

Б-435

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



207/2-75

P12 - 8216

207/2-75

В.З.Белов, Т.С.Зварова, М.Р.Шалаевский

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИЛЬСБОРИЯ
КАК ЭКАТАНТАЛА
В ВИДЕ БЕЗВОДНОГО БРОМИДА

1974

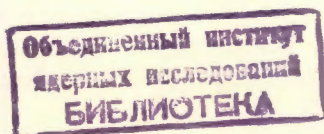
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

P12 - 8216

В.З.Белов, Т.С.Зварова, М.Р.Шалаевский

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИЛЬСБОРИЯ
КАК ЭКАТАНТАЛА
В ВИДЕ БЕЗВОДНОГО БРОМИДА

Направлено в журнал "Радиохимия"



S U M M A R Y

The behaviour has been studied of radioactive niobium, tantalum, hafnium and other recoil atoms (from nuclear reactions induced by heavy ions), which were stopped in the mixture of the Br_2 and BBr_3 vapours and, together with this brominating gas-carrier, were continuously introduced into a nickel thermochromatographic column. Niobium and tantalum bromides were found to produce distinct adsorption zones occupying the same position on the column. They were separated from hafnium bromide.

The time required for the niobium atoms to pass the distance from the target to the adsorption point on the column has turned out to be equal to 0.1 - 0.2 sec. Thus this technique might be suitable for studying the properties of nielsbohrium bromide with the known 2-sec spontaneous fission isotope of element 105.

ВВЕДЕНИЕ

В 1970 году в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ ^{/1/} была выполнена химическая идентификация спонтанно делящегося изотопа 105 элемента, который получали путем облучения мишени из ^{243}Am ионами ^{22}Ne на циклотроне. Исследование проводилось методом фронтальной термохроматографии летучих хлоридов. Атомы отдачи, вылетающие из тонкой мишени, тормозились в потоке азота, затем по ходу газа в поток вводились пары SOCl_2 и TiCl_4 и смесь, содержащая молекулы хлоридов, пропусклась через стеклянную термохроматографическую колонку, внутри которой по оси располагались листочки слюды для детектирования осколков деления ядер 105 элемента. Зона адсорбции хлорида нильсбория была обнаружена на участке, расположенном по температуре несколько выше зоны адсорбции хлорида ниобия, но ниже зоны хлорида гафния. Это поведение соответствует ожидаемым химическим свойствам 105 элемента как экзатантала.

Недавно Звара и др. ^{/2/} провели термохроматографические опыты с атомами радиоизотопов ниобия, тантала, гафния и других элементов в бромлирующей среде; газом-носителем служил гелий, содержащий пары Br_2 и BBr_3 . Авторы пришли к выводу, что бромиды также могут быть использованы для экспериментов по химической характеристике трансактинидных элементов. Были отмечены некоторые экспериментальные преимущества, в частности, возможность использования более низкой, чем в опытах с хлоридами, рабочей температуры. При меньшей корро-

зионной активности брома это позволяет на аппаратуре, изготовленной из никеля, вводить бромлирующую смесь непосредственно в объем за мишенью, в котором тормозятся атомы отдачи. Такая схема способствует высокому химическому выходу элементов, образующих летучие бромиды, так как нет потерь атомов отдачи за счет необратимой адсорбции на стенках мишенной камеры, что имеет место при отсутствии галоидирующих агентов.

В настоящей работе приводятся результаты наших термохроматографических опытов с бромиды различных элементов, целью которых было получение данных о поведении элементов на аппаратуре, использовавшейся нами в дальнейшем для опытов со спонтанно делящимся изотопом нильсбория, и подбор наиболее подходящих экспериментальных условий. Была проведена также экспериментальная оценка быстродействия метода, т.е. измерялось время с момента возникновения атома в ядерной реакции в мишени до момента осаждения молекулы бромида в пределах адсорбционной зоны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведена принципиальная схема всей установки. Она состоит из системы подготовки и подачи газа-носителя, обогреваемой мишенной камеры, мишени, термохроматографической колонки с соответствующими нагревателями и ловушек.

Газ-носитель. Гелий марки "в.ч." пропусклся через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Часть потока после осушки барботировалась при комнатной температуре через смесь жидких Br_2 и VBr_3 , в соотношении 94:6 по объему, что обеспечивало отношение парциальных давлений в выходящем газе примерно 50:1. Объем смеси брали с запасом, чтобы обеспечить постоянство состава газа-носителя на протяжении всего опыта, несмотря на более быструю отгонку Br_2 . Затем обе части потока смешивались и подавались в мишенную камеру. Расходы в обеих ветвях измерялись реометрами; измерялся также расход газа на выходе из установки для контроля баланса.

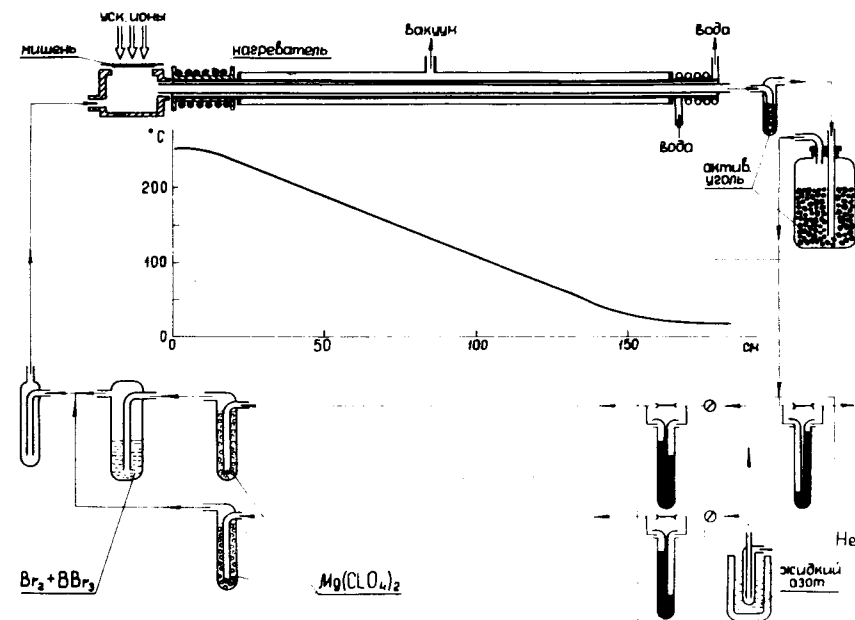


Рис. 1. Принципиальная схема установки и температура вдоль колонки.

Мишенная камера /рис. 2/ была изготовлена из массивного никеля. Она обогревалась нихромовой спиралью. Одна из решеток, между которыми зажималась мишень /см. ниже/, составляла одно целое с телом камеры для лучшего съема тепла в результате торможения пучка. Цилиндрический объем камеры имел размеры: $\phi 22$ мм, $L=20$ мм и ограничивался мишенью и съемной задней крышкой. На ней с внешней стороны закреплялась термопара, которая оказалась чувствительным индикатором изменения интенсивности поглощаемого пучка тяжелых ионов. Чтобы поддерживать температуру задней стенки близкой к температуре тела камеры, задаваемой нагревателем, на крышке для лучшего снятия тепла окружающим воздухом были закреплены длинные медные ребра.

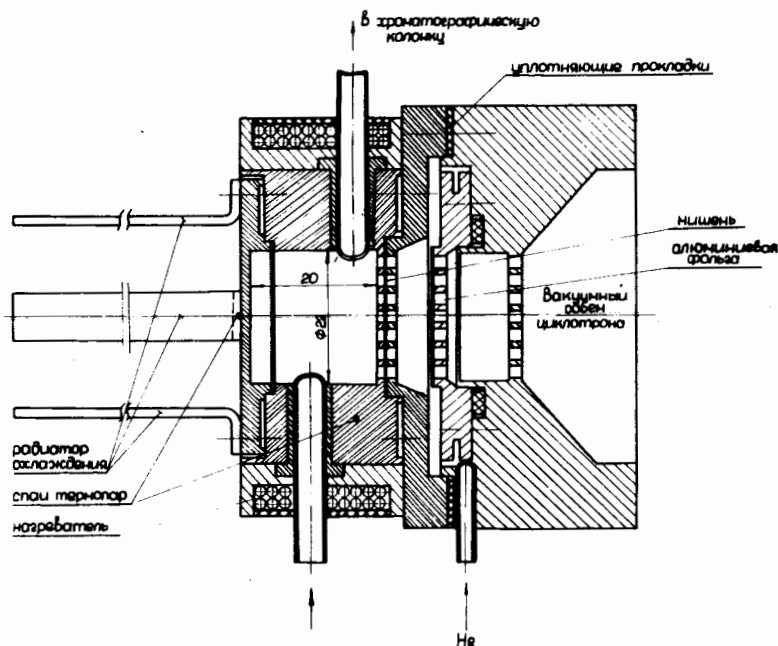


Рис. 2. Камера мишени.

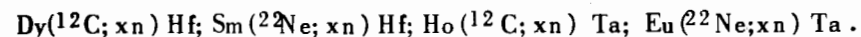
Термохроматографическая колонка представляла собой тонкостенную никелевую трубку с внутренним диаметром 4 мм. Распределение температуры задавалось специальным нагревателем, состоящим из толстостенной медной трубки с очень эффективной теплоизоляцией, один конец которой нагревался с помощью короткой трубчатой печи, а другой охлаждался проточной водой. На большом отрезке имелся постоянный градиент температуры. Распределение температуры вдоль колонки показано на рис. 1. Начальная короткая изотермическая часть колонки использовалась в качестве "зоны очистки". Внутри колонки на этом отрезке вставлялась никелевая спираль или отрезок гофрированной трубки меньшего диаметра, чтобы создать завихрения потока и способствовать быстрейшему осаждению молекул бромидов, не обладающих в условиях

опыта заметной летучестью. Собственно градиентная часть колонки служит для разделения элементов и сопоставления свойств бромидов, образующих адсорбционные зоны в заданных пределах температуры. По всей длине в колонку вставлялись полоски слюды шириной 4 мм, так как планировалось использование таких колонок для опытов с нильсборием.

Ловушки. На выходе из колонки устанавливалась ловушка объемом в несколько кубических сантиметров, заполненная активированным углем. В такой ловушке /при комнатной температуре/ количественно адсорбировались все активности /за исключением изотопов Br /, проходящие через колонку, даже после того, как уголь полностью насыщался Br_2 и BBr_3 . Затем газ проходил через ловушку объемом в несколько литров, также заполненную активированным углем, где полностью поглощались пары бромлирующих агентов.

Условия облучения мишени: ядерные реакции, измерения

В качестве мишеней использовались слои окислов редкоземельных элементов толщиной до 1 мг/см^2 , нанесенные на никелевые подложки толщиной 5 или 10 мкм. Облучение проводилось на выведенном пучке ускорителя У-300 Объединенного института ядерных исследований ионами ^{12}C с начальной энергией 84 МэВ или ионами ^{22}Ne с начальной энергией 176 МэВ. Тормозные алюминиевые фольги и подложка мишени снижали энергию пучка до величины, требуемой для максимального выхода нужных изотопов. Для получения изотопов гафния и тантала использовались следующие комбинации мишень-частица:



Кроме того, в продуктах облучения были обнаружены продукты взаимодействия тяжелых ионов с никелем и бромом. Были идентифицированы следующие изотопы /приведены

линии в спектре γ -излучения, которые использовались для измерения распределения изотопа вдоль газового тракта/:

Изотоп	$T_{1/2}$	$E / \text{кэВ}$
^{44}Sc	2,4 дн.	270
^{62}Zn	9,3 час.	590
^{67}Ga	78 час	93; 184
^{69}Ge	39 час.	573
^{71}As	62 час.	175
^{73}Se	7,1 час.	360
^{90}Nb	14,6 час.	142
$^{93\text{m}}\text{Mo}$	6,9 час.	683
^{95}Tc	20 час.	766
^{169}Hf	3,2 мин.	*
^{170}Hf	12,2 час.	165
^{173}Hf	23,6 час.	124
^{173}Ta	3,7 час.	172

* Измерялся по дочернему $^{169}\text{Lu} / 960 \text{ кэВ}$.

После окончания опыта стенки мишенной камеры обмывались спиртом для определения доли отдельных радиоизотопов, задержанных в камере. С помощью Ge(Li) - детектора объемом 35 см^3 и 4096-канального амплитудного анализатора измерялись спектры γ -излучения по отрезкам колонки длиной 8 см, определялись относительные интенсивности отдельных линий по отрезкам и строились гистограммы распределения. Измерялся также спектр активности малой ловушки.

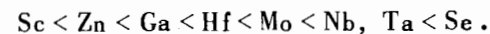
Измерения быстродействия метода. Время прохождения атомов от мишени до градиентной части колонки определялось следующим образом: колонка состояла только из зоны очистки, а на выходе ее струю газа направляли на обод массивного диска, вращающегося с постоянной скоростью. Для того чтобы летучие бромиды высаживались из струи на ободе, диск охлаждался. Находящиеся

на одной оси с диском профилированные задатчики замыкали и размыкали контакты электронного ключа ускорителя при определенных углах поворота диска. Опыт проводился таким образом, что на $1/4$ оборота включался пучок ионов, остальное время ускоритель был отключен. Таким образом, при каждом обороте диска осуществлялось как бы введение пробы в процессе типа проявительной хроматографии. Такое многократное повторение необходимо для получения достаточной активности. Изменяя распределение радиоактивности по ободу колеса, получаем хроматограмму, которая дает возможность судить о скорости прохождения атомов от мишени до диска. Это, вообще говоря, не есть только время хроматографического удерживания. Оно включает и время, затрачиваемое на бромирование, если атомы или молекулы низшего бромида адсорбировались на стенке мишенной камеры или колонки и уже потом прореагировали с образованием высшего бромида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Термохроматографическое поведение ряда элементов изучалось нами при расходе газа-носителя $1,0 \text{ н.л./мин}$ и парц. давлениях Br_2 и VBr_3 , равных 46 и $0,75 \text{ мм.рт.ст}$, соответственно. Температура мишенной камеры и зоны очистки была равна 250°C .

На *рис. 3* приведены термохроматограммы отдельных элементов. Как видно из этих данных, элементы располагаются в следующем порядке возрастания микролетучести их бромистых форм:



Такой порядок согласуется с результатами работы ^{12/}, в которой также изучались некоторые из этих элементов. Условия эксперимента /состав газа-носителя, температурный режим, геометрические размеры аппаратуры/ в цитированной и в настоящей работах были близки, и оба исследования хорошо согласуются также по значениям температуры в максимумах хроматографических зон.

Обращает на себя внимание тот факт, что на положение зон не оказывает заметного влияния присутствие слюды, геометрическая поверхность которой была сравнима по величине с поверхностью никелевой трубки. Это еще одно свидетельство в пользу представления о динамической модификации поверхности колонки за счет адсорбции молекул паробразных галлоидирующих носителей^{/3/}.

Интересно сравнить данные по температурам максимума зон с параметрами, характеризующими летучесть высших устойчивых бромидов изучаемых элементов в макроколичествах, которые приведены в табл. 1. Так же как и в работе^{/2/}, мы здесь не рассматриваем возможности образования оксидбромидов, так как, по имеющимся экспериментальным данным^{/4/}, взаимодействие с VBr_3 приводит, как правило, к образованию бинарных бромидов. Кроме того, термодинамические расчеты показывают, что пары VBr_3 должны удалить из газа-носителя последние следы кислорода и паров воды. В большинстве случаев относительная "микролетучесть" хорошо соответствует относительной "макролетучести", характеризуемой температурой кипения или же энтальпией возгонки или испарения. Такого рода корреляции наблюдались в ряде предыдущих работ, проводившихся в нашей лаборатории. Они интуитивно хорошо понятны, так как явления адсорбции и конденсации обусловлены одними и теми же силами межмолекулярного взаимодействия.

Более сложная ситуация наблюдается в случае элементов Nb, Hf и Ta. Экспериментальный факт состоит в том, что поведение ниобия и тантала совпадает в пределах точности опыта, причем бромиды Nb и Ta обладают заметно более высокой микролетучестью, чем бромид Hf. Литературные данные по макролетучести высших бромидов этих элементов согласуются не очень хорошо. Только в одной лаборатории^{/5/} измерялись свойства бромидов всех этих элементов с помощью однотипной методики. Согласно этим данным, по значению энтальпии возгонки ΔH_s элементы располагаются в порядке: $\text{Nb} > \text{Ta} > \text{Hf}$. Можно образовать также ряд по эффективной температуре возгонки: в случае HfBr_4 - это истинное значение, для NbBr_5 и TaBr_5 - это температура, при

Таблица 1

Соединение	$T_{\text{кип.}}$ (возгонки) °C	$T_{\text{плав.}}$ °C	Энтальпия возгонки, ΔH_s ккал/моль	Энтальпия испарения, ΔH_v ккал/моль
ScBr_3	930 возг.	960	63,5	30,1
ZnBr_2	702	392		13,4 (470°K)
GaBr_3	280	122		
MoBr_4	-	разл.		
HfBr_4	323 возг.	425	24,1 (530°K)	19,9 (560°K)
NbBr_5	356	255	26,5 (500°K)	14,7 (560°K)
TaBr_5	344	267	25,4 (490°K)	
GeBr_4	186	26		
AsBr_3	221	32		
Se_2Br_2	227 разл.	-		
SeBr_4		75 разл.		

которой экстраполированное значение упругости пара над твердым веществом достигает 760 мм рт.ст. /эта температура несколько ниже $T_{\text{кип. пентабромида}}$ /. Тогда получается порядок $\text{Nb} \approx \text{Hf} > \text{Ta}$. Таким образом, не получается согласия с экспериментально установленным рядом микролетучести $\text{Hf} < \text{Nb} \approx \text{Ta}$. По-видимому, при малых различиях в микролетучести соединений различного строения корреляция с макролетучестью может не выполняться в деталях, так как геометрические и другие факторы могут внести заметный вклад в термодинамические характеристики адсорбции.

Поведение технеция объясняется, скорее всего, образованием в условиях опыта двух его соединений.

Интересный случай представляет также бромид галлия. Насыщенный пар этого соединения при температуре кипения состоит более чем на половину из димерных молекул Ga_2Br_6 . В условиях наших термохроматографических опытов концентрация атомов галлия настолько мала, что образование димера исключено, и поведение галлия скорее всего обусловлено свойствами молекул мономера GaBr_3 . Известно, что теплота испарения трехбромистого галлия из данных о равновесном давлении пара равна $\Delta H_v = 13,4^{/6/}$, в то время как парциальная энтальпия испарения для молекул мономера на 2,2 ккал/моль выше. Это означает, что эффективная точка кипения мономера выше $T_{\text{кип. трибромида галлия}}$ примерно на 100° /см. правило Трутона/. Таким образом, летучесть мономера может быть ниже летучести HfBr_4 , что и получается на опыте.

Есть и другие факторы, которые, возможно, приводят к отделению Nb и Ta от Hf и меньшей "микролетучести" галлия. Высшие галогениды этих элементов склонны к образованию устойчивых комплексных соединений с галогенидами щелочных металлов, некоторых щелочноземельных и двухвалентных переходных металлов. Особенно много примеров изучено для хлоридных систем. По всей видимости, бромиды также склонны к образованию таких комплексов. В таком случае, теплота адсорбции, а, соответственно, и температура максимума зоны могут быть выше, чем это следует из макролетучести этих бромидов, так как на поверхности трубки имеется NiBr_2 .

Прежде чем приступить к опытам с короткоживущими изотопами, необходимо иметь уверенность в достаточном быстродействии метода, т.е. в том, что время с момента возникновения атома в ядерной реакции до попадания молекулы бромида в зону адсорбции существенно не превышает времени жизни изотопа. Характер распределения летучих бромидов /рис. 3/, а именно, образование четких зон при малом проценте активности, остающейся между мишенью и зоной на колонке, прямо свидетельствует о том, что время прохождения много меньше продолжительности опыта. Но этой оценки недостаточно, если планировать опыты с 2-секундным нильсборием, и поэтому мы провели специальные опыты по измерению быстродействия метода, постановка которых описана в *Экспериментальной части*. Результаты приведены на рис. 4. Быстродействие можно оценить по разности между временем набора определенной доли /скажем, 50 или 90%/ интегрального потока ускоренных частиц и временем, за которое такой же процент общей активности ^{90}Nb достигает зоны адсорбции. Из рисунка видно, что эта величина равна 0,1 сек в случае 50-процентного выхода, и 0,22 сек - для 90-процентной активности. Если учесть газовый объем мишенной камеры и колонки и объемную скорость газа-носителя, то эти данные означают, что приведенное время удерживания не превышает 0,05 сек.

Полученные результаты позволяют приступить к опытам по выделению, идентификации и сравнительному изучению свойств бромида нильсбория с использованием 2-секундного спонтанно делящегося изотопа этого элемента. Данные этих опытов приводятся во второй части настоящей работы.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить академика Г.Н.Флерова за постоянный интерес к работе, члена-корреспондента АН ЧССР И.Звару за руководство и обсуждения, В.П.Доманова за помощь в проведении экспериментов.

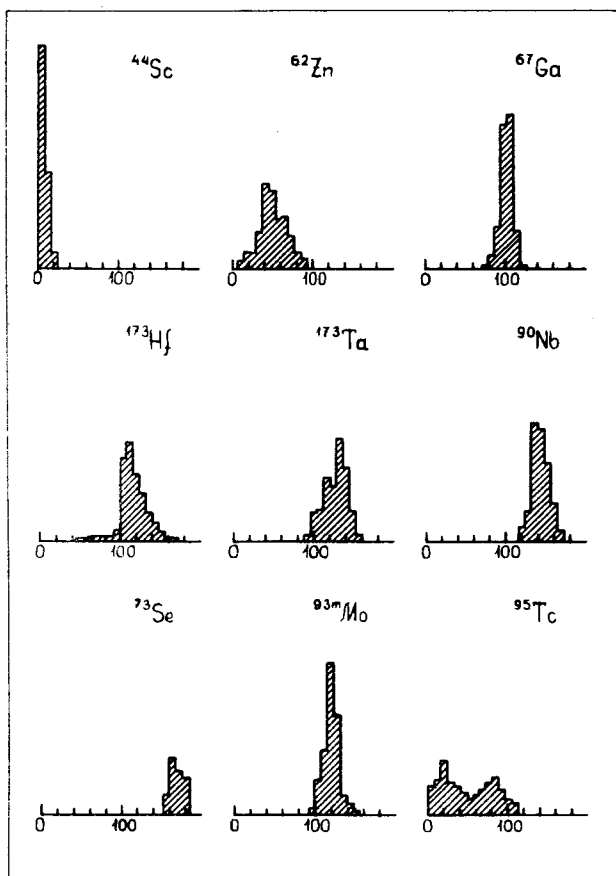


Рис. 3. Термохроматограммы изучаемых элементов. /Распределение вдоль хроматографической колонки/. Распределение по различным частям установки следующее:

Элемент	Sc	Zn	Ga	Ge	As	Se	Nb	Mo	Tc	Hf
Мишенная камера, %	70	35	30	40	0	0	30	41	50	10
Хроматогр. колонка, %	30	36	70	0	5	5	67	55	50	80
Малая ловушка, %	0	29	0	60	95	95	3	4	0	10

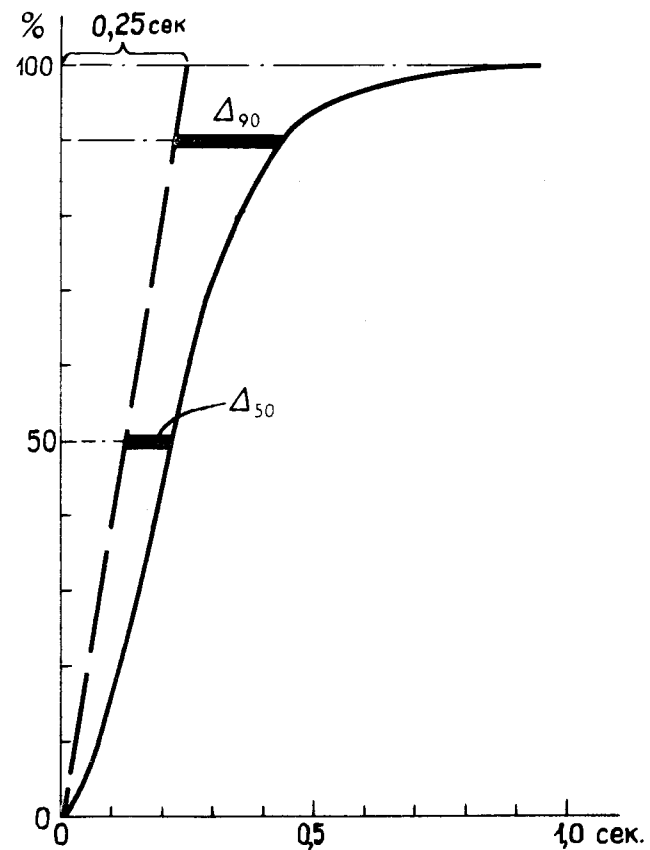


Рис. 4. Определение быстродействия метода; пунктирная линия - интегральный поток ускоренных ионов, сплошная - накопление активности на ободу диска /интеграл хроматографического пика/; $\Delta_{50} = 0,1$ сек; $\Delta_{90} = 0,22$ сек.

Литература

1. И.Звара, В.З.Белов, Ю.С.Корожкин, М.Р.Шалаевский, В.А.Шеголев, М.Юссонуа, Б.А.Загер. Сообщение ОИЯИ, P12-5120, Дубна, 1970.
2. I.Zvara, O.L.Keller, Jr., R.J.Silva, J.R.Tarrant. *J.Chromatogr.* (in press).
3. И.Звара, Т.С.Зварова, М.Крживанек, Ю.Т.Чубурков. *Радиохимия*, 8, 1, 77 /1966/.
4. M.F.Lappert and V.Prokai. *J.Chem.Soc., (A)*, 1, 129 (1967); P.M.Druke, M.F.Lappert. *J.Chem.Soc., (A)*, 22, 3595 (1971).
5. С.С.Бердоносков, А.В.Лапицкий, Е.К.Баков, *Журнал неорг. химии*, т. X, 322 /1965/.
6. В.Н.Кулюкин, Е.С.Петров. *Изв. СО АН СССР, сер.хим.*, в. 3, № 7, 69 /1970/.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 августа 1974 года.

Белов В.З., Зварова Т.С., Шалаевский М.Р.

P12 - 8216

Химическое выделение нильсборрия как экатантала в виде безводного бромида; 1. Термохроматографический метод для изучения бромидов ниобия и тантала

Изучалось поведение радиоактивных атомов отдачи (из ядерных реакций с тяжелыми ионами на циклотроне) ниобия, тантала, гафния и других элементов, которые тормозились в смеси паров $Bг_2$ и $BBг_3$ и с этим бромлирующим газом-носителем непрерывно подавались в термохроматографическую колонку из викаля. Было найдено, что бромистые ниобий и тантал образуют совпадающие по положению на колонке четкие адсорбционные зоны и отделяются от бромистого гафния.

Время движения атомов ниобия от мишени до момента адсорбции на колонке оказалось равным 0,1-0,2 сек. Эти показатели методики позволяют применить ее для опытов по изучению свойств бромистого нильсборрия с использованием известного 2-секундного спонтанно делящегося изотопа 105-элемента.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.

Дубна, 1974

Belov V.Z., Zvarová T.S., Shalaevsky M.P.

P12 - 8216

Chemical Isolation of Nielsbohrium as Ekatantalum in the Form of Anhydrous Bromide. I. A Thermochromatographic Method for Niobium and Tantalum Bromides

See the Summary on the reverse side of the title-page.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.

Dubna, 1974