

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-88-595

Ю.С.Короткин, Ким У Зин, С.Н.Тимохин,
О.Л.Орелович, В.А.Алтынов

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ СУЛЬФИДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ I-VIII ГРУПП
И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ
В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Направлено в журнал "Радиохимия"

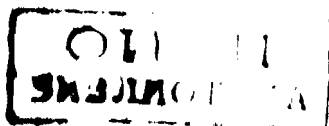
1988

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературное разделение элементов в виде летучих неорганических соединений широко применяется в радиохимии для аналитических и прикладных целей. Для этого используются наиболее часто такие хорошо изученные соединения, как галогениды^{/1-4/} и оксиды^{/5-7/}, в некоторых случаях - летучесть металлов в элементарном состоянии^{/8-9/}.

До сих пор для высокотемпературного разделения элементов не находят применения халькогениды, и в частности сульфиды. Это тем более удивительно, что впервые высокотемпературное разделение микро- и макроколичеств сульфидов радиоактивных изотопов Pb, Bi, Po, Tl, Hg с применением градиента температур было осуществлено 12 января 1899 года Марией и Пьером Кюри в экспериментах по открытию элемента, названного ими "полонием"^{/10,11/}. Следует отметить, что несколько раньше, 18-19 мая 1898 года, ими же было проведено высокотемпературное разделение с применением градиента температур хлоридов радиоактивных изотопов Bi, Ra и примесей, полученных из урановой "обманки" при открытии элемента "радия"^{/11/}. В связи с этим представляется уместным привести цитату из рабочего журнала супругов М. и П.Кюри^{/11/}: "... 0,4 г сульфидов большой активности нагревают до 400°C и собирают продукты возгонки на стенках длинной трубки, куда эти продукты направляются слабой струей CO₂". Там же имеется рисунок трубки, сделанный Пьером Кюри, и указан внешний вид продуктов, осевших в разных участках трубки. - "Активность полученных продуктов весьма различна и зависит от расстояния, на котором они осели. ... Установлено, что сульфид этого сильно радиоактивного элемента /Po/ более летуч, чем сульфид висмута..."

В дальнейшем И.М.Старик применил высокотемпературную возгонку для выделения сульфидов свинца из минералов с включением галленина /PbS/^{/12,13/}. Первым систематическим исследованием по физико-химическим свойствам сульфидов при высоких температурах является работа А.Ф.Капустинского с сотрудниками^{/13/}, посвященная определению теплообразования твердых сульфидов из серы и металла, в которой также показано, что некоторые сульфиды /ZnS, CdS, MnS и др./ устойчивы в атмосфере водорода при 1000°C. В работах^{/13,19/} представлены многочисленные данные



по методам синтеза сульфидов из газовой фазы и определению давления паров и теплот сублимации некоторых летучих сульфидов. О термостойкости сульфидов и возможности их высокотемпературного разделения говорят многие геохимические данные исследований, например, сульфидных медно-никелевых месторождений Норильска и Сандбери^[20,21] и т.п.

Анализ указанных выше литературных данных позволяет сделать вывод о возможности высокотемпературного разделения летучих сульфидов в газовой фазе. Как следует из результатов^[1-10], наиболее перспективным для этих целей является применение температурного градиента, который накладывается на термохроматографическую колонку /ТХК/.

В настоящей работе исследовалось высокотемпературное поведение микро- и макроколичеств халькофильных элементов I-VIII групп периодической системы Менделеева и ТХК с градиентом температур. Эксперименты были начаты с попытки высокотемпературного разделения макроколичеств /миллиграммы/ сульфидов, т.к. при этом имеется возможность элементного и кристаллографического анализа сульфидов в зонах их осаждения /рентгенофлуоресцентный анализ - РФА и электронная микроскопия/. Это облегчает решение дискуссионного вопроса о химическом составе осаждающихся соединений, т.к. этот вопрос всегда возникает при работе с микроколичествами элементов и их соединений.

Следует отметить, что в литературе для высокотемпературного разделения соединений элементов широко используется термин "термохроматография". Для разделения макроколичеств соединений элементов авторы^[4] предложили термин "сублиматография". В настоящей работе в случае и микро-, и макроколичеств элементов мы используем более привычный термин - термохроматография.

Кроме указанных выше экспериментов мы сделали также попытку выявить корреляции между некоторыми термодинамическими характеристиками сульфидов, в частности связь между температурами кипения сульфидов и металлов, а также между температурами осаждения сульфидов и температурами их кипения и т.п.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки для изучения термохроматографического поведения сульфидов представлена на рис. 1 /установка подробно описана в нашей работе/.

Исходный препарат на старте представлял собой оксиды металлов в количестве 10^{-3} моль, которые смешивались с 0,15 г кварцевого песка /размер частиц 150 ± 200 мкм/. Эти препараты готовили упариванием азотнокислых растворов элементов и прокалива-

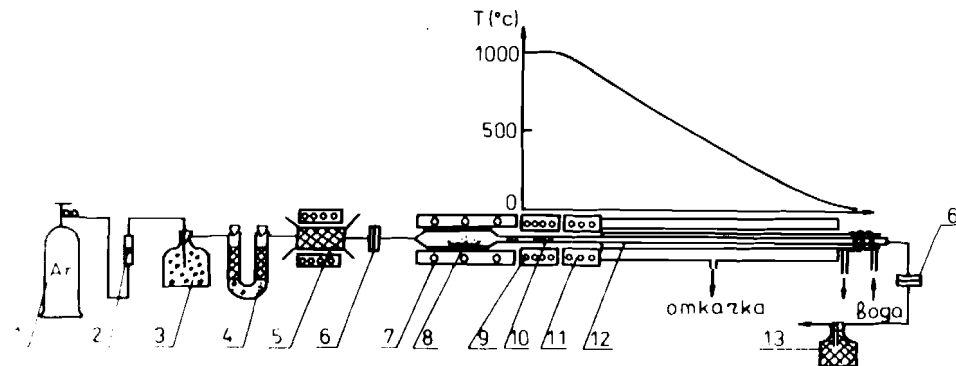


Рис.1. Схема установки для термохроматографического разделения сульфидов. 1 - баллон с аргоном, 2 - расходметр, 3 - перхлорат, 4 - фосфорный ангидрид, 5 - титановый геттер, 6 - волоконный фильтр, 7 - печь генератора паров серы, 8 - порошок серы, 9 - высокотемпературная печь, 10 - образец, 11 - термоградиентная печь, 12 - ТХК, 13 - ловушка с активированным углем.

нием при 300°C в течение двух часов на воздухе. В качестве колпачок использовали кварцевые трубки без насадки внутренним диаметром 3-4 мм, длиной 100 см. Газ-носитель Ar (объемная скорость $10 \text{ см}^3/\text{мин}$) осушался перхлоратом магния и фосфорным ангидридом и очищался от кислорода титановой стружкой при 900°C . В качестве химического реагента использовали пары серы. Насыщение парами серы газа-носителя проводили при 190°C , при этом общая концентрация серы /без учета форм S_2 , S_4 , S_6 , S_8 / в газовой фазе составляла $2 \cdot 10^{-9}$ моль/см³. Предварительными экспериментами было установлено, что сера, в отличие от серо-водорода, более эффективно и количественно переводит оксиды элементов в сульфиды. Обработку исходных образцов оксидов элементов парами серы проводили при температуре $800 \pm 100^\circ\text{C}$. При температурах выше 800°C химический выход возгоняющихся сульфидов некоторых элементов значительно снижался от 90:100% до 20:150%.

Для определения профиля зон осаждения и процессе приготовления образцов в растворы добавляли радиоактивные метки, а также проводили активацию зон осаждения соединений после их термохроматографического разделения γ -квантами на микротроне МТ 25 ВЯР ОИЯИ. Распределение радионуклидов вдоль колонки определяли γ -спектрометрически с применением свинцового коллиматора с шириной щели 1,0 см. Состав сульфидов в зонах осаждения определяли на растровом сканирующем электронном микроскопе

по характеристическим X-лучам /K- и L-сериям/ элементов, возбуждаемым электронным зондом /микроскоп JSM-840, фирма JEOL, Япония/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучено в одинаковых условиях газохимическое поведение 16 различных летучих сульфидов элементов, относящихся к группам II-B (Zn, Cd), III-A (Ga, In, Tl), IV-A (Ge, Sn, Pb), V-A (As, Sb, Bi), IB (Ag, Au), VIA (S), VIIA (At), VIII-B (Os).

Известно^{/14-19/}, что сера образует с многими металлами сульфиды не только стехиометрического, но и переменного состава. Состав сульфидов, вероятно, может зависеть от условий опыта, в частности от давления паров серы и температуры стартовой зоны. Исходя из многочисленных предварительных опытов были выбраны следующие стандартные условия: $T_{ст} = 1000^{\circ}\text{C}$, $V_{дг} = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$, $t = 60 \text{ мин}$. Химический выход при возгонке достигал $\geq 95\%$.

На рис.2 показано распределение макроколичеств $/10^{-5}$ моля/ некоторых из исследованных нами сульфидов металлов в термохроматографической колонке /ТХК/. Температуры осаждения макроколичеств сульфидов элементов приведены в табл.1.

Все изученные сульфиды в зонах осаждения образуют хорошо сформированные кристаллы, что позволило получить дополнительную информацию для их идентификации, определяя их синганию и габитус^{/16/}. В системе Me-S в зонах осаждения анализ показал

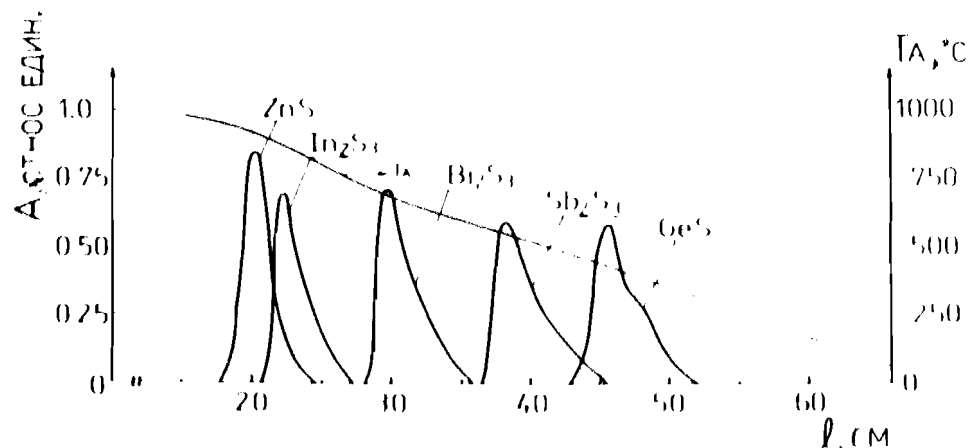


Рис. 2. Термохроматограмма макроколичеств сульфидов некоторых элементов.

Таблица 1. Химическая форма, стандартные энтальпии и энтропии сублимации летучих сульфидов и температура их осаждения

№ пп	Сульфид	H, кДж/моль	Дж/моль.град.	Ссылка	T _{теор.} , К	T _{эксп.} , К
1	ZnS	271,5	145,6	/9/	1269	1210
2	PbS	211,3	137,3	"	1011	1000
3	CdS	214,4	131,0	"	1076	1040
4	GeS	136,7	124,6	"	709	740
5	In ₂ S ₃	249,9	138,4	"	1199	1170
6	Ga ₂ S ₃	174,0	96,5	"	1056	1020
7	Tl ₂ S ₃	157,2	107,7	"	894	850
8	Bi ₂ S ₃	146,3	79,5	"	990	940
9	Sb ₂ S ₃	134,8	93,9	"	834	810
10	As ₂ S ₅	73,9	81,1	"	495	510
11	SnS	195,5	131,5	"	979	950
12	S-элемент					420

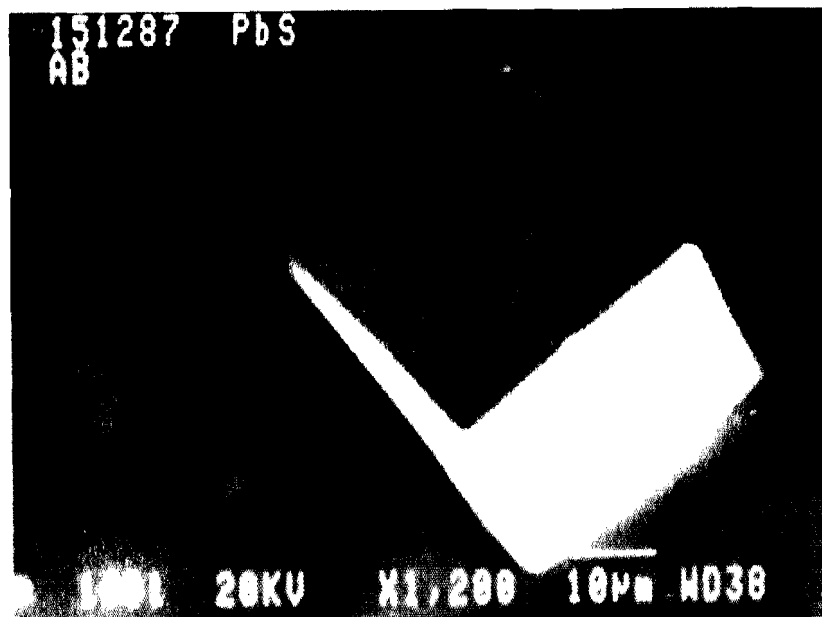
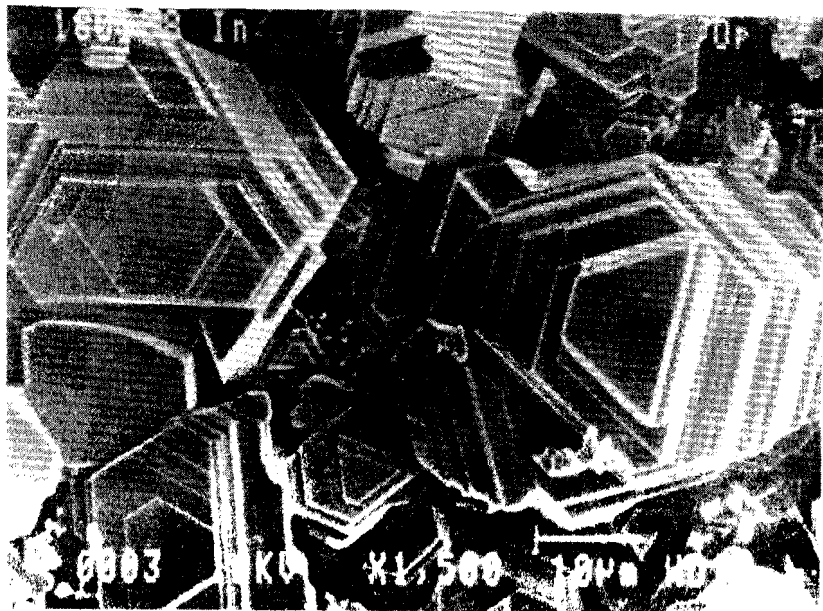


Рис. 3. Кристаллы PbS, образовавшиеся в зоне осаждения сульфидов элемента.



423 CNT 3700 EV 20 EV/CHAN
4K FS: A

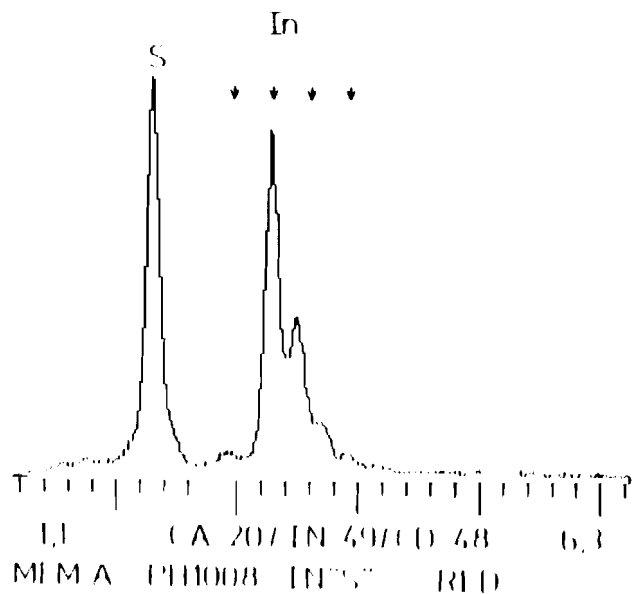


Рис. 4. Спектры электронно-рентгеновского излучения сульфидов In_2S_3 и кристаллов In_2S_3 , образующихся в зоне осаждения сульфидов таллия.

образование стехиометрических соединений /см. табл.1/ с соответствующей сингонией и габитусом их кристаллов: ZnS /вюрцит/, CdS /кринокит/, PbS /галенит/. Наблюдается, например, совершенная кубическая сингония у PbS /рис.3/. Для элементов III подгруппы определен следующий состав сульфидов: Ga_2S_3 , In_2S_3 и Tl_2S_3 ; для IV - GeS , SnS ; для V - Sb_2S_3 /антимонит/ и Bi_2S_3 /висмутит/. В случае мышьяка по сингонии и габитусу кристаллов в зоне осаждения определено образование смеси двух соединений: As_4S_4 /реальгар/ и As_2S_5 /мышьяковый ангидрид/. На рис.4 в качестве примера показаны спектры X-лучей, возбуждаемых электронным зондом при определении состава сульфидов In_2S_3 . Сульфид таллия Tl_2S_3 - единственный из исследованных нами сульфидов, не образующих кристаллических форм, который осаждается в виде аморфных глобул /рис.5/, что соответствует справочным данным о его аморфности. Состав летучих форм сульфидов в газовой фазе нами не определялся, но термодинамические оценки показывают, что в данной системе металлы должны переноситься в виде сульфидов. Таким образом, в этой серии опытов установлено, что в выбранных нами условиях элементы возгоняются в виде сульфидов и в зонах осаждения обнаруживаются в виде соединений металлов и серы стехиометрического состава.

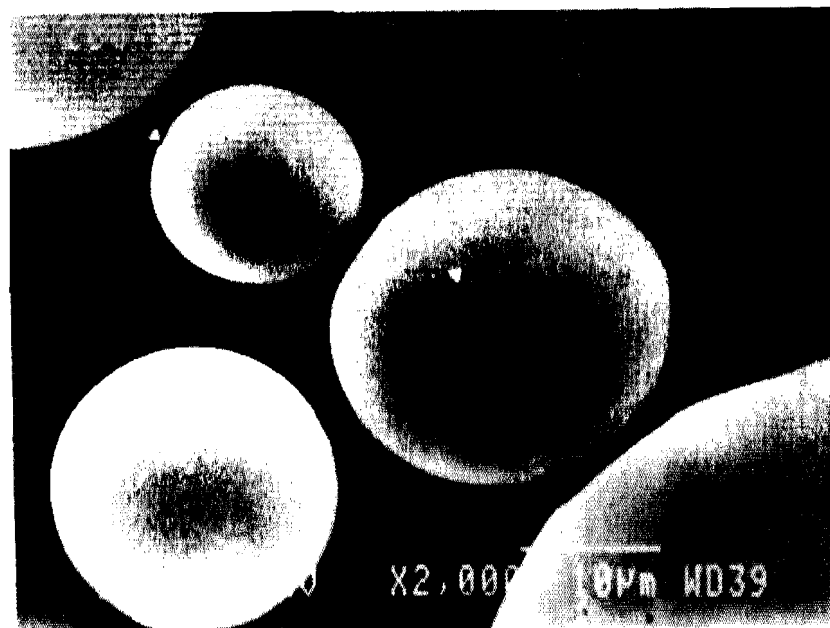


Рис.5. Аморфный сульфид таллия Tl_2S_3 , образующийся в зоне осаждения сульфидов таллия.

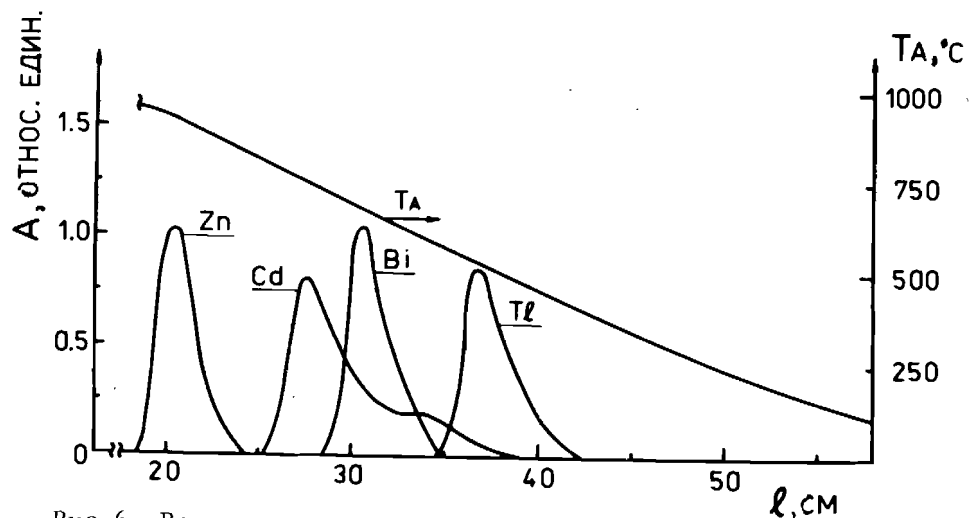


Рис.6. Разделение смеси макроколичеств сульфидов некоторых элементов.

Большинство изученных поливалентных элементов в условиях наших опытов образуют сульфиды в своих низших окислительных состояниях. Исключения составляют Tl и As, которые образуют сульфиды в высших окислительных состояниях.

Нами были также поставлены эксперименты по разделению макроколичеств сульфидов некоторых элементов из их исходной смеси. На рис.6 показан один из примеров такого разделения элементов при тех же условиях опыта. Следует отметить высокую степень эффективности разделения компонентов. Оценки содержания в зоне каждого сульфида других элементов при разделении, например, смеси сульфидов In, Sb, As по данным РФА дают следующие результаты. В зоне сурьмы содержание мышьяка $\approx 8 \cdot 10^{-3}\%$, индия $< 10^{-2}\%$, в зоне мышьяка содержание индия $\approx 10^{-4}\%$, сурьмы $\approx 10^{-4}\%$.

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ* СУЛЬФИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Кроме указанных выше элементов нами исследовалось поведение большого числа микро- и макроколичеств других элементов, принадлежащих I-VIII группам (Cu, Ag, Au, Sn, Ba, Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Mo, Pt, Os, Ir). Заметьного улетучивания макроколичеств

* 10^6 атомов. Синтез изотопов проводился на ускорителех У-200 и У-300 ЦИЯР ОИЯИ.

$/10^{-5}$ моля/ этих элементов не наблюдалось в условиях наших опытов. Для халькофильных элементов (например, Au, Pt, Ir, Mn и т.п.) это связано, по-видимому, с тем, что при использованных нами температурах образование сульфида определяется весьма малой скоростью испарения этих элементов или их оксидов в газовую фазу^{/7/}, где они, вероятно, образуют сульфиды. В случае использования в качестве исходного соединения сульфидов этих элементов, как в работе М. и П.Кюри^{/11/}, должно, вероятно, наблюдаться их улетучивание. В опытах с безносительными количествами, например Au, нами наблюдалось полное улетучивание золота в виде его сульфида.

Улетучивание микроколичеств золота в виде сульфида, а не металла, подтверждается нашими экспериментами с инертным газом-носителем /Ar/ без паров серы - в этом случае при 1000°C элементарное золото остается в стартовой зоне. Известно, что термохроматографическое поведение микроколичеств соединений элементов может сильно отличаться от поведения их в макроколичествах^{/4/}. Это различие в температурах осаждения микро- и макроколичеств в случае сульфидов должно усиливаться для элементов, образующих сульфиды с участием двух и более атомов металла, например, In_2S_3 , Tl_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , As_2S_5 , и т.д. В случае микроколичеств этих элементов образование таких сложных сульфидов статистически невозможно, и поэтому в газовой фазе должны образовываться простые сульфиды этих элементов, с участием только одного атома металла.

На рис.7 показан пример распределения микроколичеств Cd, Au, Zn, Ag, Bi, Hg, Os и Al вдоль термохроматографической колонки. Температуры осаждения микроколичеств сульфидов этих элементов приведены в табл.2.

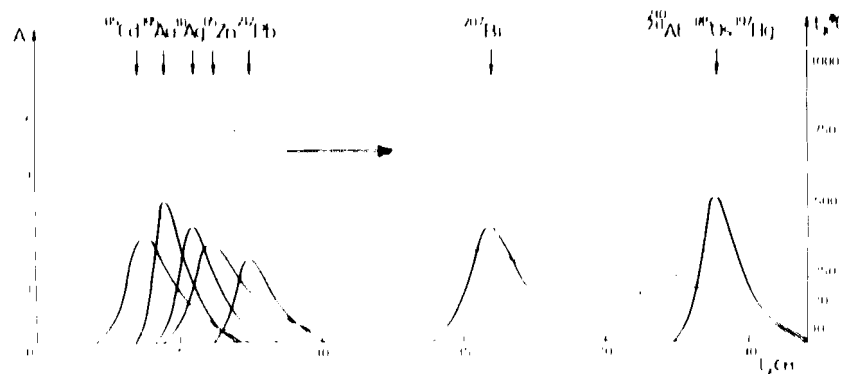


Рис.7. Распределение микроколичеств сульфидов некоторых элементов.

Таблица 2

Микроколичества	$T_A, ^\circ\text{C}$	Макроколичества $T_A, ^\circ\text{C}$
Zn	830±50	940±50
Bi	320±20	670±50
Cd	880±50	770±50
Au	860±50	
At	20±2	
Hg	20±2	
Ag	850±50	
Os	20±2	
Pb	720±50	740±50

Видно, что температуры осаждения микроколичеств сульфидов элементов намного ниже температур осаждения их макроколичеств /табл.1/. Особенно велико это различие для висмута, вероятно, по причине, указанной выше. Здесь можно предположить образование простого сульфида - BiS или BiS_x , но не Bi_2S_3 , как в случае макроколичеств висмута.

Для элементарного астата известно, что температура его осаждения на кварце в потоке водорода $\geq 100^\circ\text{C}$, а в кислороде от 100 до 150°C . В наших опытах температура его осаждения около 20°C , и это дает возможность предположить образование сульфида астата или, по крайней мере, существование транспортных реакций. Аналогичные рассуждения верны для Hg и Os. С помощью возгонки сульфидов мы проводили выделение изотопов астата из облученной ускоренными ионами гелия металлической висмутовой мишени. При этом макроколичества сульфида висмута осаждались при 950°C , а астат транспортировался до участка ТХК с температурой -20°C .

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

Известно, что степень эффективности разделения зависит как от летучести компонента, так и от экспериментальных условий. Эти вопросы подробно обсуждаются в работе [11]. Используя некоторые приближения, авторы [14] предложили формулу, связывающую летучесть вещества и температуру его осаждения T_A при данных экспериментальных условиях,

$$T_A = \frac{-\Delta H_S^0}{R \cdot \ln\left(\frac{n \cdot R \cdot T_0}{\tilde{V}_0 \cdot t \cdot P_0}\right) - \Delta S_S^0}, \quad /1/$$

где ΔH_S^0 - стандартная энтальпия сублимации, ΔS_S^0 - стандартная энтропия сублимации, R - универсальная газовая постоянная /калории/, n - количество вещества /моль/, P_0 - стандартное давление /здесь 1 атм/, T_0 - стандартная температура /здесь 298 K /, \tilde{V}_0 - объемный расход /л/ при T_0 и P_0 , t - продолжительность эксперимента /с/. За T_A в опытах принималась температура максимума пика.

В табл.1 представлены литературные данные по ΔH_S^0 и ΔS_S^0 для сульфидов и рассчитанные из уравнения /1/ температуры осаждения $T_{A, \text{теор.}}$ при $n = 10^{-5}$ моль. Среднеквадратичное отклонение экспериментально определенных температур осаждения $T_{A, \text{эксп.}}$ от $T_{A, \text{теор.}}$ составляет 50 К. Причиной отклонений являются, по-видимому, приближения при выводе уравнения /1/, особенно предположения о независимости ΔH_S^0 и ΔS_S^0 от температуры и неточность оценок энтальпии и энтропии сублимации. Из рис.8 следует, что между экспериментальными значениями $T_{A, \text{эксп.}}$ и энтальпиями сублимации ΔH_S^0 исследованных нами сульфидов имеет место линейная корреляция.

$$T_{A, \text{эксп.}} = 3,35(+0,28)\Delta H_S^0 + 337(+20). \quad /3/$$

Коэффициент корреляции - 0,95, средняя квадратичная ошибка - 75 К. Такая корреляция может использоваться для примерных оценок температур осаждения или для оценок ΔH_S^0 по $T_{A, \text{эксп.}}$ в описанных экспериментальных условиях.

Приближенная корреляционная зависимость $T_{A, \text{теор.}}$ от ΔH_S^0 для исследованных нами сульфидов описывается уравнением

$$T_{A, \text{теор.}} = 3,53(+0,28)\Delta H_S^0 + 327(+15). \quad /2/$$

Коэффициент корреляции равен 0,96, средняя квадратичная ошибка - 82 К /табл.1/.

Для предсказания относительного поведения сульфидов при высоких температурах и использования их с целью разделения и выделения халькофильных элементов могут оказаться полезными простые корреляции, связывающие какое-либо высокотемпературное свойство сульфидов с другими хорошо известными свойствами элементов. Это необходимо и потому, что подобных данных для сульфидов известно относительно мало.

Для поиска указанных корреляций есть два пути. Во первых, это использование периодичности свойств элементов и их соедине-

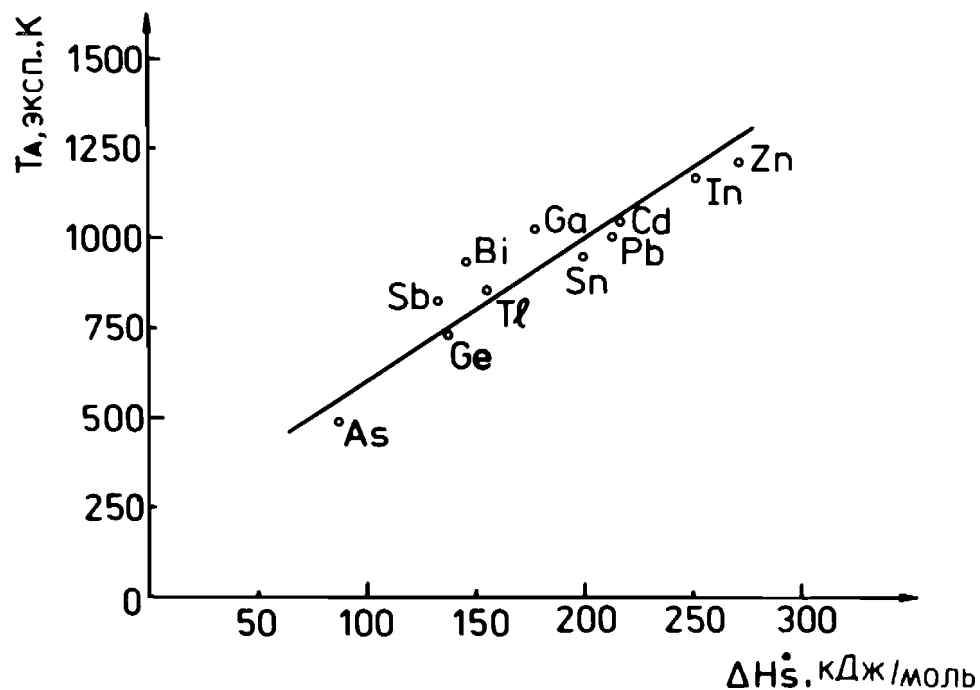


Рис. 8. Зависимость между экспериментальными значениями температуры осаждения сульфидов - $T_{A, эксп.}$ и теплотами сублимации ΔH_s .

ний, во-вторых, использование сведений о типе химической связи в сульфидах. Наиболее полные, хотя и ограниченные, данные имеются по температурам кипения $T_{кип.}$ и плавления $T_{пл.}$ сульфидов в работах [14-19]. Так как $T_{кип.}$ / фазовый переход жидкость - газ / в отличие от $T_{пл.}$ определяется в основном силой химической связи, то наиболее закономерно периодичность должна проявляться в зависимости $T_{кип.} (Me_xS_y) = f(Z)$, где Z - порядковый номер элемента, что демонстрирует рис. 9. Такая периодическая зависимость позволяет делать некоторые относительные оценки. Природа химической связи в сульфидах определяется, в частности, разностью электроотрицательностей элементов и серы, которая для халькофильных элементов всегда меньше единицы, поэтому связь в сульфидах во многих случаях близка к ковалентной [22-24]. При этом в некоторых случаях для объяснения образования гибридных орбиталей необходимо приписать d орбитали серы / электронная конфигурация серы - $3s^2 3p^4 3d^0$ /. Поэтому для сульфидов характерна денокализация электронов, т.е. поведение электронов в сульфидах в какой-то степени напоминает поведение

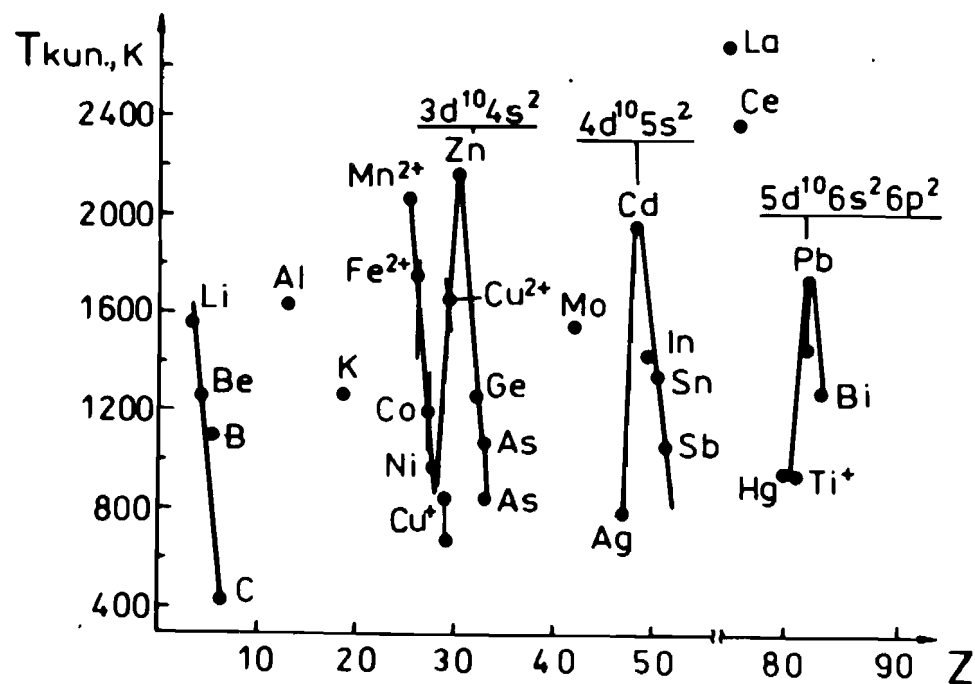


Рис. 9. Периодичность изменения температур кипения сульфидов в зависимости от порядкового номера сульфидообразующих элементов.

электронов в металлах, что приводит к некоторым одинаковым или подобным физическим свойствам сульфидов и металлов [24].

Мы попытались найти корреляцию между $T_{кип.}$ сульфидов и $T_{кип.}$ металлов. Оказалось, что такая корреляция существует как для r -элементов /рис. 10/,

$$T_{кип.}(Me_xS_y) = 0,69(\pm 0,05) T_{кип.}(Me) - (130 \pm 15), \quad /4/$$

так и для d -элементов /рис. 11/,

$$T_{кип.}(Me_xS_y) = 0,55(\pm 0,05) T_{кип.}(Me) + (2860 \pm 220). \quad /5/$$

Представило также практический интерес найти корреляцию между температурой кипения сульфидов и температурой их осаждения при термохроматографии, что должно быть возможно, т.к.

$$T_A = \Delta H_{пл} + T_{кип.} \quad \text{На самом деле такая корреляция для } r \text{-элементов выражается уравнением}$$

$$T_A(Me_xS_y) = 0,49(\pm 0,02) T_{кип.}(Me_xS_y) + (113 \pm 8). \quad /6/$$

В последние годы в литературе неоднократно обсуждалась возможность влияния релятивистских эффектов на химические свойства элементов, в частности элементов 103 и 104^{29,30}. В этом случае у элементов 103 и 104 в валентных оболочках должен быть р-электрон, что может проявиться в образовании этими элементами летучих сульфидов. Конечно, при этом элементы 103 и 104 будут обладать также повышенной летучестью в виде металла, но образование их летучих сульфидов может дать дополнительную информацию о влиянии релятивистских эффектов на химические свойства элементов.

Возможности выделения и разделения халькофильных элементов в газовой фазе можно расширить за счет использования теллуридов и селенидов, а также по аналогии с оксидами^{7,8} за счет образования двойных соединений типа халькопирита $CuFeS_2$ и арсенида $FeAsS$ и т.п., которые реализуются в природных процессах высокотемпературной кристаллизации. Это позволяет надеяться, что некоторые сульфиды в макроколичествах смогут служить селективными фильтрами для отдельных элементов при определенных температурных условиях. Применение летучих сульфидов позволяет разработать ряд новых изотопных генераторов, в тех случаях, когда использование традиционных соединений /хлоридов, бромидов, фторидов, оксидов и т.д./ невозможно или неэффективно.

Летучие сульфиды могут дополнить возможности применения других летучих соединений также за счет того, что последовательность их осаждения на ГХК отличается от последовательности осаждения, например, элементов и их оксидов. Так, In и As хорошо разделяются в виде хлоридов, оксидов или элементов, когда один из них является макрокомпонентом. В случае же сульфидов такое разделение можно легко осуществить. В системах макро-микрокомпонентов образование двойных оксидов часто не позволяет проводить разделение элементов, использование сульфидов в такой же комбинации элементов в некоторых случаях может помочь провести это разделение. Из других примеров можно отметить следующие: микроколичество Be в водороде улетучивается плохо, т.е. образуется BeO , а не Be, в случае сульфидов BeS легко улетучивается. Ртуть в водороде летит слишком плохо и может быть утеряна, HgS улетучивается труднее и осаждается при более высокой температуре. Эти случаи важны для переработки образцов при поиске сверхтяжелых элементов.

Следует также отметить возможности использования метода термохроматографии сульфидов для препаративных целей и для синтеза кристаллических сульфидов, который может быть осуществлен этим методом намного быстрее, чем традиционными методами синтеза сульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И., Тарасов Л.К. - ЖНХ, 1962, т.7, с.2665.
2. Westgard L., Rudstam G., Jonsson O.C. - J.Inorg.Nucl.Chem., 1969, v.31, p.3747.
3. Саттаров Г., Кист А.А., Хатамов Ш. - Радиохимия, 1980, т.22, с.898.
4. Ким Сон Чун, Айхлер Б., Звара И. Препринт ОИЯИ Р12-84-633, Дубна, 1984.
5. Eichler B., Loos G., Saupé H. Report Zfk-422, Rossendorf, 1980, p.90.
6. Баяр Б., Зайцева Н.Г., Новгородов А.Ф. - Радиохимия, 1973, т.15, в.4, с.553.
7. Жуйков Б.Л., Попеко Г.С., Фан Тху Хыонг. - ЖАХ, 1986, т.ХI, в.9, с.1653.
8. Айхлер Б. Препринт ОИЯИ Р12-6662, Дубна, 1972.
9. Жуйков Б.Л. Сообщение ОИЯИ Р12-82-63, Дубна, 1982.
10. Curie P., Curie M. C.R.Acad.Sci., Paris, 1898, p.127, p.175.
11. Мария Кюри, Пьер Кюри /перевод с франц., под ред.И.М.Франка/. М.: Наука, 1968, с.90, 93.
12. Vagnall K.W., Freeman J.H. - J.Chem.Soc., 1956, p.4579.
13. Брицке Э.В., Капустинский А.Ф. - ЖФХ, 1934, т.V, в.1, с.85.
14. Исасков Р.А. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. Алма-Ата: Наука, 1968.
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Metallургия, 1972.
16. Свойства неорганических соединений. Справочник по ред. А.И.Гфимова. П.: Химия, 1983.
17. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. П.: Недра, 1977, с.50.
18. Киндяков М.С. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т.3, изд.2. М.: Высшая школа, 1976, с.14, 111, 180, 237.
19. Плющев В.Е., Степина С.Б., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т.1, изд.2, М.: Высшая школа, 1976, с.22, 104, 185, 233, 292.
20. Геникин А.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды порфириновых месторождений. М.: Наука, 1981.
21. Зотев И.А. Советская геология, 1980, т.1, с.46.
22. Berry L.G., Mason Brian, Dietrich R.V. Mineralogy, Second Edition, Michigan, 1982.
23. Химия и периодическая таблица /под ред. Саво К., пер. с японского/. М.: Мир, 1982, с.72.
24. Verhooft J. et al. The Earth, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1970, p.85, 112.

25. Oganessian Yu.Ts. et al. Preprint JINR E7-10750, Dubna, 1977.
26. Звара И. и др. Препринт ОИЯИ Р6-10589, Дубна, 1977.
27. Короткин Ю.С. и др. - Радиохимия, 1982, т. XX, № 4, с. 508.
28. Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Изд. АН СССР, 1958, с. 339.
29. Deselaux J.P., Fricke В. - J. Phys., 1980, v. 41, p. 943.
30. Глебов В.А. и др. Препринт ОИЯИ Р6-88-201, Дубна, 1988.
31. Старик И.Е. Радиохимия. М.: Изд. АН СССР, 1956.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 августа 1988 года.

Короткин Ю.С. и др.
Термохроматография сульфидов элементов I-VIII групп
и возможности ее применения в радиохимических исследованиях

P6-88-595

Приводятся данные по исследованию термохроматографического поведения микро- и макроколичеств сульфидов элементов I-VIII групп периодической системы. Элементный состав макроколичеств летучих сульфидов в зонах их осаждения изучался на сканирующем электронном микроскопе с электронным зондом и оказался во всех случаях строго стехиометричным. Приводится ряд примеров разделения летучих сульфидов в микро- и макроконцентрациях. Найдены корреляции между температурами осаждения сульфидов и их температурами кипения, а также температурами кипения сульфидов металлов и температурами кипения соответствующих металлов. Рассматриваются перспективы применения летучих сульфидов и вообще халькогенидов в радиохимических и других исследованиях. Предложен метод выделения аста- та из облученной висмутовой мишени термохроматографией их сульфидов. Обсужда- ется вопрос использования летучих сульфидов при синтезе и изучении химии эле- ментов 106-117, а также при поиске сверхтяжелых элементов в природе. Высказа- но предположение о возможности применения летучих сульфидов для изучения ре- лятивистских эффектов в химии элементов 103 и 104.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Korotkin Yu.S. et al.
Thermochromatography of Sulphide Elements of I-VIII Groups
and Possibilities of Their Application in Radiochemical
Investigations

P6-88-595

The results of investigations on thermochromatographic behaviour of macro- and microquantities of sulphide elements of I-VIII groups are presented. The composition of macroquantities of volatile sulphides in the zones of their deposition was determined by means of an electron scanning microscope. It was found that the composition of the studied sulphides is strictly stoichiomet- rical. Some examples of separations of volatile sulphides in micro and macro concentrations are presented. The correlations between deposition temperature of the examined sulphides and boiling temperatures of suitable metals has been found. The perspectives of application of volatile sulphides to chemical, radiochemical and other investigations have been examined. The thermochroma- tographic method of separation of astatine as sulphide from an irradiated bismuthic target was suggested. The question of the application of volatile sulphides in the synthesis and chemical studies of elements 106-117 was con- sidered. A supposition is expressed that there is a possibility of applica- tion of volatile sulphides in relativistic effects in chemistry of elements 103 and 104.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1988