

4498/2-76

9/x1-76

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

A-374



P12 - 9959

Б.Айхлер, Н.С.Мальцева

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ХЛОРИДОВ
ФРАНЦИЯ И ЦЕЗИЯ
В ТЕМПЕРАТУРНО-ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКЕ

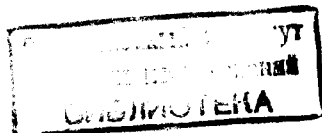
1976

P12 - 9959

Б.Айхлер, Н.С.Мальцева

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ХЛОРИДОВ
ФРАНЦИЯ И ЦЕЗИЯ
В ТЕМПЕРАТУРНО-ГРАДИЕНТНОЙ ТРУБКЕ

Направлено в ж. "Радиохимия"



ВВЕДЕНИЕ

Впервые процесс испарения хлорида франция изучался Адловым ^{/1/} при помощи нагревания платиновой проволоки. Испарение хлорида франция в воздухе начинается при температуре $225 \pm 50^\circ \text{C}$, в вакууме - при $110 \pm 15^\circ \text{C}$. При более высокой температуре хлорид франция испаряется полностью.

В работе Герлита и др. ^{/2/} имеются некоторые указания на летучесть хлорида франция при температуре 900 и 1000 $^\circ \text{C}$.

Систематическое исследование испарения хлоридов франция и цезия с платиновой поверхности в области температур от 200 до 1000 $^\circ \text{C}$ было выполнено Лаврухиной и др. ^{/3/}. На основании аналогичного поведения хлоридов франция и цезия в процессах испарения в работе делается заключение о том, что сублимативное разделение этих элементов не является эффективным.

Краснов ^{/4/} произвел расчеты энергии кристаллов хлорида франция и теплот диссоциации молекул в ионах. Из расчетных данных была установлена теплота сублимации хлорида франция, а также вычислена стандартная теплота его образования. Ошибка при этом составляет 8-10%.

В работе Ожигова ^{/5/} стандартная энтальпия образования хлорида франция была также экстраполирована.

В настоящей работе поведение хлоридов цезия и франция изучалось в трубке с градиентом температуры с целью получения экспериментальным путем доказательства их подобия, определения термодинамических характеристик, а также возможности разделения цезия и франция в виде летучих хлоридов.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ХЛОРИДОВ ЦЕЗИЯ И ФРАНЦИЯ**

В табл. 1 приведены литературные данные некоторых стандартных величин хлоридов цезия и франция, вычисленных на основе следующих уравнений.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} / \text{субл} / = \Delta H_{\text{D}} \text{MeCl} / \text{газ} / - \Delta H_{\text{p}} \text{MeCl} , \quad /1/$$

где $\Delta H_{\text{D}} \text{MeCl} / \text{газ} /$ - энергия диссоциации молекул в газовой фазе в ионы; $\Delta H_{\text{p}} \text{MeCl}$ - энергия кристаллической решетки;

$$\Delta H_{298}^* \text{MeCl} (\text{газ}) = \Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{газ}) - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Me} (\text{газ}) - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{газ}) , \quad /2/$$

где $\Delta H_{298}^* \text{MeCl} (\text{газ})$ - энтальпия образования газообразной молекулы MeCl из $\text{Me} (\text{газ})$ и $\text{Cl} (\text{газ})$.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{газ}) ; \Delta H_{298}^{\circ} \text{Me} (\text{газ}) ; \Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{газ}) -$$

- энтальпии образования MeCl , Me , Cl в газообразном состоянии.

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{субл}) = \Delta H_{298}^* \text{MeCl} (\text{газ}) + \Delta H_{298}^{\circ} \text{Me} (\text{газ}) + \Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{газ}) - \Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{ТВ}) . \quad /3/$$

Для приближенного определения теплоты образования хлорида франция дополнительно к имеющимся данным /4,5/ была проведена экстраполяция стандартных энтальпий в твердом и газообразном состояниях хлоридов щелочных элементов в зависимости от порядкового номера элемента. Соответствующие величины для хлорида франция равны:

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl} (\text{ТВ}) = 105 \pm 2 \text{ ккал/гА} ;$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl} (\text{газ}) = 58 \pm 2 \text{ ккал/гА} .$$

Т а б л и ц а 1

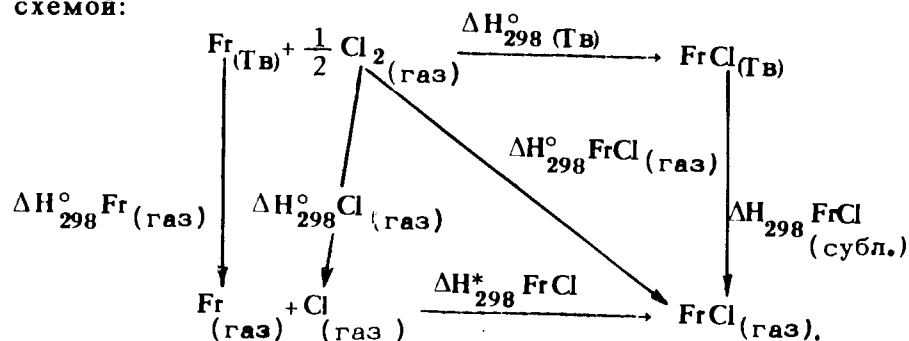
Термодинамические данные CsCl и FrCl .

Значение ккал/моль	Условия	CsCl	FrCl рассчитанные	Непосредствен. экстраполюров.
I	2	3	4	5
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{тв})$		-105±1 /6/, /8/	-105 /5/, /6/	-105±2
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{г})$		-55±1 /6/, /7/	-55,8 /4/	-58±2
$\Delta H_{298}^* \text{MeCl} (\text{г})$	уравнение 2 $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cs} (\text{г})$ /6/, /7/ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{г})$ /7/	-103±2		
	уравнение 2 $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Fr} (\text{г})$ =15±1 экстрап. $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{г})$ = 29 /7/		-102 ± 3	
				-106±1
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeCl} (\text{субл})$	уравнение 1	+49,8 /4/	+43,4 /4/	
				46±4
	уравнение 3	+50±3		
	уравнение 3 $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl} (\text{тв})$ =105 /5/		+45±4	

Из литературных данных /6,7/ для легких элементов величины $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Fr}(\text{газ})$ и $\Delta H_{298}^* \text{FrCl}(\text{газ})$ могут быть получены линейной экстраполяцией по z и соответственно равны

$$\Delta H_{298}^{\circ} \text{Fr}(\text{газ}) = 15 \pm 1 \text{ ккал/гА} \text{ и } \Delta H_{298}^* \text{FrCl} = 106 \pm 1 \text{ ккал/гА.}$$

Для определения $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl}(\text{субл.})$ воспользуемся уравнениями /2/ и /3/, которые иллюстрируются следующей схемой:



Величина $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl}(\text{субл.})$ 45 ± 4 ккал/гА получена в результате решения уравнения /3/ и в пределах ошибок совпадает со значением $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FrCl}(\text{субл.})$ 46 ± 4 ккал/гА, полученным экстраполяцией из известных экспериментальных данных этих величин /рис. 1/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался изотоп франция ^{223}Fr с $T_{1/2} = 23$ мин/, полученный при облучении тория протонами с энергией $E_p = 660$ МэВ. После химического отделения франция и масс-сепарирования изотоп был нанесен на алюминиевую фольгу для дальнейшего экспериментального исследования. В опытах также применялся изотоп ^{134}Cs /без носителя/, который был соединен с SiO_2 с помощью выпаривания раствора и в такой форме нанесен на колонку.

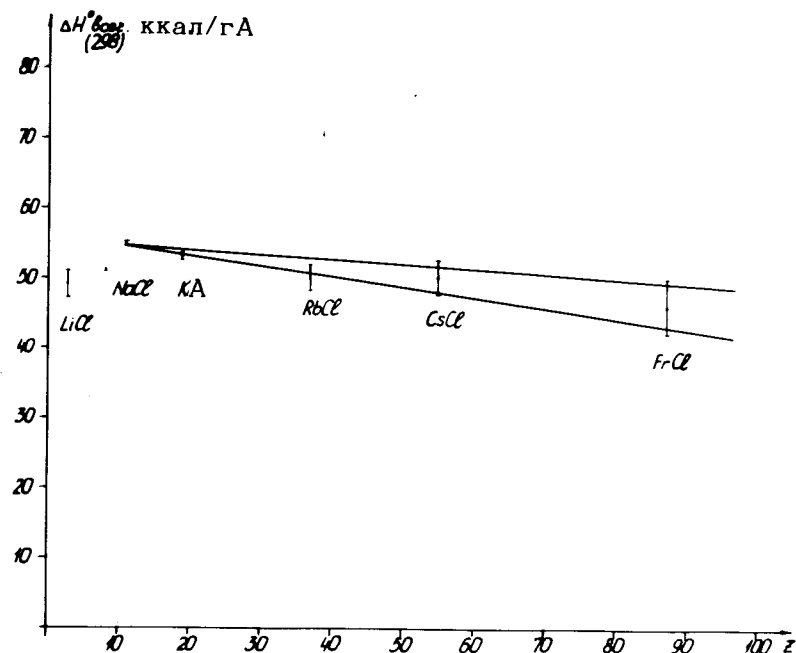


Рис. 1. Экстраполяционная кривая теплоты сублимации хлорида франция.

Для определения переноса и температуры осаждения хлоридов цезия и франция использовались экспериментальные установки в виде горизонтальных кварцевых колонок / $l = 60$ см, $D = 2,5$ мм/, наполненных кварцевым порошком /с размером зерен $\approx 200 \mu$ /. Очистка колонок была достигнута путем хлорирования при температуре 1000°C . Электрическая трубчатая печь создавала вдоль колонки линейный градиент температуры / $19,4$ град/см/ в области от 980 до 180°C .

Газовым носителем служил полученный электролитический хлор / 20 мл/мин/, который после сушки в серной кислоте при комнатной температуре дополнительно промывался в четыреххлористом углероде.

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительно франций отделялся от алюминия непосредственно в колонке при помощи нагревания в водородной струе. Для этого колонка нагревалась сначала короткой трубчатой печью в течение 10 мин при температуре 1200°C. В этих условиях франций оседал непосредственно ниже нагретой зоны на кварцевом порошке. После отделения франция от алюминия колонка вводилась в нагретую градиентную печь таким образом, что летучая фракция франция и цезия находилась в изотермической начальной области градиентной печи /980° C/, а алюминий - вне печи при комнатной температуре. В таком положении производилось испарение франция и цезия в потоке хлора, через 30 мин процедура заканчивалась.

Анализ:

После окончания процесса испарения измерялось распределение β -активности франция вдоль колонки. Детектором для этого служил пластинчатый сцинтиллятор размером /10x5x0,5 мм/, соответствующий требованиям высокого геометрического разрешения. Идентификация ^{223}Fr производилась по кривой распада. Определенное таким образом положение максимума β -активности франция в градиентной трубке принимается в качестве температуры его осаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты отделения хлоридов цезия и франция в температурно-градиентной трубке представлены в табл. 2. Как пример, на рис. 2 дано распределение активностей цезия и франция в области их отделения, которые были определены в независимых опытах. Ранее

Т а б л и ц а 2

Температура осаждения CsCl и FrCl.

Нуклид	Связь	Температура осаждения (°C)	Ширина вариации (°C)	Полуширина пика (см)
^{134}Cs	CsCl	400	± 8	$0,9 \pm 0,1$
^{223}Fr	FrCl	320	± 15	$0,8 \pm 0,1$

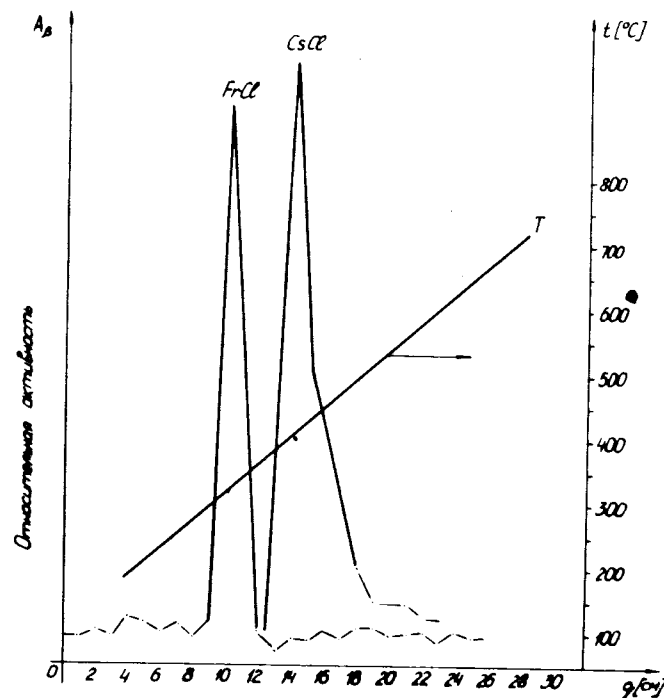


Рис. 2. Хроматографические кривые хлоридов цезия и франция.

в работе^{/9/} было показано, что существует корреляция между температурой осаждения в температурно-градиентной трубке и стандартно-сублимационной теплотой хлоридов различных элементов /нуклиды без носителей/ в следующем виде: $T_{oc} (^{\circ}C) = /12,0 \pm 0,7 / \Delta H_{298}^{\circ} / \text{субл} / - /155 \pm 31 /$; $\Delta H_{298}^{\circ} (\text{субл})$ в ккал/моль. Наши исследования были выполнены в идентичных условиях. В соответствии с этими корреляциями экспериментально найденная температура осаждения хлорида франция соответствует стандартной сублимационной теплоте 40 ± 4 ккал/моль. Остальные величины, представленные в табл. 3, были найдены из литературных источников и эмпирических установленных стандартных теплот сублимации хлоридов цезия и франция. Для хлорида цезия имеется очень хорошее согласие величины стандартной сублимационной энтальпии, взятой из литературных источников и полученной эмпирическим путем из температуры осаждения хлорида цезия^{/9/}. Эти значения совпадают с теоретическими для $\Delta H_{298}^{\circ} \text{CsCl} (\text{газ})$ и $\Delta H_{298}^{\circ} \text{CsCl} (\text{газ})$. Для хлорида франция коридор ошибок эмпирически установленного значения стандартной сублимационной энтальпии перекрывает значения, полученные Красновым и др.^{/4/} путем экстраполяции.

ВЫВОДЫ:

1. Полученные результаты позволяют утверждать, что отделение франция от легких гомологов в температурно-градиентной трубке в хлорной струе возможно.
2. Хлорид франция можно транспортировать в кварцевой трубке в струе хлора. На этой основе может быть реализовано отделение франция, а также его хроматографическое отделение и очистка.
3. Экспериментально определена температура осаждения хлорида франция $320 \pm 15^{\circ} C$, которая соответствует сублимативной теплоте 40 ± 4 ккал/моль.

Авторы выражают благодарность Г.Н.Флерову за интерес к работе и Н.Е.Хомутову за обсуждения.

Т а б л и ц а 3

Результаты.

Значение	Условия	CsCl	FzCl
Темп. осаждения $^{\circ}C$		400 ± 8	320 ± 15
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{M Cl} (\text{субл})$	соответств. корреляции /9/	$46,5 \pm 2,0$	$40,0 \pm 4,0$
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{M Cl} (\text{г})$	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{CsCl} (\text{г})$ $= -105 \pm 1$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{CsCl} (\text{субл})$ $= 46,5 \pm 3$	$-58,5 \pm 4$	
	$\Delta H_{298}^{\circ} \text{FzCl} (\text{г}) =$ $= -105 \pm 1$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FzCl} (\text{субл}) =$ $= 40,0 \pm 4,0$		-65 ± 5
$\Delta H_{298}^{\circ} \text{M Cl} (\text{г})$	Уравнение 2 $\Delta H_{298}^{\circ} \text{CsCl} (\text{г}) =$ $= -58,5 \pm 3$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cs} (\text{г}) = +18,7$ $/6,7/$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{г}) = 29/7/$ Уравнение 2 $\Delta H_{298}^{\circ} \text{FzCl} (\text{г}) = -65 \pm 4$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Fz} (\text{г}) = +15 \pm 1$ $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Cl} (\text{г}) = +29/7/$	$-106,2 \pm 3$	-109 ± 5

ЛИТЕРАТУРА

1. J.P.Adloff. Thesis Universite de Strasbourg (1958)
И.Хайд. "Радиохимия Fr и Th". ИЛ., М., 1961.
2. Ю.Б.Герлит, Ф.М.Павлоцкая, С.С.Родин. Химическая наука и промышленность, 4 /4/, 465 /1959/.
3. A.K.Lavrukina, A.A.Posdnyakov, S.S.Rodin. Intern. J.Appl. Radiat. Isot., 9, 34 (1960).
4. К.С.Краснов, Г.А.Критов. Радиохимия, 2, 671 /1960/.
5. Е.П.Ожигов. Ж общ. химии, 34, 3519 /1964/.
6. М.Х.Карапетьяни, М.Л.Карапетьяни. "Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ". "Химия", М., 1968.
7. E.Sintl. Zeitschr. Natur. forschg. 21(a), 11 (1966).
8. У.Д.Верягин и др. "Термодинамические свойства неорганических веществ". М., 1965.
9. Б.Айхлер, В.П.Доманов. ОИЯИ, P12-7775, Дубна, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 июля 1976 года.