

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-87-159

Ким У Зин, С.Н.Тимохин, И.Звара

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ  
БРОМИДОВ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В СРАВНЕНИИ С ИХ ХЛОРИДАМИ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"  
и в Оргкомитет XI радиохимической конференции,  
ЧССР, апрель 1987 г.

1987

## ВВЕДЕНИЕ

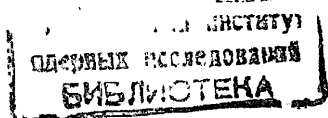
Для решения различных аналитических и препаративных задач в радиохимии все шире применяются термохроматографические методы разделения элементов в виде их галогенидных соединений /см., например, работы /1-15/. В частности, для химической идентификации первых трансактинидных элементов /курчатовия и нильсбория/ использовалась экспрессная фронтальная термохроматография в потоке хлорирующих и бромлирующих газов /10, 11/.

Из результатов термохроматографических опытов в некоторых работах /9, 12, 13/ были оценены значения энтальпии адсорбции хлоридов на поверхности материала колонок. Были обнаружены линейные корреляции между температурами осаждения хлоридов /в ультрамикрочемических/ на колонке и энтальпий сублимации этих соединений /9, 12/, а также между значениями энтальпии адсорбции и энтальпии испарения хлоридов /13/.

До настоящего времени главным образом изучалось термохроматографическое поведение хлоридов, имеется мало данных по термохроматографии бромидов. С целью выявления возможных преимуществ одного или другого класса соединений, в настоящей работе нами проведено сравнительное изучение термохроматографического поведения ультрамикрочемических хлоридов и бромидов ряда элементов различных групп таблицы Менделеева в кварцевой колонке и по опытным данным вычислена энтальпия адсорбции этих соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема термохроматографической установки представлена на рис. 1. В опытах использованы коммерческие радионуклиды "без носителей"  $^{140}\text{La}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{105}\text{Ag}$ ,  $^{195}\text{Au}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{175}\text{Hf}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Их растворы наносили на кварцевый песок /размер частиц 150÷200 мкм/, который затем высушивали в потоке хлора или паров брома при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Основной компонент газа-носителя аргон очищали от паров воды перхлоратом магния и от следов кислорода титановой стружкой при  $900^\circ\text{C}$ . В качестве хлорирующего агента использовали пары  $\text{SOCl}_2$ , а для бромирования - пары смеси жидких  $\text{VBr}_3 + \text{Br}_2$  /в объемном отношении 1:1/.



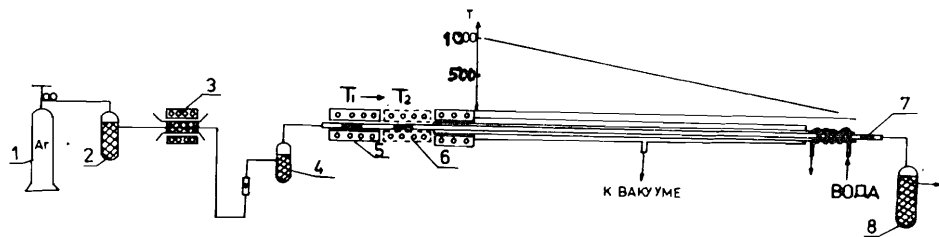


Рис.1. Схема установки для изучения термохроматографического поведения хлоридов и бромидов: 1 - баллон с аргонем; 2 - перхлорат магния; 3 - Ti-геттер; 4 - жидкие  $\text{SOCl}_2$  или  $\text{BBr}_3 + \text{Br}_2$ ; 5,6 - высокотемпературные печи; 7 - угольный фильтр; 8 - угольная ловушка; 9 - термохроматографическая колонка.

Насыщая поток аргона барботированием через указанные жидкие агенты при комнатной температуре, получали парциальные давления  $P_{\text{SOCl}_2} \approx 100$  мм.рт.ст. или же  $P_{\text{BBr}_3} \approx 35$  мм.рт.ст. и  $P_{\text{Br}_2} \approx 90$  мм.рт.ст.

Термохроматографическая колонка представляла собой пустую кварцевую трубку длиной 120 см, внутренним диаметром 3 мм. Колонку перед опытом очищали путем нагревания в токе кислорода при  $1000^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. Температурный градиент поддерживался нагревательным устройством, состоящим из толстой медной трубки с вакуумной изоляцией, один конец которой нагревался электрической печью, второй - охлаждался холодной водой. На выходе из колонки устанавливали ловушку с активированными углями для извлечения химически активных паров и радиоактивных веществ.

Эксперименты выполняли по методике, описанной в работе /16/. Вначале проводили хлорирование или бромирование образца при  $900^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, и возогнанные галогениды собирали на охлажденном участке колонки с кварцевой ватой. Затем температуру печи снижали до  $550^\circ\text{C}$ , печь надвигали на участок с осажденными галогенидами и проводили термохроматографирование, пропуская галогенирующий газ-носитель в течение 20 мин; расход аргона -  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Распределение радионуклидов вдоль колонки после опыта определяли с помощью спектрометра  $\gamma$ -излучения с применением свинцового коллиматора шириной 1,0 см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные образцы представляли собой различные смеси вышеуказанных элементов /радионуклидов/. Мы убедились в воспроизводимости экспериментальных результатов, повторяя эксперименты 3-4 раза. На рис.2 и 3 показаны термохроматограммы хлоридов и бромидов из опытов со смесью всех изучаемых элементов. За температуру осаждения  $T_a$  нами принималась температура, соответствующая максимуму пика на термохроматограмме. По экспериментальным данным мы вычисляли значения стандартной энтальпии адсорбции галогенидов  $\Delta H_a^\circ$ , используя уравнение /2/ из работы /17/. Оно связывает  $\Delta H_a^\circ$ ,  $T_a$  и параметры опыта. Чтобы ис-

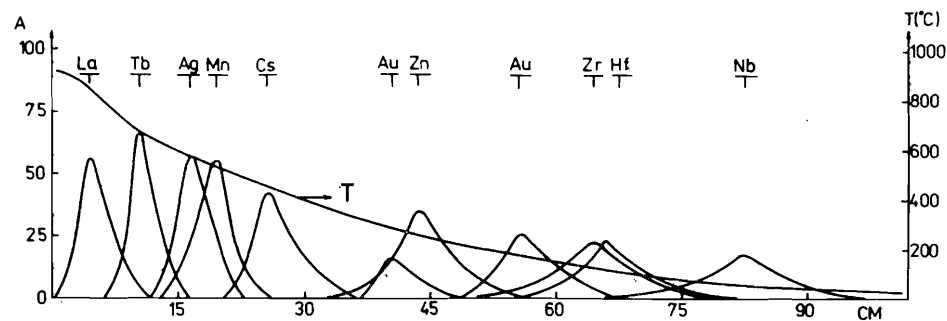


Рис.2. Термохроматограммы хлоридов некоторых элементов /без носителей/. А - процент активности на 1,0 см длины колонки.

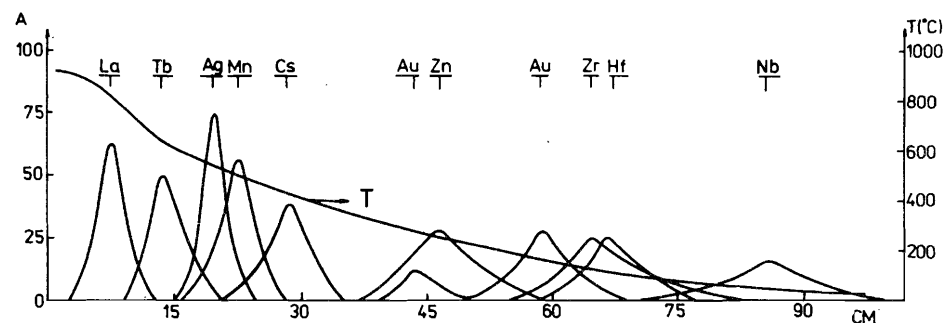


Рис.3. Термохроматограммы бромидов некоторых элементов /без носителей/. А - процент активности на 1,0 см длины колонки.

пользовать это уравнение, необходимо задаться значениями энтропии адсорбции  $\Delta S_a^\circ$ , они принимались нами равными

$$\Delta S_a^\circ = R \ln \{ 1 \text{ см}^{-1} \cdot \tau_0 (RT/2\pi M)^{1/2} \}, \quad /1/$$

где  $\tau_0$  - период колебаний адсорбированных атомов /молекул/ перпендикулярно поверхности /принималось  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$  с/, M - масса моля /предполагаемые химические формы даны в табл.1 и 2/, а множитель  $\text{см}^{-1}$  обусловлен выбором определенного стандартного отношения концентраций молекул в газе и на поверхности /18/.

В табл.1 представлены экспериментальные значения  $T_a$  со среднеквадратичными ошибками воспроизводимости и вычисленные значения  $\Delta H_a^\circ$  для хлоридов предполагаемого нами состава, указанного в таблице. Между нашими экспериментальными значениями  $T_a$  и энтальпиями сублимации  $\Delta H_s^\circ$  хлоридов имеет место линейная корреляция.

$$T_a \text{ (K)} = (3,4 \pm 0,3) \Delta H_s^\circ \text{ (кДж/моль)} + (10 \pm 5). \quad /2/$$

Коэффициент корреляций равен 0,95, средняя квадратичная ошибка - 45 К.

Как видно из табл.1, в пределах ошибок опыта экспериментальные температуры осаждения хлоридов совпадают с рассчитанными по уравнению /2/.

Данные опытов по термохроматографическому поведению бромидов изучаемых нами элементов приведены на рис.3 и в табл.2.

Как видно из сравнения рис.2 и 3, последовательность осаждения на колонке хлоридов и бромидов ряда элементов, имеющих различную летучесть, сохраняется. Только температуры осаждения исследованных бромидов на 10÷50 К ниже, чем у соответствующих хлоридов. Это, несомненно, свидетельствует об одинаковом стехиометрическом составе соединений. Только в случае галогенидов золота в колонке с температурным градиентом образовались два адсорбционных пика. Мы считаем, что имеем дело с одновременным образованием в газовой фазе соединений одновалентного и трехвалентного золота.

В табл.2 представлены значения  $\Delta H_a^\circ$  для бромидов, вычисленные по уравнению /2/ из работы /17/.

В случае бромидов также имеет место линейная корреляция между  $T_a$  и  $\Delta H_s^\circ$ :

$$T_a \text{ (K)} = (3,3 \pm 0,3) \Delta H_s^\circ \text{ (кДж/моль)} + (20 \pm 15), \quad /3/$$

коэффициент корреляции - 0,90, средняя квадратичная ошибка - 50 К.

Таблица 1

Значения энтальпии адсорбции некоторых хлоридов, вычисленные на основании экспериментальных данных о температурах осаждения

| № пп | Соединение        | $\Delta H_s^\circ$<br>/кДж/моль/ | Ссылка | $T_a$ (K)<br>по ур./2/ | $T_a$ , экспр.<br>/К/ | $\Delta H_a^\circ$<br>/кДж/моль/ |
|------|-------------------|----------------------------------|--------|------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 1.   | LaCl <sub>3</sub> | 331                              | /19/   | 1135                   | 1123±50               | 230±15                           |
| 2.   | TbCl <sub>3</sub> | 286                              | /19/   | 982                    | 943±30                | 215±10                           |
| 3.   | AgCl              | 220                              | /19/   | 768                    | 813±30                | 173±10                           |
| 4.   | MnCl <sub>2</sub> | 218                              | /19/   | 751                    | 773±20                | 163±10                           |
| 5.   | CsCl              | 210                              | /20/   | 724                    | 718±15                | 155±5                            |
| 6.   | ZnCl <sub>2</sub> | 149                              | /19/   | 516                    | 533±15                | 112±5                            |
| 7.   | AuCl              | 134                              | /20/   | 465                    | 453±10                | 94±2                             |
| 8.   | ZrCl <sub>4</sub> | 113                              | /21/   | 394                    | 393±10                | 74±2                             |
| 9.   | HfCl <sub>4</sub> | 110                              | /21/   | 384                    | 373±10                | 73±2                             |
| 10.  | NbCl <sub>5</sub> | 95                               | /22/   | 333                    | 333±10                | 66±2                             |

пользовать это уравнение, необходимо задаться значениями энтропии адсорбции  $\Delta S_a^\circ$ , они принимались нами равными

$$\Delta S_a^\circ = R \ln [1 \text{ см}^{-1} \cdot \tau_0 (RT/2\pi M)^{1/2}], \quad /1/$$

где  $\tau_0$  - период колебаний адсорбированных атомов /молекул/ перпендикулярно поверхности /принималось  $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$  с/, M - масса моля /предполагаемые химические формы даны в табл.1 и 2/, а сомножитель  $\text{см}^{-1}$  обусловлен выбором определенного стандартного отношения концентраций молекул в газе и на поверхности <sup>/18/</sup>.

В табл.1 представлены экспериментальные значения  $T_a$  со среднеквадратичными ошибками воспроизводимости и вычисленные значения  $\Delta H_a^\circ$  для хлоридов предполагаемого нами состава, указанного в таблице. Между нашими экспериментальными значениями  $T_a$  и энтальпиями сублимации  $\Delta H_s^\circ$  хлоридов имеет место линейная корреляция.

$$T_a (\text{K}) = (3,4 \pm 0,3) \Delta H_s^\circ (\text{кДж/моль}) + (10 \pm 5). \quad /2/$$

Коэффициент корреляции равен 0,95, средняя квадратичная ошибка - 45 К.

Как видно из табл.1, в пределах ошибок опыта экспериментальные температуры осаждения хлоридов совпадают с рассчитанными по уравнению /2/.

Данные опытов по термохроматографическому поведению бромидов изучаемых нами элементов приведены на рис.3 и в табл.2.

Как видно из сравнения рис.2 и 3, последовательность осаждения на колонке хлоридов и бромидов ряда элементов, имеющих различную летучесть, сохраняется. Только температуры осаждения исследованных бромидов на 10±50 К ниже, чем у соответствующих хлоридов. Это, несомненно, свидетельствует об одинаковом стехиометрическом составе соединений. Только в случае галогенидов золота в колонке с температурным градиентом образовались два адсорбционных пика. Мы считаем, что имеем дело с одновременным образованием в газовой фазе соединений одновалентного и трехвалентного золота.

В табл.2 представлены значения  $\Delta H_a^\circ$  для бромидов, вычисленные по уравнению /2/ из работы <sup>/17/</sup>.

В случае бромидов также имеет место линейная корреляция между  $T_a$  и  $\Delta H_s^\circ$ :

$$T_a (\text{K}) = (3,3 \pm 0,3) \Delta H_s^\circ (\text{кДж/моль}) + (20 \pm 15), \quad /3/$$

коэффициент корреляции - 0,90, средняя квадратичная ошибка - 50 К.

Таблица 1

Значения энтальпии адсорбции некоторых хлоридов, вычисленные на основании экспериментальных данных о температурах осаждения

| № пп | Соединение        | $\Delta H_s^\circ$<br>/кДж/моль/ | Ссылка | $T_a$ (K)<br>по ур./2/ | $T_a$ , экспр.<br>/K/ | $\Delta H_a^\circ$<br>/кДж/моль/ |
|------|-------------------|----------------------------------|--------|------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 1.   | LaCl <sub>3</sub> | 331                              | /19/   | 1135                   | 1123±50               | 230±15                           |
| 2.   | TbCl <sub>3</sub> | 286                              | /19/   | 962                    | 943±30                | 215±10                           |
| 3.   | AgCl              | 220                              | /19/   | 768                    | 813±30                | 173±10                           |
| 4.   | MnCl <sub>2</sub> | 218                              | /19/   | 751                    | 773±20                | 163±10                           |
| 5.   | CsCl              | 210                              | /20/   | 724                    | 718±15                | 155±5                            |
| 6.   | ZnCl <sub>2</sub> | 149                              | /19/   | 516                    | 533±15                | 112±5                            |
| 7.   | AuCl              | 134                              | /20/   | 465                    | 453±10                | 94±2                             |
| 8.   | ZrCl <sub>4</sub> | 113                              | /21/   | 394                    | 393±10                | 74±2                             |
| 9.   | HfCl <sub>4</sub> | 110                              | /21/   | 384                    | 373±10                | 73±2                             |
| 10.  | NbCl <sub>5</sub> | 95                               | /22/   | 333                    | 333±10                | 66±2                             |

Значения энтальпии адсорбции некоторых бромидов, вычисленные на основании экспериментальных данных о температурах осаждения

| № пп | Соединение        | $\Delta H_s^\circ$<br>/кДж/моль/ | Ссылка | $T_a$ (К)<br>по ур./3/ | $T_a$ , экспр.<br>(К) | $\Delta H_a^\circ$<br>/кДж/моль/ |
|------|-------------------|----------------------------------|--------|------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 1.   | LaBr <sub>3</sub> | 320                              | /23/   | 1076                   | 1093±50               | 224±15                           |
| 2.   | TbBr <sub>3</sub> | 273                              | /23/   | 924                    | 913±30                | 187±10                           |
| 3.   | AgBr              | 217                              | /24/   | 736                    | 775±30                | 170±10                           |
| 4.   | MnBr <sub>2</sub> | 211                              | /24/   | 720                    | 743±20                | 155±10                           |
| 5.   | CsBr              | 200                              | /24/   | 680                    | 703±15                | 148±5                            |
| 6.   | ZnBr <sub>2</sub> | 144                              | /24/   | 495                    | 493±15                | 101±5                            |
| 7.   | AuBr              | 129                              | /24/   | 445                    | 433±10                | 90±2                             |
| 8.   | ZrBr <sub>4</sub> | 119                              | /21/   | 412                    | 383±10                | 72±2                             |
| 9.   | HfBr <sub>4</sub> | 106                              | /21/   | 373                    | 368±10                | 74±2                             |
| 10.  | NbBr <sub>5</sub> | 88                               | /22/   | 310                    | 313±10                | 63±2                             |

## ВЫВОДЫ

Термохроматографическое поведение изученных элементов свидетельствует о близости физико-химических свойств образующихся хлоридов и бромидов. Для решения некоторых радиохимических задач разделения смесей элементов может оказаться предпочтительным использование бромидов, хотя бы из-за меньшей коррозийной активности бромидующих сред по сравнению с хлоридами, и несколько более низких температур осаждения. Новых возможностей разделения, которые бы давали бромиды по сравнению с хлоридами, обнаружено не было.

## ЛИТЕРАТУРА

- Merinis J., Boussieres G. Anal.Chem.Acta, 1961, v.25, p.498.
- Merinis J., Boussieres G. Chem.Zvesti., 1967, v.21, p.625.
- Merinis J., Legoux Y., Boussieres G. Radiochem.Radioanal. Letters, 1970, v.3, p.141, 255.
- Fremont-Lamouranne R. et al. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Actinides, 1985, p.331.
- Bayar B. et al. Radiochem. Radioanal. Letters, 1974, v.19, p.43.
- Travnikov S.S., Davydov A.V., Myasoedov B.F. J.Radioanal. Chem., 1975, v.25, p.17.
- Steffen A., Bachmann K. Talanta, 1978, v.25, p.677.
- Rudstam G., Grapengiesser B. Radiochimica Acta, 1973, v.20, p.97.
- Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов Ш. Радиохимия, 1980, т.22, с.898.
- Звара И. и др. Радиохимия, 1972, т.14, с.119.
- Звара И. и др. Радиохимия, 1976, т.18, с.371.
- Айхлер Б., Доманов В.П. Сообщение ОИЯИ, P12-7775, Дубна, 1974.
- Чубурков Ю.Т., Букланов Г.В., Звара И. Сообщение ОИЯИ, P12-4547, Дубна, 1969.
- Айхлер Б., Доманов В.П., Звара И. Сообщение ОИЯИ, 9454, Дубна, 1976.
- Davydov A.V., Travnikov S.S., Myasoedov B.F. J.Radioanal. Chem., 1973, v.14, p.285.
- Ким У Зин и др. Сообщение ОИЯИ, P6-87-158, Дубна, 1987.
- Ким У Зин, Звара И. Сообщение ОИЯИ, P6-86-228, Дубна, 1986.
- Eichler B., Zvara I. Radiochim. Acta, 1982, v.30, p.233.
- Термодинамические константы веществ. Справочник под ред. В.П.Глушко, вып.6, ВИНТИ, М., 1972.

20. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1975.
21. Цирельников В.И. ЖФХ, 1974, т.48., с.2135.
22. Бердоносков С.С., Лапицкий А.В., Бердоносков Д.Г. ЖНХ, 1964, т.9, с.2025.
23. Clifford E.M., Dana T.G. J.Chem.Eng.Data, 1977, v.22, p.440.
24. Свойства неорганических соединений. Справочник под ред. А.И.Ефимова, "Химия", Л., 1983.

Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И.

P6-87-159

Изучение термохроматографии бромидов различных элементов в сравнении с их хлоридами

Получены термохроматограммы смесей La, Ag, Mn, Cs, Zn, Au, Zr, Hf, Nb /радионуклиды "без носителей"/ в потоках хлорирующего и бромлирующего газов-носителей в кварцевой колонке. По экспериментальным данным установлена корреляция между температурами осаждения на колонке и энтальпиями сублимации для хлоридов и бромидов изученных элементов и вычислены энтальпии адсорбции этих соединений.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Kim U Jin, Timokhin S.N., Zvara I.

P6-87-159

The Study of Thermochromatography of Bromides of Various Elements in Relation of Their Chlorides

The thermochromatographic behaviour of chlorides and bromides of La, Tb, Ag, Mn, Cs, Zn, Au, Zr, Hf, Nb ("carrier-free" nuclides) in quartz column was studied. From the experimental data a correlation was observed between the deposition temperature on the column and the enthalpy of sublimation of the chlorides and bromides under study. The enthalpy of adsorption of the halides were also evaluated.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 марта 1987 года.