

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



11/II-74

Б-346

12 - 7525

Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов

617/2-74

**БЫСТРЫЕ
ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.**

**5. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОКИСЛОВ
И ГИДРООКСИ РЕНИЯ В СИСТЕМЕ
РЕНИЙ-ВОЛЬФРАМ
И ИХ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ**

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

12 - 7525

Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов

**БЫСТРЫЕ
ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.**

**5. ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОКИСЛОВ
И ГИДРООКСИ РЕНИЯ В СИСТЕМЕ
РЕНИЙ-ВОЛЬФРАМ
И ИХ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ**

Направлено в журнал "Радиохимия"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

При изучении поведения летучих кислородных соединений рения в атмосфере влажного кислорода в предыдущих наших работах ^{/1,2/} было установлено, что рений транспортируется в термохроматографической колонке в виде летучей гидроокиси $\text{ReO}_3(\text{OH})$.

Этот факт может быть использован не только для быстрого радиохимического выделения рения или его возможных тяжелых аналогов из сложной смеси продуктов ядерных реакций ^{/3/}, но и для решения других прикладных радиохимических задач, в частности, для получения долгоживущих радиоактивных изотопов рения в изотопной промышленности.

Целью настоящей работы было более подробное изучение поведения ультра- и микроколичеств рения в атмосфере, содержащей пары воды, и возможностей газотермохроматографического выделения его из облученного металлического вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были:

- 1/ модельная смесь металлических порошков вольфрама и микрограммовых количеств рения, меченого ^{186}Re ;
- 2/ металлический порошок рения / $\sim 5 \mu\text{г } ^{186}\text{Re}$ /, нанесенный на кварцевую вату;
- 3/ металлический вольфрам /фольга толщиной 0,1 мм/, облученный внутренним пучком протонов с энергией 120 МэВ на синхроциклотроне ОИЯИ в течение 1,5 час и являющийся источником ультрамикроколичеств рения, образующихся в реакции $\text{W}(p, xn)\text{Re}$.

Изучение возгонки рения при сжигании твердого образца проводилось газотермохроматографическим методом на установке, описанной ранее /4/, при различных температурах в токе газа-носителя (He, O_2), содержащего водяные пары. Методика определения выхода летучих продуктов рения из нагретой твердой фазы и распределения их вдоль термохроматографической колонки описана в работах /2,4/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Поведение микроколичеств рения в токе газа-носителя (He, O_2), содержащего пары воды.

а/ газ-носитель - гелий

Возгонка рения из модельной смеси металлических порошков вольфрама и рения /50 мг W + 10 μg Re* / проводилась в интервале температур от 770 до 1160 °C в токе He, содержащего пары H_2O с упругостью от 0 до 430 мм рт.ст., в течение 15 мин. Количество рения, равное 10 μg , было выбрано, исходя из того, что эта величина - тот предел, выше которого летучие соединения рения осаждаются из газовой фазы, не содержащей водяных паров, преимущественно в низкотемпературной зоне термохроматографической колонки /1/. Кроме того, следует учитывать, что в зависимости от размера поверхности колонки и от природы адсорбируемых молекул количество вещества, необходимое для образования адсорбционного слоя толщиной в одну или несколько молекул /адсорбция по Лэнгмюру или по БЭТ/, может колебаться в пределах 1-10 μg /5/. Таким образом, $\leq 10 \mu\text{g}$ - количества, в определенной мере, моделировали систему, содержащую ультрамикроколичества рения в облученном вольфраме.

В табл. 1 приведены полученные нами данные об улетучивании и месте осаждения /температуре осаждения/ рения. Видно, что количество возгоняемого рения растет с увеличением как температуры нагрева смеси, так и упругости паров воды в гелии.

Количественная возгонка микроколичеств рения наблюдалась при температурах 1060 и 1160° C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 430$ и 177 мм рт.ст., соответственно.

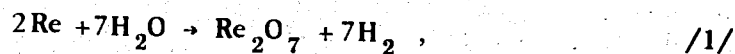
Таблица I

Сублимация рения из модельной смеси
50 мг $W_{\text{мет}}$ + 10 μg Re* в токе влажного гелия

Т°С	Условия сублимации (время - 15 мин)		Улетучивание Re * (%)	Температура осаждения Re (°С)	Поведение вольфрама (визуальное определение по налету на стенках колонки)
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (мм рт.ст.)				
770	82		нет	-	He возгонялся
	430		нет	-	- " -
870	95		нет	-	He возгонялся
	177		нет	-	- " -
	430		4	160	Незначительно возгонялся
930	57		нет	-	Незначительно возгонялся
	106		7	160	- " -
	169		22	160	- " -
	311		40	150	Заметно возгонялся
	430		70	150	- " -
1060	33		нет	-	Незначительно возгонялся
	82		24	150	- " -
	177		52	120	Заметно возгонялся
	286		76	120	- " -
	430		100	120	- " -
1160	33		нет	-	Незначительно возгонялся
	82		36	120	Заметно возгонялся
	177		100	120	- " -

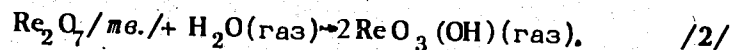
Можно полагать, что скорость улетучивания рения определяется, с одной стороны, скоростью окисления и образования летучих продуктов рения, что зависит и от температуры и от содержания паров H_2O , и, с другой стороны, скоростью десорбции этих летучих соединений с поверхности твердой фазы, которая зависит от их природы и температуры.

О взаимодействии $Re_{мет.}$ и паров воды, о его химической форме при сублимации во влажной атмосфере для макроколичеств имеются следующие данные. В работе /6/ было показано, что между $Re_{мет.}$ и парами воды происходит реакция:



которая показывает, что рений окисляется до летучей Re_2O_7

В работах /7,8/ было установлено, что образуется летучая гидроксид рения



В работах /9-11/ масс-спектрометрическим методом также было зарегистрировано наличие $ReO_3(OH)$ в продуктах испарения.

Чтобы понять, в какой химической форме рений может испаряться в условиях нашего эксперимента, мы рассчитали значения изменения термодинамического потенциала всех возможных реакций между Re и парами воды /табл. 2/. Видно, что наиболее вероятными являются реакции 5,6,8,10,11. Таким образом, данные, полученные нами, с учетом литературных данных говорят о том, что в наших условиях рений скорее всего будет испаряться и транспортироваться в виде $ReO_3(OH)$, т.к. газообразные окислы ReO_3 и Re_2O_7 если они образуются, легко могут затем превращаться в $ReO_3(OH)$.

б/Газ-носитель - кислород

На рис. 1 показано распределение рения по длине термохроматографической колонки при его возгонке из образца /5 μg Re^* на кварцевой вате/ в токе кислорода, содер-

Таблица 2

Изменение термодинамического потенциала реакции

Реакция	ΔG^0 (ккал/моль)		
	900°K	1200°K	1500°K
1. $Re + 2H_2O(g) \rightarrow ReO_2(g) + 2H_2(g)$	28,3	33,0	-
2. $Re + 2H_2O(g) \rightarrow ReO_2(ж) + 2H_2(g)$	-	-	27,1
3. $Re + 3H_2O(g) \rightarrow ReO_3(g) + 3H_2(g)$	47,3	33,4	18,4
4. $2Re + 7H_2O(g) \rightarrow Re_2O_7(g) + 7H_2(g)$	141,5	138,2	134,4
5. $Re + 4H_2O(g) \rightarrow ReO_3(OH)(g) + 7/2H_2(g)$	13,4	-9,2	-32,3
6. $ReO_2(g) + H_2O(g) \rightarrow ReO_3(g) + H_2(g)$	18,9	0,2	-
7. $2ReO_2(g) + 3H_2O(g) \rightarrow Re_2O_7(g) + 3H_2(g)$	83,7	71,0	-
8. $ReO_2(g) + 2H_2O(g) \rightarrow ReO_3(OH)(g) + 3/2H_2(g)$	-14,9	-42,1	-
9. $2ReO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow Re_2O_7(g) + H_2(g)$	46,9	71,5	105,3
10. $ReO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow ReO_3(OH)(g) + 1/2H_2(g)$	-33,7	-42,1	-50,0
11. $1/2Re_2O_7(g) + 1/2H_2O(g) \rightarrow ReO_3(OH)(g)$	-56,8	-77,2	-97,8

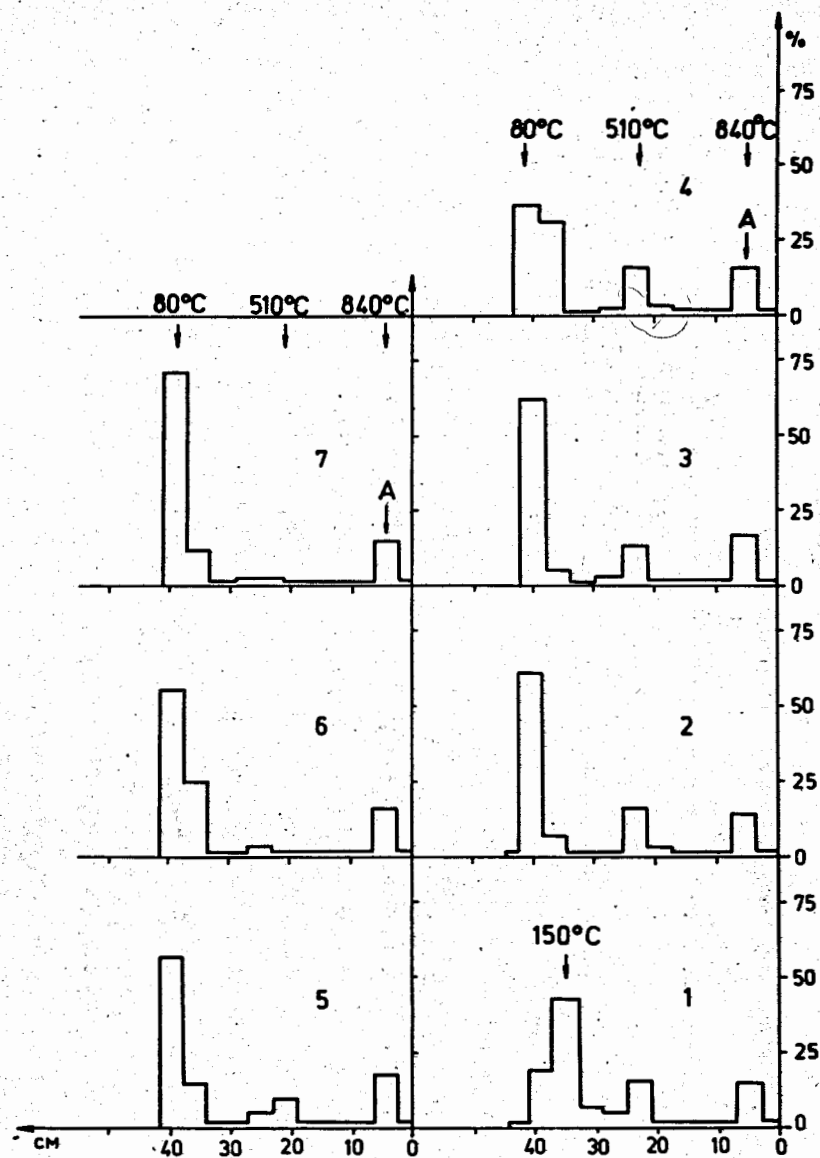


Рис. 1. Распределение по длине ТХ-колонки летучих соединений рения, образующихся при окислении Re^* /5 μg / кислородом, в зависимости от содержания в нем водяных паров. $P_{\text{H}_2\text{O}}$ мм рт.ст.: 1 - сухой кислород; 2 - 24,1; 3 - 46,0; 4 - 86,0; 5 - 120; 6 - 200,0; 7 - 300,0. $T = 840^\circ$, время возгонки - 5 мин, скорость газа-носителя - 15 н.мл/мин. А - исходное положение ампулы с образцом.

8

жащего пары воды с $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0 до 300 мм рт.ст., при температуре 840°C . Видно, что Re из газовой фазы осаждается на поверхности кварцевой колонки, в основном, в двух зонах: при ~ 80 и 510°C . Было замечено, что высокотемпературная зона осаждения сохраняется при содержании паров воды до $P_{\text{H}_2\text{O}} = 120$ мм рт.ст., а при дальнейшем увеличении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ она исчезает, и наблюдается только одна зона осаждения / $\sim 80^\circ$ /. При более низкой температуре испарения / 740° / высокотемпературная зона совсем не наблюдается.

Эти результаты подтверждают наши предположения о химической форме микроколичеств Re при их возгонке и осаждении. Следует только отметить, что высокотемпературная зона осаждения рения, соответствующая соединению $\text{ReO}_3^{1/4}$, перемещается со временем вдоль колонки с определенной скоростью и стабилизируется при 510° , что дает основание сделать предположение об адсорбционном механизме взаимодействия этого соединения с поверхностью колонки.

Из временной зависимости переноса Re /рис. 2/ мы оценили теплоту адсорбции ReO_3 на поверхности кварца по уравнению $t = Ae^{Q/RT_{\text{max}}}/12/$, где t - время перемещения /сек/; A - константа, которая определяется параметрами установки и условиями эксперимента; Q - молярная теплота адсорбции соединения на поверхности колонки /ккал/моль/; R - газовая постоянная /ккал/моль.град./; T_{max} - температура осаждения, соответствующая максимуму активности, / $^\circ\text{K}$ /. Эта величина была равна $Q = 17,9$ ккал/моль.

2. Перенос и осаждение микроколичеств рения в термохроматографической колонке, заполненной порошком WO_3

Прежде чем поставить опыт по термохроматографическому выделению ультрамикроколичеств рения из облученного вольфрама, в котором он образуется в результате ядерных реакций, необходимо было убедиться в том, что в процессе высокотемпературного взаимодействия металлического вольфрама с кислородом не происходит хими-

9

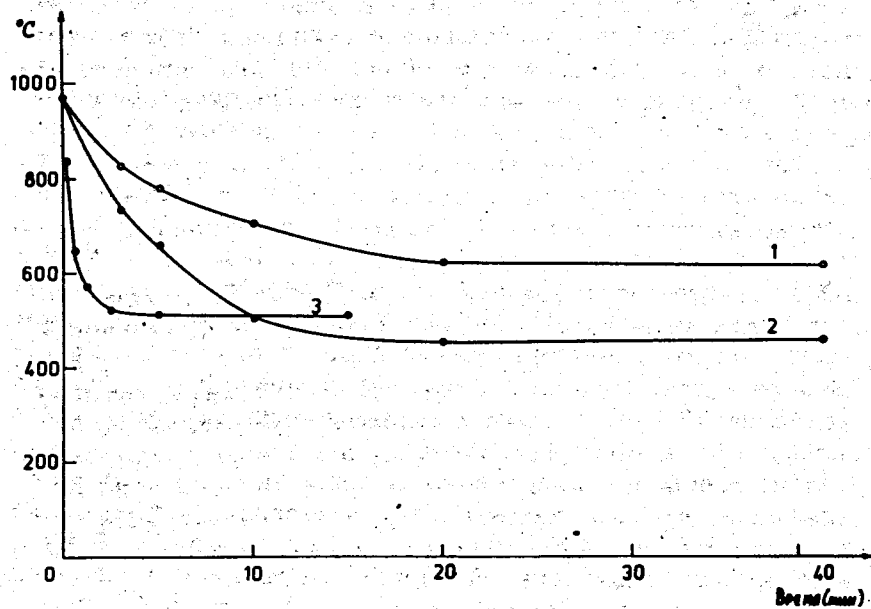


Рис. 2. Изменение температуры осаждения летучих соединений рения в ТХ-колонке в зависимости от времени: 1, 2 - в колонке, заполненной порошком WO_3 , в токе сухого и влажного кислорода, соответственно, / $T=975^\circ$ /; 3 - перемещение Re^* , сорбированного первоначально при $T=510^\circ$, в кварцевой колонке / $T=840^\circ$ /. Скорость газа-носителя - 15 н.мл/мин.

ческого взаимодействия между образующейся окисью вольфрама и рением, которое могло бы приводить к возникновению устойчивых нелетучих соединений рения. С этой целью мы изучали перенос летучих соединений рения, образующихся при сжигании металлического рения / $10 \mu g^* Re$ / при температуре 975° в сухом и влажном O_2 / $P_{H_2O} = 414 \text{ мм рт.ст.}$ / в кварцевой трубке / $d_{\text{внутр.}} = 5 \text{ мм}$ /, имеющей отрицательный температурный градиент / $-34^\circ C/cm$ / и заполненной порошком WO_3 .

В результате проведенных экспериментов было установлено, что скорость переноса рения в токе сухого кислорода заметно отличалась от скорости переноса его во влажном кислороде. В обоих случаях наблюдалась одна, довольно узкая зона осаждения. На рис. 2 представлена картина переноса рения в виде зависимости температуры, соответствующей наблюдаемому максимуму пика активности в зоне осаждения, от времени. Видно, что в токе сухого кислорода / кривая 1 / рений переместился за 20 мин. возгонки от исходной позиции / $t = 975^\circ$ / до зоны, находящейся при $t = 610^\circ$, что соответствовало расстоянию в 11 см. Во влажном кислороде / кривая 2 / за это же время зона осаждения рения стабилизировалась при 455° , что соответствовало перемещению рения на 17,5 см. В течение последующих 20 минут положение этих зон не менялось.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что различная скорость переноса рения в токе сухого и влажного кислорода в трубке, заполненной WO_3 , может быть объяснена образованием различных окисных соединений рения, скорее всего, Re_2O_7 и $ReO_3(OH)$, отличающихся теплотой адсорбции на поверхности WO_3 и, соответственно, температурой осаждения рения в этих условиях.

Образование относительно стабильных / по температуре / зон осаждения, не изменяющихся за время опыта / в интервале от 20 до 40 мин /, заставляет нас предполагать, что при этих температурах / 610° для Re_2O_7 и 455° для $ReO_3(OH)$ /, отличающихся от температуры осаждения аналогичных образцов на поверхности кварце-

вой трубки /140 и 80 °, соответственно/ может происходить специфическое взаимодействие между летучими оксидами рения и оксидом вольфрама, приводящее к хемосорбции окиси и гидрокиси рения на поверхности WO_3 .

Исходя из временной зависимости переноса рения /рис. 2/, мы оценили теплоту адсорбции Re_2O_7 и $ReO_3(OH)$ на поверхности WO_3 и получили величины 24,2 ккал/моль для Re_2O_7 и 16,6 ккал/моль для $ReO_3(OH)$.

3. Улучшение Re^* из облученного вольфрама и его распределение вдоль термохроматографической колонки

В предварительных опытах мы убедились в том, что при сжигании облученного вольфрама в атмосфере сухого кислорода скорость выделения из него Re^* возрастает с увеличением температуры от 800 до 1160 ° и что при температуре сжигания меньше 1160 ° зона адсорбции рения получалась более размытой. Поэтому изучение кинетики возгонки Re^* из облученного $W_{мет.}$ и распределение его вдоль колонки в атмосфере сухого и влажного кислорода / $P_{H_2O} = 414$ мм рт.ст./ проводилось только при 1160 °. Нами было замечено, что облученный вольфрам /0,6 г/ при этой температуре полностью окислялся за ~ 5 мин. и с увеличением времени до 40 мин заметно возгонялся. Однако он конденсировался на поверхности трубки в зоне с температурой выше 600 °. Из результатов опытов, проведенных в атмосфере сухого и влажного кислорода /рис. 3/, видно, что в обоих случаях более 70% рения возгонялось за 5-10 мин, после чего увеличение времени возгонки мало влияло на выход Re^* из W . В атмосфере влажного кислорода рений в состоянии без носителя осаждался в виде четко выраженного пика в одной зоне при $t = 100 \pm 20$ ° /рис. 4а/, в токе же сухого кислорода /рис. 4б/ сначала образовывались две зоны осаждения / 400 ± 20 и 170 ± 20 °/. Однако с увеличением времени возгонки высокотемпературная зона постепенно исчезала, и весь рений перемещался в зону с температурой 170 ± 20 °.

Рению, осажденному в среде сухого кислорода в вы-

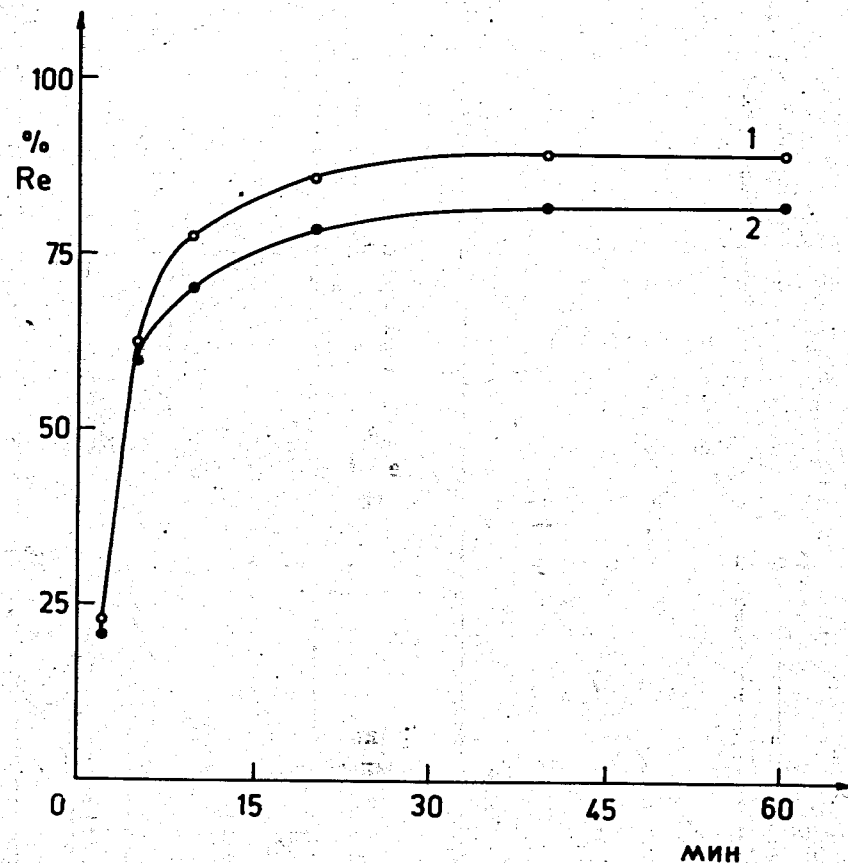


Рис. 3. Улучшение рения /% / при сжигании $W_{мет.}$ /0,6 г/, облученного протонами / $E_p = 120$ МэВ/, в зависимости от времени: 1 - влажный O_2 ; 2 - сухой O_2 . $T = 1160$ °, скорость газа-носителя - 15 н.мл/мин.

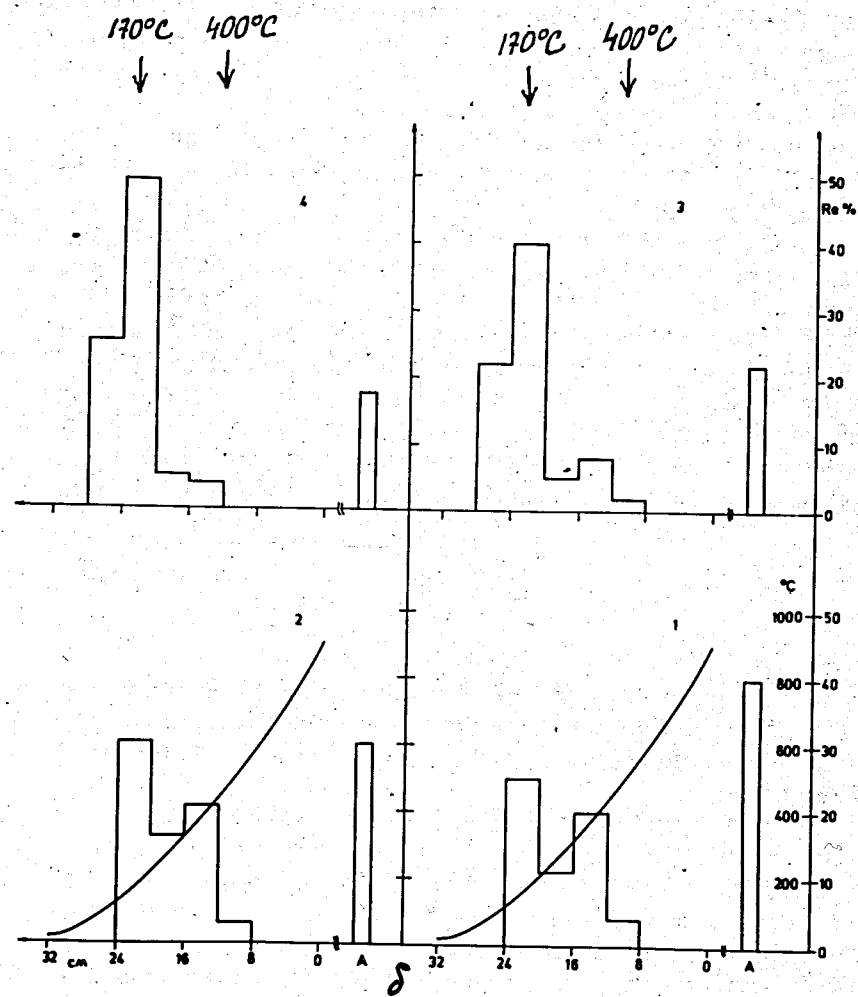
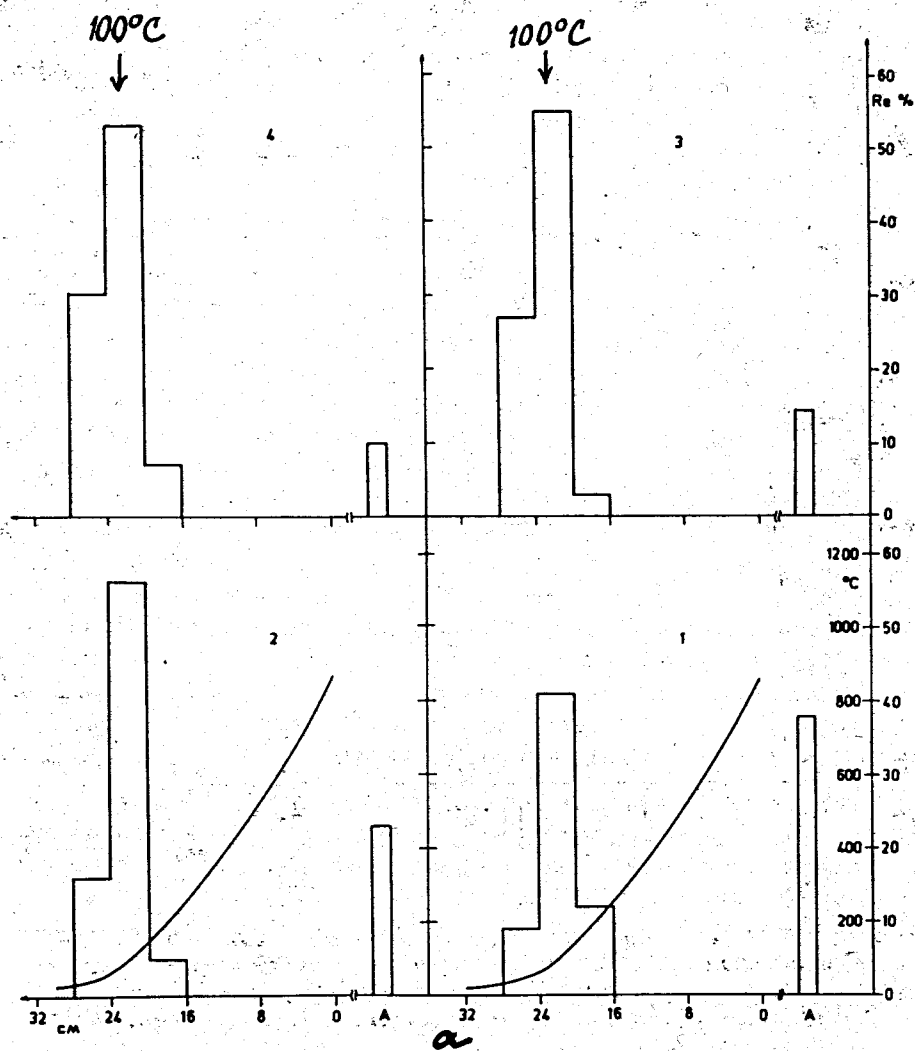
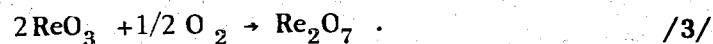


Рис. 4. Распределение рения, испаряемого из облученного W мет., по длине ТХ-колонки в зависимости от времени /мин/: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 40. а/влажный кислород $P_{H_2O}=430$ мм рт.ст./, б/сухой кислород. $T=1160^\circ C$, скорость газа-носителя - 15 н.мл/мин. А - исходное положение ампулы с образцом; кривая - температурный градиент.

сокотемпературной зоне $/400 \pm 20^\circ /$, как уже было показано $/2,4/$, можно приписать формулу ReO_3 . Несколько труднее сделать заключение о химической форме рения, осажденного при низкой температуре. Ранее мы установили $/4/$, что рений, возгоняемый в состоянии без носителя из облученного золота в токе сухого кислорода, адсорбируется только в одной высокотемпературной зоне. Тот факт, что при возгонке из облученного $\text{W}_{\text{мет}}^{\text{Re}^*}$ сорбировался в двух зонах, можно объяснить вероятным присутствием в вольфраме следов рения, которые при окислении могут образовать Re_2O_7 , что подтверждается "характеристической" температурой осаждения рения $/170 \pm 20^\circ /$, близкой к температуре конденсации Re_2O_7 $/200^\circ /$. Кроме того, образование Re_2O_7 возможно не только в самой мишени при его окислении, но также и при взаимодействии сорбированного в высокотемпературной зоне рения на поверхности кварца по реакции:



Смещение рения из высокотемпературной зоны адсорбции, появление которой наблюдается в начале процесса, в низкотемпературную зону $/\text{рис. 4б}/$, может быть объяснено этой реакцией.

На рис. 5 представлено накопление рения в низкотемпературной зоне $/170 \pm 20^\circ /$ в зависимости от времени. Нарастание активности в этой зоне во время сжигания вольфрама в сухом кислороде измерялось с помощью коллимированного сцинтилляционного счетчика. Первоначальное увеличение активности рения в этой зоне подтверждает предположение о возможности улетучивания рения из вольфрама в форме Re_2O_7 . Замедление роста активности через ~ 10 минут, видимо, указывает на завершение процесса окисления вольфрама, а последующее увеличение активности через 25 мин, вероятно, объясняется поступлением Re_2O_7 за счет превращения ReO_3 в Re_2O_7 в "промежуточной" зоне $/400^\circ \text{C}/$ по реакции $/3/$.

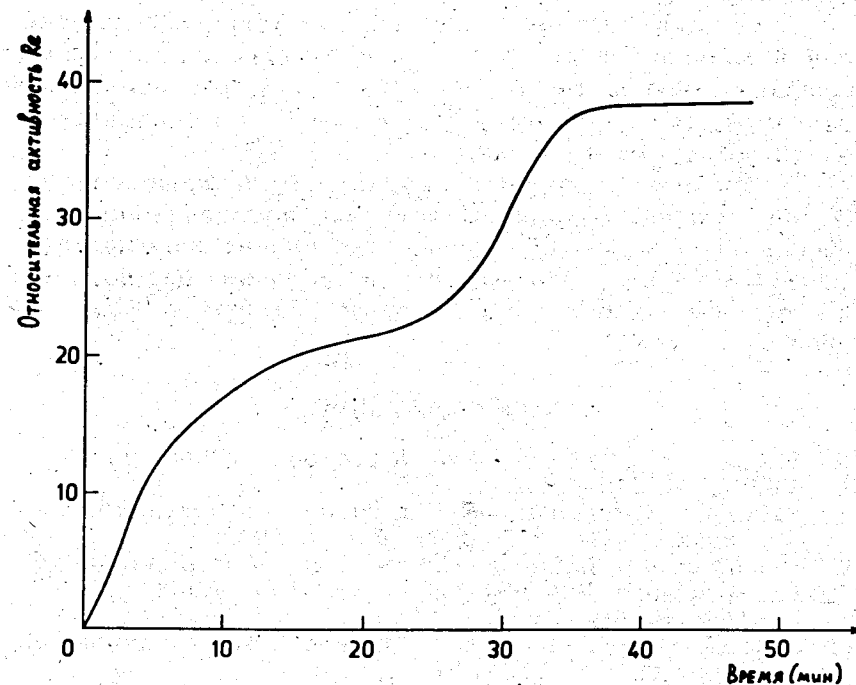


Рис. 5. Изменение активности рения, осаждающегося в низкотемпературной зоне ТХ-колонки $/170 \pm 20^\circ /$, в зависимости от времени сжигания облученного $\text{W}_{\text{мет}}$ в токе сухого кислорода. $T = 1160^\circ$, скорость O_2 - 15 н.мл/мин.

ВЫВОДЫ

1. Изучено газотермохроматографическое поведение микроколичеств рения в токе гелия и кислорода в зависимости от содержания паров воды в газе-носителе, времени и температуры возгонки.

2. Обсуждается механизм образования летучих оксидов и гидроксида рения в процессе сжигания вольфрама. Сделана оценка теплот адсорбции летучих соединений рения Re_2O_7 , $\text{ReO}_3(\text{OH})$ и ReO_3 на поверхности оксида вольфрама и кварца.

3. Экспериментальные результаты показывают, что метод газовой термохроматографии позволяет просто и быстро выделять из облученного металлического вольфрама радиоактивные изотопы Re в состоянии без носителя с большим химическим выходом /87±5%/ и фактором очистки больше 10^3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Баяр, Н. Г. Зайцева, А. Ф. Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р6-5955, Дубна, 1971.
2. Б. Баяр, И. Воцилка, Н. Г. Зайцева, А. Ф. Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р12-7280, Дубна, 1973.
3. В. З. Белов, И. Звара, Ю. С. Короткин, М. Р. Шалаевский, В. А. Щеголев, В. П. Доманов. Препринт ОИЯИ, Р6-6685, Дубна, 1972.
4. Б. Баяр, И. Воцилка, Н. Г. Зайцева, А. Ф. Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р12-7164, Дубна, 1973.
5. L. Westgaard, G. Rudstam, O. C. Jonsson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 12, 3747 (1969).
6. M. Kilpatrick, S. Lott, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1, 15 (1966).
7. W. T. Smith, L. E. Line, W. A. Bell. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 19, 4964 (1952).
8. O. Glemser, A. Müller, H. Schwarzkopf. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 334, 1-2, 211 (1964).
9. Г. А. Семенов, К. В. Овчинников. *ЖОХ*, 35, 9, 1517 /1965/.
10. Г. А. Семенов, Е. К. Шалкова. *Вестник ЛГУ*, 3, 1, 111 /1969/.
11. I. E. Battles, G. E. Gundersen, R. K. Edwards. *J. Phys. Chem.*, 72, 12, 3963 (1968).
12. J. Merinis, G. Bouissieres. *Radiochim. Acta.*, 12, 3, 140 (1969).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 октября 1973 года.