состоянии, т.е.

$$\Delta H_{\text{адс.}} \sim \Delta H_{298} \text{ (субл.)}$$

В работе [1] было найдено, что температура осаждения хлорида пропорциональна теплоте адсорбции отдельных молекул:

$$T_{\text{ос.}} \sim \Delta H_{\text{адс.}}$$

Тогда можно предположить, что существует корреляция между температурой осаждения хлорида и стандартной теплотой сублимации того же хлорида в макроколичестве.

$$T_{\text{ос.}} \sim \Delta H_{298} \text{ (субл.)}$$

Вследствие наличия температурного градиента существует также градиент устойчивости отдельных окислительных состояний. Например, образование термодинамически менее устойчивых летучих хлоридов в более высокие окислительные состояния ведет к сдвигу зоны адсорбции в более низкотемпературную область по сравнению с положением зоны, которое соответствовало бы термодинамически более устойчивому, но менее летучему окислительному состоянию. Нужно иметь в виду, что, по-видимому, не всегда для высшего хлорида будет достигаться его типичная температура осаждения, например, когда устойчивость хлорида в газовой фазе падает с уменьшением температуры. Может иметь место и такой случай, когда первоначально происходит промежуточная сорбция низшего хлорида, а затем процесс транспортировки приводит к образованию и сорбции более устойчивого высшего хлорида, осаждающегося при характерной для него температуре. Скорость этого процесса будет зависеть от кинетики дальнейшего окисления и повторной десорбции. В указанных случаях разделительная функция колонки изменяется. Экстремальный случай можно рассматривать как процесс реакционной термохроматографии, который нельзя интерпретировать, исходя из приведенных предположений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление образцов

Для приготовления изучаемых радиоэлементов мишени из  $T_2O_8$ , Hg, Cd, Zn, Hf и Zr облучались протонами с энергией 560 МэВ на дуоненском синхротроне. Выделение продуктов ядерных реакций из  $T_2O_8$  выполнялось путем их улетучивания в процессе окислительно-восстановительных циклов  $H_2$ , а также экстракционной хроматографией. Вещество мишеней из Hg, Cd и Zn удалялось путем испарения в потоке водорода.

Для получения Se и Ca, а также Y, Sr и Rb мишени из Ti и Zr подвергались хлорированию.

В случае Zn и Tb использовались препараты Tb-160 и Zn-65. Все процессы разделения проводились без добавления носителей. Радиоактивные препараты, сорбированные на кварцевом порошке, были перенесены в колонку. Исходными продуктами являлись металлы, окислы и хлориды.

### Описание установки и проведение экспериментов

Колонка состояла из кварцевой трубки длиной 60 см, внутренним диаметром 2,5 мм, наполненной  $SiO_2$ -порошком /размер частиц -  $200\mu$ /. Очистка колонки производилась нагреванием в токе  $Cl_2 - CCl_4$  при  $1000^\circ C$  в течение нескольких часов. Газ-носитель -  $Cl_2$  /расход 20 мл/мин/, полученный путем электролиза, осушался конц.  $H_2SO_4$ , насыщался парами  $CCl_4$  барботированием при комнатной температуре и подавался в колонку. При  $900^\circ C$  он очищался от следов влаги и кислорода и к нему примешивался  $SiCl_4$ . Температурный градиент поддерживался нагревательным устройством, состоящим из толстой медной трубки /теплопроводника/, электрического нагревателя и водяного охлаждения. Из-за окисления медных трубок их применение ограничивается  $600^\circ C$ . Для изучения труднолетучих хлоридов приме-

нялось нагревательное устройство с переменной плотностью витков спирали/ с температурой на входе до  $1250^{\circ}\text{C}$ .

Перед началом разделения образец, находящийся на входе короткой трубчатой печи, хлорировался при  $1100^{\circ}\text{C}$ . Затем колонка передвигалась таким образом, чтобы зона осаждения хлоридов оказалась в температурном максимуме градиентной печи. Во всех опытах время эксперимента равнялось 60 мин. После разделения измерялось распределение активности вдоль трубки. Используемый для этой цели сцинтилляционный детектор  $10 \times 5 \times 0,5$  мм/ соответствовал требованиям высокого геометрического разрешения. Идентификация изотопов производилась на  $\gamma$ -спектрометре после разрезания колонки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Температуры осаждения изученных элементов представлены в табл. 1. В качестве меры воспроизводимости, в зависимости от числа опытов, приведены стандартное отклонение или ширина вариации. Главной причиной вариации являются изменения температурных распределений вдоль колонки; причиной различий могут быть также изменения внутреннего диаметра колонки, вызывающие изменение скорости газа на  $\pm 30\%$ .

Сказанное было подтверждено путем повторного разделения одинаковых смесей. При этом наблюдались сдвиги всей хроматограммы, но относительное положение максимумов активностей воспроизводилось. Поэтому возможность разделения компонентов лучше, чем можно было бы предположить на основании данных о вариации температур осаждения, приведенных в табл. 1. Температура осаждения мало зависит от величины градиента температуры вдоль колонки. Примеры разделения смесей представлены на рис. 1-3. На рис. 4 для ряда хлоридов представлена зависимость температуры осаждения от теплоты сублимации  $\Delta H_{298}^{\circ} / \text{субл.}$ . Значения  $\Delta H_{298}^{\circ} / \text{субл.}$  взяты из таблиц /13-26/. В случае ассоциированных хлоридов величина  $\Delta H_{298}^{\circ} / \text{субл.}$  бралась как сумма

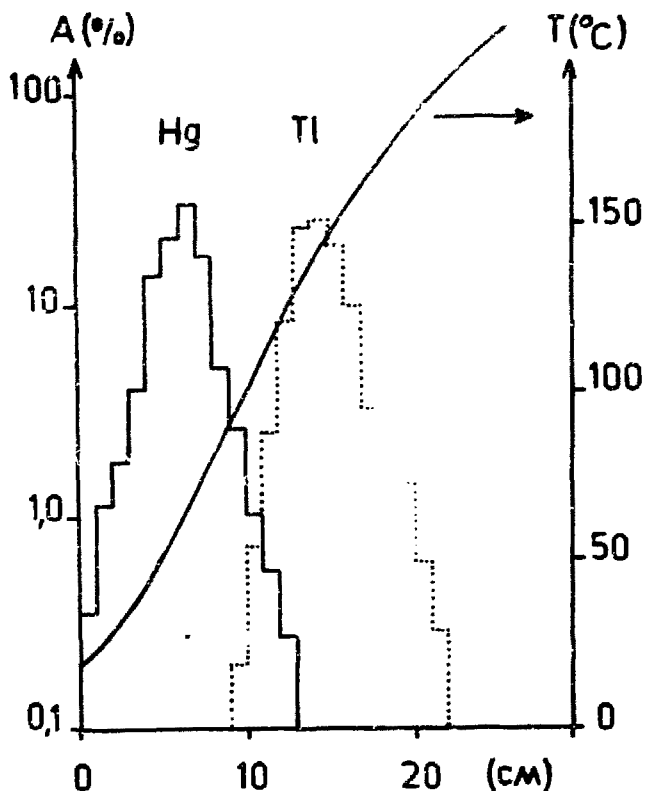


Рис. 1. Термохроматографическое разделение элементов Hg и Tl /без носителей/.

стандартной теплоты сублимации димерной формы и энергии ее диссоциации /например,  $Au_2 Cl_6$  /.

Нахождение функциональной связи в формуле  $T_{осаж.} = f(\Delta H^{\circ}(\text{субл.}))$  по методу наименьших квадратов возможно при следующих условиях:

1. Относительная ошибка значения  $\Delta H^{\circ}$  мала по сравнению с ошибкой определения зависимой переменной  $T_{осаж.}$
2. Степень окисления хлорида хорошо известна. Условие 1, как правило, выполняется. Ошибка литературных данных лежит в пределах 2-5%.

Химический состав адсорбированных продуктов не исследовался. Выводы об окислительных состояниях являются результатом следующих допущений:



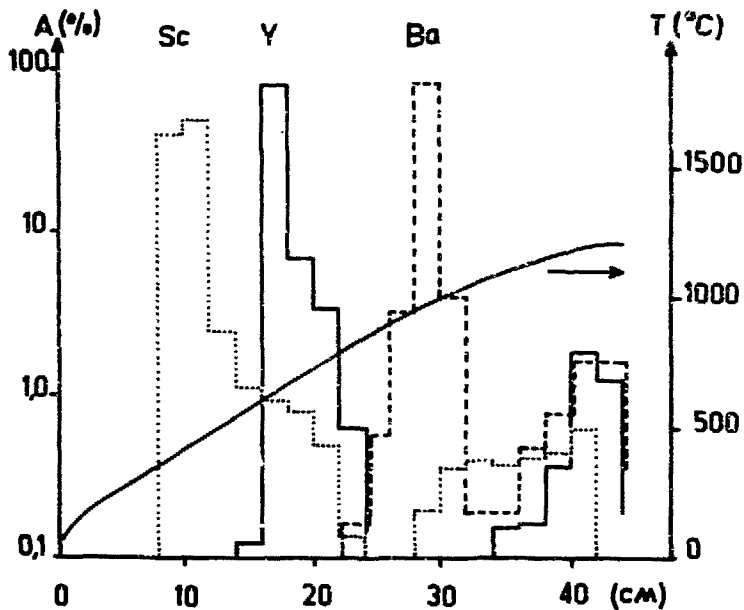


Рис. 2. Термохроматографическое разделение элементов Sc, Y и Ba /без носителей/.

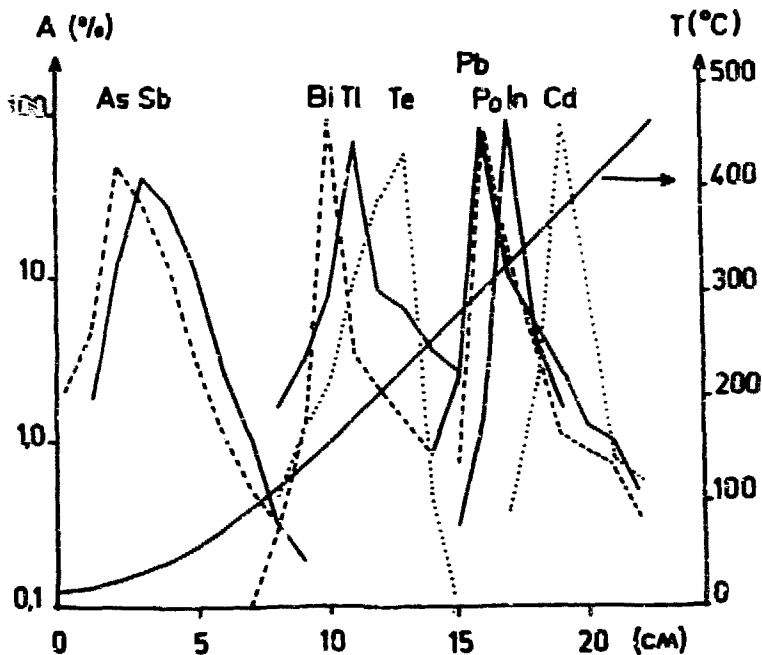


Рис. 3. Термохроматографическое разделение элементов As, Sb, Bi, Tl, Te, Pb, Po, In, Cd /без носителей/.

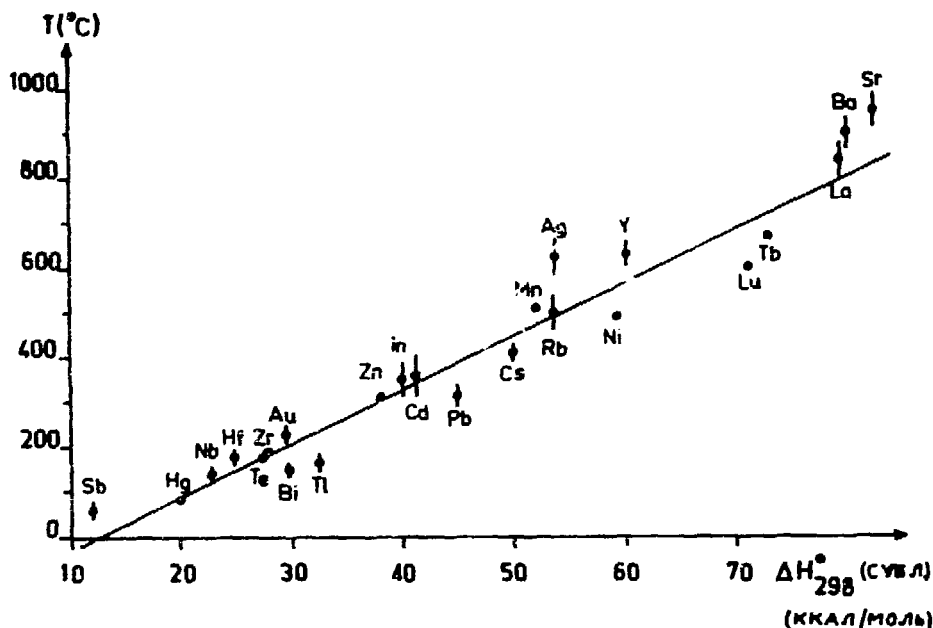
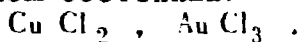


Рис. 4. Сравнение температур охлаждения некоторых хлоридов со стандартными теплотами сублимации.

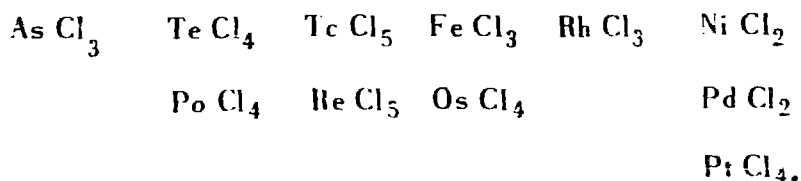
1. Если номера групп элементов периодической системы совпадают с высшими и термодинамически наиболее устойчивыми валентностями элементов в макросистеме металл - хлор, то наиболее вероятно образование следующих хлоридов:

|       |                    |                    |                    |                    |                   |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Rb Cl | Ca Cl <sub>2</sub> | In Cl <sub>3</sub> | Sn Cl <sub>4</sub> | Sb Cl <sub>5</sub> | W Cl <sub>6</sub> |
| Cs Cl | Sr Cl <sub>2</sub> | Sc Cl <sub>3</sub> | Zr Cl <sub>4</sub> | Nb Cl <sub>5</sub> |                   |
| Ag Cl | Ba Cl <sub>2</sub> | Y Cl <sub>3</sub>  | Hf Cl <sub>4</sub> | Ta Cl <sub>5</sub> |                   |
|       | Zn Cl <sub>2</sub> | La Cl <sub>3</sub> |                    |                    |                   |
|       | Cd Cl <sub>2</sub> | Yb Cl <sub>3</sub> |                    |                    |                   |
|       | Hg Cl <sub>2</sub> | Lu Cl <sub>3</sub> |                    |                    |                   |

2. Для хлоридов, окислительная степень которых превышает номер группы, рассматривались те формы, которые термодинамически наиболее устойчивы в макроскопическом состоянии:



3. Для следующих элементов известные высшие окислительные состояния в макросистеме металл-хлор являются также в наиболее термодинамически устойчивыми:



Если низшие окислительные состояния термодинамически более устойчивы, чем максимально достигаемое состояние в макросистеме металл-хлор, то эти оценки становятся ненадежными. В этих случаях из-за большей летучести термодинамически менее устойчивого соединения может произойти сдвиг зоны осаждения в низкотемпературную область. Например, если  $\text{Ti}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Mn}$  образуют  $\text{Ti Cl}$ ,  $\text{Pb Cl}_2$ ,  $\text{Bi Cl}_3$  и  $\text{Mn Cl}_2$  и образование высших хлоридов в газовой фазе для них не характерно, то  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ru}$  и  $\text{Ce}$  хлорируются до термодинамически устойчивых, но более летучих соединений:  $\text{Co Cl}_3$ ,  $\text{Cr Cl}_4$ ,  $\text{Ru Cl}_4$  и  $\text{Ce Cl}_4$ . В случае  $\text{Ir}$  и  $\text{Mo}$  трудно сказать, образование каких соединений более вероятно:  $\text{Ir Cl}_3$  или  $\text{Ir Cl}_4$ ;  $\text{Mo Cl}_5$  или  $\text{Mo Cl}_6$ .

По термодинамическим оценкам <sup>/13,22/</sup> нельзя исключить реакцию между хлоридами  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  с  $\text{Si O}_2$ , которая ведет к образованию более летучих оксихлоридов. В случае  $\text{Os}$  нельзя исключать возможности существования летучих оксихлоридов. Температура осаждения  $\text{Ta}$  является трудно воспроизводимой величиной. Хлориды  $\text{As}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{V}$  осаждаются при нормальной температуре вместе с  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .

Для нахождения эмпирической связи между температурой осаждения и  $\Delta H_{298}^\circ$  /субл./ не следует принимать

во внимание результаты экспериментов с Ce, Ru, Co, Cr, Jг, Mo, W, Os, Ia, As, Sn и V.

Для хлоридов CuCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>, ScCl<sub>3</sub>, LuCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub>, PoCl<sub>4</sub> и TeCl<sub>5</sub> в представленных ссылках<sup>13-26/</sup> нет данных о ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup>.

Прямая на рис. 4 соответствует уравнению: T<sub>ос.</sub>(°C) = -155±31/ +12,0±0,7/ ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> субл. /ккал/моль/ /1/ /± = 7,8σ /

В табл. 2 представлены результаты экспериментов, проведенных с элементами, химическая форма которых, а соответственно, и условия сорбции, определены недостаточно строго. Рядом с экспериментально определенными температурами осаждения приведены такие химические формы, которые в макроскопическом состоянии наиболее устойчивы. Для этих химических состояний определена "теоретическая" температура осаждения по уравнению /1/. Кроме того, фиксировались действительно возможные химические состояния частиц и из стандартных теплот сублимации вычислялась теоретическая температура осаждения. Из сравнения экспериментально определенных температур осаждения с вычисленными можно сделать оценку вероятной химической формы соединений.

Из-за того, что ошибки рассчитанных температур осаждения являются наиболее возможными ошибками функции T<sub>ос.</sub> = f(a, b, ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> субл.), можно заключить, что отклонения от рассмотренного химического состояния очень вероятны, если наблюдавшиеся температуры осаждения не лежат в пределах ошибки рассчитанной температуры осаждения.

Для элементов Cr, Ru, Co, Ce характерны существенно более низкие температуры осаждения, чем можно было бы ожидать для их термодинамически стабильных форм.

Для Cr вероятно образование легко летучего CrCl<sub>4</sub> (24). В первом приближении температуры осаждения CrCl<sub>4</sub>, найденные экспериментально и расчетным путем, подтверждают приведенные приемы.

Образование газообразных CoCl<sub>3</sub> и RuCl<sub>4</sub> /25/ в атмосфере хлора известно из исследований макросистем;

Таблица 1

Температуры осаждения хлоридов в колонке с температурным градиентом

| Элемент | Хлорид            | $T_{ос.} [^{\circ}C]$ | $T_{ос.} [^{\circ}C]$  |                     |
|---------|-------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
|         |                   |                       | стандартное отклонение | ширина варьирования |
| 1       | 2                 | 3                     | 4                      | 5                   |
| Rb      | RbCl              | 500                   |                        | 40                  |
| Cs      | CsCl              | 410                   | 20                     |                     |
| Ca      | CaCl <sub>2</sub> | 900                   |                        | 50                  |
| Sr      | SrCl <sub>2</sub> | 950                   |                        | 40                  |
| Ba      | BaCl <sub>2</sub> | 900                   |                        | 20                  |
| In      | InCl <sub>3</sub> | 350                   | 45                     |                     |
| Tl      | TlCl              | 165                   | 17                     |                     |
| Sn      | SnCl <sub>4</sub> | 20                    |                        | 5                   |
| Pb      | PbCl <sub>2</sub> | 315                   | 26                     |                     |
|         |                   | -                     |                        |                     |
| As      | AsCl <sub>3</sub> | 30                    |                        | 10                  |
| Sb      | SbCl <sub>3</sub> | 60                    | 20                     |                     |
| Bi      | BiCl <sub>3</sub> | 150                   | 17                     |                     |
| Te      | TeCl <sub>4</sub> | 175                   |                        | 5                   |
| Po      | PoCl <sub>4</sub> | 290                   |                        | 20                  |
| Sc      | ScCl <sub>3</sub> | 466                   | 17                     |                     |
| Y       | YCl <sub>3</sub>  | 630                   |                        | 30                  |
| La      | LaCl <sub>3</sub> | 840                   |                        | 40                  |
| Yb      | YbCl <sub>3</sub> | 630                   |                        | 10                  |
| Ce      |                   | 620                   |                        | 20                  |
| Tb      | TbCl <sub>3</sub> | 670                   |                        | 10                  |
| Lu      | LuCl <sub>3</sub> | 600                   | 10                     |                     |
| Zr      | ZrCl <sub>4</sub> | 190                   |                        | 10                  |
| Hf      | HfCl <sub>4</sub> | 187                   |                        | 5                   |
| V       |                   | 25                    |                        | 5                   |
| Nb      | NbCl <sub>5</sub> | 140                   |                        | 20                  |
| Ta      | TaCl <sub>5</sub> | 500                   |                        | 40                  |
| Cr      |                   | 20                    |                        | 5                   |
| Mo      |                   | 85                    |                        | 15                  |
| W       |                   | 80                    |                        | 10                  |
| Mn      | MnCl <sub>2</sub> | 510                   |                        | 10                  |
| Tc      | TcCl <sub>5</sub> | 135                   | 30                     |                     |
| Re      | ReCl <sub>5</sub> | 40                    |                        | 5                   |

Продолжение табл. 1

| 1  | 2                 | 3   | 4  | 5  |
|----|-------------------|-----|----|----|
| Fe | FeCl <sub>3</sub> | 160 | 20 |    |
| Ru |                   | 310 |    | 10 |
| Os |                   | 120 |    | 5  |
| Co |                   | 385 |    | 15 |
| Rh | RhCl <sub>3</sub> | 610 |    | 25 |
| Ir |                   | 735 |    | 20 |
| Ni | NiCl <sub>2</sub> | 490 |    | 10 |
| Pd | PdCl <sub>2</sub> | 590 |    | 10 |
| Pt |                   | 530 |    | 50 |
| Cu |                   | 165 |    | 5  |
|    |                   | 375 |    | 5  |
| Ag | AgCl              | 620 | 50 |    |
| Au | AuCl <sub>3</sub> | 230 |    | 20 |
| Zn | ZnCl <sub>2</sub> | 310 |    | 10 |
| Cd | CdCl <sub>2</sub> | 360 | 50 |    |
| Hg | HgCl <sub>2</sub> | 80  |    | 10 |

образование  $CeCl_4$  в газовой фазе известно из термохроматографических исследований со следовыми количествами <sup>/4/</sup>. В случае Os осаждение при более низких температурах можно объяснить образованием оксихлоридов.

При более высоких температурах тантал испаряется в форме  $TaCl_5$  и подвергается реакции с  $SiO_2$  <sup>/26/</sup>. Из рассмотрения возможных соединений W и Mo образование  $WO_2Cl_2$ ,  $MoOCl_3$  и  $MoOCl_4$  можно исклю-

Таблица 2

Сравнение экспериментально найденных температур осаждения некоторых элементов с рассчитанными для различных химических состояний

| Элемент | $T_{ос.}$<br>[°C] | Устойчивый<br>хлорид | Другие<br>вероятные<br>состояния | $\Delta H_{298}^{\circ}$ (субл.)<br>[ккал/моль] | $T_{ос.}$<br>(вычисл.)<br>[°C] |
|---------|-------------------|----------------------|----------------------------------|---|--------------------------------|
| Cr      | $40 \pm 5$        | $CrCl_3$             |                                  | 63,0 /14/                                       | $600 \pm 75$                   |
|         |                   |                      | $CrCl_4$<br>$CrO_2Cl_2$          | 19,0 /17/<br>-                                  | $75 \pm 44$<br>-               |
| Co      | $585 \pm 15$      | $CoCl_2$             |                                  | 61,7 /14/                                       | $585 \pm 74$                   |
|         |                   |                      | $CoCl_3$                         | -   | -                              |
| Ru      | $310 \pm 10$      | $RuCl_3$             |                                  | 48,7 /15/                                       | $430 \pm 65$                   |
|         |                   |                      | $RuCl_4$                         | -   | -                              |
| Ce      | $620 \pm 20$      | $CeCl_3$             |                                  | 77,8 /15/                                       | $775 \pm 85$                   |
|         |                   |                      | $CeCl_4$                         | -   | -                              |
| Nb      | $140 \pm 20$      | $NbCl_5$             |                                  | 22,6 /16/                                       | $119 \pm 27$                   |
|         |                   |                      | $NbOCl_3$                        | 26,1 /26/                                       | $158 \pm 49$                   |
| Ta      | $500 \pm 40$      | $TaCl_5$             |                                  | 22,6 /14/                                       | $115 \pm 46$                   |
|         |                   |                      | $TaOCl_3$                        | 26,1 /26/                                       | $158 \pm 49$                   |
| Mo      | $85 \pm 10$       | $MoCl_5$<br>$MoCl_6$ |                                  | 23,0 /22/                                       | $121 \pm 47$                   |
|         |                   |                      |                                  | 23,0 /22/                                       | $121 \pm 47$                   |
|         |                   |                      | $MoOCl_4$                        | 18,0 /22/                                       | $1 \pm 40$                     |
|         |                   |                      | $MoO_2Cl_2$                      | 18,0 /22/                                       | $61 \pm 43$                    |
|         |                   |                      | $MoOCl_3$                        | 30,0 /22/                                       | $105 \pm 52$                   |
| W       | $80 \pm 10$       | $WCl_6$              |                                  | 19,0 /22/                                       | $73 \pm 44$                    |
|         |                   |                      | $WOCl_4$                         | 23,0 /22/                                       | $121 \pm 47$                   |
|         |                   |                      | $WO_2Cl_2$                       | 26,0 /22/                                       | $157 \pm 49$                   |
| V       | $25 \pm 5$        | $VCl_4$              |                                  | 9,0 /14/  | $-47 \pm 37$                   |
|         |                   |                      | $VOCl_3$                         | 9,0 /14/  | $-47 \pm 37$                   |
| Os      | $120 \pm 5$       | $OsCl_4$             |                                  | 41,9 /15/                                       | $348 \pm 60$                   |
| As      | $30 \pm 10$       | $AsCl_3$             |                                  | (11) /18/                                       | $-23 \pm 39$                   |
| Sn      | $20 \pm 5$        | $SnCl_4$             |                                  | (12) /18/                                       | $-11 \pm 39$                   |

чить. Сорбция As, Sn и V в области осаждения  $C_2Cl_6$  происходит, вероятно, без изменения их первоначального состояния /AsCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, VCl<sub>4</sub> или V<sub>2</sub>OCl<sub>3</sub>/ при повышенных температурах. Для Cu получены два острых пика активности в невоспроизводимых соотношениях. Возможно, первоначально адсорбированный при более высоких температурах CuCl постепенно окислялся до CuCl<sub>2</sub>, который осаждался при более низких температурах.

Если существуют надежные данные о значениях степеней окисления чистых хлоридов при данных экспериментальных условиях, то на основе функции /1/ можно оценить соответствующие теплоты сублимации хлоридов.

Для некоторых хлоридов результаты представлены в табл. 3.

Для сравнения представлены рассчитанные данные, полученные из /13, 14, 18, 23/

С другой стороны, из данных стандартных теплот сублимации можно определить предполагаемую температурную область осаждения хлоридов. Эти предсказания справедливы для данной экспериментальной установки.

В /27/ определены стандартные теплоты сублимации хлоридов гипотетических сверхтяжелых элементов 112-115, найденные путем экстраполяции. Наиболее устойчивая степень окисления установлена из вычислений в соответствии с /28/.

Предполагаемые температурные области осаждения хлоридов сверхтяжелых элементов 112-115 представлены в табл. 4.

На основе данных табл. 5 можно оценить эффективность отделения элементов 112-115 от актиния и актиноидов при термохроматографическом разделении в потоке хлора.

Стандартные теплоты сублимации были рассчитаны соответственно /23/, а по уравнению /1/ определялись температуры осаждения.

Для сравнения представлены температуры осаждения хлоридов актиноидов в соответствии с /9/. Эти значения были определены из опытов с кварцевой колонкой без насадки и лежат, естественно, ниже, чем в колонке с насад-



Таблица 3  
Оценка стандартных теплот сублимации некоторых элементов

| Элемент | Химическое состояние | $T_{ос.}$<br>[°C]  | $\Delta H_{298}^{\circ}$ (субл.)<br>[ккал/моль]<br>(вычисл. /23/ ) | $\Delta H_{298}^{\circ}$ (субл.)<br>[ккал/моль]<br>(вычисл. по ур. D) |
|---------|----------------------|--------------------|--|---|
| Sc      | ScCl <sub>3</sub>    | 466 <sub>-11</sub> | 76,7   | 51 <sub>-7</sub>  |
| Pd      | PdCl <sub>2</sub>    | 590 <sub>+10</sub> | 49,7   | 62 <sub>-7</sub>  |
| Rh      | RhCl <sub>3</sub>    | 610 <sub>+25</sub> | -  | 64 <sub>+8</sub>  |
| Yb      | YbCl <sub>3</sub>    | 630 <sub>+10</sub> | 73,5   | 65 <sub>-7</sub>  |
| Po      | PoCl <sub>4</sub>    | 290 <sub>+20</sub> | 31,4   | 37 <sub>+6</sub>  |
| Tc      | TcCl <sub>5</sub>    | 135 <sub>+30</sub> | 23,5   | 24 <sub>+6</sub>  |

Таблица 4  
 Предсказания температур осаждения хлоридов элементов  
 II2-II5 в колонке с температурным градиентом

| Элемент | Хлорид              | $\Delta H_{298}^{\circ}$ (субл.)<br>[ккал/моль] | $T_{ос.}$ (вычисл.)<br>[ $^{\circ}C$ ] |
|---------|---------------------|---|--|
| II2     | II2 Cl <sub>2</sub> | 10 <sub>-</sub> +11                             | -35 <sub>-</sub> +133                  |
| II3     | II3 Cl              | 34,4 <sub>-</sub> +12,5                         | 257 <sub>-</sub> +150                  |
| II4     | II4 Cl <sub>2</sub> | 36,5 <sub>-</sub> +16,6                         | 282 <sub>-</sub> +200                  |
| II5     | II5 Cl <sub>3</sub> | 29,1 <sub>-</sub> +18                           | 193 <sub>-</sub> +217                  |

кой. Отделение хлоридов элементов 112-115 от 3-валентных хлоридов актиноидов можно осуществить с высокой эффективностью.

Эффективность разделения хлоридов 113 и 114 элементов от U, Np и Pu, вероятно, ниже. 112Cl<sub>3</sub> и 115Cl<sub>3</sub> отделяются от этих элементов довольно хорошо.

Очистку элементов /112-116/ от Pu осуществить трудно, т.к. Pu осаждается в зоне адсорбции указанных элементов. Возможность отделения их от других элементов можно непосредственно видеть из табл. 2.

Отделение хлоридов 113-114 элементов возможно из U-мишени в случае улетучивания материала мишени в виде шестихлорида.

Из Th-мишени выделение хлоридов элементов 112-115 вполне реально.

Таблица 5

Оценки температур осаждения хлоридов актиноидов - сравнение с экспериментальными данными [1]

| Элемент | Хлорид            | $\Delta H_{298}^{\circ}$ (субл.)<br>вычисл. /23/<br>[ккал/моль] | $T_{ос}$<br>(вычисл.)<br>[°C] | $T_{ос}$<br>[°C] | /9/ |
|---------|-------------------|---|-------------------------------|------------------|-----|
| Ac      | AcCl <sub>3</sub> | 77,8  | 180 <sub>-85</sub>            | 850              |     |
| Th      | ThCl <sub>4</sub> | 75,1  | 745 <sub>-83</sub>            | 430              |     |
| Pa      | PaCl <sub>4</sub> | 56,8  | 529 <sub>-71</sub>            |                  |     |
|         | PaCl <sub>5</sub> | 36,5  | 277 <sub>-56</sub>            | 95               |     |
| U       | UCl <sub>4</sub>  | 58,2  | 541 <sub>-70</sub>            | 360              |     |
|         | UCl <sub>5</sub>  | 36,5  | 277 <sub>-56</sub>            |                  |     |
|         | UCl <sub>6</sub>  | 21,5  | 105 <sub>-46</sub>            |                  |     |
| Np      | NpCl <sub>4</sub> | 53,8  | 498 <sub>-68</sub>            | 350              |     |
| Pu      | PuCl <sub>3</sub> | 84,9  | 810 <sub>-87</sub>            |                  |     |
|         | PuCl <sub>4</sub> | (56,6)  | 529 <sub>-70</sub>            | 365              |     |
| Am      | AmCl <sub>3</sub> | 88,0  | 900 <sub>-90</sub>            | 575-610          |     |
| Cm      | CmCl <sub>3</sub> | -   | -                             | 585              |     |
| Bk      | BkCl <sub>3</sub> | -   | -                             | 550-610          |     |
| Cf      | CfCl <sub>3</sub> | -   | -                             | 565              |     |

## ВЫВОДЫ

1. Все исследованные элементы без носителей при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  с высоким выходом образуют в газовом потоке  $\text{Cl}_2 - \text{CCl}_4$  летучие соединения и зоны адсорбции на температурном градиенте. Доказана принципиальная возможность газотермохроматографического разделения этих элементов в виде хлоридов в подобных системах.

2. Для чистых хлоридов в определенных окислительных состояниях существует линейная корреляция между температурой осаждения следовых количеств в колонке с температурным градиентом и стандартной теплотой сублимации хлорида, которая характеризует летучесть макроколичеств. Термохроматографическое разделение хлоридов исследованных элементов возможно, если в достаточной степени различаются их стандартные теплоты сублимации.

3. Сильное отклонение температуры осаждения от вычисленной из функции  $T_{\text{осаж.}} = f(\Delta H_{298}^{\circ} \text{субл.})$  указывает на отклонение химического состояния вещества от термодинамических оценок в область стабильности.

Установлено, что в процессе транспорта элементов Cr, Ru, Ce и Co образуются хлориды высших окислительных состояний, которые в макросистеме неустойчивы.

4. Для хлоридов известных окислительных состояний из функции  $T_{\text{ос.}} = f(\Delta H_{298}^{\circ} \text{субл.})$  по известной температуре осаждения можно приблизительно определить стандартную теплоту сублимации.

5. Если стандартные теплоты сублимации хлоридов известны, то можно предсказать вероятные температурные зоны осаждения и возможности их разделения. На этом основании можно сказать, что хлориды гипотетических элементов 112-115 осаждаются в температурной области  $< 480^{\circ}\text{C}$  и их можно отделить от всех актиноидов, кроме Pa.

6. Результаты исследования позволяют сделать вывод о возможности транспорта исследованных нуклидов

в газовой фазе между мишенью и детектором или масс-сепаратором, при выборе необходимых параметров, а также указать на возможность селективного разделения в режиме "он-лайн".

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе, члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за постановку проблемы и многочисленные обсуждения, а также Г.Байеру за проведение облучений.

### Литература

1. И.Звара, В.З.Белов и др. Препринт ОИЯИ, P12-5120, Дубна, 1970.
2. J.Blachot, L.C.Carraz, P.Cavallini, A.Cadelle, A.Mousa. *Second IAEA Symposium on Physics and Chemistry of Fission. 28 July - 1 August (1969), Vienna, IAEA, Vienna (1969).*
3. L.Westgard, G.Rudsdam, O.C.Jonson. *J.Inorg. Nucl.Chem.*, 31, 3747 (1969).
4. J.Merinis, G.Boussieres. *Radiochimica Acta*, 12 (3), 140 (1969).
5. Т.С.Зварова, Ю.Т.Чубурков, И.Звара. Препринт ОИЯИ P6-4130, Дубна, 1968.
6. И.Звара, Л.К.Тарасов. *Ж. неорг. хим.*, /12/, 2665 /1962/.
7. J.Merinis, C.Boussieres. *Chemické Zvesti*, 21, 625 (1967).
8. J.Merinis, G.Boussieres. *Anal. Chim. Acta*, 25, 498 (1961).
9. J.Merinis, Y.Legoux, G.Boussieres. *Radiochem. Radioanal. Letters* 3/4/, 255 (1970).
10. В.З.Белов, И.Звара, Ю.С.Корошкин, М.Р.Шалаевский, В.А.Щеголев, В.П.Доманов. Препринт ОИЯИ P6-6685, Дубна, 1972.
11. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ P12-6661, Дубна, 1972.
12. Ю.Т.Чубурков, Г.В.Букланов, И.Звара. Препринт ОИЯИ, P12-4547, Дубна, 1969.
13. C.E.Vicks, F.E.Block. "Thermodynamic Properties of 65 Elements - Their Oxides, Carbides, Halides and Nitrides". Bureau of Mines, Bulletin 605 (1963).
14. O.Kubaschewski, E.L.L.Evans. *Metallurgical Thermochemistry* 5. *Thermochem. Data* Pergamon Press, London (1967).
15. D.D.Wagmann and others. "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties". NBS-Technical Note 270. 3-7 (1968-1973). H.Schafer, H.Heine. *Z. anorg. allg. Chem.*, 353, 78 (1967).

17. М.Х.Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Химия, Москва, 1968.
18. У.Д.Верятин. Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, Москва, 1965.
19. E.Sirtel. Zeitschr. fur Naturforschung., 21a (11) 2001 (1966).
20. К.С.Краснов, Г.А.Крестов. Радиохимия, 2, 671 /1960/.
21. Т.И.Новиков. Проблемы современной химии координационных соединений 1, 28-77, Ленинград, 1966.
22. А.В.Суслов. Термодинамическое изучение оксихлоридов молибдена и вольфрама. Химия редких элементов. Ленинград, 1964.
23. D.Bradley. Report, AERE CE/R 2215 (1957).
24. Т.И.Новиков, Н.В.Галицкий. Ж. неорг. хим. 10, 576 /1965/.
25. Н.М.Колибин. О газообразных хлоридах рутения. Химия редких элементов. Ленинград, 1964.
26. H.Schafer, E.Schilling. Zeitschr. anorg. allg. Chem., 305 (5-6), 341 (1960).
27. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, Р12-7767, Дубна, 1974.
28. B.Fricke, J.T.Waber. Actinides Reviews, 1, 433 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 февраля 1974 года.