

С 4136

Б-435

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

4391/2-72



№ 188.

P6 - 6685

В.З.Белов, И.Звара, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский,  
В.А.Щеголев, В.П.Доманов

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

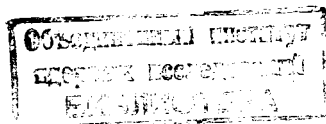
О ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПРЕССНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
ЭКАВОЛЬФРАМА И ЭКАРЕНИЯ  
ИЗ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ  
ФРОНТАЛЬНОЙ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЕЙ  
ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1972

Р6 - 6685

В.З.Белов, И.Звара, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский,  
В.А.Щеголев, В.П.Доманов

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПРЕССНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
ЭКАВОЛЬФРАМА И ЭКАРЕНИЯ  
ИЗ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ  
ФРОНТАЛЬНОЙ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЕЙ  
ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



Ранее наша группа сообщала /1,2/ о химическом выделении и идентификации изотопов курчатовия и нильсбория /элементы 104 и 105/ с секундными временами жизни методом фронтальной термохроматографии хлористых соединений. Элементы получали облучением актиноидных мишеней тяжелыми ионами на циклотроне. Свойства 104 и 105 элементов оказались, согласно ожиданию, близкими к свойствам переходных элементов соответственно IY и Y групп периодической системы. Это позволило изолировать курчатовий и нильсборий при тех же условиях эксперимента, которые были отработаны для выделения модельных элементов - гафния и ниобия.

Настоящая работа направлена на изучение поведения некоторых летучих неорганических соединений вольфрама и рения при термохроматографии с целью выбора условий для химической идентификации элементов 106 и 107, которые должны обладать свойствами соответственно экավольфрама и экарения.

### *Экспериментальная часть*

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной ранее /1/, работающей на пучке ускорителя У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ в Дубне. На рис. 1 показана принципиальная схема аппаратуры. Поток ускоренных тяжелых ионов попадал на тонкую мишень. Ядра отдачи, вылетевшие из мишени, тормозились в потоке газа, который транспортировал их в термохроматографическую колонку. На входе в колонку в некоторых случаях вводились газообразные реагенты. Колонка представляла собой прямую стеклянную трубку длиной от 135 до 195 см и внутренним диаметром 4 мм, состоящую из трех участков /см. рис. 1 - римские цифры/. Первый из них, длиной 30 см, имел частые выступы на внутренней

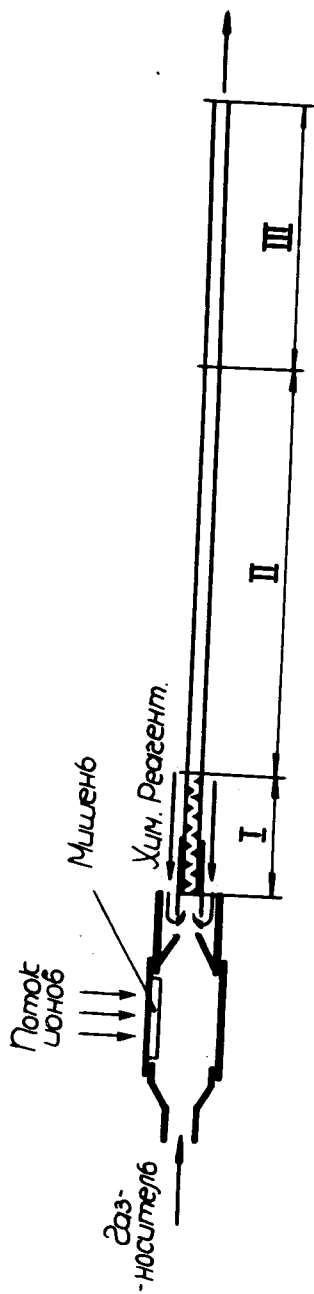


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

поверхности трубки, которые служили для увеличения турбулентности потока и, таким образом, для ускорения осаждения нелетучих соединений. Второй и третий участки отличались /в различных опытах/ только температурным режимом. По всей их длине имелись отрезки длиной 1 см с выступами на внутренней поверхности трубки, расстояние между такими отрезками равнялось 4 см. Эта конструктивная особенность колонки обусловлена специфическими требованиями при измерении спонтанного деления новых элементов <sup>12</sup>.

После опыта длительностью в несколько часов с помощью  $\gamma$ -спектрометра с  $Ge(Li)$ -детектором измерялось распределение различных интересующих нас изотопов вдоль колонки и, таким образом, находилось положение адсорбционных зон элементов.

Время прохождения атомов от мишени до места адсорбционной зоны оценивалось в специальных опытах, в которых атомы вводились в газ не непрерывным облучением мишени, а коротким импульсом и измерялась концентрация изотопа в газе на выходе колонки. Температура по всей длине колонки в этом случае превышала температуру зоны адсорбции. Таким образом, осуществлялось подобие проявительной хроматографии. Отметим, однако, что в данной методике "время удерживания" определяется, в принципе, не одним только хроматографическим эффектом. Автоматическое устройство, которое будет описано в другом сообщении, позволяло многократно повторить этот опыт и суммировать хроматограммы, чтобы получить достаточную активность, а, следовательно, статистическую точность.

При изучении поведения соединений вольфрама использовались изотопы  $^{175}W / T_{1/2} = 34$  мин./ и  $^{176}W / T_{1/2} = 2,2$  часа/, образующиеся при облучении естественной смеси изотопов эрбия ионами  $^{12}C$  с энергией 70 Мэв, что соответствует максимуму реакции образования компаунд-ядра с последующим испарением 4 нейтронов. Распределение соединений вольфрама вдоль термохроматографической колонки определялось по активности дочерних  $^{175}Ta / T_{1/2} = 10,5$  часа;  $E_{\gamma} = 80, 207, 270$  кэв и др./ и  $^{176}Ta / T_{1/2} = 8,0$  часов;  $E_{\gamma} = 88$  кэв и др./.. Поведение рения изучалось с помощью  $^{177}Re$ , образующегося при облучении гольмия ионами  $^{16}O$  с энергией 86 мэв, что соответствует максимуму выхода реакции  $^{163}Ho ( ^{16}O ; 4n ) ^{177}Re$ . Распределение рения определялось по активности более долгоживущего внучатого  $^{177}Ta / T_{1/2} = 56,6$  часа;  $E_{\gamma} = 113$  кэв и др./..

## 1. Термохроматографическое выделение вольфрама

Исследовалось поведение вольфрама в хлорирующей среде. В качестве хлорирующего агента применялся тионилхлорид; парциальное давление паров  $SOCl_2$  в колонке во всех опытах составляло примерно 26 мм рт.ст. Газом-носителем служил технический азот. Изучалась картина распределения вольфрама в зависимости от содержания кислорода в газе-носителе и от температурного режима колонки. Было найдено /табл. 1/, что соединения вольфрама образуют две различные зоны с центрами в районах температуры  $270-250^\circ C$  и  $150-140^\circ C$ . /Как было показано нами ранее, тантал в этих условиях не дает летучих соединений, что позволяет судить о поведении вольфрама по распределению тантала/. Распределение вольфрама между зонами зависит от названных выше условий, а именно /см. рис. 2/:

а/ процент активности в высокотемпературной зоне падает по мере возрастания температуры начальной части колонки;

б/ очистка газа-носителя от кислорода с помощью активной меди /остаточное содержание кислорода на уровне  $0,01 - 0,001\%$ / способствует образованию низкотемпературного соединения.

Заранее нельзя исключить, что низкотемпературная зона образуется за счет превращения соединения, адсорбирующегося при более высокой температуре, и с некоторой задержкой. Поэтому опыты по измерению скорости прохождения атомов вольфрама до места нахождения адсорбционных зон проводились так, чтобы выяснить, не имеет ли место такой случай. На рис. 3 показана выходная кривая вольфрама, снятая сначала при температурном режиме колонки, обеспечивающем выход из колонки всех соединений вольфрама, и при условиях опыта, благоприятных для образования высокотемпературной зоны /см. табл. 1, опыт №1/. Видно, что основная доля атомов вольфрама проходит колонку за время, меньшее  $0,8$  сек. В дальнейшем проводилось измерение скорости движения только более легколетучего соединения. Температурный режим был выбран таким образом, чтобы высокотемпературная адсорбционная зона оставалась на колонке /градиент/, а условия опыта обеспечивали преимущественное образование более легколетучих соединений вольфрама /см. табл. 1, опыт №6/. Оказалось, что время движения низкотемпературной зоны не отличается заметно от времени прохождения суммы двух хроматографических зон. К тому же следует учесть, что во втором случае средняя температура вдоль колонки была ни-

Таблица № 1

Условия опытов и распределение вольфрама между хром. зонами

Темпер. кам. хлор.	Температура зоны очистки	Градиент по колонке (от зоны очистки до конца колонки)	Очистка газа от кислорода	% активности в пике	Температура зона пика	Температура макс. пика	№ опытов
°C	°C	°C		%	°C	°C	
350	350	350-100	без очист.	86 7,5	340-170 170-100	270 140	1
"	"	"	Си-актив.	57 40	340-170 170-100	270 140	2
410	410	410-180	без очист.	60 33	280-180 < 180	250 (< 180)	3
"	"	"	Си-актив.	12 80	280-220 < 180	250	4
450	480-450	450-80	без очист.	47 50	400-220 220-80	260 150	5
"	"	"	Си-актив.	21 75	350-220 220-80	260 150	6

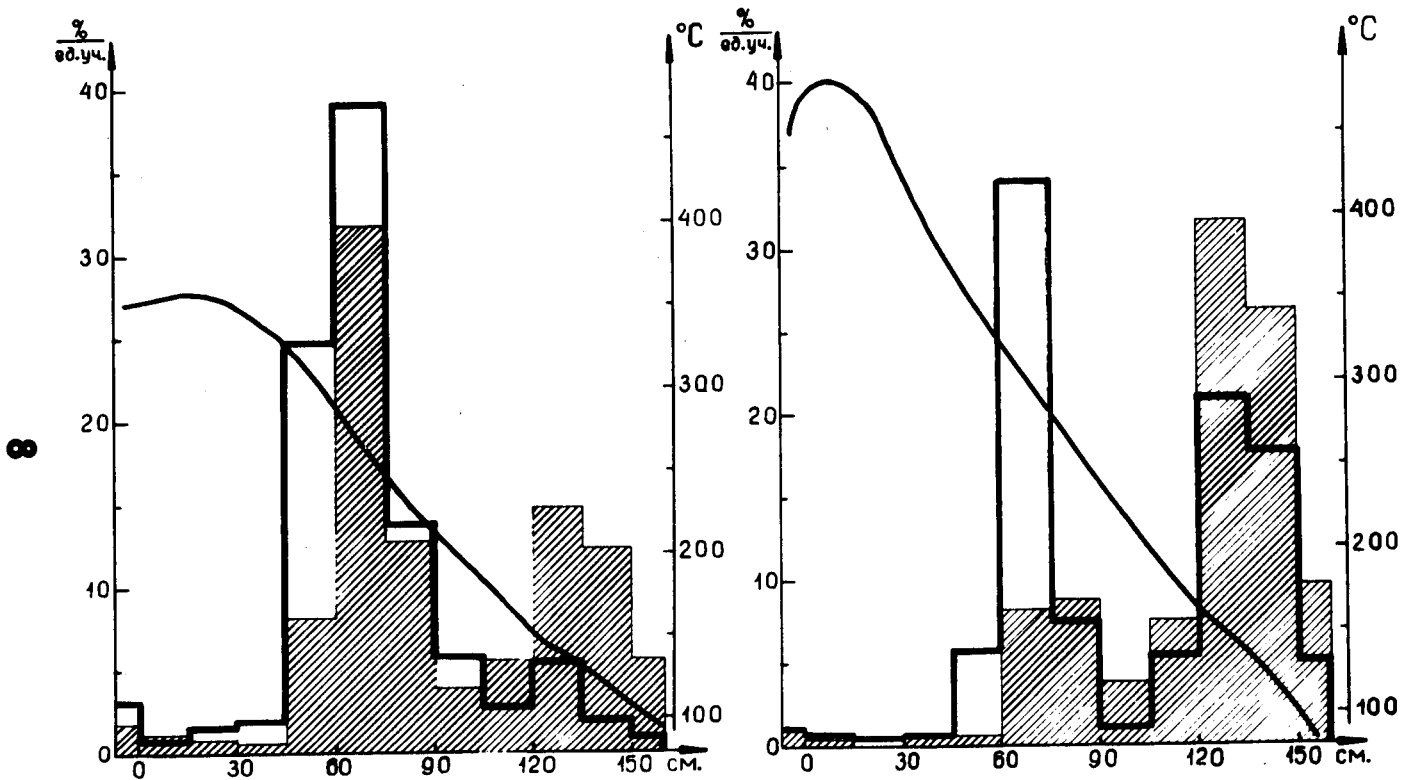


Рис. 2. Зависимость термохроматограмм соединений вольфрама от температурного режима и от содержания кислорода в газе-носителе.



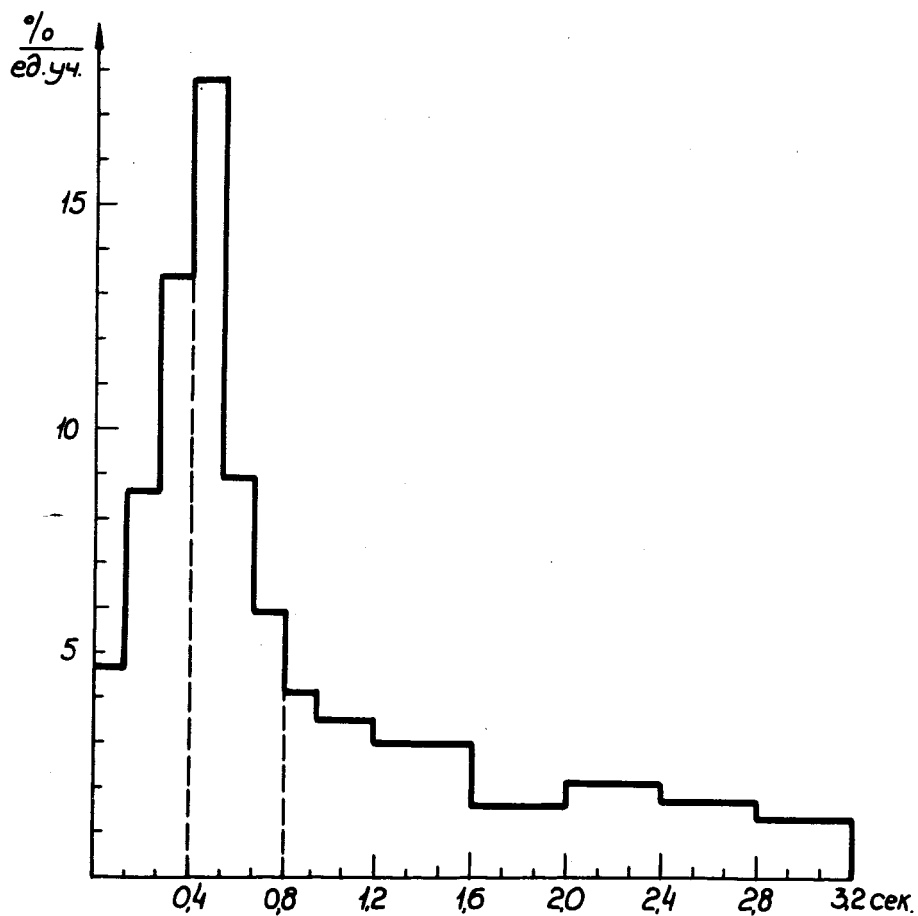


Рис. 3. Выходная кривая /проявительная хроматограмма/ вольфрама.

же, чем при измерении скорости прохождения суммы соединений и, следовательно, адсорбционная задержка могла быть только больше.

Из результатов опытов следует, что в данных условиях вольфрам образует не менее двух соединений, отличающихся по своим адсорбционным свойствам. Влияние концентрации кислорода в газе-носителе на распределение вольфрама между хроматографическими зонами скорее всего указывает на то, что, по крайней мере, одно из соединений вольфрама является кислородосодержащим. Наиболее же вероятным нам представляется образование двух оксихлоридов  $WO_2Cl_2$  и  $WOCl_4$ . Уменьшение концентрации кислорода в газе-носителе способствует образованию  $WOCl_4$ , а повышение температуры реакционной камеры и начального участка термохроматографической колонки стимулирует, по-видимому, процесс разложения или хлорирования  $WO_2Cl_2$  до  $WOCl_4$ . Однако из-за сложности взаимных превращений хлоридов и оксихлоридов вольфрама трудно судить о формулах соединений, образующих хроматографические пики на колонке. Подробное изучение химических процессов, протекающих в условиях экспериментов, и их термодинамических характеристик представляет большой интерес, но, к сожалению, ограничено большой стоимостью циклотронного времени. Условия, определяющие химические превращения образующихся атомов и их стабилизацию в газовом потоке, включают радиационное и тепловое воздействие циклотронного пучка. Поэтому какое-либо моделирование этих процессов невозможно.

## II. Термохроматографическое выделение рения

Свойства летучести хлоридов и оксихлоридов рения дают мало надежд на возможность их селективного отделения методом термохроматографии от аналогичных соединений вольфрама, что является необходимым условием для химического выделения и идентификации 107 элемента. Поэтому мы обратились к исследованию поведения кислородных соединений рения, в том числе и его зависимости от содержания паров воды в газе-носителе. В качестве химического реагента и газа-носителя использовался воздух. Насыщение парами воды производилось при барботировании газа-носителя через воду, нагретую до различных температур.

Было найдено, что рений образует на термохроматографической колонке адсорбционную зону в районе температуры  $\approx 300^\circ C$  /см. рис. 4/. Изменение концентрации паров воды в газе-носителе

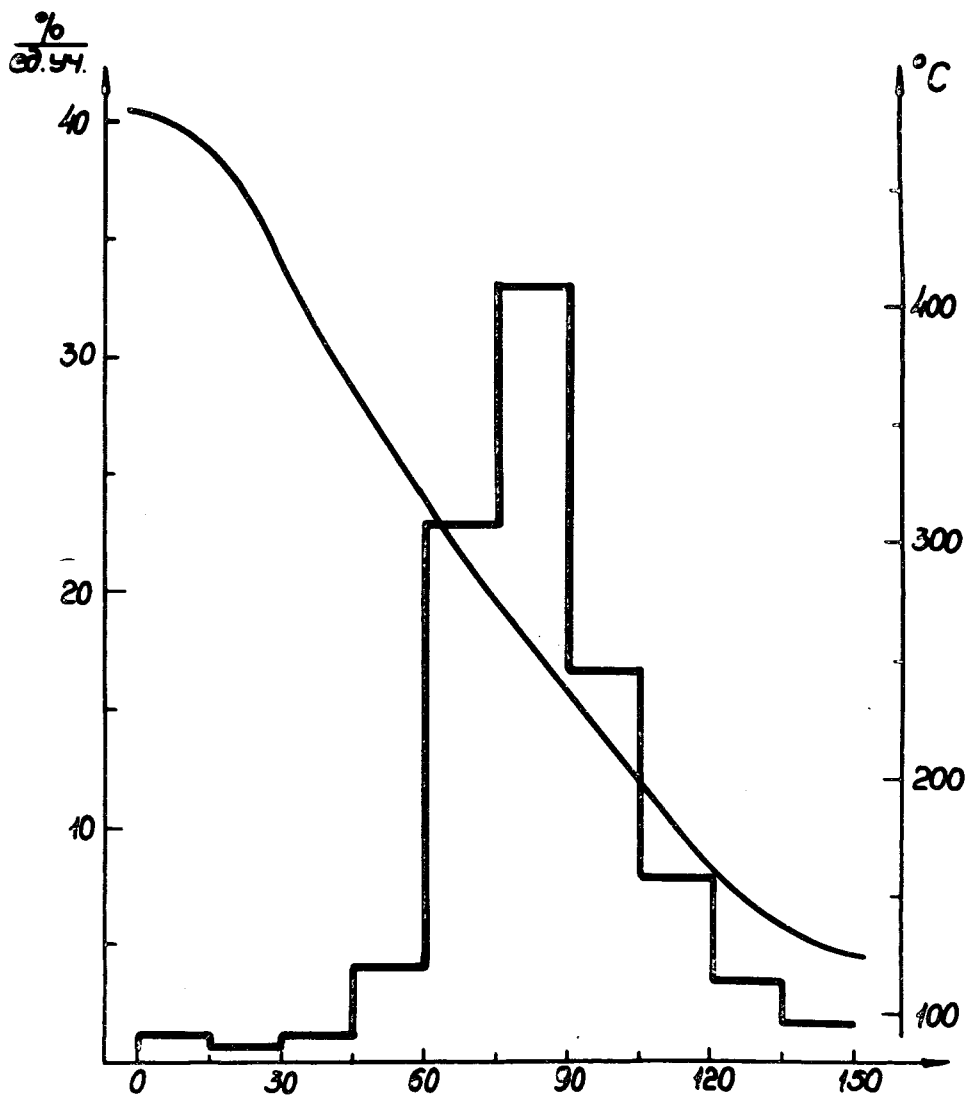


Рис. 4. Термохроматограмма рения.

в пределах от 18 до 96 мм рт.ст. не оказывает заметного влияния на положение адсорбционной зоны соединения рения.

В связи с малым количеством /по сравнению с числом молекул газа-носителя/ атомов рения, вылетающих из мишени в единицу времени, трудно объяснить полученное распределение рения по колонке поведением  $Re_2O_7 \cdot ReO_3$ , по-видимому, недостаточно летуч, чтобы он мог обусловить адсорбционную зону при температуре 300 °С. Более разумным представляется образование в данных условиях молекул  $HReO_4$  и их адсорбция на колонке. Скорость прохождения рения по хроматографической колонке не определялась.

### Заключение

Образование адсорбционного пика хлористых соединений при температуре  $\approx 150^\circ\text{C}$  является отличительной особенностью вольфрама по сравнению с ранее изученными гафнием, курчатовием и нильсборием /1,2/. Последние элементы дают существенно менее летучие хлористые соединения. Образование летучих окисных соединений отличает рений от гафния, ниобия, тантала и вольфрама, которые в этих условиях образуют только нелетучие вещества. Таким образом, были найдены специфические условия /отличающиеся от условий выделения курчатовия и нильсбория/ для получения и непрерывного экспрессного отделения неорганических летучих соединений вольфрама и рения с помощью метода фронтальной газовой термохроматографии. Поскольку предсказываемые свойства соединений 106 и 107 элементов близки к свойствам аналогичных соединений вольфрама и рения соответственно /как и в случае гафния-курчатовия и ниобия-нильсбория/, разработанные условия быстрого выделения вольфрама и рения дают надежду на успешное выделение в тех же условиях 106 и 107 элементов.

Авторы приносят благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе, а также Б.В.Шилову и П.М.Ежкову за помощь в проведении экспериментов.

### Литература

1. И.Звара, В.З.Белов, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский, В.А.Щеголев, М.Юссонуа, Б.А.Загер. Сообщения ОИЯИ P12-5120, Дубна, 1970.

2. И.Звара, В.З.Белов, В.П.Доманов, Ю.С.Короткин, Л.П.Челноков, М.Р.Шалаевский, В.А.ЩегOLEв, М.Юссонуа. Препринт ОИЯИ Д12-5845, Дубна, 1971; *Jnorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, 1109 (1971).
3. С.А.Щукарев, Г.И.Новиков, И.В.Василькова, А.В.Суворов, Н.В.Андреева, Б.Н.Шарупин, А.К.Баев. *Журнал неорганической химии*, У, вып. 8, 1650, 1960.

*Рукопись поступила в издательский отдел  
22 августа 1972 года.*