

С 413 В + С 448
З-426

152/1-71

Р6 - 5410

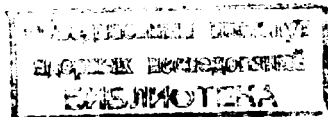
Т.С. Зварова, И. Звара

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
НЕЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАРОВ
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ЭЛМЕНТА**

P6 - 5410

Т.С. Зварова, И. Звара

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
НЕЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАРОВ
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ЭЛМЕНТА**



Как было показано в наших работах /1,2/, возможно осуществить газохроматографическое разделение хлоридов лантанидных и актинидных элементов при невысокой температуре ($< 250^{\circ}$), если использовать в качестве газа-носителя смесь инертного газа с парами хлористого алюминия. Метод основан на том, что Al_2Cl_6 реагирует с хлоридами редкоземельных элементов с образованием газообразных комплексов /3,4/, транспортируемых газом-носителем. Избыток Al_2Cl_6 препятствует диссоциации нестойких комплексных молекул, а также динамически модифицирует поверхность колонки /5/.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения аналогичной методики для хроматографирования элементов некоторых других групп периодической системы, образующих только нелетучие хлориды (температура кипения или возгонки $> 500^{\circ}C$). Экспериментальная часть подробно описана в работе /1/. Опыты проводились на стеклянной капиллярной колонке, имеющей длину 2,5 м или 10 м и внутренний диаметр 1 мм, или на колонке длиной 30 см, внутренним диаметром 4 мм и с насадкой из стеклянных шариков. В качестве инертного газа-носителя применялся гелий с расходом 7 мл/мин для капиллярной колонки и 22 мл/мин для насадочной. Упругость пара Al_2Cl_6 составляла ≥ 150 мм рт.ст. Введение пробы (и синтез комплексов) достигалось быстрым нагревом лодочки с препаратом хлоридов до 500° . Хроматограмма снималась путем отбора конденсата хлористого алюминия порциями на выходе из колонки с измерением их радиоактивности или колориметрическим анализом. Были проведены опыты с 19 элементами. Используемые радиоизотопы и их свойства приведены в таблице. На капиллярной колонке работали, как правило, с микрограммовыми или меньшими количествами радиоэлементов.

Колонка с насадкой за счет большой мощности по сравнению с капиллярной позволяла хроматографировать миллиграммовые количества веществ. Это было использовано для работы со стабильными соединениями в количествах до 5 мг.

Результаты

^{22}Na (т. кип. NaCl 1465°). При работе со стеклянной лодочкой происходит необратимое взаимодействие натрия со стеклом. Поэтому применялась лодочка из платины, с которой натрий при 500° возгонялся. Однако транспортировать соединение не удалось: натрий снова необратимо реагировал с поверхностью стеклянной трубки вблизи лодочки. Трубку не удавалось дезактивировать даже в случае применения концентрированной плавиковой кислоты.

^{86}Rb (т. кип. RbCl 1381°). Рубидий возгонялся с платиновой лодочки, но высаживался на стыке зоны 500° с термостатом хроматографической колонки (230°). В отличие от натрия рубидий легко смывался с трубки 6N HCl .

^{134}Cs (т. кип. CsCl 1300°). С платиновой лодочки цезий возгонялся, однако высаживался на стенках трубки после зоны 500° аналогично рубидию. Увеличение температуры на колонке до 300° не повлияло на распределение радиоактивности.

Cu (т. кип. CuCl_2 665°). 5 мг Cu хроматографировалось на насадочной колонке со временем удерживания 6 минут. Препарат готовился выпариванием 0,5 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 10 мг Cu /мл, в стеклянной лодочке с повторным упариванием остатка с концентрированной соляной кислотой. Порции конденсата растворялись, добавлялся KJ , и по окраске выделяющегося иода измерялась хроматограмма меди.

^{110}Ag (т. кип. AgCl 1564°). Наблюдалось небольшое уменьшение радиоактивности на лодочке, однако она обнаруживалась сразу за лодочкой на стенках трубки.

^{45}Ca (т. кип. CaCl_2 1600°). Возгонялся с лодочки, но в конденсатах на выходе из колонки при температуре 244° после 35 минут опыта

не наблюдался. Дезактивация аппаратуры по участкам показала, что радиоактивность обнаруживается перед хроматографической колонкой и, возможно, в начале ее.

^{90}Sr (т. кип. SrCl_2 1250°). Опыты проводились при температуре колонки 300° . Поведение ^{90}Sr подобно поведению кальция.

^{140}Ba (т. кип. BaCl_2 1830°). Легко возгоняется и хроматографируется. При 190° на капиллярной колонке длиной 2,5 м время удерживания равно 3 минутам.

^{65}Zn (т. кип. ZnCl_2 732°). Возгонка с лодочки начинается уже при температуре 250° . Хроматография проводилась при 166° на 10-метровой капиллярной колонке. Время удерживания 2 минуты.

^{107}Cd (т. кип. CdCl_2 967°). Хроматографировался при 235° на капиллярной колонке, время удерживания значительно превышает время удерживания цинка в более мягких условиях (166°).

$^{114\text{m}}\text{In}$ (т. возг. InCl_3 498°). Хроматографировался на 10-метровой капиллярной колонке при 197° со временем удерживания < 2 минут.

^{199}Tl (т. кип. TlCl 806°). Хроматографировался (см. ниже: разделение продуктов ядерных реакций).

Cr (т. кип. CrCl_2 1308°). В условиях опытов на насадочной колонке (температура на лодочке 500° , на колонке 230° , исходный раствор содержал Cr^{+3}) летучесть не обнаружена.

Mn (т. кип. MnCl_2 1190°). Азотнокислый раствор марганца (5 мг Mn) после упаривания на лодочке обрабатывался концентрированной соляной кислотой. После 35 минут опыта на насадочной колонке при 230° марганец в конденсате хлористого алюминия не был найден.

^{60}Co (т. кип. CoCl_2 1049°). На капиллярной колонке длиной 2,5 м при температуре 230° кобальт хроматографируется со временем удерживания 4 минуты.

Ni (т. кип. NiCl_2 993°). На насадочной колонке проводились опыты с 2 мг никеля в виде NiCl_2 . После 23 минут опыта при 230° никель в конденсате не был обнаружен.

^{100}Rh (т. кип. RhCl_4 800°). Хроматографировался (см. ниже: опыты по разделению продуктов ядерных реакций).

^{101}Pd (т. кип. $\text{PdCl}_2 \approx 1200^\circ$). Хроматографировался (см. ниже: опыты по разделению продуктов ядерных реакций).

На основании данных экспериментов с отдельными элементами проводились опыты по разделению смесей элементов. Различие в поведении щелочноземельных и редкоземельных элементов было успешно использовано для выделения дочернего ^{90}Y из препарата ^{90}Sr отгонкой комплекса иттрия парами Al_2Cl_6 . В случае пары $^{140}\text{Ba} - ^{140}\text{La}$ барий при 190° быстро выходит из колонки, в то время как лантан в силу большого времени удерживания в этих условиях остается на входе в колонку.

На рис.1 показано разделение смеси цинка и индия, на рис.2 - разделение смеси индия с тербием. Хроматограмма смеси трех соседних элементов - индикаторных количеств цинка и кобальта с миллиграммовым количеством меди - показана на рис.3.

Выполнены опыты с некоторыми реальными смесями радиоизотопов, синтезированных в опытах на ускорителе. На рис.4 показано разделение радиоизотопов галлия и таллия, полученных при облучении мишени из золота на медной подложке альфа-частицами. Интересно, что порядок вымывания не соответствует температурам возгонки трихлоридов этих элементов ($\text{GaCl}_3 - 201^\circ$, $\text{TlCl}_3 - 155^\circ$). По-видимому, в условиях опыта термически нестойкий TlCl_3 переходит в TlCl , имеющий температуру возгонки 806° , и летучесть таллия обусловлена взаимодействием TlCl с Al_2Cl_6 . GaCl_3 , как более устойчивый, очевидно, хроматографируется в виде трихлорида, что и обуславливает его малое время удерживания даже при столь низкой температуре на колонке, как 160° .

На рис.5 показано разделение смеси элементов, образующихся при облучении ниобиевой фольги ионами неона-22. Продукты ядерных реакций отделялись от вещества мишени за счет отдачи и последующего торможения их и адсорбции в газовом объеме за мишенью. Азотной кислотой обмывались металлические стенки этого объема, и после упаривания и обработки концентрированной HCl остаток использовался для хроматографирования.

Как видно из рисунка, палладий, индий и радий проходят через колонку с небольшим временем удерживания. Вместе с ними быстро вымываются ниобий и молибден, которые сами по себе образуют достаточно летучие хлориды и оксихлориды ($\text{NbCl}_5 - \text{т.кип. } 254^\circ$, $\text{NbOCl}_3 - \text{т.возг. } 330^\circ$, $\text{MoCl}_5 - \text{т.кип. } 268^\circ$). Элементы Ru , Tc , Ag остались на лодочке.

Хотя каждый конкретный случай требует детального изучения, в общем, по-видимому, можно утверждать, что случаи, когда нелетучий хлорид хроматографируется, обусловлены образованием комплексов с Al_2Cl_6 . Полученные в настоящей работе данные показывают большие перспективы газохроматографического метода разделения элементов с использованием паров хлористого алюминия в качестве компонента газа-носителя. Как показывают приведенные данные, эта методика позволяет хроматографировать большую часть тех переходных элементов, которые образуют только нелетучие хлориды. В первую очередь это относится к дихлоридам (Zn , Cd , Pd , Cu , Co). Не исключено, что в будущем удастся подобрать условия хроматографирования и некоторых других элементов, которые пока не удалось хроматографировать. Так как большинство переходных элементов, а также непериодические элементы III и более высоких групп образуют летучие хлориды, которые хроматографируются в присутствии Al_2Cl_6 , можно в принципе надеяться на разделение десятков элементов в одном опыте с помощью такой техники, как программирование температуры, или градиентного элюирования.

Авторы благодарят академика Г.Н.Флорова за интерес к работе.

Литература

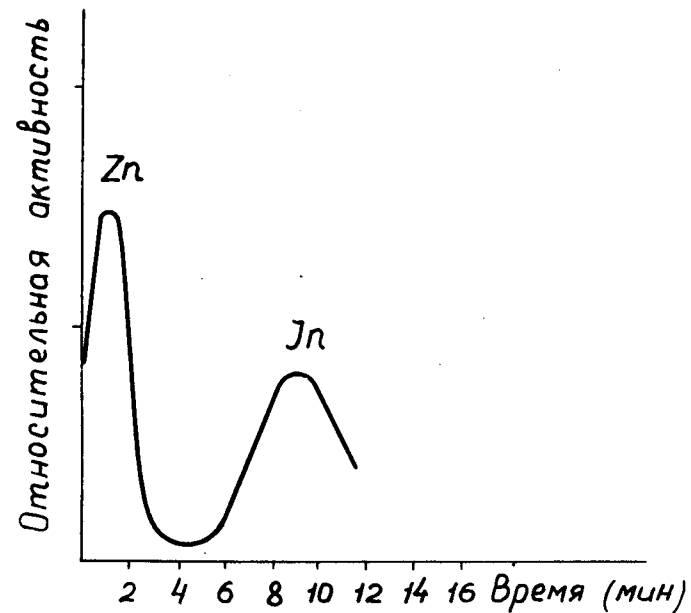
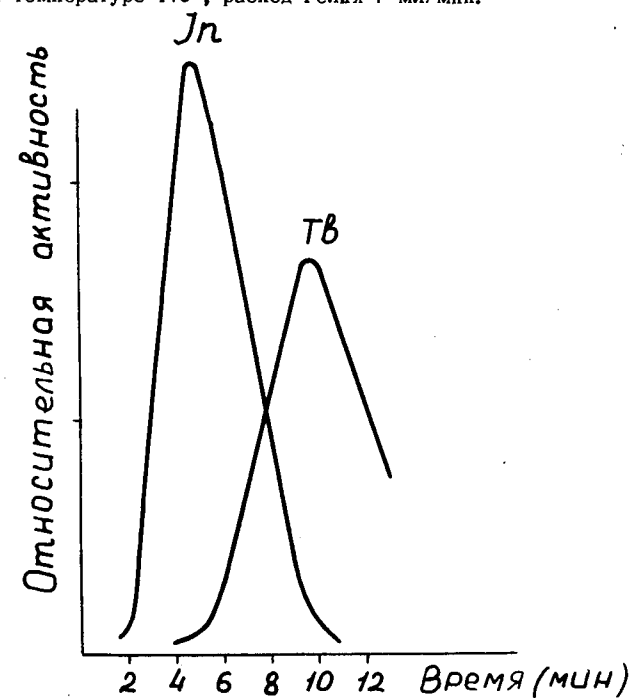
1. T.S. Zvarova, I. Zvara, J. Chromatog., 44, 604 (1969).
2. T.S. Zvarova, I. Zvara, J. Chromatog., 49, 290 (1970).
3. H.A. Oye, D.M. Gruen. J. Am. Chem. Soc., 91, 2229 (1969).
4. D.M. Gruen, R.L. Mc Beth. Inorg. Nucl. Chem. Letters., 4, 299 (1968).
5. И. Звара, Ю.Т. Чубурков, Т.С. Зварова, Р. Цалетка. Радиохимия, 11, 154 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел

21 октября 1970 года.

Таблица

Изотоп	Период полураспада	Характеристика излучения и энергия в Мэв	Источник получения	Удельная активность
^{22}Na	2,6 г.	γ 1,277	коммерческий	без носит.
^{86}Rb	19 д.	γ 1,081; 0,527	коммерческий	225 мк/г
^{134}Cs	2,2 г.	γ 1,377; 0,800; 0,795; 0,604	коммерческий	без носит.
^{110}Ag	253 д.	γ 1,382; 0,945; 0,883 0,759; 0,656	коммерческий	без носит.
^{45}Ca	163 д.	γ нет β 0,254	коммерческий	13 мк/г
^{90}Sr	28 л.	γ нет β 0,541	коммерческий	без носит.
^{140}Ba	13 д.	γ 0,537; 0,436; 0,304; 0,162; 0,132; 0,030	коммерческий	без носит.
^{107}Cd	6,7 ч.	γ 0,846; 0,094	$\text{Nb} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow \text{Cd}$	без носит.
^{67}Ga	78 ч.	γ 0,388; 0,296; 0,184; 0,092	$^{66}\text{Cu}(\alpha, 2n) ^{67}\text{Ga}$	без носит.
$^{114\text{m}}\text{In}$	50 д.	γ 0,722; 0,566	коммерческий	809 мк/г
$^{198\text{m}}\text{Tl}$	1,9 ч.	γ 0,635; 0,586; 0,442	$^{127}\text{Au}(\alpha, 3n) ^{198}\text{Tl}$	без носит.
^{199}Tl	7,4 ч.	γ 0,490; 0,454; 0,332; 0,245; 0,206; 0,157; 0,103	$^{127}\text{Au}(\alpha, 2n) ^{199}\text{Tl}$	без носит.
^{51}Cr	28 д.	кх -лучи 0,320	коммерческий	без носит.
^{60}Co	5 л.	γ 1,3316; 1,1715	коммерческий	без носит.
^{100}Rh	20,8 ч.	2,3791; 1,934; 1,557; 1,358; 0,822; 0,742; 0,533	$\text{Nb} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow \text{Rh}$	без носит.
^{101}Pd	8,5 ч.	γ 1,28; 1,18; 0,72; 0,59; 0,288	$\text{Nb} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow \text{Pd}$	без носит.

Рис. 1. Разделение смеси индий-цинк на 10-метровой капиллярной колонке при температуре 170° , расход гелия 7 мл/мин.Рис. 2. Разделение смеси индий-тербий на 10-метровой капиллярной колонке при 200° , расход гелия 7 мл/мин.

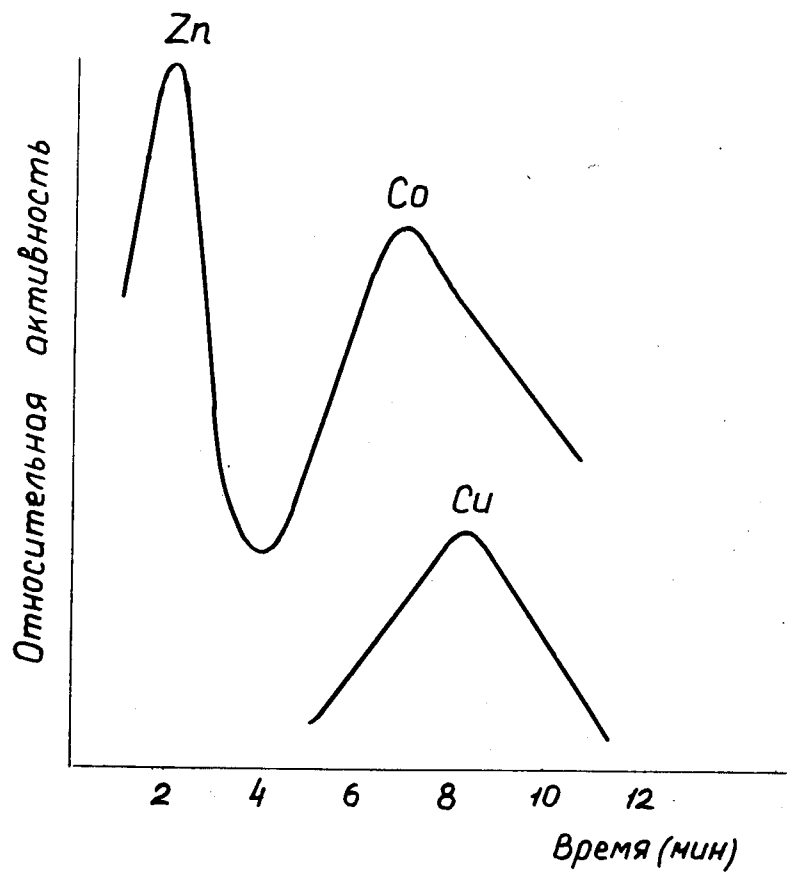


Рис. 3. Разделение смеси цинк-кобальт-медь на насадочной колонке при 200°, расход гелия 22 мл/мин.

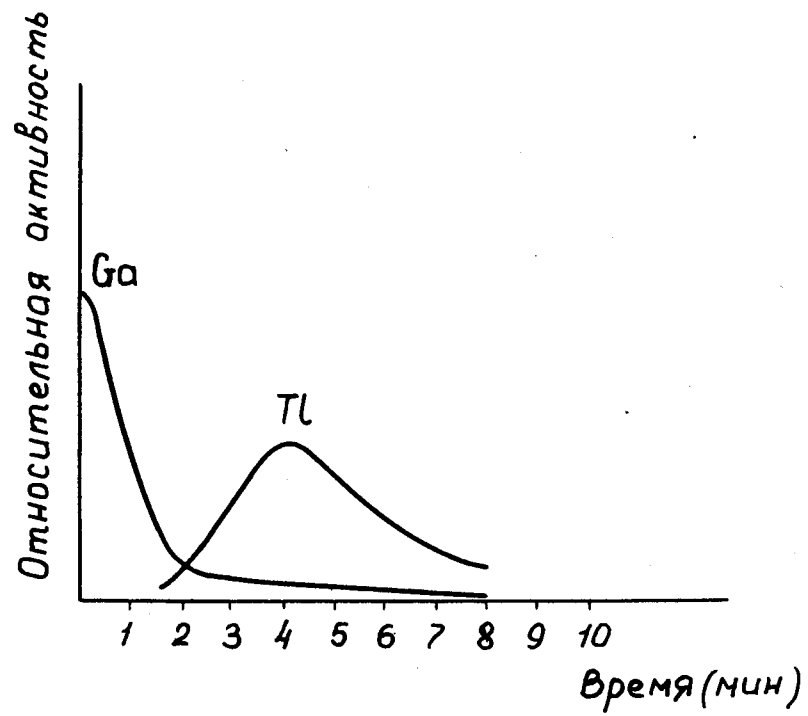


Рис. 4. Разделение галлия и таллия на 10-метровой капиллярной колонке при 160°, расход гелия 7 мл/мин.

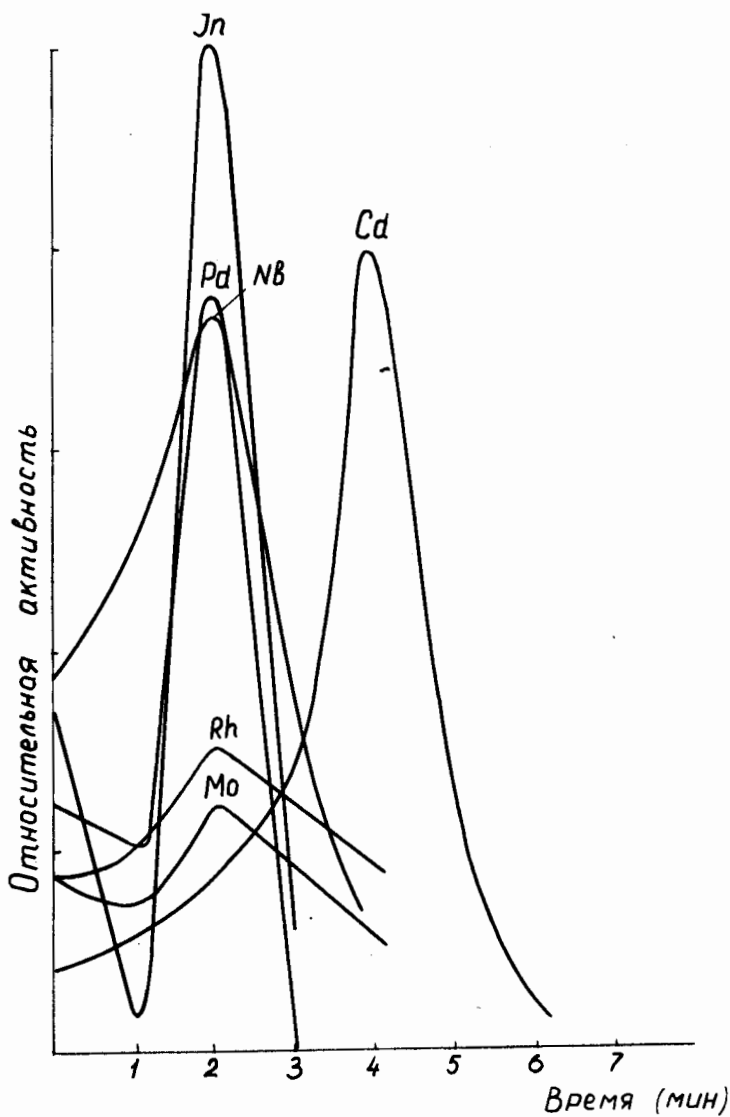


Рис. 5. Разделение смеси элементов после облучения ниобиевой фольги ионами неона-22. Капиллярная колонка длиной 10 м, температура 160°, расход гелия 7 мл/мин.