

сообщения
Объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

2600/82

31/v-82

P12-82-63

Б.Л. Жуйков

РАЗДЕЛЕНИЕ
ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОКИСЛОВ:
ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОВ

1982

ВВЕДЕНИЕ

Газохимические методы разделения элементов, основанные на возгонке летучих соединений, относительно редко используются в аналитической практике. В то же время известны определенные преимущества этих методов: экспрессность, высокие коэффициенты разделения, пригодность методик для работы как с макроколличествами веществ, так и с отдельными атомами^{/1/}. В работах по изучению химических свойств новых элементов и поиску сверхтяжелых элементов /СТЭ/ с $z > 107$, проводимых в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, эти методы играют большую роль.

Для газохимического разделения необходимо создание таких условий, когда одни элементы остаются в нелетучей форме, а другие - летучи и транспортируются током газа. Этого добиваются путем изменения температуры, состава газа-носителя и стационарной фазы - твердой или жидкой, поглощающей возогнанные вещества.

Температура. Существуют различные способы практического использования зависимости летучести от температуры для разделения сложных смесей элементов. Наряду с термохроматографией применяется изотермическая хроматография, иногда с программированием температуры^{/2/}, селективная возгонка из смеси^{/3/}, ректификация. В настоящей работе кроме термохроматографии мы использовали также подвижный температурный градиент, который иногда позволяет добиваться разделения, не достижимого в термохроматографических экспериментах.

Состав газа-носителя определяет химическое состояние элемента в газе. Ранее разделяли термохроматографически большое число элементов без носителя в виде летучих хлоридов и оксихлоридов /см., например,^{/4,5/ /}, в элементарном состоянии^{/6/}, в виде оксидов и гидрооксидов^{/7,8/}. Для некоторых элементов имеются данные по термохроматографии бромидов^{/9/}, фторидов^{/10,11/}, β -дикетонатов^{/12/} и др. Разделение в токе водорода и кислорода, этому вопросу посвящена настоящая работа, представляется наиболее универсальным подходом. Летучесть элементов и окислов изменяется в широких пределах, здесь также имеется возможность попеременно использовать ток водорода и кислорода, так как превращение элемента в окисел в токе кислорода и окисла в элемент в токе водорода осуществляется в большинстве случаев легче, чем,

например, превращения хлорид - элемент, хлорид - окисел, окисел - хлорид. Кроме того, в водороде и кислороде имеются большие возможности для использования активных насадок /фильтров/ из нелетучих металлов и окислов, селективно связывающих отдельные элементы. И наконец, комбинация H_2-O_2 представляется наиболее подходящей для поиска, концентрирования и изучения свойств новых элементов с $z=108-118$. Предсказываемые свойства СТЭ являются более определенными и специфичными для элементарного состояния, чем, например, для хлоридов /13/ или более сложных соединений. При этом в токе водорода и кислорода достижимы высокие коэффициенты очистки фракций СТЭ от актинидов /более 10^9 /14// - основного фона при поиске новых элементов, так как СТЭ детектируют, как правило, по спонтанному или вынужденному делению.

Химически активная стационарная фаза при высокой температуре может поглощать некоторые из летучих компонентов, что позволяет проводить газохимическое разделение, не достижимое на колонке из инертного материала.

Фильтры из хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов используются в технологии очистки летучих хлоридов /15/, при хроматографическом разделении микроэлементов в токе хлорирующих агентов /16;17/, фильтры из NaF и MgF_2 - во фторидной технологии переработки ядерного горючего. В токе водорода наряду с термохроматографией на кварцевой поверхности изучали термохроматографию ряда элементов на металлических поверхностях: никеля /6/, серебра /18/, титана /19/. Для разделения в токе кислорода использовали фильтр из K_2CrO_4 /8/, аstat очищали от других летучих радионуклидов с помощью различных металлических фильтров /20/. В работе /21/ мы применили фильтр из металлического золота для разделения Pt и Ir , а фильтры из CaO и MgO - для разделения Re и Os . В технологии очистки летучих окислов рения использовали фильтр из бисульфита натрия /22/.

Настоящая работа посвящена разделению большого числа элементов в токе водорода и кислорода с использованием насадок и фильтров из CaO , SiO_2 , а также некоторых металлов, и разработке на этой основе метода химического концентрирования и определения z сверхтяжелых элементов. Изучалась возгонка из реальных образцов, где на поведении элементов может сказываться их сложный состав. Предлагаемые принципы разделения применимы и в других областях химии.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОКИСЛОВ

Газохимические эксперименты мы проводили в кварцевых трубках с внутренним диаметром 3-4 мм: свободных, выложенных из-

нутри металлическими фольгами, а также в трубках, наполненных кварцевым песком или окисью кальция /порошок CaO , перемешанный для придания пористости с кварцевой ватой, или куски $Ca(OH)_2$ размером 2-3 мм, прокаленные при $1000^\circ C$ /. Расход газа - водорода, кислорода или воздуха - составлял 7-20 мл/мин.

Трубки нагревали печами сопротивления - изотермическими или градиентными /максимальные температуры $1250^\circ C$ /. В термохроматографических экспериментах градиент температуры составлял около 50 град/см. Подвижный температурный градиент создавался путем механического протягивания реакционной трубки в печи со скоростью 0,5-5 см/ч против тока газа.

Радиоактивные изотопы без носителей / $\ll 1$ мкг/ выделяли газохимически из мишеней, облученных на ускорителе тяжелых ионов У-200 Лаборатории ядерных реакций и ускорителе протонов с энергией 680 МэВ Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ. В результате нагревания в токе воздуха / $1200^\circ C$ / выделяли ^{183}Re и ^{185}Os из вольфрама, облученного ионами 4He ; ^{95}Tc - из ниобия, облученного 4He ; ^{183}Re , ^{189}Ir , ^{188}Ir , ^{188}Pt и ^{82}Br - из тантала, облученного ^{12}C /21/. Изотопы ^{197}Hg , ^{195m}Hg , ^{197m}Hg , ^{200}Tl , ^{201}Tl , ^{203}Pb , ^{205}Bi и ^{206}Po получали путем нагревания до $1200^\circ C$ в токе водорода металлической платины, облученной ионами 4He и ^{12}C . Изотопы ^{183}Re , ^{185}Os , ^{189}Ir , ^{188}Pt , ^{203}Hg , ^{202}Tl и ^{103}Ru выделяли также из свинца, облученного протонами, перемешивая его с кварцевым песком в соотношении 1:5 и постепенно повышая температуру до $1100^\circ C$ в токе воздуха /свинец при этом не возгонялся/. Аналогично выделяли ^{206}Po из свинца, облученного 4He или ^{12}C . Изотопы ^{131}I , ^{133}I , ^{130}I , ^{132}Te , ^{82}Br , ^{105}Ru , ^{115}Cd , ^{99}Mo , ^{105}Rh , ^{18}F , ^{212}Pb выделяли, нагревая до $1200^\circ C$ в токе воздуха ThO_2 , облученную 4He , а ^{123}I , ^{124}I - нагревая антимоанат кальция, облученный 4He .

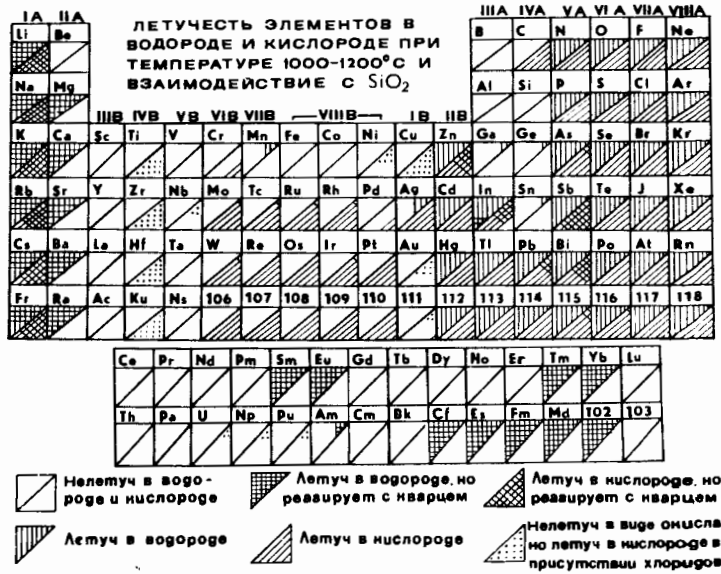
Использовали также коммерческие изотопы ^{207}Bi /без носителя/, ^{203}Hg и ^{204}Tl /с носителем/. Ряд изотопов с носителем получали с помощью активации на микротроне нейтронами и γ -квантами с граничной энергией 17 МэВ.

Измерения γ -спектров проводили на спектрометре, в состав которого входили $Ge(Li)$ -детектор с разрешением 2-3 кэВ и 4096-канальный анализатор. Для анализа микрограммовых и миллиграммовых количеств элементов использовали также рентгенофлуоресцентный метод / $Si(Li)$ -детектор с разрешением 200 эВ с источниками возбуждения ^{109}Cd и ^{241}Am / /23/.

ЛЕТУЧЕСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОКЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

В таблице 1 на основе наших экспериментов и опубликованных данных указаны элементы, которые можно возгонять в токе водо-

Таблица 1



рода или кислорода при высоких температурах и разделять термохроматографически, а также с использованием активной стационарной фазы.

В токе водорода летучи элементы групп IIB, IIIA-VIIA /температура кипения не выше 2000°C/, а также серебро и марганец. Они возгоняются при 1000-1200°C, восстанавливаясь, как правило, до элементарного состояния / Ge, Sn, Ga - до летучих низших окислов^{24/}. Возможна возгонка в виде сульфидов и селенидов, если в образце присутствуют сера и селен. Элементы групп IA и IIA, а также некоторые лантаниды и актиниды в принципе летучи в элементарном состоянии, но обычно образуют на поверхности устойчивые окислы или силикаты; и в кварцевой аппаратуре элементы групп IIA и IIIA совсем не возгоняются, а элементы группы IA возгоняются мало. Термохроматография многих элементов в ультрамикроколичествах на кварце, меди, никеле подробно изучена Айхлером и др.^{16,25/}. Наши данные по термохроматографии летучих в водороде аналогов СТЭ с различным количеством носителя на поверхности кварца, нержавеющей стали и золота приведены в табл.2.

Расчеты теплот адсорбции. В работе^{26/} в предположении о достижении адсорбционного равновесия в процессе термохроматогра-

Таблица 2

Температуры осаждения T и теплоты адсорбции Q элементов - аналогов СТЭ на различных колонках /свободная трубка φ = 4 мм, скорость газа 20 мл/мин., t = 5 часов/

Элемент	Кварц (H ₂)		Сталь (H ₂)		Золото (H ₂)x		Сталь (воздух)	
	T°C	Q ₁ кДж/моль	T°C	Q ₁ кДж/моль	T°C	Q ₁ кДж/моль	T°C	Q ₁ кДж/моль
Hg	бн	60	25	60	60 ^{xx}	78
Tl	I500	60	25	60	25	77
	бн	650	213
Pb	I500	119	300	115	315	152
	бн	137	760	238	800 ^{xxx}	266
Bi	I	...	550	165	600	224
	I500	...	650	165	460	199
Po	бн	...	540	163	880 ^{xxx}	286
	I,5	...	560	167	910	302
Po	I500	155	650	185	970	318
	бн	...	300	115	630	208	340	158

бн - без носителя / <<1 мкг /;
 x - время опыта t = 1 час, скорость газа 10 мл/мин;
 xx - широкий пик, начинается уже при 300°C;
 xxx - t = 2 часа.

фии выведено уравнение для определения теплоты адсорбции. Это уравнение можно значительно упростить, если интегральную показательную функцию аппроксимировать простым выражением: $Ei^*(x) = 1,04 e^x/x$. Теплоту адсорбции мы вычислили по приближенным уравнениям /1/ и /2/. В первом считали равновесие исходя из молекулярно-кинетических представлений, во втором - полагали величину ΔS равной усредненной стандартной мольной энтропии сублимации летучих элементов 120 Дж/моль.град для сравнения с ранее полученными термохроматографическими данными^{/6/}. Значения Q , рассчитанные по формулам /1/ и /2/, практически не отличаются от вычисленных по более сложным выражениям^{/25/}:

$$Q_1 = RT \ln \left(\frac{t \nu v_0 a}{\sigma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} 298} \cdot \frac{Q_1}{RT} \cdot \frac{1}{1,04} + \frac{T_s}{T} e^{Q_1/RT_s} \right), \quad /1/$$

$$Q_2 = RT \ln \left(\frac{t \nu v_0 a}{\sigma \cdot 298} \cdot \frac{Q_2}{RT} \cdot \frac{1}{1,04} + \frac{T_s}{T} e^{Q_2/RT_s} \right) + T \Delta S, \quad /2/$$

Q - теплота адсорбции ($Q > 0$); ΔS - энтропия десорбции ($\Delta S > 0$); T - температура осаждения, К; T_s - стартовая температура /максимальная температура колонки/, К; t - время термохроматографического разделения; v_0 - объемная скорость газа при нормальных условиях; ν - частота колебаний атомов на поверхности /принята равной $5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ /; a - градиент температуры ($a > 0$); σ - поверхность стационарной фазы на единицу длины колонки; M - молекулярный вес адсорбата; R - газовая постоянная.

Как видно из табл. 2, на золоте температуры осаждения и теплоты адсорбции Pb , Bi , Po заметно выше, чем на кварце и на стали. Температуры осаждения более легких аналогов СТЭ Se , Zn , Ga на золоте составляют соответственно 430, ≥ 900 , $\geq 920^\circ\text{C}$. Ртуть в состоянии без носителя сорбируется на различных колонках при температурах, близких к комнатной, и для сравнения адсорбции этого элемента на разных поверхностях мы измеряли процент поглощения изотопа ^{197m}Hg в трубках из стали, никеля, кварца, платины и золота при 25°C в одинаковых условиях. Оказалось, что на тщательно очищенной поверхности 1 см свободной трубки поглощается соответственно 2; 7; 30; 45; 90% ртути. Металлический палладий сорбировал ртуть еще полнее, чем золото. Сорбция на стали и никеле в значительной степени зависит от загрязнений поверхности. Таким образом, золото и палладий лучше всего поглощают летучие в водороде аналоги СТЭ, что соответствует теоретическим расчетам^{/27/}.

Влияние носителя на температуру осаждения элемента, а также взаимное влияние летучих элементов, являются вопросами, которые важны для концентрирования СТЭ из природных образцов, в которых могут содержаться макроколичества различных летучих элементов.

Как правило, с увеличением количества носителя температуры осаждения в токе водорода на колонке из инертного материала /сталь, кварц/ несколько увеличиваются. При термохроматографии с миллиграммовыми количествами происходит уже не адсорбция, а конденсация. Экспериментальные температуры осаждения Hg , Pb , Bi совпадают с температурными конденсациями, которые легко вычислить исходя из давления насыщенных паров^{/28,29/}. В то же время значения Q_2 /но не Q_1 / для Hg , Pb , Bi близки к их известным теплотам испарения. Таллий транспортируется до более низких температур, чем рассчитано, это можно объяснить образованием легколетучего соединения $TlOH$ ^{/3/}.

На рис. 1 показаны результаты термохроматографии аналогов СТЭ Pb , Bi , Po в токе водорода / Pb , Bi - с разным количеством носителя, Po - без носителя/. Влияние Pb и Bi на поведение полония /который может взаимодействовать с этими элементами на поверхности, образуя полониды^{/30,31/}/ сказывается тог-

да, когда количество носителя достигает порядка микрограмма и покрытие поверхности приближается к мономолекулярному.

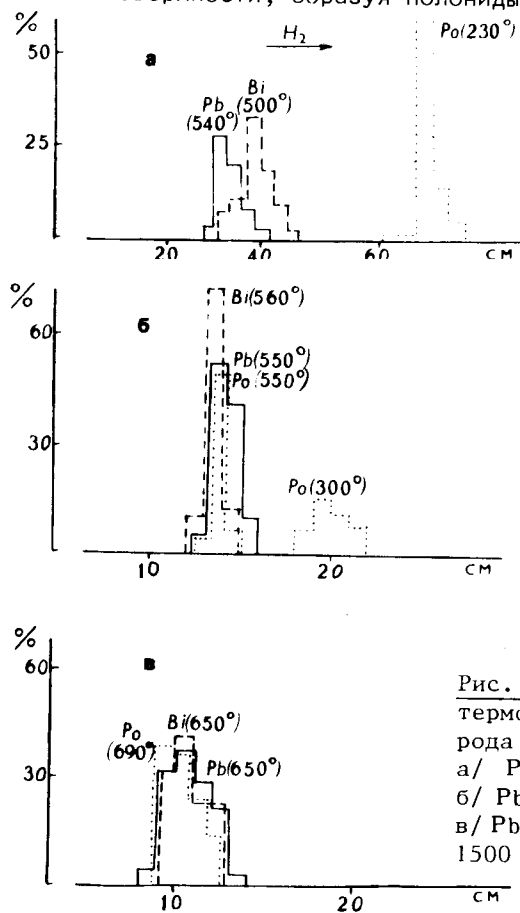


Рис. 1. Влияние носителя на термохроматографию в токе водорода /условия см. в табл. 2/; а/ Pb , Bi , Po - без носителя^{/25/}; б/ Pb , Bi - с носителем 1 мкг; в/ Pb , Bi - с носителем 1500 мкг, Po - без носителя.

В токе кислорода или воздуха летучими могут быть элементы почти всех групп периодической системы /табл.1/. При этом многие окислы могут иметь разные валентные состояния в газовой фазе и на поверхности /24/.

Здесь в большей степени, чем в токе водорода, проявляется взаимодействие возогнанных элементов с SiO_2 с образованием нелетучих соединений. Поглощение кварцевым фильтром при 1000-1200°C зависит от условий эксперимента. Фильтр из SiO_2 с постоянной температурой 1000-1200°C поглощает почти полностью щелочные элементы и очень мало элементы - аналоги СТЭ /32/ двойная или тройная перегонка на кварцевом песке в токе воздуха способствует более полной диффузии внутрь кварца и приводит к необратимому поглощению также висмута, частично свинца и цинка, а фильтр с подвижным температурным градиентом, который обеспечивает практически многократную перегонку и значительно увеличивает время контакта молекул летучих окислов с кварцевой поверхностью при высокой температуре, полностью поглощает макроколичества свинца, цинка и даже элементы, слабо взаимодействующие с SiO_2 , например молибден. Поглощение фильтром из SiO_2 , по-видимому, связано с образованием устойчивых силикатов. Такие силикаты хорошо известны для щелочных металлов, Zn , In /33/, Pb /34,35/, Bi /36/. Данные о взаимодействии кварца с окислами сурьмы /37,38/ и мышьяка /39,52/ также имеются в литературе. Элементы, летучие в водороде и поглощенные при высокой температуре в токе кислорода фильтром из SiO_2 , могут быть выделены из фильтра путем нагревания в восстановительной атмосфере /36/ при 1000-1200°C, но, как показывает наш опыт, этот процесс идет очень медленно.

Опубликованные и полученные нами данные о термохроматографии летучих окислов на кварце с различным количеством носителя приведены в табл.3. Некоторые элементы: Tl , Tc , Re , Ir , иногда могут образовывать сразу два или более термохроматографических пика из-за существования нескольких химических форм в газовой фазе или на поверхности.

На рис.2, а также в табл.2 показана термохроматография Hg , Tl , Pb , Bi , Po с разным количеством носителя в токе воздуха на нержавеющей стали. Необычно здесь поведение свинца - его температура осаждения значительно уменьшается с увеличением количества носителя, что, по-видимому, говорит о химическом взаимодействии окиси свинца с материалом колонки. Таким образом можно разделять Pb и Bi , особенно в миллиграммовых количествах.

При термохроматографии других возможных аналогов СТЭ - Os , Ir , Pt , а также Re , в токе воздуха температуры осаждения иридия и платины на кварце существенно зависят от условий, но всегда близки друг к другу и составили в условиях эксперимента, результаты которого приведены на рис.3,

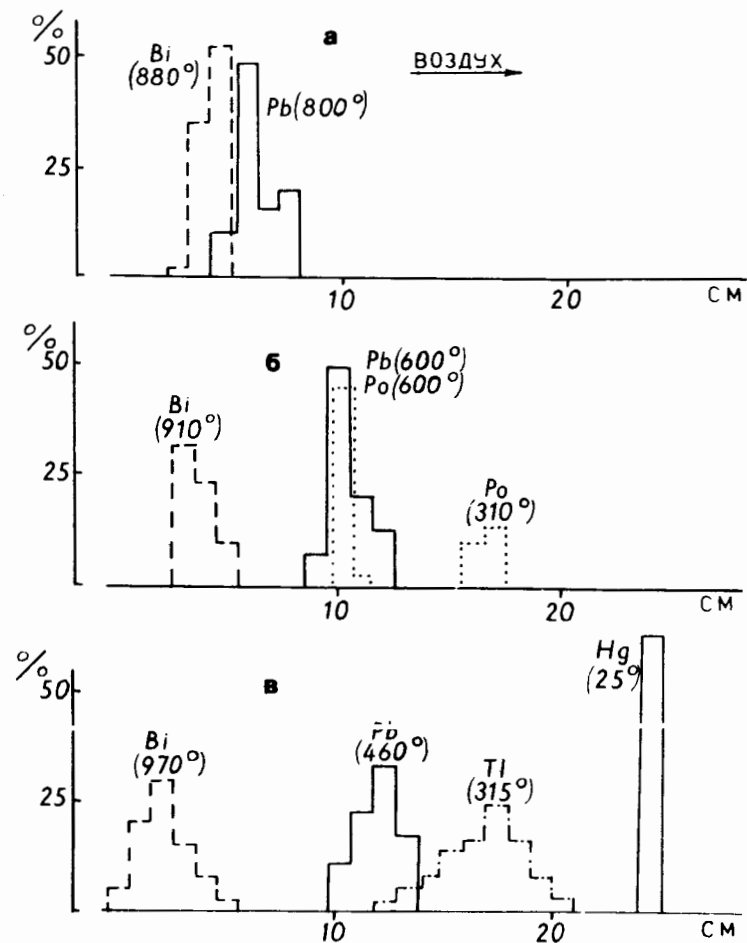


Рис.2. Термохроматограмма в токе воздуха на колонке из нержавеющей стали /см. табл.1/: а/ Pb , Bi - без носителя; б/ Pb , Bi - с носителем, 1 мкг, Po - без носителя; в/ Pb , Bi , Tl , Hg - с носителем, 1500 мкг.

410°C /по данным работ /7,83/ - 260 и 280°C соответственно/. Не всегда удается также полностью разделить Re и Os . Однако, как мы показали в /21/, на фильтре из металлического золота, который, по-видимому, восстанавливает PtO_2 до металла и поглощает платину уже при 1000°C, хорошо разделяются Pt и Ir . Os -мий и рений легко разделить на фильтре из окиси магния, поглощающей рений при высокой температуре /21/.

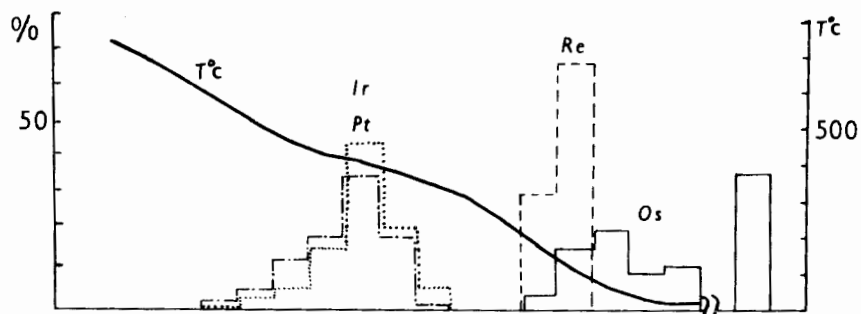


Рис.3. Термохроматограмма платиновых элементов и Re на колонке из кварца в токе воздуха / $t = 3$ ч, свободная трубка с диаметром 4 мм, скорость газа 7 мл/мин, воздух осушен NaOH, Л - ловушка с активированным углем/.

Разделение элементов в токе кислорода на окиси кальция, которое изучалось наиболее подробно, описано ниже.

Мы наблюдали, что некоторые элементы, нелетучие в виде окислов - Ti, Zr, Nb, Cu, Ni, Au, в отличие от Fe, Ca, Y и др., возгоняются из образца в токе кислорода или воздуха, если присутствует даже небольшое количество хлоридов. что объясняется образованием летучих хлоридов или оксихлоридов. Транспортные реакции переноса золота, меди, двуокиси титана и его оксихлорида в присутствии HCl при высокой температуре описаны в литературе /см., например, /40/. Летучие хлориды проходят в основном через изотермический кварцевый фильтр в токе кислорода при 1000-1200°C, но полностью разрушаются на фильтре из SiO₂ с переменным температурным градиентом/см. рис.1 в/89//. Образование в токе воздуха летучих оксихлоридов возможно и для некоторых актинидных элементов - урана, нептуния, плутония /41/, что может ограничивать возможность достижения высоких коэффициентов очистки от этих элементов. По-видимому, присутствие хлоридов повышает летучесть в кислороде и Zn, Pb, Mo, W, Ru, Re, Pt и др.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛЕТУЧИХ ОКИСЛОВ С CaO

Если вместо обычной колонки из кварца в токе кислорода использовать окись кальция, то характер адсорбции летучих окислов на поверхности сильно меняется. Как отмечалось в /42/, изучение термической устойчивости двойных окислов с окислами щелочно-земельных металлов дает интересные факты различного поведения

Таблица 3
Взаимодействие элементов в токе кислорода с CaO и SiO₂

Группа	Элемент	Носитель, мкг	Поглощение фильтром CaO (около 1100°C)		Термохроматография на CaO		Температура на SiO ₂		Предполагаемое химическое состояние в газовой фазе	Темп. разл. или возг. соедин. на CaO, °C	Ссылка на литературу о соедин. с CaO		
			Время, час	% на 1 см	% на 2 см	T°C	g/длж/моль	T°C				g/длж/моль	
I	2		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IIA	Ir	3	20	~100	~100	InO, In	CaIn ₂ O ₄	>1400	45
	Tl	6н	6	0	0	770	225	(I) 590 ^x (II) 310 (III) 220 ^x	212 191-194 ^x 145 113 ^x	Tl, TlOH	Tl ₂ O ₃
IYA	C	1500				135	Tl ₂ O			
	Pb	6н 1,5 200 1500	6	0	0	900-1050	~270	...	188 ^x 272	CO ₂ PbO	CaCO ₃ Ca ₂ PbO ₄ тр	600-800 550	46 47, 48
IYA	P	6н				297	Pb ₄ O ₄ , ...			
	As	6н 1-1000	0,5-20	100,0	100,0	>1130	>323	PO ₂ AsO	Ca(PO ₃) ₂ , ... Ca ₃ (AsO ₄) ₂	>1100 >1455	49 50-52
IYA	Sb	I	20	~100	As ₂ O ₆ SbO			
	Bi	6н 1,5 1500	6; 20	100,0	100,0	>1130	>327	Bi ₂ O ₃ Bi ₄ O ₆ , ...	Ca ₂ Sb ₂ O ₅ Ca ₂ (BiO ₃) ₂	>1200 >1000	53 54

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
VI A	S	6H		990	SO ₂ , SO ₃	Ca SO ₄	~1100	55, 56
	Se	20	20	~0	269	SeO ₂	Ca SeO ₃	~1000	57
	Te	6H	6	100	100	600-630 ^x	190-193 ^x	TeO ₂	Ca ₃ TeO ₄	>1080	58, 59
	Po	5	20	~100	570	215	PoO ₂	Ca PoO ₃ ?
		6H	3	100	100	600 ^x	194 ^x	HF...	Ca F ₂	>1230	60, 61
VII A	F	6H	0,5	100	≤ 250	<130	HCl, ...	Ca Cl ₂	~800?	62
	Cl	500	20	~0	≤ 200	<120	Br, HBr	Ca Br ₂	> 930	63, 64
	Br	6H	0,5	~0	...	800	227	0 ^x	59 ^x	I, IO ₂	Ca ₅ (IO ₂) ₂	510-700	65, 66
	J	6H	0,5	0	0	520	170	-10-100 ^x	57-92 ^x	As, AsO ₂	Ca ₂ AsO ₄ ?
	At	6H	0,5	0	0	320	129	10-100 ^x	63-92 ^x	Hg, AgO	Hg ₂ O, 2AgO?	...	67
IB	Ag	100	2	59	96	Zn, ZnO	TP, Ca ZnO?	...	68, 48
II B	Zn	100	12	6	10	Cd, CdO	TP	...	69
	Cd	6H	0,5	10	Hg, H ₂ O	Hg O	...	70
	Hg	6H	6	0	0	120	86	60	84	CrO ₂ , H ₂ CrO ₄	Ca CrO ₄	1100	71
								20-145 ^x	77	MnO ₂ , MnO ₃	Ca Cr ₂ O ₄	>1750	72
								25	77	H ₂ WO ₄	Ca MoO ₄	>1445	73
VII B	Cr	6H		(WO ₃) ₂	Ca WO ₄	>1200	73
	Mo	I	12	100	100	990 ^x	301 ^x	71
	W	6H		560 ⁺	190	72
		50		850 ⁺	259	73

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
УПВ	Tc	6H	2	100,0	100,0	350	I55	TcO ₂ , TeO ₂	Ca ₃ (TeO ₄) ₂	> 850	74
	Re	6H	6	28	89	I(60	290	240-700 ^{xx}	I37-I58 ^x	HTeO ₄	75
УПВ	Ru	6H	6	100	100	-80-600 ^{xx}	52-195 ^{xx}	ReO ₃ , HReO ₄	Ca (ReO ₄) ₂	>1000	75
	Os	6H	6	3	5	(I)1(30	283	190-460 ^{xx}	I35-160 ^x	OsO ₄ , OsO ₃	Ca RuO ₄	>1200	76
	Rh	6H	0,5	96	...	(II)4(0	160	≤ 80	≤ 88	OsO ₄ , OsO ₃ , OsO ₂	Ca RuO ₄	970	77
	Ir	6H	6	47	94	I100	305	-40-20 ^{xx}	≤ 50 ^x ...	OsO ₄ , OsO ₃	Ca RuO ₄	460	78, 77
	Pd			IrO ₂ , IrO ₃	Ca ₂ IrO ₇	1130	76, 79
	Pt	6H	6	83	99	I130	320	100-400 ^{xx}	84-117 ^x	PdO, Pd	Ca PtO ₄	>1300	80
				PtO ₂	Ca ₂ PtO ₇	1100	81
				410	170	1035	42
				280 ⁺⁺	82

6H - без носителя.
 TP - твердый раствор.
 X - см. /7/.
 XX - см. /7,8/.
 + - данные из /44/.
 ++ - данные из /83/.

весьма близких по свойствам элементов, однако до настоящего времени для разделения элементов эта возможность не использовалась и нет систематизированных справочных данных о термической устойчивости таких двойных окислов.

В табл.3, а также в табл.2 из ^{/89/}, помещены наши экспериментальные данные о поглощении элементов, летучих в токе кислорода, фильтром из порошка CaO при 1050-1100°C, а также результаты термохроматографии на пористых гранулах окиси кальция /при расчете Q принято, что $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. $\sigma = 100 \text{ см}^2/\text{см}$ /. Предполагаемые химические состояния элементов в газовой фазе указаны, в основном, исходя из данных монографии ^{/23/} и положения, что в состоянии без носителя образование соединений, молекулы которых содержат более одного атома радиоэлемента, маловероятно. На поверхности адсорбента, напротив, возможно образование фрагментов многоатомных соединений с сохранением типа связи и валентного состояния элемента ^{43/}. В табл.3 приведены опубликованные данные о химическом составе и термической устойчивости соединений на окиси кальция, с ними согласуются и наши эксперименты.

По отношению к поглощению фильтром из CaO при 1050-1100°C все элементы, летучие в кислороде, вне зависимости от длительности эксперимента, можно разделить на три типа.

1. Необратимое поглощение / As , Sb , Bi , Te , Po , In , Tc , Ru , Mo , F и, судя по литературным данным, Cr , W , Pd , P /. Эти элементы, образуя с CaO прочные нелетучие соединения /табл.3/ обычно в своей высшей степени окисления, полностью поглощаются сантиметровым или даже миллиметровым слоем порошка. Коэффициенты очистки газа на 1 см фильтра, например от мышьяка и технеция, превышают 10^4 . Полнота поглощения здесь определяется, по-видимому, кинетикой взаимодействия с CaO, и понижение температуры фильтра может значительно снизить коэффициент очистки /на опыте до значения 2 для As на 1 см фильтра при 580°C/. Наличие носителя в количестве до нескольких миллиграммов не изменяет характера поглощения. Существенным, однако, является присутствие восстановителя в газе, например, несгоревшего органического вещества: в этом случае поглощение элементов может оказаться неполным.

Даже длительное нагревание при температуре 1200°C в токе кислорода не приводит к какому-либо улетучиванию элементов этой группы с фильтра из CaO, но все элементы, летучие в токе водорода /табл.1/, кроме фтора, могут быть легко выделены из фильтра в результате нагревания в восстановительной атмосфере.

2. Обратимое поглощение / Re , Ir , Pt , Rh , Ag и, видимо, S /. Эти элементы поглощаются значительно /десятки процентов/ фильтром в 1 см, а 2 см фильтра поглощает их почти полностью; их можно отделить от элементов первого типа, используя короткий фильтр из CaO, при более высокой температуре и длительном нагревании. Как указано в табл.3, Re, Ir, Pt, Rh и S могут образовывать на поверхности окиси кальция соединения, температуры разложения которых близки к 1100°C. Для серебра соединения с CaO неизвестны, но имеются данные об устойчивом соединении для аналога серебра - меди: $\text{CuO} \cdot 2\text{CaO}$ ^{/48/}, и соединении $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{BaO}$, образующимся при 300-400°C ^{/63/}.

3. Поглощения нет или оно мало / Zn , Cd , Hg , Tl , Pb , Os , Se , At , I , Br , Cl , C , N , O, инертные газы и, по-видимому, щелочные металлы ^{/84/}/. Эти элементы не образуют соединений с CaO, устойчивых при 1100°C в токе кислорода, не поглощаются, в основном, фильтром и хорошо отделяются от элементов первого, а также /с меньшим выходом/ от элементов второго типа. Незначительная часть Cd, Zn, Pb, Se, Os может задерживаться некоторое время на фильтре при высокой температуре. Это, вероятно, связано с описанной в литературе ^{/68,69/} способностью Cd, Zn, Pb образовывать твердые растворы с CaO и диффузией внутрь, конкурирующей с испарением с поверхности. Частичное поглощение селена наблюдается из-за относительно высокой /1000°C ^{/57/} температуры разложения CaSeO_3 , а транспортировка осмия происходит, видимо, через стадию образования соединения Ca_2OsO_5 и его распад на OsO_4 и Os ^{/77/}.

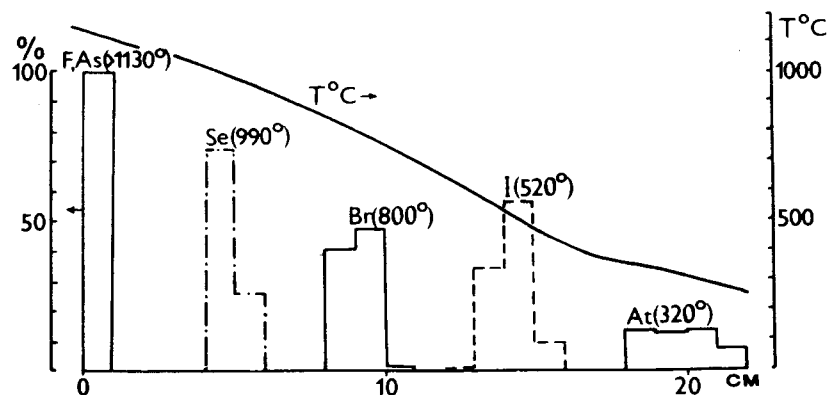


Рис.4. Термохроматографическое разделение некоторых неметаллов на колонке из CaO в токе воздуха /t = 3 ч, трубка диаметром 5 мм, скорость газа 20 мл/мин/.

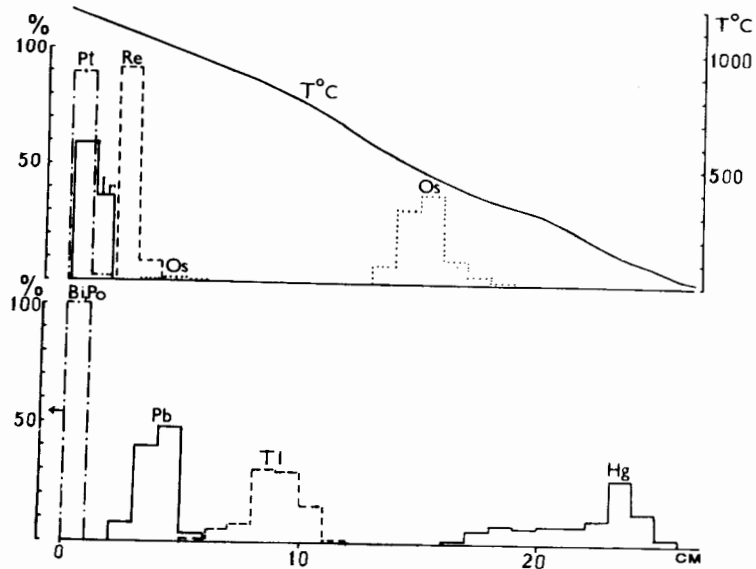


Рис.5. Термохроматография аналогов СТЭ на СаО в токе воздуха / $t = 3$ ч, трубка диаметром 5 мм, скорость газа 20 мл/мин/.

Термохроматография на окиси кальция /или использование фильтров при более низких температурах/ позволяет разделить некоторые элементы третьего и второго типа между собой. Интересно, что на СаО хорошо разделяются галогены /рис.4/, отделяется Se от As и Te, в то время как на кварцевой поверхности это не достигается. Существенно также отличается термохроматография элементов - аналогов СТЭ /рис.5/.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ SiO_2 И CaO В ТОКЕ ВОЗДУХА

Взаимодействие при высокой температуре с различными нелетучими окислами или металлами открывает широкие возможности для разработки новых методов разделения элементов. Приведем лишь несколько примеров применения взаимодействия с кварцем и окисью кальция в радиохимии.

1. Выделение Po из облученного Pb или Bi путем возгонки обычно затруднено вследствие того, что свинец и висмут также частично возгоняются /с.180 в^{31/}, а полоний образует с ними

малолетучие полониды /^{30,31/} или полониты /^{85/}. Наш эксперимент по выделению изотопов без носителя из различных количеств свинца, облученного на циклотроне, показал, что при нагревании в токе воздуха свинца в смеси с SiO_2 /постепенное повышение температуры до 1000-1100°C/ приводит к выделению более 99,8% Po, а также 100% Os, 100% Re, 97% Tl, 83% Ir, 86% Ru, 52% Pt. Коэффициент очистки от свинца - более $2 \cdot 10^5$, от висмута - еще выше.

2. Отделение Po от микроколичеств Pb можно также осуществить, поглощая полоний в токе воздуха фильтром СаО /табл.3, рис.5/ с последующей возгонкой Po в токе водорода.

3. Связывание As в нелетучее соединение с СаО в токе воздуха можно использовать для выделения изотопа ⁷⁵Se из мышьяка, облученного протонами или α -частицами /табл.3, рис.4/.

4. Хорошее разделение изотопов Pb и Bi в состоянии без носителя обычно не достигается методом термохроматографии на кварцевых или металлических колонках в токе водорода, кислорода или хлора /^{4,6/} /рис.2,3/. В то же время фильтр СаО/1100-1200°C/ в токе кислорода интенсивно поглощает висмут, но пропускает свинец /табл.3, рис.5/.

5. Разделение изотопов ¹⁸⁵Os и ¹⁸³Re на основе поглощения рения фильтром СаО /1000°C/ /рис.5/. Лучшие результаты достигаются при использовании MgO /850-1150°C/ /^{21/}.

6. Отделение As от галогенов и других элементов в токе воздуха на СаО /рис.4/ можно использовать наряду с очисткой астата с помощью фильтра из металлического серебра, применявшейся ранее /18,20/.

7. Выделение изотопов ¹²³⁻¹²⁶I из Sb, облученной α -частицами, путем возгонки из антимоната кальция при 1100-1200°C можно использовать вместо обычной длительной процедуры переработки мишени /^{86/}. Наш эксперимент показал, что из смеси СаО с Sb_2O_5 , прокаленной при 1100°C и облученной α -частицами на циклотроне, уже за 30 мин в токе воздуха при 1100°C возгоняется 60% иода, при этом сурьма не возгоняется совсем /коэффициент очистки более 10^6 /. Возможно также применение SiO_2 , связывающей сурьму.

8. Аналогично можно осуществить выделение изотопов I из облученного Te /табл.3/ вместо более сложных методик /^{87/}.

9. Экспрессное отделение изотопов ¹³⁰⁻¹³⁵I от ¹⁸F и ряда изотопов - продуктов деления /^{131m}Te, ¹³²Te, ^{99m}Mo-Tc, ¹⁰³Ru/ с помощью фильтра из СаО в токе воздуха использовалось нами в работе по изучению деления тория /мишень ThO_2 / под действием α -частиц /^{88/}. Отделение фтора от других галогенов методом термохроматографии на кварцевых и металлических колонках не достигалось /табл.3/.

10. Концентрирование и химическая идентификация в поисках сверхтяжелых элементов рассматривается нами в^{89/}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звара И. В кн.: Прогнозирование в учении о периодичности. "Наука", М., 1976, с.92.
2. Rudolf J., Bächmann K. Chromatograph., 1977, 10, p.731.
3. Eichler V. Radiochem.Radioanal.Lett., 1975, 22, p.147.
4. Айхлер Б., Доманов В.П., Звара И. ОИЯИ, P12-9454, Дубна, 1976.
5. Bayar B. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1978, 34, p.63.
6. Айхлер Б., Реетц Т., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-10047, Дубна, 1976.
7. Eichler V., Domanov V.P. J.Radioanal.Chem., 1975, 28, p.143.
8. Steffen A., Bächmann K. Talanta, 1978, 25, p.677.
9. Звара И. и др. Радиохимия, 1975, 17, с.86.
10. Weber M. et al. Radiochimica Acta, 1973, 19, p.106.
11. Bouissiers G. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, 45, p.121.
12. Давыдов А.В., Мясоедов Б.Ф. В кн.: Межд.симп. по синтезу и свойствам новых элементов. ОИЯИ, Д7-80-556, Дубна, 1980, с.37.
13. Айхлер Б. ОИЯИ, P12 7767, Дубна, 1974.
14. Reetz T. et al. Radiochimica Acta, 1977, 24, p.69.
15. Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. "Металлургия", М., 1970, с.213.
16. Zvara I. et al. J.Inorg.Nucl.Chem., 1970, 32, p.1885.
17. Rudolf J., Bächmann K. J.Chromatograph., 1980, 187, p.319.
18. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7928, Дубна, 1974.
19. Hübener S., Zvara I. Radiochimica Acta, 1980, 27, p.157.
20. Вахтель В.М. и др. Isotopenpraxis, 1976, 12, p.441.
21. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, P12-81-41, Дубна, 1981.
22. Большаков К.А., Бардин В.А., Бадковский В.В. Авт.свид. СССР №203255. Бюлл. ОИПОТЗ №20 от 28.09.67.
23. Журавлева Е.Л. ОИЯИ, 14-80-358, Дубна, 1980.
24. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. "Наука", М., 1976.
25. Айхлер Б. ОИЯИ, P12-6662, Дубна, 1972.
26. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
27. Eichler V. ZfK-374, Rossendorf, 1978.
28. Термодинамические свойства неорганических веществ /справочник под ред. А.П.Зефирова/. Атомиздат, М., 1965, с.451.
29. Звара И., Тарасов Л.К. Ж.неорг.хим., 1962, 7, с.2665.
30. Абакумов А.С., Ершова З.В. Радиохимия, 1974, 16, с.397.
31. Ершова З.В., Волгин А.Г. Полоний и его применение. Атомиздат, М., 1974, с.129-141,180.
32. Реетц Т. и др. Радиохимия, 1979, 21, с.877.
33. Бабаян Г.Г., Васканян С.С. Арм.хим.ж., 1970, 23, с.679.
34. Kuxmann U., Fischer P. Erzmetall, 1974, 27, p.533.
35. Hausel S. et al. Glastech.Ber., 1976, 49, p.207.
36. Otin M. Bl.Acad.Roum., 1973, 1, p.186.
37. Мызенков Ф.А., Клушин Д.Н. Ж. прикл.химии, 1965, 38, с.1709.
38. Hincke W.B. J.Am.Chem.Soc., 1930, 52, p.3869.
39. Savesberg W. Met.Erz., 1926, 33, p.379.
40. Шефер Г. Химические транспортные реакции. "Мир", М., 1964, с.64,68,124,131.
41. Вдовенко В.М. Химия урана и трансурановых элементов. Изд. АН СССР, М.-Л., 1960, с.133,290.
42. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Ж. неорг.хим., 1978, 23, с.2902.
43. Акимов А.Г., Казанский Л.П. Успехи химии, 1981, 50, с.3-23.
44. Баяр Б. и др. Радиохимия, 1974, 16, с.336.
45. Schneck R.V., Müller-Buschbaum H.K. Z.anorg.allg.Chem., 1973, 398, p.15.
46. Фотиев А.А., Волков В.Л. Труды ин-та химии Уральского филиала АН СССР, 1968, №18, с.95.
47. Martini P.L., Bianchini A. J.Appl.Chem., 1969, 19, p.147.
48. Бабин П.Н. и др. Вестник АН Каз ССР, 1976, №3, с.37.
49. Дудкина Г.А., Азиев Р.Г., Вольфович С.И. Ж.анал.хим., 1976, 31, с.2401.
50. Горохова Л.Г., Махметов М.Ж., Чупраков В.И. Деп. ВИНТИ, 22 дек., 1975, №3723-75Деп.
51. Yanagase T., Sugihara Y., Shigematsu K. J.Mining Met. Inst.Jap., 1975, 91, p.673.
52. Guerin H. Bl.Soc.Chim., 1937, 4, p.1472.
53. Wapmaker W.L., Hoekstra A.H., Verriet J.G. Recueil trav. Chim., 1967, 86, p.537.
54. Aurivillins B. Ark.kem.Min., 1943, 16A, p.1.
55. Шатемиров К.Ш., Лоцицкая С.Ф. Изв. АН Кирг.ССР. Сер. естеств. и техн. науки, 1960, 2, с.79.
56. Селиванова Н.М., Шнейдер В.А., Стрельцов И.С. Ж.неорг.хим., 1959, 4, с.1481.
57. Селиванова Н.М., Шнейдер В.А., Стрельцов И.С. Ж.неорг.хим., 1960, 5, с.2272.
58. Князева Р.Н., Гуцина А.С. Ж.неорг.хим., 1968, 13, с.1703.
59. Trömel M., Ziethen-Reichnack H. Z.anorg.all.Chem., 1970, 378, p.232.
60. Schlegel E. Ber.Dtsch.Keram.Ges., 1970, 47, p.91.
61. Schulz P.A., Searcy A.W. J.Phys.Chem., 1963, 67, p.103.

62. Briner E., Gagnaux N. *Helv.chim.Acta*, 1948, 31, p.556.
63. Diament R. *C.r.Acad.Sci.*, 1968, C266, p.1234.
64. Peterson D.T., Hutchison J.F. *J.Chem.Eng.Data*, 1970, 15, p.320.
65. Balek V., Julak J. *J.Term.Anal.*, 1972, 4, p.293.
66. Bousquet J., Vermande P. *Bull.Soc.Chim.France*, 1964, No.2, p.214.
67. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1971, T.B1, S.N.61. Verlag Chemie, GMBH, Weinheim, p.61.
68. Rigamonti R. *Gazzetta chimica utaliana*, 1946, 76, p.474.
69. Natta G., Passerini L. *Gazzetta chimica italiana*, 1929, 59, p.129.
70. Рогинский С.Ц., Сапожников Л.М., Кучеренко Н.А. *Укр.хим. журн.*, 1929, 4, с.99.
71. Ключаров Я.В., Егер В.Г. *Ж.прикл.хим.*, 1962, 35, с.1916.
72. Янушкевич Т.М., Жуковский В.М. *Ж.неорг.хим.*, 1973, 18, с.2234.
73. Gmelins Handbuch, S.N.54, 1933, с.146.
74. Keller C., Wassilopolos M. *Radiochim.Acta*, 1966, 5, p.87.
75. Scholder R., Huppert K.L. *Z.anorg.allg.Chem.*, 1965, 344, p.209.
76. Randall J.N., Ward R. *J.Am.Chem.Soc.*, 1959, 81, p.2629.
77. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. *Ж.неорг.хим.*, 1978, 23, с.1744
78. Krauss F., Schrader G. *Z.anorg.Chem.*, 1928, 176, p.395.
79. Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. *Ж.неорг.хим.*, 1978, 23, с.291.
80. McDaniel C.L., Schneider S.J. *J.Solid State Chem.*, 1972, 4, p.275.
81. Nielen H.D., Hoppe R. *Z.anorg.allg.Chem.*, 1970, 375, p.209
82. McDaniel C.L. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1972, 55, p.426.
83. Доманов В.П., Айхлер Б. *Авт.свид. №580000. Бюлл. ОИПОТЗ №42 от 15.11.77.*
84. Gmelins Handbuch, S.N.28, 1961, p.1243,1248,1260.
85. Абакумов А.С., Хохлов А.Д., Резникова Н.Ф. *Радиохимия*, 1980, 22, с.137.
86. Maria R. et al. *Rev.roum.chim.*, 1978, 23, p.1499.
87. Tanase M., Motojima K. *Int.J.Appl.Radiat.Isotopes*, 1977, 28, p.641.
88. Dobriva E., Nenoff N., Zhujkov B. *Isotopenpraxis*, 1981, 16, No. 8-9, p.318.
89. Жуйков Б.Л. ОИЯИ, P12-82-64, Дубна, 1982.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 января 1982 года.

Жуйков Б.Л.

P12-82-63

Разделение летучих элементов и окислов:
термохроматография и использование химических фильтров

Рассмотрены возможности газохимического разделения элементов периодической системы за счет изменения состава газовой фазы /водород, кислород/, температуры /термохроматография, подвижный температурный градиент/ и состава стационарной фазы /кварц, нержавеющая сталь, золото, окись кальция/. Проведено термохроматографическое разделение ряда элементов в токе водорода или кислорода в состоянии без носителя и с носителем /до нескольких миллиграммов/. Вычислены теплоты адсорбции на различных поверхностях. Изучено поглощение фильтром из CaO/1100°C/ большого числа элементов, летучих в токе кислорода. Полностью поглощаются фильтром F, As, Sb, Bi, Te, Po, In, Mo, Tc, Ru; поглощаются частично Re, Rh, Ir, Pt; практически не поглощаются Br, I, At, Se, Pb, Tl, Zn, Cd, Hg, Os. В процессе термохроматографии в токе кислорода, в частности, полностью разделяются At и галогены. Рассмотрены возможные пути применения этих методик в радиохимии, например, для отделения Po от Pb и Bi /фильтр из SiO₂ /; Po от Pb /фильтр из CaO /; Se от As/CaO/, I от Sb/CaO/ и т.д.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Zhujkov B.L.

P12-82-63

Separation of Volatile Elements and Oxides:
Thermochromatography and the Use of Chemical Filters

The possibilities of gas-chemical separation of elements of the periodic system by alternation of gas phase composition (hydrogen, oxygen), temperature (thermochromatography, a moving temperature gradient) and composition of stationary phase (quartz, stainless steel, gold, calcium oxide) are considered. Thermochromatographic separation of numerous elements in hydrogen or oxygen stream is performed in a carrier-free state and in the presence of a carrier up to milligram quantities. Adsorption heat on different surfaces are calculated. Absorption of volatile in oxygen stream elements by a CaO filter (1100°C) is examined. Complete absorption of F, As, Sb, Bi, Te, Po, In, Mo, Tc, Ru; partial absorption of Re, Rh, Ir, Pt; practically no absorption of Br, I, At, Se, Pb, Tl, Zn, Cd, Hg, Os are observed. Complete separation of At and halogens by thermochromatography on CaO is achieved. The use of these methods in different fields of radiochemistry is discussed.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.