

**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

P6-87-158

Ким У Зин, С.Н.Тимохин, В.П.Доманов,  
Ю.Т.Чубурков

**ТЕРМОСУБЛИМАТОГРАФИЯ БРОМИДОВ  
Zr, Hf и Nb**

**1987**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для разделения смесей достаточно летучих веществ часто используют термохроматографический принцип - газоадсорбционную хроматографию в колонке с отрицательным по ходу газа температурным градиентом. В случае ультрамалых количеств соединений, например, в радиохимии, при разделении смесей элементов - продуктов ядерных реакций, возможность разделения определяется различиями в адсорбируемости молекулярных или атомарных частиц на поверхности колонки. В экспериментах с макроколичествами веществ, образующими конденсированную фазу, взаимодействием частиц со стенками колонки можно пренебречь. В этом случае летучесть определяется только природой вещества. Разными авторами термосублиматогрaфия использовалась для разделения органических соединений<sup>/1,2/</sup>, а также летучих органических комплексов металлов<sup>/3,4/</sup>, галогенидов<sup>/5-9/</sup>, оксидов<sup>/6,10/</sup> и элементов в металлическом состоянии<sup>/10/</sup>.

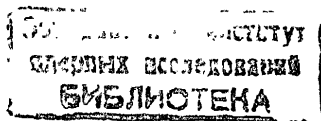
В ЛЯР ОИАИ проводятся исследования по химии курчатовия /элемент 104/ и нильсбория /элемент 105/, которые, согласно Периодическому закону, должны быть аналогами Hf (Zr) и Ta (Nb). В связи с этим изучаются разнообразные возможности разделения элементов IV и V групп переходных металлов.

До настоящего времени уделяли мало внимания разделению элементов с использованием их бромистых соединений. В работах<sup>/11,12/</sup> показана лишь возможность термохроматографического разделения бромидов некоторых элементов в ультрамалых количествах.

Настоящая работа посвящена изучению термосублиматогрaфического поведения бромидов Zr, Hf и Nb, а также разделению этих элементов с использованием факта образования двойных соединений в системе  $MBr_x - KBr$ , что представляет собой очевидное обобщение термосублиматогрaфического метода<sup>/12/</sup>.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали термосублиматогрaфическое поведение бромидов Zr, Hf и Nb в пустой кварцевой колонке и в колонке, заполненной KBr. Схема установки показана на рис. 1.



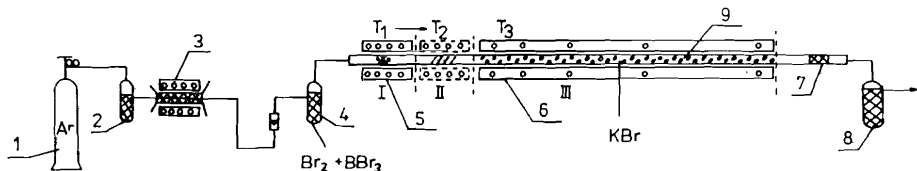


Рис. 1. Схема установки для изучения термосублиматографического поведения бромидов. 1 - баллон с аргоном; 2 - перхлорат магния; 3 - Ti-геттер; 4 - жидкие  $VBr_3 + Br_2$ ; 5, 6 - высокотемпературные печи; 7 - угольный фильтр; 8 - угольная ловушка; 9 - кварцевая колонка.

Исходный препарат на старте представлял собой смесь оксидов металлов в количестве  $10^{-4} \pm 10^{-1}$  ммоль меченных радионуклидами ( $^{95}Zr$ ,  $^{181}Nb$  и  $^{95}Nb$ ) с 0,18 г кварцевого песка /размер частиц  $150 \pm 200$  мкм/ и 0,02 г порошка углерода. Образец готовили путем упаривания азотнокислых растворов элементов и прокаливания смеси при  $400^\circ C$ .

Использовали кварцевые колонки с внутренним диаметром  $3 \pm 4$  мм, длиной 1 м. Колонки, заполненные  $KBr$  /размер частиц 0,2 мм, насыпная плотность  $2,9$  г/см<sup>3</sup>/, предварительно прокаливали при температуре  $600^\circ C$  в токе аргона. В качестве бромлирующего агента использовали пары смеси жидких  $VBr_3$  и  $Br_2$  /1:1 по объему/. Газ-носитель  $Ar$  осушался от паров воды перхлоратом магния и от следов кислорода титановой стружкой при температуре  $900^\circ C$  и насыщался парами  $VBr_3$  и  $Br_2$  при комнатной температуре. В результате парциальные давления составляли  $P_{VBr_3} \approx 35$  мм.рт.ст. и  $P_{Br_2} \approx 90$  мм.рт.ст.

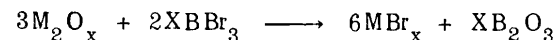
Оптимальные температурные условия бромирования отличались от выбранных температурных условий хроматографирования /см. ниже/. Поэтому проводилось предварительное бромирование и перегонка летучих соединений на охлаждаемый участок II колонки с кварцевой ватой. При этом на участке III (без  $KBr$  или с  $KBr$ ) устанавливали постоянный температурный градиент. Затем температуру печи I снижали до необходимого уровня хроматографирования данных соединений, и печь I надвигали на участок II с осажденными на кварцевой вате бромидами.

Распределение радиоактивных нуклидов вдоль колонки определяли с помощью  $Ge(Li)$ -спектрометра  $\gamma$ -излучения с применением свинцового коллиматора /щель шириной 0,5 см/.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Выбор условий бромирования

Как следует из данных работы /13/, бромирование оксидов  $Zr$ ,  $Nb$  и  $Nb$  приводит к образованию бромидов и оксидбромидов. Реакция получения высших бромидов



возможна лишь в области высоких температур  $800 \pm 900^\circ C$  /14, 15/. Чтобы далее способствовать получению именно высших бинарных бромидов без примеси оксисоединений, мы использовали пары  $VBr_3$  в смеси с  $Br_2$  и в образец добавляли порошкообразный уголь /см. выше/ в количестве, достаточном для связывания всего кислорода образца. Нами был определен химический выход бромидов в зависимости от стартовой температуры и времени бромирования; данные приведены на рис. 2 и 3. На основании этих данных приняты следующие экспериментальные условия: бромирование  $T_1 = 800^\circ C$ ,  $V_1 = 30$  см<sup>3</sup>/мин,  $t_1 = 30$  мин; термосублиматография:  $T_2 = 700^\circ C$ ,  $V_2 = 12$  см<sup>3</sup>/мин,  $t_2 = 20$  мин.

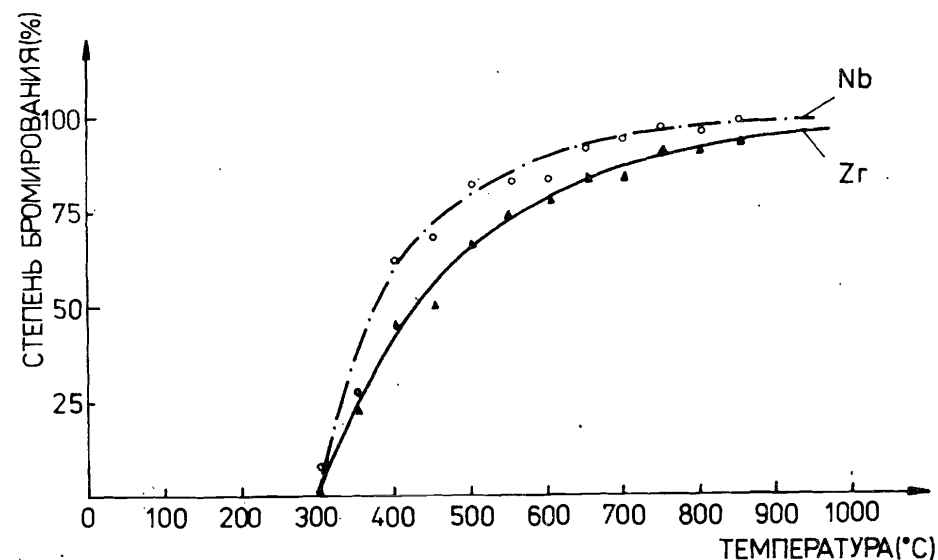


Рис. 2. Степень бромирования образцов  $Zr$  и  $Nb$  в зависимости от времени при  $800^\circ C$  ( $n = 0,01$  ммоль).

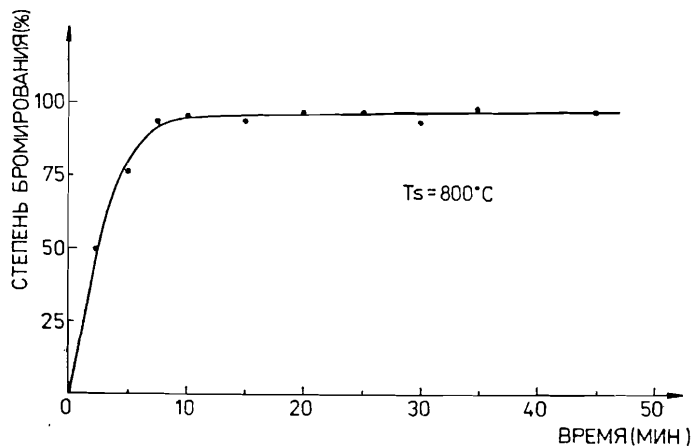


Рис. 3. Степень бромирования образца Zr в зависимости от времени при 800°C ( $n = 0,01$  ммоль).

### 3.2. Поведение бромидов Zr, Hf и Nb

На рис. 4 показаны термосублиматогаммы бромидов Zr, Hf и Nb при выбранных нами условиях.

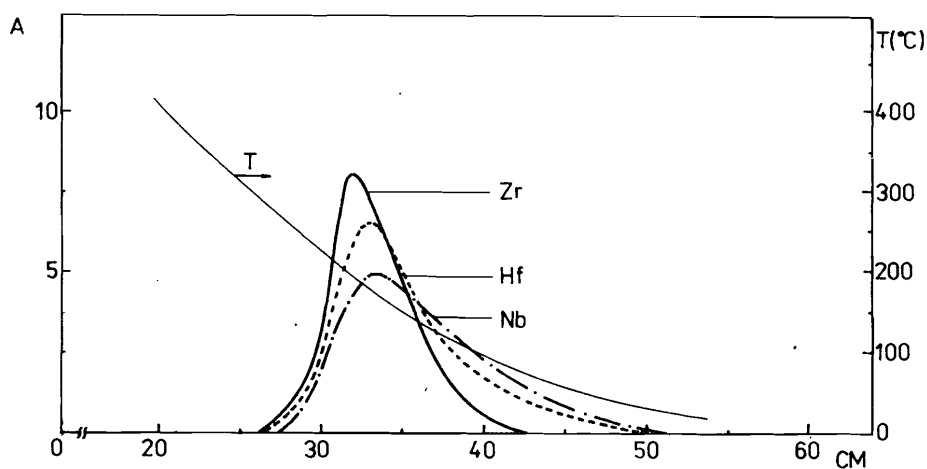


Рис. 4. Термосублиматогаммы бромидов Zr, Hf и Nb ( $n = 0,01$  ммоль); площади пиков нормированы, А - процент активности на 0,5 см длины колонки.

Используя некоторые очевидные приближения, авторы работы /9/ предложили формулу, связывающую летучесть вещества и температуру его осаждения  $T_a$  при данных экспериментальных условиях

$$T_a = \frac{-\Delta H_s^\circ}{R \cdot \ln\left(\frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{V}_0 \cdot t_2 \cdot P_0}\right) - \Delta S_s^\circ}, \quad /1/$$

где  $\Delta H_s^\circ$  - стандартная энтальпия сублимации,  $\Delta S_s^\circ$  - стандартная энтропия сублимации,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $n$  - количество вещества,  $P_0$  - стандартное давление /здесь 1 атм/,  $T_0$  - стандартная температура /здесь 298 К/,  $\bar{V}_0$  - объемный расход при  $T_0$  и  $P_0$ ,  $t_2$  - продолжительность экспериментов. За  $T_a$  в опытах принималась температура максимума пика.

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные для бромидов Zr, Hf и Nb при  $n = 0,01$  ммоль.

Таблица 1

Соединение	$\Delta H_s^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta S_s^\circ$ (Дж/моль.град)	Ссылка	$T_a$ , выч. (К)	$T_a$ , эксп. (К)
ZrBr <sub>4</sub>	119,7	191,6	/16/	480	463+10
HfBr <sub>4</sub>	106,7	180,3	/16/	448	450+10
NbBr <sub>5</sub>	88,2	162,9	/17/	435	438+10

На рис. 5 показана зависимость температуры осаждения бромидов Hf и Zr от количества вещества в диапазоне  $n=0,1 \div 100$  мкмоль.

В пределах ошибок измерения экспериментальные результаты совпадают с рассчитанными по уравнению /1/.

Заметное разделение бромидов этих элементов невозможно.

### 3.3. Поведение бромидов Zr, Hf и Nb в колонке с насадкой из KBr

При воздействии паров летучего бромида, например, ZrBr<sub>4</sub>, на кристаллический бромистый калий возможно образование конденсированной фазы, содержащей ZrBr<sub>4</sub>. Это, очевидно, происходит тогда, когда давление паров ZrBr<sub>4</sub> больше  $P_a(T)$ -равновесного давления над конденсированной фазой в системе ZrBr<sub>4</sub> - KBr

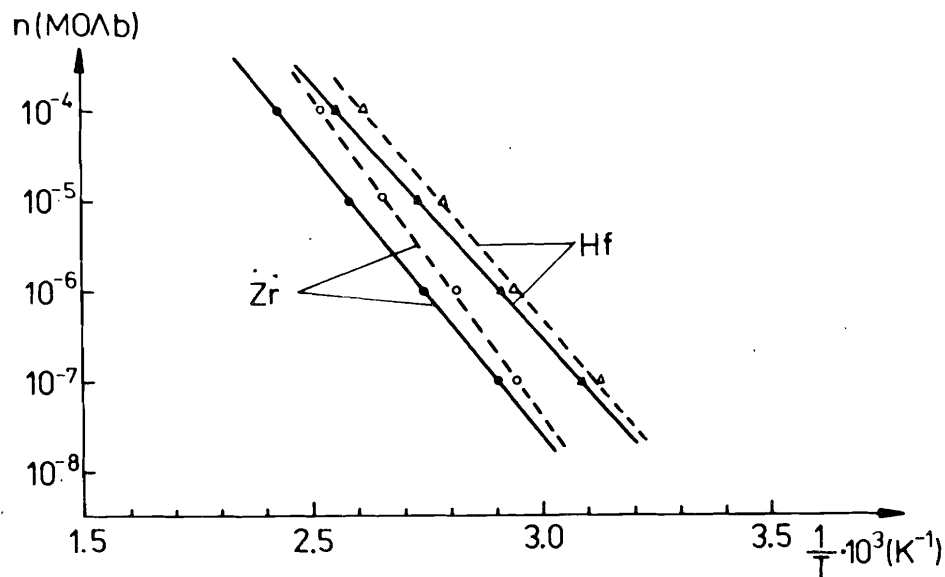
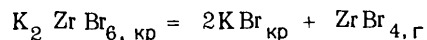


Рис. 5. Изменение температуры осаждения Zr и Hf в зависимости от количества вещества /сплошная линия - расчет, пунктир - эксперимент/.

при данной температуре. Такой фазой могут быть расплавы, образующиеся в этой системе, или двойные соединения. Мы предполагали, что образуется только кристаллический  $K_2ZrBr_6$  по аналогии с хлоридными системами <sup>15, 14, 18, 19</sup>. В случае  $NbBr_5$  мы ожидали образования  $KNbBr_6$ .

Для реакции диссоциации



константа равновесия равна  $P_a$ .

В общем виде

$$\log P_a = B - \frac{A}{T_a} \quad /2/$$

Это уравнение по форме совпадает с /1/, при выводе которого было принято

$$P_a = \frac{n \cdot R \cdot T_0}{\bar{V}_0 \cdot t_2} \quad /3/$$

Очевидно, что в /2/

$$A = \frac{\Delta H_{дисс}^{\circ}}{2,303R} \quad и$$

$$B = \frac{1}{2,303} \left( \frac{\Delta S_{дисс}^{\circ}}{R} + \ln P_0 \right) \quad /4/$$

Для реакции образования двойных соединений из кристаллических компонентов, например,  $ZrBr_{4, кр} + 2KBr_{кр} = K_2ZrBr_{6, кр}$ , очевидно, справедливо

$$\Delta H_{дв.с.}^{\circ} = -\Delta H_{дисс}^{\circ} + \Delta H_s^{\circ} \quad и \quad \Delta S_{дв.с.}^{\circ} = -\Delta S_{дисс}^{\circ} + \Delta S_s^{\circ} \quad /5/$$

где  $\Delta H_{дв.с.}^{\circ}$  - стандартная энтальпия образования двойного соединения,  $\Delta S_{дв.с.}^{\circ}$  - стандартная энтропия образования двойного соединения,  $\Delta H_{дисс}^{\circ}$  - стандартная энтальпия диссоциации двойного соединения,  $\Delta S_{дисс}^{\circ}$  - стандартная энтропия диссоциации двойного соединения. Для того, чтобы приблизительно определить зависимость давления диссоциации двойных соединений от температуры, мы использовали низкотемпературную нисходящую ветвь пика на термосублиматограммах /рис. 4/. Интегрированием площади пика вычислялось количество летучего бромида, связанного в двойном соединении выше заданной температуры; оставшееся количество подставлялось в формулу /3/ для определения  $P_a$ . На рис. 6 представлены упругости пара бромидов Zr, Hf и Nb над их двойными соединениями с KBr, рассчитанные указанным способом. В табл. 2 дана сводка результатов обработки данных методом наименьших квадратов. Вероятные ошибки в значениях  $\Delta H_{дв.с.}^{\circ}$  и  $\Delta S_{дв.с.}^{\circ}$  не приводятся, они в основном определяются точностью  $\Delta H_{дисс}^{\circ}$  и  $\Delta S_{дисс}^{\circ}$ .

Как видно из рис. 7, отделение бромида Nb от бромидов Zr и Hf с использованием двойных соединений с KBr происходит весьма удовлетворительно. Разумеется, что эффективность разделения двух компонентов зависит как от их летучести, так и от экспериментальных условий. Это обсуждается в работе <sup>19</sup>. Более удобно отделять Nb от Zr и Hf, используя KBr лишь как изотермический фильтр в начале колонки без температурного градиента /рис. 8/.

Термодинамические свойства двойных соединений бромидов Zr и Hf очень близки, поэтому разделение элементов практически трудно осуществить. Попытка разделения  $ZrBr_4$  и  $HfBr_4$  / по

Таблица 2

Система	Интервал (К)	Соединение	Давление диссоциации $\log P = B - \frac{A}{T}$ мм.рт.ст.)	$\Delta H^\circ_{\text{дисс}}$ (кДж/моль)	$\Delta S^\circ_{\text{дисс}}$ (Дж/моль·К)	$\Delta H^\circ_{\text{дв.с.}}$ (кДж/моль)	$\Delta S^\circ_{\text{дв.с.}}$ (Дж/моль·К)
ZrBr <sub>4</sub> - KBr	710÷853	K <sub>2</sub> ZrBr <sub>6</sub>	8960	10,23	172±16	141±18	52
HfBr <sub>4</sub> - KBr	725÷848	K <sub>2</sub> HfBr <sub>6</sub>	8750	9,82	168±8	133±7	61
NbBr <sub>5</sub> - KBr	465÷573	KNbBr <sub>6</sub>	5310	9,38	102±6	124±8	22
							41

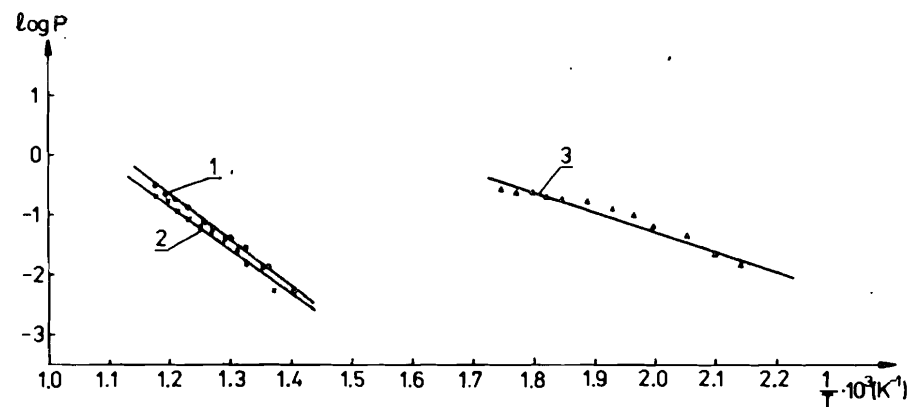


Рис. 6. Зависимость давления диссоциации двойных соединений от температуры; P указано в мм.рт.ст. 1 - K<sub>2</sub>ZrBr<sub>6</sub>; 2 - K<sub>2</sub>HfBr<sub>6</sub>; 3 - KNbBr<sub>6</sub>.

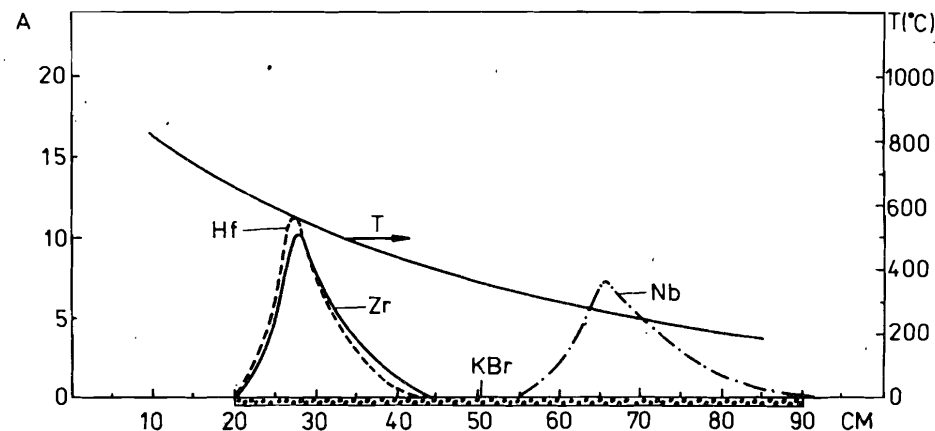


Рис. 7. Разделение бромидов Zr, Hf и Nb в колонке с KBr ( $n = 0,01$  ммоль).

10 мкмоль/ в изотермических условиях /опыт проводили в течение нескольких часов/ не дала положительного результата. Кажется бы, что если взять смесь очень разных количеств ZrBr<sub>4</sub> и HfBr<sub>4</sub>, то должна быть заметна разница в температурах осаждения бромидов Zr и Hf на термосублиматографической колонке /сравни данные рис. 5/. Однако, взяв 100 мкмоль ZrBr<sub>4</sub> и 0,1 мкмоль HfBr<sub>4</sub>, на опыте мы не получили заметного разделения. Это, очевидно, связано с образованием твердых растворов в зоне осаждения.

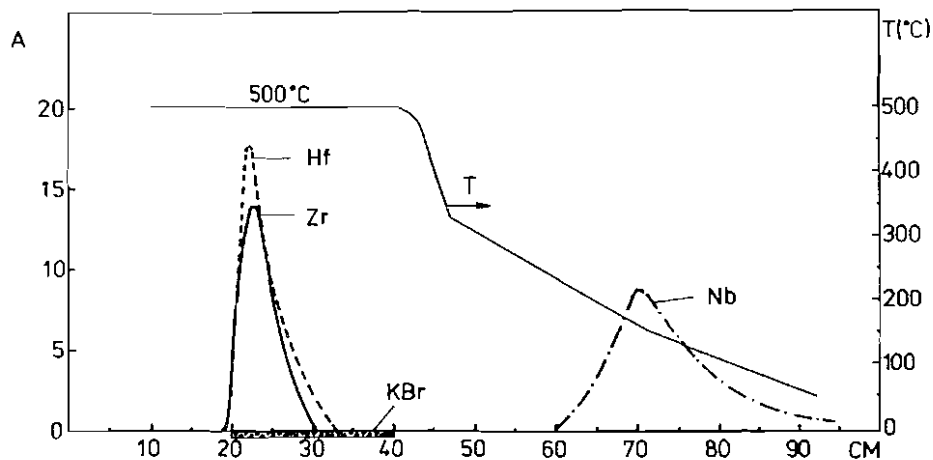


Рис. 8. Распределение смеси Zr, Hf и Nb с использованием двойных соединений ( $n_{Zr} = n_{Hf} = n_{Nb} = 0,01$  ммоль).

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Изучено термосублиматографическое поведение бромидов Zr, Hf и Nb в пустых кварцевых колонках и в колонке с насадкой из KBr.

2. Получены некоторые термодинамические данные для соединений  $K_2ZrBr_6$ ,  $K_2HfBr_6$  и  $KNbBr_6$ .

3. Показана возможность отделения бромида Nb от соединений Zr и Hf в колонке с KBr за счет образования двойных соединений.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре и Б.Л.Жуйкову за полезные советы и обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser R.E. Anal.Chem., 1973, Vol.45, p.965.
2. Yasumasa Sh. Anal.Chem., 1973, Vol.45, p.411.
3. Borg E.W., Hartlage F.R. Anal.Chim.Acta, 1966, Vol.34, p.36.
4. Sakanoue M., Amano R. In: Transplutonium 1975, W.Müller and R.Lindner eds., North Holland, Amsterdam, 1976.
5. Звара И., Тарасов П.К. ЖНХ, 1962, т.7, с.2666.
6. Eichler B., Loos G., Saupe H. Report ZfK-422, Rossendorf 1980, p.90.

7. Westgard L., Rudstam G., Jonsson O.C. J.Inorg.Nucl.Chem., 1969, Vol.31, p.3747.
8. Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов Ш. Радиохимия, 1980, т.22, с.898.
9. Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И. Препринт ОИЯИ Р12-84-633, Дубна, 1984.
10. Жуйков Б.Л. Сообщение ОИЯИ Р12-82-63, Дубна, 1982.
11. Zvara I., Keller O.L., Silva R.M., Tarrant J.R. J.Chromat., 1975, Vol.103, p.77.
12. Tsalas S., Vächmann K. Talanta, 1980, Vol.27, p.201.
13. Lappert M.F., Prokai V. J.Chem.Soc.(A), 1967, p.129.
14. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов, "Металлургия", М., 1970.
15. Druce P.M., Lappert M.F. J.Chem.Soc.(A), 1971, p.3595.
16. Цирельников В.И. ЖФХ, 1974, т.48, с.2135.
17. Бердоносков С.С., Лапицкий А.В., Бердоносова Д.Г. ЖНХ, 1964, т.9, с.2025.
18. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов, "Наука", М., 1966.
19. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы, "Металлургия", М., 1984.

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 марта 1987 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Ким У Зин и др.

P6-87-158

Термосублиматография бромидов Zr, Hf и Nb

Изучалось осаждение паров бромидов Zr, Hf и Nb из потока газа-носителя в колонках с температурным градиентом пустых или наполненных кристаллическим KBr. Исследовалась зависимость температур осаждения от количества бромида. По экспериментальным данным рассчитаны константы равновесия реакций диссоциации двойных бромидов  $K_2Zr(Hf)Br_6$  и  $KNbBr_6$ . Показана возможность отделения Nb от Zr и Hf в колонке с KBr.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Kim U Jin et al.

P6-87-158

Thermosublimatography of Bromides of Zr, Hf and Nb

The deposition of Zr, Hf and Nb bromide vapour from the stream of a carrier-gas in columns with a temperature gradient was studied. Either open or crystalline KBr-filled columns were used. The dependence of the deposition temperature on the amount of bromides was measured. From the experimental data there were evaluated the equilibrium constants for the dissociation of complex bromides  $K_2Zr(Hf)Br_6$  and  $KNbBr_6$ . The possibility of separating Nb from Zr and Hf in KBr filled columns was demonstrated.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987