

С 448

A-374

2743/2-74

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



P12 - 7928

Б.Айхлер, В.П.Доманов

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ J,
At и Hg- ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1974

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P12 - 7928 .

Б.Айхлер, В.П.Доманов

**ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ J,
At и Hg- ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ**

ВВЕДЕНИЕ

Метод непосредственного выделения At из облученных мишеней путем простого нагревания вещества мишени применялся в течение 30 лет и стал обычной химической процедурой /1-7/. Облученная мишень часто содержит и другие летучие продукты ядерных реакций, например, J и Hg. При термохроматографическом разделении летучих продуктов в потоке водорода галогены осаждаются, вероятно, в форме гидридов вместе со ртутью при комнатной температуре /9/. При термохроматографировании в потоке кислорода Меринис /8/ получил следующие данные о температурах осаждения:

Hg = 45°C; J - 100°C; At - 100°C,
т.е. в этих условиях термохроматографическое разделение J и At неосуществимо.

Целью настоящей работы явился подбор таких свойств разделительной колонки, которые обеспечили бы термохроматографическое разделение названных элементов.

В работе /9/ было найдено, что существует корреляция между стандартной энтальпией газообразных элементов в моноатомарном состоянии /стандартной теплотой сублимации/ и их температурой осаждения на температурном градиенте.

На основании данных табл. I для $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{г})$ моноатомного термохроматографического разделение данных элементов кажется возможным. Практические трудности при этом состоят в удерживании компонентов в элементарном состоянии. Кроме того, такая методика должна привести к малой эффективности разделения.

Таблица 1
Термодинамическая характеристика галогенов и Hg
и их соединений с Ag и O.

X	$\Delta H_{298}^{\circ} X_2$	$\Delta H_{298}^{\circ} AgX$	$\Delta H_{298}^{\circ} AgX_{(2)}$	$\Delta H_{298}^{\circ} AgX_{(2)}$	$\Delta H_{298}^{\circ} AgX_{(2)}$
	ккал/моль				
F	+19 [12]	--	-	-	-
Cl	+29 [12]	-30,37 [13]	+23,2 [12]	-73,8 [12]	+53,6
Br	+27 [12]	-23,99 [13]	+29,0 [12]	-66,0 [12]	+53,0
J	+25,5 [12]	-14,78 [13]	+33,0 [12]	-60,5 [12]	+47,8
At	+22,5 [12]	(-2,0)	(+41)	(-49)	(+43)
Hg	+14,7 [12]	-0,081 [14] 500°K	-	-	-
		$\Delta H_{298}^{\circ} XO_{(2)}$	$\Delta H_{298}^{\circ} XO_{(2)}$	$\Delta H_{298}^{\circ} XO_{(2)}$	
	ккал/моль				
X					
Cl		-	+24,2 [13]	-64,33 [16]	
Br		-	+30,1 [13]	-56,2 [16]	
J		-	+40,0 [15]	-45,0 [16]	
At		-	(+52,5)	(-29,5)	
Hg		-21,7 [13]	-	-	

Эффективность разделения должна увеличиться, если в качестве стационарной фазы использовать какой-либо материал, образующий определенные соединения с микро-элементом, термическая устойчивость которых меняется с изменением температуры. Наиболее подходящей стационарной фазой в данном случае является, по-видимому, серебро. При использовании в качестве газа-носителя воздуха образование летучих гибридов исключено.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образца

300 мг U_3O_8 облучались на дубненском синхротроне протонами с энергией 560 МэВ / $\phi_{\Sigma} = 2 \times 10^{14}$ /. Выделение суммы летучих продуктов ядерных реакций из окиси урана проводилось посредством окислительно-восстановительных циклов ^{15/}.

При термохроматографическом разделении этой смеси в потоке водорода элементы с порядковыми номерами Z=30-84 сорбировались на кварцевой колонке ^{19/}, в то время как J, At и Hg улавливались на выходе из колонки, куда предварительно вставлялась серебряная фольга.

Термохроматографическая колонка с Ag-насадкой

В качестве колонки для разделения J, At и Hg использовалась кварцевая трубка следующих размеров: $l = 60$ см, $d = 2,5$ мм. Насадка состояла из кварцевого порошка / $\phi = 200$ мкм / с нанесенным на его поверхность серебром. Серебро наносилось путем смачивания поверхности кварцевого порошка раствором $AgNO_3$ и последующим подсушиванием и прокаливанием порошка на воздухе при $t = 800^{\circ}C$. Количество $AgNO_3$ для одной колонки равно ≈ 100 мг.

Процесс разделения

Разделяемые элементы были внесены в колонку на Ag-фольге. На рис. 1 представлено распределение тем-

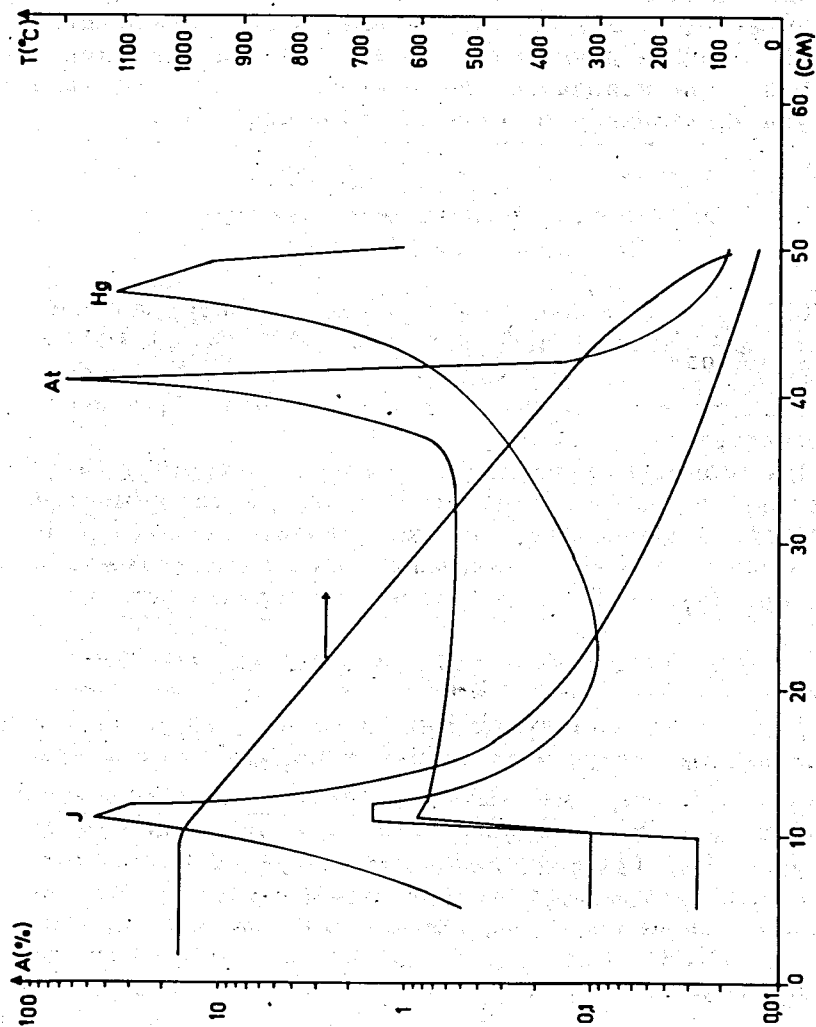


Рис. 1. Термохроматограмма J, At и Hg.

пературы вдоль колонки, вставленной в электрическую трубчатую печь. В качестве газа-носителя использовался осушенный в H_2SO_4 воздух; расход - 20 мл/мин. Разделение продолжалось в течение 1 часа.

Результаты и обсуждения

Для определения распределения активности колонка разделялась на отрезки длиной 1 см и измерялись γ -спектры отдельных образцов. Баланс составлялся по изотопам J-123, At-210 и Hg-193^m.

Один из примеров распределения активности представлен на рис. 1, из которого видна эффективность разделения по этому методу.

Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2
Температуры осаждения J, At и Hg^o на колонке с Ag-насадкой

Элемент	Температура осаждения [°C]	Полуширина пиков [°C]
J	930±20	30±5
At	360±30	20±5
Hg	190±20	20±5

В табл. 1 представлены относящиеся сюда значения термодинамических величин. Значения $\Delta H_{298}^{\circ} AgAt(г)$, $\Delta H_{298}^{\circ} AgAt(тв)$ и $\Delta H_{298}^{*} AgAt(г)$ /стандартная теплота образования газообразного AgAt из газообразных моноатомных элементов/ найдены путем экстраполяции этих величин для галогенов /рис. 2/. Значение $\Delta H_{298}^{\circ} AgAt(субл.)$ рассчитано также из экстраполяционных величин. Значение ΔH_{298}° вычислялось из соотношения:

$$\Delta H_{298}^{\circ} AgAt(г) = \Delta H_{298}^{\circ} Ag(г) + \Delta H_{298}^{\circ} At(г) + \Delta H_{298}^{*} AgAt(г),$$

а экстраполяция $\Delta H_{298}^{\circ} \text{AgAt}$ (субл.) подтверждает когерентность экстраполированных данных.

Из рис. 2 и табл. 1 можно сделать следующие качественные оценки:

1. Летучесть элементов увеличивается в ряду J, At, Hg / $\text{H}_{298}^{\circ} \text{X}(2)$ моноатом/;

2. Устойчивость соединений с Ag ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{AgX}_{\text{тв.}}$) в твердом состоянии уменьшается в ряду J, At, Hg.

3. Устойчивость галогенидов в газовой фазе ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{AgX}_{\text{г.}}$) и $\Delta H_{298}^* \text{AgX}_{\text{г.}}(2)$ - /в случае моноатомарных исходных продуктов/ уменьшается.

4. Летучесть галогенидов серебра с увеличением порядкового номера галогена увеличивается.

5. Элементы являются более летучими, чем их соединения с серебром.

6. Устойчивость кислородосодержащих соединений типа XO в газовой фазе ($\Delta H_{298}^{\circ} \text{XO}_{\text{г}}$) - в случае молекулярных исходных элементов и $\Delta H_{298}^* \text{XO}_{\text{г}}$ - в случае моноатомарных исходных элементов, с увеличением порядкового номера галогена уменьшается. Соединения XO являются менее устойчивыми, чем соответствующие соединения Ag.

7. В области температуры осаждения Hg, вероятно, реагирует с кислородом.

Оценить взаимодействие соединений микрокомпонента с избытком серебра из-за недостатка данных невозможно. Из приведенных выше утверждений видно, что разделение является суммарным эффектом нескольких раздельных факторов.

ВЫВОДЫ

1. Разделение J, At и Hg возможно при использовании серебра в качестве насадки путем их термохромографирования в потоке воздуха. При этом достигается количественное разделение безносительных количеств J и At, что находится в соответствии с термодинамическими параметрами, найденными для At путем экстраполяции.

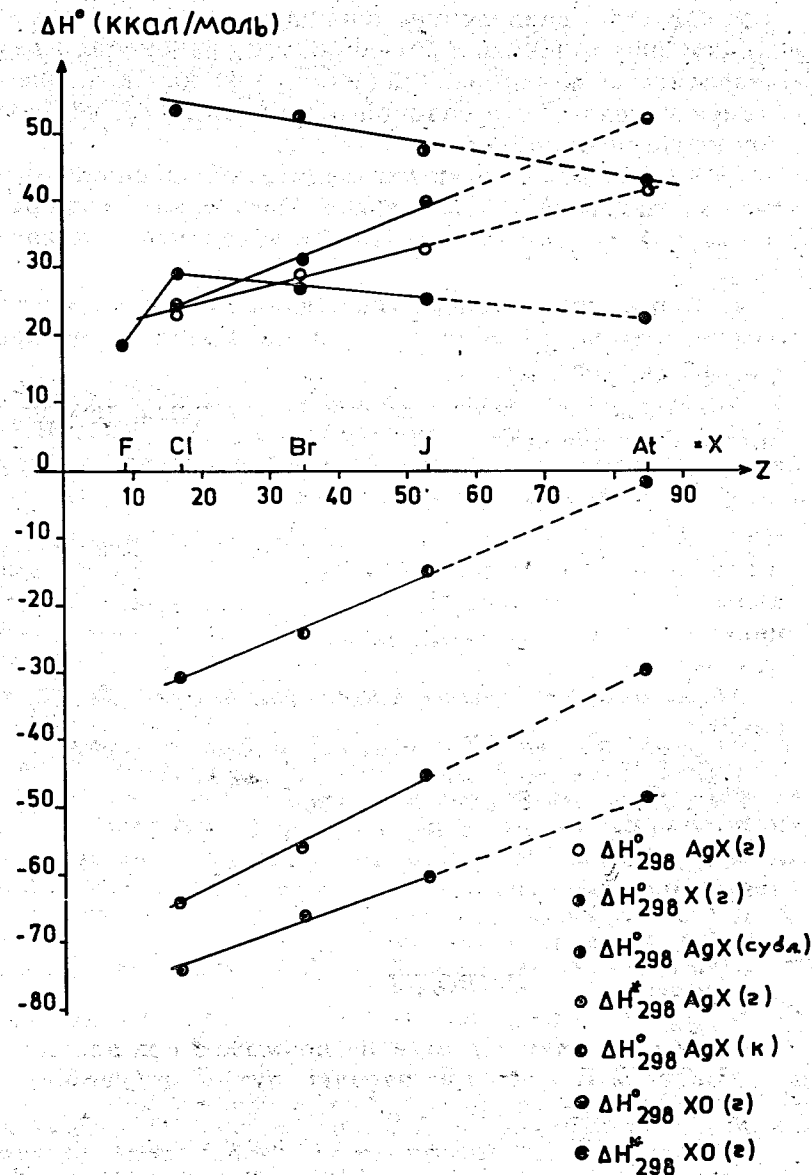


Рис. 2. Термодинамическая характеристика галогенов и Hg и их соединений с Ag и O.

2. Эффект разделения, очевидно, основывается на различной термической устойчивости соединений микрокомпонента со стационарной фазой (Ag). Микрокомпоненты в течение транспорта газовой фазы находятся, вероятно, в элементарном состоянии.

3. Разделение легких галогенидов по описанной методике, по-видимому, невозможно. Повышение температуры стартового участка приводит к появлению стационарной фазы.

4. Полученные данные указывают на принципиальную возможность разделения J, At и Hg в режиме "он-лайн" на пучке ускорителя.

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за интерес к работе, члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за ценные замечания при просмотре рукописи, а также Г.Байеру за проведение облучений.

Литература

1. D.R. Corson, K.R. Mac Kenzie, E. Segre. *Phys. Rev.*, 57, 458, 672, 1087 (1940).
2. G.L. Jonson, R.F. Leiniger, E. Segre. *J. Chem. Phys.*, 17, 1 (1949).
3. G. Barton, A. Ghiorso, I. Perlman. *Phys. Rev.*, 82, 13 (1951).
4. E.H. Appelman. *Report UCRL-9025* (1960).
5. W.E. Burcham. *Proc. Phys. Soc. (London)* 67A, 555 (1954).
6. В.Д. Нефедов, Ю.В. Норсеев, М.А. Торопова, В.А. Халкин. *Успехи химии*, т. 37, вып. 2, 193-215 /1968/.
7. А.К. Лаврухина, А.А. Поздняков. "Аналитическая химия", Москва, Наука, 1966.
8. J. Merinis, Y. Legoux, G. Bouissieres. *Radiochem. Radioanal. Letters* 11, 59 (1972).
9. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ P12-6662, Дубна, 1972.
10. J. Merinis, G. Bouissieres. *Anal. Chim. Acta*, 25, 498 (1961).
11. J. Merinis, G. Bouissieres. *Radiochimica Acta* 12 (3), 140 (1969).
12. E. Sirtel. *Zeitschr. fur Naturforschung 21a (II)*, 2001 (1966).
13. М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. "Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ". Химия, 1968.
14. У.Д. Веростин. "Термодинамические свойства неорганических веществ" - Справочник.

Атомиздат /1965/.

15. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ P12-6661, Дубна, 1972.
16. В.И. Веденеев. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону". Москва, Изд-во АН СССР, 1972.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 мая 1974 года.