

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Д 66

P6-88-56

В.П.Доманов, Ким У Зин

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ
УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ Zr, Hf и Nb
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Направлено в журнал "Радиохимия"

1988

Относительно высокая летучесть высших безводных хлористых соединений циркония и гафния неоднократно использовалась в радиохимии: быстро и селективно выделяли радиоизотоп ^{97}Zr из продуктов деления урана ^{1/}, разработаны также методики экспрессного разделения переходных элементов III и IV групп ^{2-5/}. Исследованы закономерности образования молекул летучего хлорида Zr и условия их переноса в присутствии разнообразных летучих хлоридных носителей ^{6/}. Хорошо изучено термохроматографическое поведение ZrCl_4 и HfCl_4 , а также NbCl_5 , рассчитаны энтальпии этих соединений на поверхности стекла и кварца ^{3,7,8/}. Результаты работ ^{1-3,6,7,9/} легли в основу экспериментов, направленных на химическую идентификацию и выделение атомов курчатовия и нильсбория (элементы 104 и 105) как экстафния и экатантала из смеси продуктов ядерных реакций с ускоренными тяжелыми ионами ^{10-14/}.

Одной из особенностей безводных хлоридов циркония, гафния и ниобия является их легкая гидролизуемость. Поэтому газ-носитель тщательно очищали от следов влаги, например путем вымораживания водяных паров или пропускания через фильтры, заполненные $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и P_2O_5 . Дополнительная осушка газа должна происходить под действием хлорирующих агентов — компонентов газа-носителя, например SOCl_2 и TiCl_4 , которые энергично реагируют с водой.

С учетом данных ^{15-17/}, указывающих на возможность образования при определенных условиях безводных оксихлоридов циркония, гафния и ниобия, газ-носитель очищали также от примесей кислорода. Например, для очистки азота от примесей использовали фильтр из активированной меди, нагретый до 400°C ; в результате остаточное содержание O_2 в газе, определенное с помощью хроматографии, не превышало $0,005\%$ ^{18/}. Однако до настоящего времени термохроматографическое поведение продуктов хлорирования Zr, Hf и Nb в присутствии кислорода специально не изучалось.

Целью настоящей работы было изучение влияния кислорода в широких пределах концентрации O_2 на хлорирование безносительных радиоизотопов Zr, Hf и Nb, а также на выход и поведение образующихся при этом химических форм с помощью термохроматографического метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали коммерческие безносительные радионуклиды ^{175}Hf ($T_{1/2} = 70,0$ сут.), ^{95}Zr ($T_{1/2} = 64,0$ сут.) и находящийся

в равновесии с ним ^{95}Nb ($T_{1/2} = 35,15$ сут.), а также получаемые в ядерных реакциях $\text{Sm}_{\text{ест}}(^{22}\text{Ne}, \text{xn})$ на циклотроне У-300 ОИЯИ ^{170}Hf ($T_{1/2} = 16$ ч), ^{171}Hf ($T_{1/2} = 12$ ч) и ^{173}Hf ($T_{1/2} = 23,6$ ч). Азотнокислый раствор радиоэлементов наносили на поверхность кварцевого песка с размерами частиц 150-200 мкм и высушивали его на воздухе при 200°C в течение 1 ч. Предварительно песок подвергали глубокой очистке от примесей (кипячение в царской водке, промывка дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивание и прокаливание при 1000°C в течение 2 часов в потоке водорода и затем воздуха). Газом-носителем служила смесь аргона, кислорода и паров SOCl_2 .

Схема экспериментальной установки показана на рис.1. Смесь $\text{Ar} + \text{O}_2$ подавали с объемным расходом $20 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ (при нормальных условиях). Осушку Ar и O_2 осуществляли в ловушках с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (4) и P_2O_5 (5). Содержание кислорода в пределах 0,001-50% объемных регулировали с помощью вентилей (7). Очень чистый аргон с содержанием кислорода $\leq 10^{-8}\%$ получали путем пропускания газа через титановый геттер (6), нагретый до 900°C . Концентрацию в этом случае измеряли с помощью гальванической ячейки с твердым электролитом на основе ZrO_2/CaO . В качестве хлорирующего агента использовали пары SOCl_2 с парциальным давлением $P_{\text{SOCl}_2} = 13,3$ кПа, которым газ насыщали в барботере (10) на входе в термохроматографическую колонку (ТХК). Колонка представляла собой полую кварцевую трубку с внутренним диаметром 3 мм, длиной 80 см. Температурное распределение вдоль основной части ТХК (с градиентом $-10 \text{ C}^\circ \cdot \text{см}^{-1}$) поддерживали электрической печью сопротивления (13).

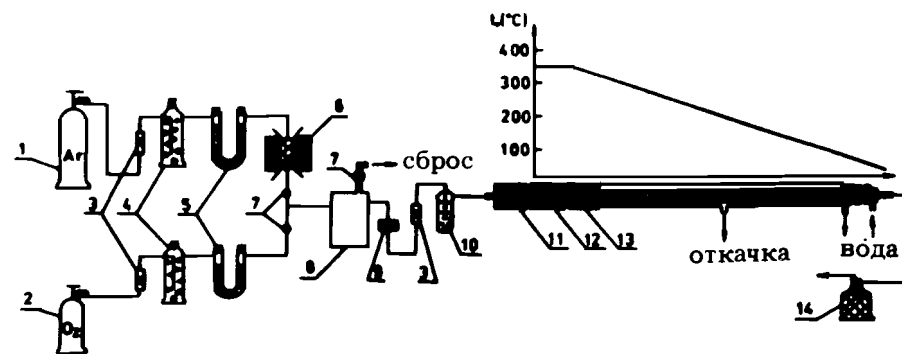


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1,2 — баллоны со сжатыми газами Ar и O_2 , 3 — расходомеры, 4 — ловушки, заполненные $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, 5 — ловушки, заполненные P_2O_5 , 6 — титановый геттер, 7 — вентильные устройства, 8 — буферная емкость — смеситель, 9 — волоконный фильтр, 10 — барботер с SOCl_2 , 11 — печь хлорирования, 12 — печь стартовой зоны ТХК, 13 — термоградиентная печь, 14 — ловушка с активированным углем.

Температуру стартовой зоны ТХК в пределах 350-450 °С регулировали печью (12). Хлорирование радиоактивных препаратов на участке печи (11) вели всегда при температуре 375 °С. Продолжительность эксперимента составляла 90 мин.

После опыта колонку разрезали на равные отрезки, проводили γ -спектрометрию и определяли положение адсорбционных пиков. При обработке результатов суммарную активность радиоизотопа на колонке (без учета в зоне хлорирования) принимали за 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При отношении $Ar : O_2$ в газе-носителе 1:1 по объему радиоизотопы Zr, Hf и Nb переходят в газовую фазу с выходом на колонку в среднем соответственно 65%, 50% и 85%. Zr и Hf образуют на ТХК зоны осаждения с центрами при 150 ± 10 °С, а Nb при 100 ± 10 °С. Соединения, которыми обусловлена зона при этих температурах, будем обозначать через Zr-I, Hf-I и Nb-I. На рис.2 показана термохроматограмма, полученная при температуре стартового участка ТХК $t_0 = 400$ °С.

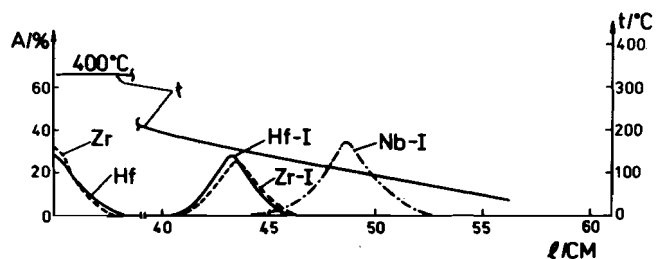


Рис.2. Термохроматограммы летучих соединений Zr, Hf и Nb при температуре начальной зоны ТХК 400 °С (A – процент активности на 1,0 см длины колонки).

Осаждение Zr и Hf при 400 °С, по-видимому, связано с термической неустойчивостью полученных соединений или их взаимодействием с кварцем, что подтверждается систематическими данными о зависимости степени осаждения Zr и Hf в стартовой зоне ТХК от ее температуры t_0 (рис.3). Видно, что осаждение наступает при температурах выше 355 °С, поэтому опыты по изучению термохроматографического поведения летучих форм Zr и Hf при различных концентрациях кислорода проводились при $t_0 = 350$ °С. Отметим, что осаждение Nb в указанном интервале t_0 не происходит.

Нами найдено, что с уменьшением концентрации кислорода выход рассматриваемых элементов из зоны хлорирования на колонку растет.

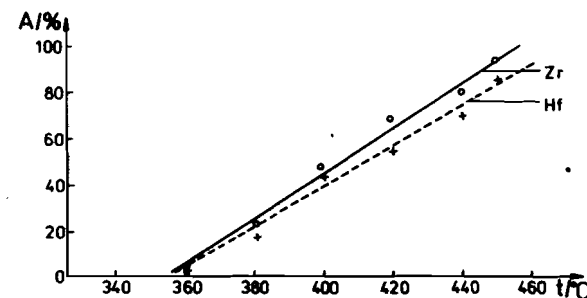
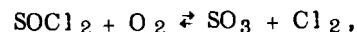


Рис.3. Зависимость степени разложения летучих Zr-I и Hf-I от температуры начальной зоны ТХК.

(Реальное содержание кислорода в газовой смеси могло быть ниже задаваемого за счет реакции с $SOCl_2$, например



которая термодинамически возможна, но ее кинетику трудно оценить). Полученные данные собраны в табл.1.

Таблица 1. Химический выход летучих соединений Zr, Hf и Nb в зависимости от исходной концентрации O_2 в газе-носителе (температура хлорирования 375 °С)

Элемент	O_2 (%)								
	50	10	2	1	0,5	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	$\leq 10^{-8}$
Zr	65	75	79	82	85	87	89	90	92
Hf	50	60	70	73	80	82	85	87	90
Nb	85	88	90	92	93	92	93	95	95

Далее нами установлено, что при снижении концентрации кислорода, начиная с 2-5% O_2 , заметная доля Zr и Hf осаждается при более низких температурах – 110 ± 10 °С и 100 ± 10 °С соответственно. Отмечено также появление второго адсорбционного пика Nb с центром при 60 ± 10 °С. Соединения, ответственные за эти пики, обозначены через Zr-II, Hf-II и Nb-II.

Как видно из данных табл.2 и рис.4, с уменьшением концентрации кислорода выход Zr-II, Hf-II и Nb-II непрерывно возрастает, причем при достаточно малых концентрациях кислорода (рис.4в и 4г) в основном образуются только низкотемпературные зоны адсорбции.

Таблица 3. Энтальпии адсорбции продуктов хлорирования Zr, Hf и Nb на кварце

Элемент	Соединение	T_a (K)	$-\Delta H^{\circ}$ (кДж/моль)
Zr	$ZrCl_4$	383 ± 10	76 ± 2
	$ZrOCl_2^*$	423 ± 10	83 ± 2
Hf	$HfCl_4$	373 ± 10	73 ± 2
	$HfOCl_2^*$	423 ± 10	84 ± 2
Nb	$NbCl_5$	333 ± 10	66 ± 2
	$NbOCl_3$	373 ± 10	74 ± 2

* – предполагаемые химические формы.

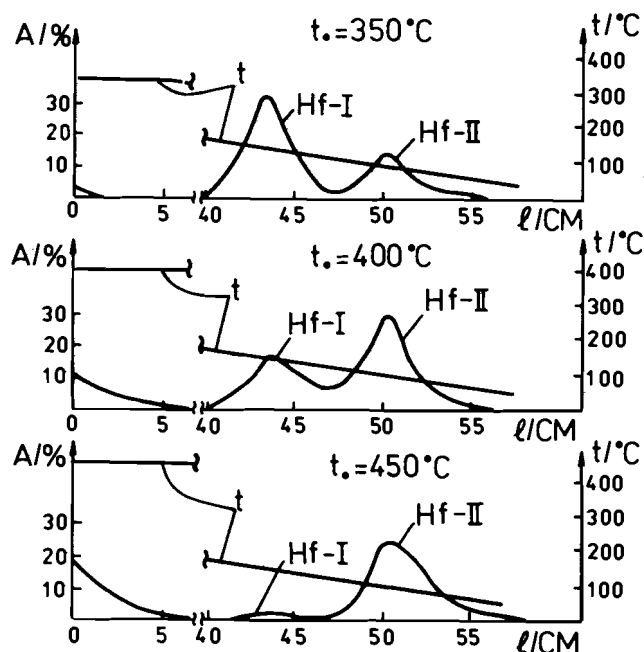


Рис.5. Термохроматограммы соединений Hf при концентрации кислорода 1% объемн. и при различных температурах начальной зоны ТХК: 350°С, 400°С и 450°С.

ну более высоких температур или к образованию двух адсорбционных пиков. Мы провели также опыты с изменением температуры стартовой зоны ТХК в условиях, когда образуются оба адсорбционных пика гафния (1% кислорода). Результаты показаны на рис.5. При температурах 350°, 400° и 450°С в стартовой зоне осаждается соответственно 3%, 12% и 27% гафния, и это сопровождалось уменьшением активности в зоне Hf-I и заметным ее увеличением в зоне Hf-II. Такое поведение гафния также совместимо с представлением о существовании в данной системе $HfOCl_2$.

Таким образом, хлориды Zr и Hf можно очистить от предполагаемых оксихлоридов путем пропускания газового потока, содержащего эти компоненты, через участок ТХК, нагретый до температуры $\geq 450^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены указания на существование летучих оксихлоридов Zr и Hf, термически устойчивых в газовой фазе вплоть до температуры 350°С. Они близки по летучести к тетрахлоридам.

2. Для очистки летучих хлоридов Zr и Hf от предполагаемых оксихлоридов рекомендуется пропускать газовый поток через кварцевую колонку при температуре выше 450°С.

3. Полученные данные представляют интерес при планировании и интерпретации результатов экспериментов с галогенидами курчатовия и нильсбория.

Авторы благодарны члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за конструктивные советы, профессору Б.Айхлеру и Ю.Т.Чубуркову за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И. и др. Сообщение ОИЯИ 1006, Дубна, 1962.
2. Звара И. и др. – Радиохимия, 1967, т.9, с.231.
3. Зварова Т.С., Чубурков Ю.Т., Звара И. Сообщение ОИЯИ Р6-4130, Дубна, 1968.
4. Айхлер Б., Доманов В.П. Сообщение ОИЯИ Р12-7775, Дубна, 1974.
5. Helas G., Hoffman P., Bächmann K. – J.Radioanal. Chem., 1974, v.47, p.159.
6. Звара И., Тарасов Л.К. – ЖНХ, 1962, т.7., с.2665.
7. Чубурков Ю.Т., Букланов Г.В., Звара И. Сообщение ОИЯИ Р12-457, Дубна, 1969.
8. Айхлер Б., Доманов В.П., Звара И. Сообщение ОИЯИ Р12-9454, Дубна, 1976.
9. Звара И. и др. – Радиохимия, 1969, т.11, с.154.
10. Звара И. и др. – Атомная энергия, 1966, т.21, с.83.
11. Звара И. и др. – Радиохимия, 1969, т.11, с.163.

12. Белов В.З., Зварова Т.С., Шалаевский М.Р. Препринт ОИЯИ Р12-8216, Дубна, 1974.
13. Звара И. и др. Препринт ОИЯИ Р6-8740, Дубна, 1975.
14. Чубурков Ю.Т. и др. – Радиохимия, 1969, т.11, с.394.
15. Комиссарова Л.Н. и др. – ЖХН, 1960, т.5, с.586.
16. Морозов А.И., Морозов И.С. – Неорганические материалы, 1965, т.1, с.600.
17. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966, с.195.
18. Звара И. и др. – Радиохимия, 1970, т.12, с.565.
19. Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И. Препринт ОИЯИ Р6-87-159, Дубна, 1987.
20. Морозов И.С., Крохин В.А. – ЖНХ, 1963, т.8, с.2376.
21. Schafer H., Gerken R., Zylka L. – Z.Anorg. Allg. Chem., 1986, B.534, S.209.
22. Schafer H., Sibbing E. – Z.Anorg. Allg. Chem., 1960, B.305, S.341.
23. Ким У Зин, Звара И. Сообщение ОИЯИ Р6-86-228, Дубна, 1986.
24. Eichler B., Zvara I. – Radiochim. Acta, 1982, v.30, p.233.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 января 1988 года.

Доманов В.П., Ким У Зин

P6-88-56

Термохроматографическое изучение продуктов хлорирования ультрамикроколичеств Zr, Hf и Nb в присутствии кислорода

Исследовано влияние примесного кислорода на процессы хлорирования безносительных радиоизотопов Zr, Hf и Nb парами SOCl_2 , а также на выход и поведение образующихся при этом химических форм с помощью термохроматографического метода. Газом-носителем служил аргон, содержащий SOCl_2 с парциальным давлением 13,3 кПа; концентрацию O_2 меняли в пределах от 10^{-6} % до 50% (объемных). Найдено, что в присутствии O_2 хлорирование препаратов при 375°C приводит к образованию летучих соединений Zr и Hf с центрами зон адсорбции при $150 \pm 10^\circ\text{C}$, а ниобий адсорбируется при $100 \pm 10^\circ\text{C}$. При практическом отсутствии кислорода адсорбционные зоны образуются при более низких температурах: Zr — при $110 \pm 10^\circ\text{C}$, Hf — при $100 \pm 10^\circ\text{C}$, Nb — при $60 \pm 10^\circ\text{C}$, и по всем данным связаны с осаждением в указанных зонах высших безводных хлоридов. Обсуждается состав соединений, образующихся в присутствии O_2 . Меньшая летучесть в этих условиях Nb связывается с образованием NbOCl_3 . Совокупность данных можно объяснить, если постулировать образование летучих оксихлоридов ZrOCl_2 и HfOCl_2 .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Domanov V.P., Kim U Zin

P6-88-56

Thermochromatographic Investigation of Chlorination Products of Ultramicroamounts of Zr, Hf and Nb in the Presence of Oxygen

The influence of additional oxygen on the processes of chlorination of carrier-free radioactive Zr, Hf and Nb by SOCl_2 vapours as well as on the yield and behaviour of chemical forms by thermochromatographic method was investigated. The carrier gas was argon with SOCl_2 vapour under the 13.3 kPa pressure, the concentration of O_2 within the 10^{-6} -50% was varied. It has been found that in the presence of O_2 the chlorination of the prepares under 375°C leads to the production of Zr and Hf volatile compounds with the centers of adsorption zones at $150 \pm 10^\circ\text{C}$ and niobium is adsorbed at $100 \pm 10^\circ\text{C}$. With O_2 practically absent the adsorption zones under lower temperatures are composed: Zr at $110 \pm 10^\circ\text{C}$, Hf at $100 \pm 10^\circ\text{C}$, Nb at $60 \pm 10^\circ\text{C}$, and are due to adsorption of higher anhydrous chlorides in these zones according to the data available. The composition of compounds formed in the presence of O_2 is discussed. Minor volatility of Nb under these conditions is associated with formation of NbOCl_3 . Postulation of the volatile oxychlorides ZrOCl_2 and HfOCl_2 composition can illustrate the data obtained.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988