

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



1/8-74

A-302

P12 - 10584

2950/2-74

М.Адилбиш, Н.Г.Зайцева, З.Ковач, А.Ф.Новгородов,
Ю.Я.Сергеев, В.И.Тихонов

УЛЕТУЧИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА ЗОЛОТА
И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ОКИСЛОВ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ
РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

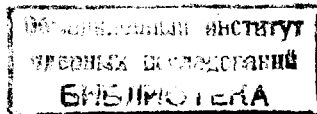
1977

P12 - 10584

М.Адилбиш, Н.Г.Зайцева, З.Ковач, А.Ф.Новгородов,
Ю.Я.Сергеев,* В.И.Тихонов *

УЛЕТУЧИВАНИЕ ИЗ РАСПЛАВА ЗОЛОТА
И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ОКИСЛОВ УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ
РЕНИЯ И ОСМИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

*Направлено в журнал "Радиохимия"
и на Конференцию по аналитической химии
/Москва, 1977/*



*Институт ядерной физики АН СССР, Ленинград.

Адильбиш М. и др.

P12 - 10584

Улетучивание из расплава золота и термохроматографическое разделение оксидов ультрамикроколичеств рения и осмия при низких давлениях кислородсодержащих газов

Изучено улетучивание ультрамикроколичеств рения и осмия из расплава металлического золота, облученного протонами с энергией 660 МэВ, и последующее газотермохроматографическое разделение. Исследовано влияние материала контейнера для мишени и термохроматографической колонки (кварц, фарфор), состава и давления газов (O_2 , пары воды; 10^{-2} - 10^{-3} Торр), времени улетучивания.

На основании полученных данных предлагается использовать термохроматографическую колонку, соединяющую мишень (расплав золота) с плазменными источниками масс-сепаратора для непрерывного получения короткоживущих изотопов Re или Os на ISOL-установках.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1977

Adilbish M. et al.

P12 - 10584

Evaporation from the Gold Melt and Thermochromatographic Separation of Oxides of Re and Os Ultra-Micro Amount at Low Pressure of Oxygen-Containing Gases

The processes of evaporation of Re and Os ultra-micro amount from the melt of metallic gold, bombarded with the 660 MeV protons, and of the gas-thermochromatographic separation of these oxides are studied. There were studied also the effects of the target container material and that of thermochromatographic column (quartz, porcelain) as well as of the composition and the pressure of gases (O_2 , water vapours, 10^{-2} - 10^{-3} Torr) and of the evaporation time.

Basing on the data obtained it is suggested to use the thermochromatographic column that connects the target (gold melt) with plasma sources of mass-separator for continuous production of short-lived Re or Os isotopes in ISOL-facilities.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1977

Исследования короткоживущих нуклидов, значительно удаленных от полосы β -стабильности, наиболее успешно проводятся в настоящее время на так называемых ISOL* -установках, обеспечивающих разделение сложных смесей продуктов ядерных реакций по Z и A. Используя такие установки, изучали главным образом изотопы относительно легколетучих элементов /благородные газы, галогены, щелочные элементы, Zn, Cd, Hg и др./, извлечение которых из мишени и транспортировка до ионного источника в вакууме происходят сравнительно быстро и селективно при температурах до $\sim 1000^\circ C$. Селективность в этих случаях достигалась за счет различия в температурах мишени, транспортных трубок и ионного источника, то есть невольно создавались условия термохроматографического /ТХ/ разделения нуклидов по Z. Возможности применения метода ТХ-разделений в вакууме на ISOL-установках достаточно полно исследовались пока что лишь в работах /1-4/.

Для получения и изучения короткоживущих изотопов более труднолетучих элементов /например, щелочноземельных и редкоземельных/ требуется уже существенное увеличение температуры, что одновременно приводит к снижению селективности выделения элементов. В работе /3/ было показано, что даже при экстремально высоких температурах ионного источника поверхностно-ионизационного типа с заключенной в нем мишенью /5/ нельзя получать с хорошим выходом изотопы Gd и Lu с $T_{1/2} \leq 1$ мин, а изотопы Zr и Hf с $T_{1/2} \leq 30$ мин. Высокая

*ISOL - Isotope Separator On-Line.

энергия адсорбции /4-6 эВ/ переходных элементов /от Zr до Pd и их аналогов/ на поверхности тугоплавких металлов, являющихся основными конструкционными материалами системы мишень - ионный источник, не позволяет надеяться на быстрое получение короткоживущих изотопов этих элементов. Поэтому уже давно изучается поведение многочисленных легколетучих химических соединений ультрамикроколичеств этих элементов /галогенидов, окисей, оксигалогенидов и т.п./. К настоящему времени проведены исследования улетучивания в вакууме некоторых таких соединений из мишеней или улавливателей (catcher) различного химического состава /6-9/. Показано, однако, что транспортировка их в вакууме крайне замедлена и для ее ускорения требуется незначительное добавление газа-носителя или газа-реагента /10/. В связи с этим кажется разумным тщательное исследование перспективного и хорошо известного в радиохимической практике метода газовой термохроматографии /ГТХ//¹¹ при пониженных давлениях, то есть в условиях, позволяющих объединить достоинства методов ГТХ и масс-сепарирования на ISOL -установках.

В предыдущих наших работах было показано, что в атмосфере кислорода, паров воды и их смеси происходит образование и улетучивание окисных соединений радиоактивных спалогенных продуктов - W, Re, Os, Ir и Hg - из расплава облученного золота, а также последующее эффективное ГТХ-разделение этих элементов /12/.

Полученные результаты и анализ величин изобарно-изотермических потенциалов образования кислородных соединений W, Re, Os и Ir /13/ позволяют сделать вывод о том, что улетучивание ультрамикроколичеств отдельных элементов из расплава облученного золота должно сильно зависеть как от парциального давления, так и от состава газа.

Настоящая работа посвящена изучению улетучивания ультрамикроколичеств Re и Os из расплава облученного золота и ГТХ-разделения их при низких давлениях кислородсодержащих газов. Проведенное исследование

представляет собой первый этап в плане разработки подходящей мишени для получения короткоживущих изотопов Re и Os на ISOL -установках. Было исследовано влияние ряда факторов, а именно: материала контейнера для мишени и термохроматографической колонки /ТХК/, состава и давления газов - на извлечение из расплава золота окислов Re и Os и перенос их по ТХК.

Экспериментальная часть

Металлическое золото /99,999%/ в виде фольги толщиной 0,1 мм облучалось на синхроциклотроне ОИЯИ внутренним пучком протонов с энергией 660 МэВ в течение одного-двух часов. После облучения золото выдерживалось около месяца, и идентификация поведения спалогенных продуктов - рения и осмия - проводилась по поведению их долгоживущих изотопов $^{183}\text{Re} / T_{1/2} = 71 \text{ дн}$, $E_{\gamma} = 162 \text{ кэВ}$ и $^{185}\text{Os} / T_{1/2} = 94 \text{ дн}$, $E_{\gamma} = 646 \text{ кэВ}$.

Улетучивание радиоактивных продуктов из расплава облученного золота при низком давлении газовой изучалось на установке /рис. 1/, конструкция которой позволяла точно фиксировать время пребывания золота в зоне нагрева при высокой температуре. Сменяемые от опыта к опыту ТХК /7/ представляли собой кварцевые или фарфоровые трубки с внутренним диаметром ~4 мм и длиной ~400 мм. Материал тигля /10/ для плавления золота с размерами $d_{\text{внутр.}} = 2 \text{ мм}$, $h = 8 \text{ мм}$ был таким же, как и материал колонки в каждом отдельном эксперименте. Являясь устойчивыми окисными соединениями, эти материалы не взаимодействовали ни с используемыми газами-реагентами, ни с веществом мишени - золотом.

Для удаления возможных поверхностных загрязнений тигли и колонки выдерживались в течение суток в конц. HNO_3 , промывались дистиллированной водой и высушивались при 500° С. Распределение температуры вдоль ТХК, показанное на рис. 3 и 4 и измеренное Pt-Pt (Rh) -термопарой, создавалось с помощью элект-

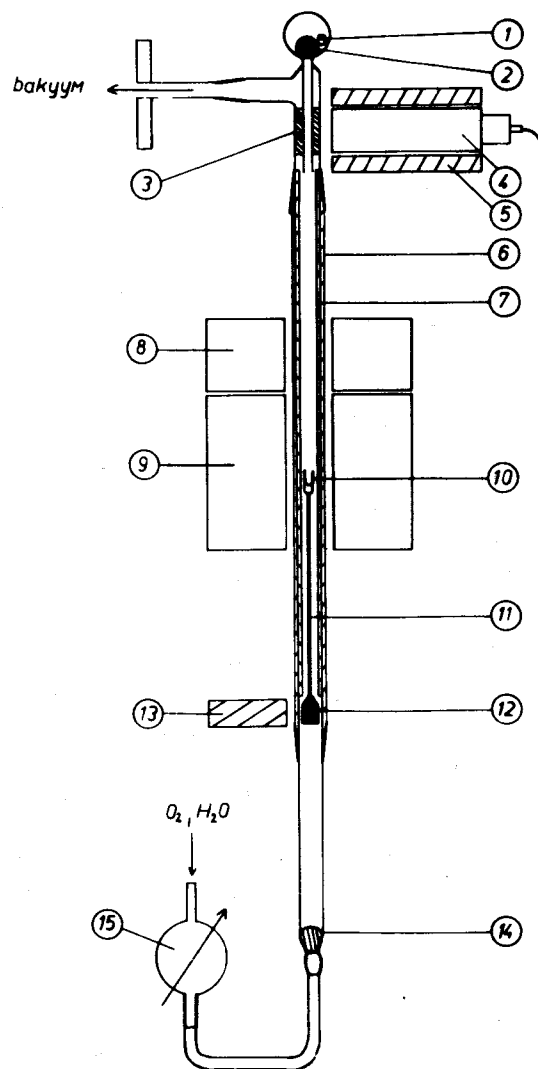


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса возгонки летучих окислов Re и Os из расплава облученного золота. 1 - облученная Au-фольга; 2 - железный шарик-затвор; 3 - набивка из стеклянной ваты; 4 - сцинтилляционный детектор; 5 - свинцовая защита; 6 - внешняя фарфоровая трубка; 7 - вставная ТХК; 8 и 9 - электропечи; 10 - тигель; 11 - шток; 12 - железный упор; 13 - магнит; 14 - вата; 15 - игольчатый вентиль.

рических печей /8,9/. Испарение летучих продуктов из расплава облученного золота изучалось при давлениях газа-реактанта /кислород или пары воды/ 10^{-3} - 10^{-2} Тор, для чего после предварительного достижения в установке вакуума порядка 10^{-4} Тор через игольчатый вентиль /15/ напускался соответствующий газ.

Эксперименты проводились следующим образом. Образец облученного золота /1/ /5-20 мг/ помещался в верхнюю часть установки - узел сброса мишени. После установления нужного режима температуры и давления золото сбрасывалось в тигель /10/, для чего металлический шарик /2/, закрывающий вход в трубчатую часть установки, перемещался вверх с помощью магнита, подводимого с внешней стороны. Попадая в тигель / $1330 \pm 20^\circ \text{C}$ /, расположенный в зоне нагрева, золото плавилось, и образующиеся летучие соединения испарялись и поступали в ТХК. Время возгонки менялось от 0,5 до 10 мин. После окончания возгонки магнит /13/, удерживающий тигель в зоне нагрева с помощью железного упора /12/ и фарфорового штока /11/, отводился в сторону, и тигель падал вниз, в холодную часть установки. Одновременно выключались печи и закрывался игольчатый вентиль подачи газа. Такая конструкция установки позволяла извлекать золото из высокотемпературной части за доли секунды и определять время плавления золотой фольги, которое оказалось меньше двух секунд для 10 мг. Часть верхнего узла сброса мишени, заполненная стеклянной ватой /3/ с нанесенной на нее вакуумной смазкой, служила для улавливания тех летучих продуктов, которые не осаждались на стенках ТХК. Накапливающаяся здесь радиоактивность регистрировалась сцинтилляционным детектором /4/, соединенным с самописцем. После окончания возгонки установка охлаждалась до -100°C для того, чтобы при ее разборке с целью извлечения ТХК не произошло смещение адсорбционных зон потоком напускаемого воздуха.

Положение зон осаждения Re и Os на поверхности ТХК определялось гамма-спектрометрически. Для этого радиоактивность отдельных частей колонки /длиной по

1 см/, стеклянной ваты и образцов облученного золота до и после возгонки измерялась на γ -спектрометре с $\text{Ce}(\text{Li})$ -детектором /36 см³, разрешение 2,0-2,5 кэВ/. В некоторых опытах образцы золота после возгонки подвергались травлению конц. HCl и радиоактивность полученных растворов также измерялась на γ -спектрометре. Анализ полученных гамма-спектров проводился на ЭВМ "Минск-2" с помощью программы автоматической обработки ЭПОС-1/14/. Ошибка определения интенсивности гамма-линий составляла $\pm 15\%$. Полученные значения интенсивностей соответствующих линий с учетом поправок на самопоглощение в образцах, мертвое время и геометрию измерений использовались для определения степени улетучивания рения и осмия и для построения гистограмм распределения их вдоль ТХК. Результаты показали, что баланс радиоактивности Re и Os, измеренной в образцах до и после возгонки, совпадал в пределах ошибки $\pm 20\%$.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты, характеризующие улетучивание Re и Os из расплава облученного золота при пониженном давлении кислорода или водяных паров / 10^{-3} , 3×10^{-3} и 10^{-2}Тор / в зависимости от времени. Как и следовало ожидать, скорость улетучивания ультрамикрочислеств этих элементов растет с увеличением давления газов. Видно также, что при всех экспериментальных условиях скорость извлечения Os из расплава золота в газовую фазу меньше скорости извлечения Re. Эти результаты соответствуют общей тенденции постепенного увеличения изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 /из расчета на один грамматом кислорода/ в ряду окислов тяжелых металлов от Hf до Pt^{13/}. Эта же тенденция проявляется в следующем. Большая часть />60%/ радиоактивных изотопов редкоземельных элементов и Hf обнаруживается в материале тигля и в растворе после травления образцов золота.

В то же время не наблюдалось обогащения материала тигля и раствора радиоактивными изотопами Ir и Pt. Наиболее вероятно, что ультрамикрочислества редко-

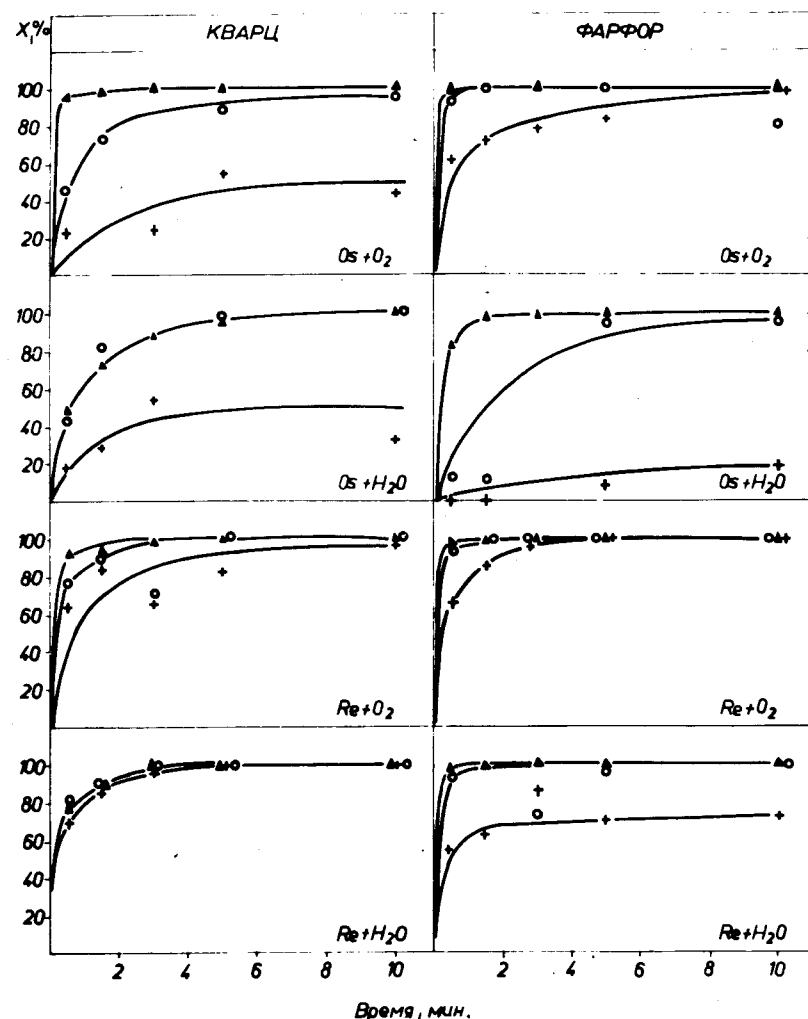


Рис. 2. Улетучивание Re и Os из расплава облученного золота при различных давлениях кислорода и паров воды в зависимости от времени и материала тигля: $T = 1330 \pm 20^\circ \text{C}$; $P / \text{Тор} / = \Delta - 10^{-2}$, $o - 3 \cdot 10^{-3}$, $+ - 10^{-3}$.

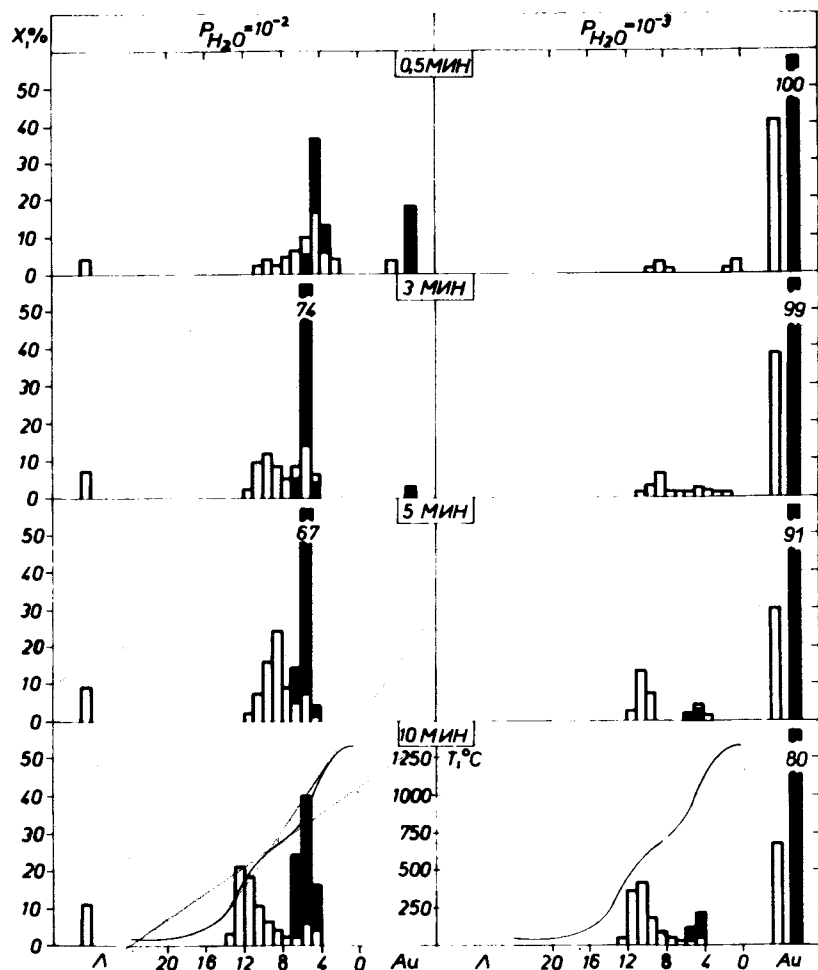


Рис. 3. Распределение Re и Os по длине ТХК в зависимости от времени возгонки и давления паров воды. $T = 1330 \pm 20^\circ\text{C}$; \square - Re; \blacksquare - Os; Л - ловушка; Au - остаток Re и Os в золоте после возгонки; материал ТХК и тигля - фарфор /для кварца получены аналогичные результаты/.

земельных элементов и гафния, образуя окиси, концентрируются на поверхности раздела расплав-тигель, тогда как Ir и Pt не окисляются и остаются гомогеннорас-

пределенными в золоте. К сожалению, поведение ультрамикроколичеств вольфрама, образующего летучие кислородные соединения, в настоящей работе не изучалось из-за отсутствия в исследуемых образцах облученного золота подходящих для гамма-спектрометрического анализа радиоактивных изотопов этого элемента.

На рис. 3 и 4 показано распределение ультрамикроколичеств Re и Os по длине ТХК при осаждении их из газовой фазы в направлении движения напускаемого газа. Кроме некоторой доли радиоактивности, обнаруживаемой в ловушке /Л/, можно выделить три зоны адсорбции летучих соединений Re и Os на поверхности ТХК, центры тяжести которых находятся в пределах температур: зона I - $1150-900^\circ\text{C}$, зона II - $650-450^\circ\text{C}$ и зона III - $150-50^\circ\text{C}$. В направлении против движения газа также происходил частичный перенос летучих соединений Re и Os, но их количество не превышало 20% от улетучившейся из золота доли этих элементов. Распределение Re и Os в этой части ТХК на рисунках не показано, количество их, однако, учитывалось в общем балансе.

Миграция некоторых зон осаждения в зависимости от времени возгонки показана на рис. 5. Следует отметить, что некоторое количество испаряющегося золота конденсировалось узкой зоной при температуре $925 \pm 75^\circ\text{C}$.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при окислении и кислородом, и парами воды образуется несколько соединений, в форме которых Re и Os улетучиваются из расплава золота, переносятся по ТХК и поглощаются в ловушке. Для того, чтобы судить о химическом составе этих летучих форм, необходимо учитывать следующее.

а/ Концентрация осмия и рения на поверхности золота, тигля и ТХК или в газовой фазе крайне мала. Оценки, проведенные исходя из сечений образования изотопов этих элементов /15/ и условий облучения золота, а также из интенсивностей γ -лучей при спектрометрических измерениях, показали, что количества ^{183}Re и ^{185}Os , образующиеся в 10 мг облученного золота, составляют $\sim 5 \times 10^{-16}$ М. Отсюда следует, что степень покрытия ви-

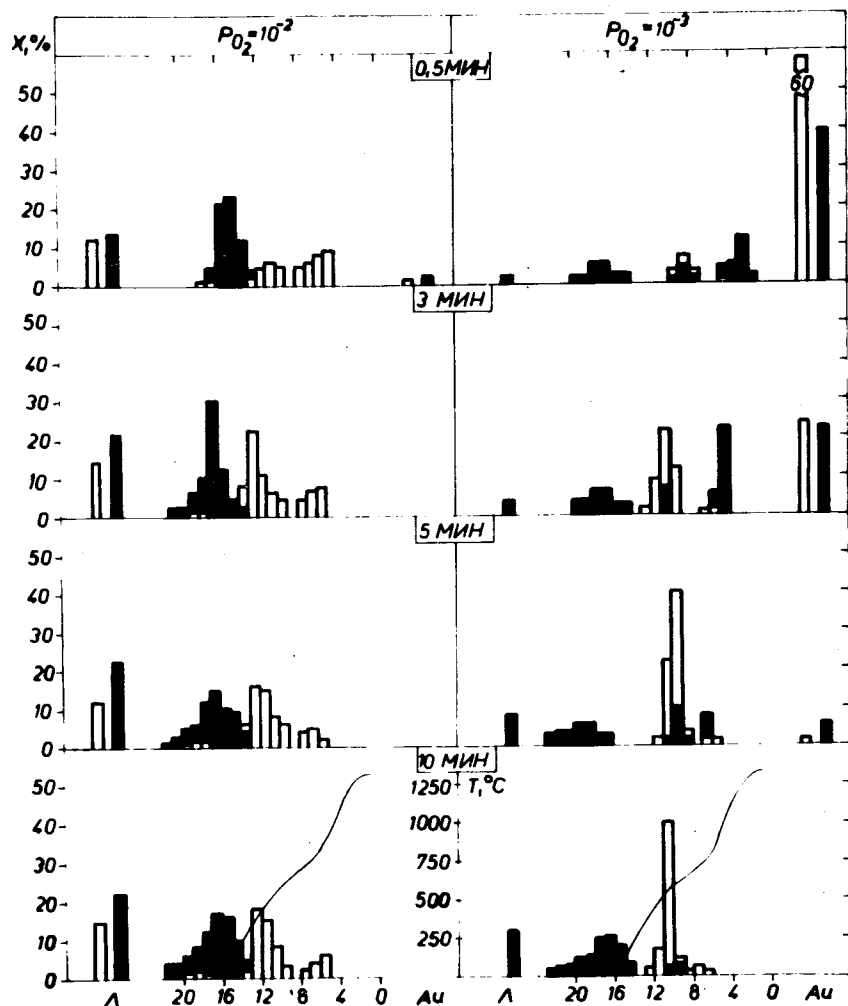


Рис. 4. Распределение Re и Os по длине ТХК в зависимости от времени возгонки и давления O_2 / условия - см. рис. 3/.

димой поверхности расплава золота / $\sim 3 \times 10^{-2} \text{ см}^2$ / кислородными соединениями спалогенных Re и Os очень далека от монослоя ($\theta \approx 10^{-5}$). Еще более низкие поверхностные концентрации будут наблюдаться на поверхности тигля и ТХК. На основании этого можно утверждать,

что в изученных нами условиях невозможны ни реакции, приводящие к образованию полиядерных соединений /например, Re_2O_7 /, ни реакции диспропорционирования /например, $2OsO \rightarrow Os_2 + OsO_4$ /.

б/ Размеры ТХК, температура и давления напускаемых газов обеспечивают молекулярный характер течения газового потока. Табл. 1 показывает результаты расчета соотношений числа соударений молекул летучих окислов вида MeO_x со стенками ТХК и с молекулами газа-реагента /16-18/. Видно, что характер течения становится переходным /соотношение ≈ 1 / только в области низких температур / $T \leq 100^\circ C$ / и максимального давления используемых газов / 10^{-2} Тор /. Таким образом, можно предполагать, что большинство реакций с образо-

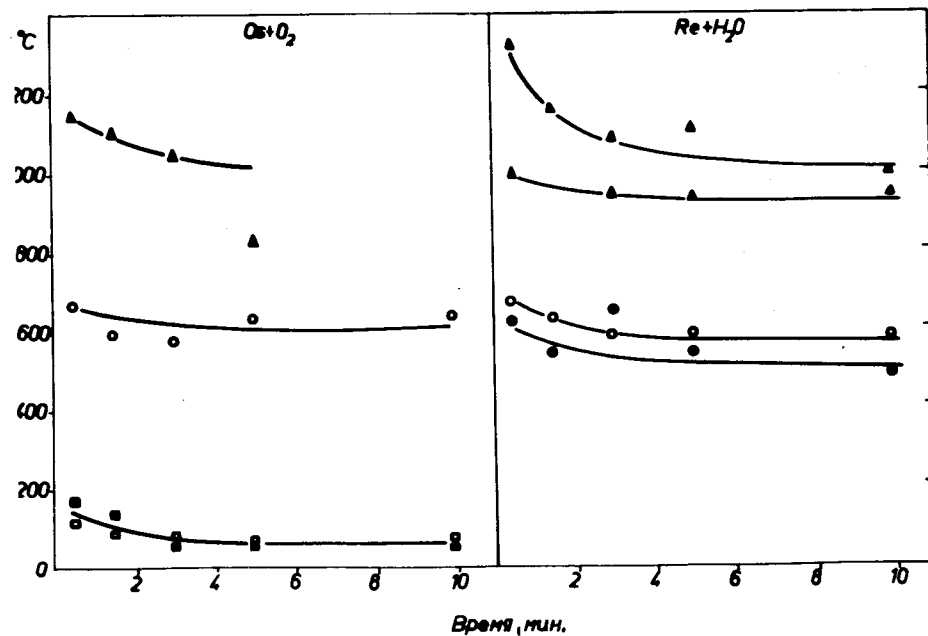


Рис. 5. Миграция центра тяжести адсорбированных зон Re и Os вдоль ТХК в зависимости от времени возгонки. $P / \text{Тор} / = \Delta, \circ, \square - 10^{-3}; \blacktriangle, \bullet, \blacksquare - 10^{-2}$.

Таблица 1

Соотношение соударений молекул газообразных окислов MeO_x ($Me = Re, Os$) со стенками ТХК и с молекулами газа-реагента в зависимости от температуры, газа и давления

MeO_x	Газ-реагент	Кислород			Пары воды		
		$T^{\circ}C$	P, Торр				
MeO	100	1,1	3,6	11	1,3	4,4	13
	500	1,2	4,1	12	1,9	6,5	19
	1100	1,3	4,4	13	2,3	7,8	23
	1330	1,3	4,4	13	2,4	8,1	24
MeO_{2-4}	100	1,0	3,3	10	1,2	4,0	12
	500	1,1	3,8	11	1,8	5,9	18
	1100	1,2	4,0	12	2,1	7,0	21
	1300	1,2	4,0	12	2,2	7,3	22

ванием летучих окислов Re и Os происходит не в газовой фазе, а на поверхностях расплава золота, тигля и ТХК.

в/ Низкие давления газа позволяют исключить из рассмотрения тримолекулярные реакции /например, $Re + 2H_2O \rightarrow ReO_2$ / и принимать, таким образом, во внимание только бимолекулярные реакции, проходящие на различных поверхностях.

г/ Используемая нами проточная система, обеспечивающая постоянное обновление газовой фазы, а также высокое соотношение концентраций газа-реагента и изучаемых соединений обеспечивают протекание термодинамически невыгодных реакций, характеризующихся большими положительными значениями ΔG_T^0 .

Все это делает возможным образование, а в некоторых случаях и достаточно долгое существование всего набора соединений простейшего вида MeO_x . Ступенчатость образования окислов такого вида очевидна в случае паров воды как газа-реагента. В случае кислорода начальное образование монооксидов Re и Os облегчается относительно высокими концентрациями атомар-

Таблица 2
Некоторые термические константы простых окислов рения и осмия

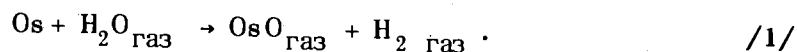
Соединение	Состояние	Литературные данные		Данные, использованные в настоящей работе	
		ΔH_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 ккал/моль·град	ΔH_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 ккал/моль·град
OsO	гсс.	126/26/	60,7/22/	126	60,7
	твр.	-32 [±] 1/24/	-	-32 [±] 1	11,5 ^м
ReO	гсс.	>48/30/	57,9/23/	95 [±] 10 ^м	57,9
	твр.	-	-	-61 [±] 5 ^м	10,6 ^м
OsO ₂	гсс.	46/20/56/25/	-	56	64 ^м
	твр.	-62/13/,-60/20/,-64 [±] 5/21/	17/22/	-70,5 [±] 2,3	17
ReO ₂	гсс.	-62 [±] 2/24/,-70,5 [±] 2,3/29/	-	-	-
	твр.	>-10/30/,-14 [±] 8/27/	-	14 [±] 8	63 ^м
OsO ₃	гсс.	-106,9 [±] 2,0/28/,-107,9 [±] 0,9/23/	13,5/23/	-107,9 [±] 0,9	13,5
	твр.	-28/20/,-67,8/26/,-31/25/	-	-	-
ReO ₃	гсс.	-66,9 [±] 3,0/22/,-38 [±] 10/21/	-	-38 [±] 10	68 ^м
	твр.	-70/20/,-78 [±] 2/24/	-	-78 [±] 2	24 ^м
OsO ₄	гсс.	-78-14/27/,-67 [±] 4/30/	-	-67 [±] 4	68 ^м
	твр.	-141,7 [±] 1,0/23/,-146/13/	19,3/23/	-141,7 [±] 1,0	19,3
OsO ₄	гсс.	-80,4 [±] 2,1/22/	70,2/22/	-80,4 [±] 2,1	70,2
	твр.	-94,1 [±] 2,0/22/,-93,6/13/	32,7/22/	-94,1 [±] 2,0	32,7

* Наша интерполяция.

ного кислорода, которые составляют при 1600 К для давлений газа 10^{-2} , 3×10^{-3} и 10^{-3} Тор соответственно 0,4, 0,73 и 1,26% /19/.

Трудность интерпретации полученных нами результатов состоит в том, что свойства образующихся, вероятно, субоксидов рения и осмия достаточно хорошо не изучены. В табл. 2 приведены некоторые термодинамические и физические свойства простых оксидов этих элементов. Одно из наиболее летучих простых соединений рения - HReO_4 - не включено в табл. 2, так как его образование может происходить либо через Re_2O_7 , либо за счет тримолекулярной реакции ($\text{ReO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$). Невозможность протекания последней реакции показана в работе /31/, где было установлено, что вплоть до 1750 К присутствующие в газовой фазе молекулы ReO_3 не взаимодействуют с парами воды при их давлении до $0,7 \text{ Тор}$.

Из данных табл. 2 можно видеть, что одной из наиболее термодинамически невыгодных реакций окисления является реакция



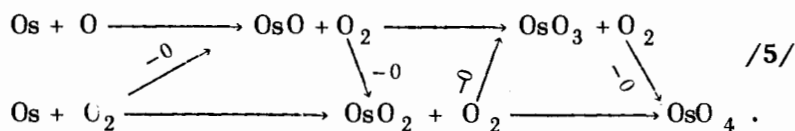
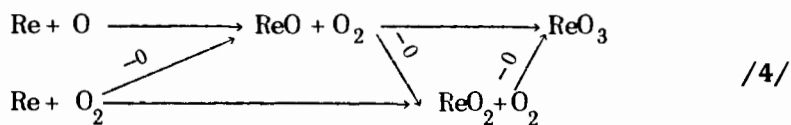
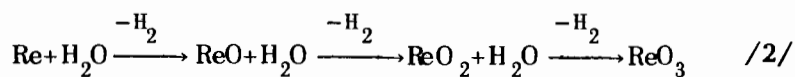
Оценим возможность протекания ее в наших условиях. Предполагая, что реакция происходит в замкнутой системе объемом в 1 см^3 , поверхностная концентрация осмия в образце золота /степень покрытия поверхности/ $\sim 10^{-5}$, а давление паров воды $\sim 10^{-6} \text{ атм.}$, имеем для 50% окисления осмия до OsO константу равновесия

$K_p \approx 10^{-17}$. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала для реакции /1/, выполненный в первом приближении с использованием данных табл. 2, приводит к значению $\Delta G_{1600}^\circ = 118 \text{ ккал/моль}$, из которого следует, что $K_p \approx 10^{-16}$. Полученные значения констант равновесия близки по порядку величин. Кроме того, следует иметь в виду, что нами использовалась проточная система и, следовательно, концентрация продуктов реакции /1/ в газовой фазе может быть много меньше, чем принятая в данной оценке / $\sim 10^{-14} \text{ атм.}$ /, то есть

протекание рассматриваемой реакции становится еще более вероятным.

На основании изложенных выше соображений мы предполагаем, что соединения, адсорбированные в зонах I /1150-900°C/, II /650-450°C/ и III /150-50°C/, имеют следующий состав: $\text{ReO}(\text{OsO})$, $\text{ReO}_2(\text{OsO}_2)$ и $\text{ReO}_3(\text{OsO}_3)$ соответственно. Рассчитанные по скоростям миграции /11/ этих зон /рис. 5/ энтальпии адсорбции ($\Delta H_{\text{адс}}$) предполагаемых нами соединений приблизительно равны: $\geq 60 \text{ ккал/моль}$ для ReO , ≥ 50 - для OsO , ≥ 30 - для ReO_2 и OsO_2 и ~ 20 - для ReO_3 и OsO_3 . Приведенные нижние границы $\Delta H_{\text{адс}}$ обусловлены участием химических стадийных реакций в транспортировке предполагаемых соединений вдоль ТХК /см. ниже реакции 2-5/. Полученные значения прямо пропорциональны энтальпиям сублимации /табл. 2/, однако получить более строгую зависимость, связывающую, как в работе /32/, эти две величины, не представляется возможным из-за больших ошибок в оценке и $\Delta H_{\text{субл}}$, и $\Delta H_{\text{адс}}$. Следует указать, что значение $\Delta H_{\text{адс}} \text{ ReO}_3 \approx \sim 20 \text{ ккал/моль}$, найденное в данной работе, близко к полученному нами ранее для ультрамикрочастиц ReO_3 при $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ /17,9 ккал/моль/ /12/. Перенос летучих соединений Re и Os в ловушку может быть объяснен транспортировкой легколетучей OsO_4 , а также тем, что режим течения газов при давлении 10^{-2} Тор становится переходным /табл. 1/ при температурах $\sim 100^\circ \text{C}$, то есть в зоне адсорбции ReO_3 и OsO_3 . Справедливость предположения о составе соединения осмия, адсорбированного в зоне I, подтверждают следующие наблюдения. В опытах с использованием паров воды в качестве газа-реагента образуется лишь одно летучее соединение осмия. Отсутствие заметных количеств этого элемента на поверхности тигля и ТХК до зоны I в этих условиях, а также тот факт, что в вакууме / 10^{-4} Тор / осмий полностью остается в расплаве золота, говорят в пользу образования монооксида по реакции /1/.

Таким образом, все возможные реакции окисления Re и Os, протекающие в изученных нами условиях, можно представить в виде следующих схем:



Скорости образования того или иного продукта в двух последних схемах сложным образом зависят от парциального давления кислорода и не могут быть количественно описаны в рамках представленной работы. Обращает на себя внимание тот факт, что в атмосфере кислорода окисление рения происходит в большей мере до ReO_2 и осмия - до OsO_3 и OsO_4 , а в атмосфере водяного пара - до ReO_2 и OsO . Учитывая, что температуры зон адсорбции этих соединений заметно отличаются /рис. 3, 4/, можно осуществлять селективное выделение одного из рассматриваемых элементов.

В табл. 3 приведены временные зависимости отношения количеств Os и Re /кислород/ или Re и Os /пары воды/, адсорбированных в ТХК при температурах ниже 250, 500, 750 и 1120°С. В скобках также указан общий выход осмия /кислород/ или рения /пары воды/. На основании этих данных можно создать необходимые условия в ISOL -установке с целью обеспечения наиболее полного и селективного переноса летучих соединений Re или Os в ионный источник. Конечно, следует иметь в виду, что одновременно в ионный источник будут транспортироваться также изотопы других элементов, образующихся при облучении золота протонами высокой энергии, таких, как Hg, Mo, Tc, Ru, и, возможно, не-

Таблица 3

Отношение выходов Re и Os в зонах с температурами ниже 250, 500, 750 и 1120° в зависимости от газ-реагента, давления и времени возгонки. В скобках указан выход Os или Re в этих зонах

кислород,		Os /Re (выход Os, %)			
P, Torr	T, °C t, мин	< 250	< 500	< 750	< 1120
10 ⁻²	0,5	5,6(67,0)	4,8(78,5)	2,4(78,5)	1,4(78,5)
	3,0	4,6(86,0)	1,6(87,5)	1,2(87,5)	1,0(87,5)
	5,0	5,7(82,5)	1,8(85,0)	1,2(85,0)	1,1(85,0)
	10,0	7,2(95,0)	2,3(98,0)	1,7(98,0)	1,4(98,0)
10 ⁻³	0,5	400(20,0)	400(20,0)	2,3(25,0)	2,1(29,0)
	3,0	450(23,5)	2,6(23,5)	0,8(30,5)	1,2(58,0)
	5,0	800(38,5)	24(38,5)	0,7(50,5)	0,9(58,5)
	10,0	1200(61,0)	7,6(61,0)	0,9(66,0)	0,9(66,0)
пары воды,		Re/Os (выход Re, %)			
10 ⁻²	0,5	80(4,0)	80(4,0)	300(16,0)	1,2(49,0)
	3,0	100(6,0)	150(7,0)	850(43,0)	0,9(71,0)
	5,0	150(9,0)	200(10,5)	1300(67,0)	0,9(81,0)
	10,0	200(10,5)	750(38,5)	1300(65,0)	0,9(77,0)
10 ⁻³	0,5	-	-	100(4,0)	100(4,0)
	3,0	-	-	250(11,5)	300(11,5)
	5,0	-	25(1,0)	450(22,0)	500(26,0)
	10,0	-	250(13,5)	900(44,5)	6,9(48,0)

изученного в наших экспериментах W. Поскольку эффективная и устойчивая работа подходящего в этом случае плазменного источника зависит не только от давления напускаемого газа, но и его расхода, были определены расходы и скорости газов-реагентов в условиях наших экспериментов /табл. 4/. Сделана также оценка испарения материала мишени - золота при продолжительной работе ISOL -установки. Исходя из данных, приведенных в /33/, скорость испарения золота при 1600 K составляет $2,05 \cdot 10^{-4}$ г/см с, что соответствует большому значению 0,72 г/см ч. Однако при снижении тем-

пературы расплава до ~1200°С /или 1100°С/, что почти не скажется на скорости диффузии спалогенных продуктов в материале мишени, испарение золота уменьшится до ~0,07 г/см²ч /или ~0,01 г/см²ч/. Кроме того, контейнер для расплава золота может быть выполнен таким образом, что конденсация золота будет происходить до ТХК, ведущей к ионному источнику.

Таблица 4

Расходы газов-реагентов и их скорости в зависимости от давления

Газ-реагент	кислород			пары воды		
	10 ⁻²	3.10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻²	3.10 ⁻³	10 ⁻³
Р, Торр						
скорость, м/с	12,8	12,2	15,6	0,097	0,083	-
расход, мл/с	0,128	0,0365	0,0156	0,00096	0,00025	-

Выводы

1. Изучено улетучивание ультрамикроколичеств рения и осмия при низких давлениях кислородсодержащих газов из расплава металлического золота, облученного протонами с энергией 660 МэВ на синхроциклотроне ОИЯИ, и последующее их газотермохроматографическое разделение. Исследовано влияние материала контейнера для мишени и термохроматографической колонки /кварц, фарфор/, состава и давления газов /O₂, пары H₂O; 10⁻² - 10⁻³ Торр /, времени улетучивания.

2. Полученные результаты показали, что скорость улетучивания растет с увеличением давления кислорода или паров воды и что для Os она меньше, чем для Re. Осаждение ультрамикроколичеств Re и Os из газовой фазы на поверхности колонки происходит в трех зонах,

находящихся в пределах температур: 1150-900°С /зона I/, 650-450°С /зона II/, 150-50°С /зона III/.

3. Предлагается механизм образования и переноса по ТХК окислов Os и Re типа MeO, MeO₂, MeO₃/Me=Re, Os /, MeO₄/только Os /.

4. На основании полученных данных предлагается использовать термохроматографическую колонку, соединяющую мишень /расплав золота/ с плазменным источником масс-сепаратора для непрерывного получения короткоживущих изотопов Re или Os на ISOL-установках.

Литература

1. Grapengiesser B., Rudstam G. *Radiochim. Acta*, 1973, 20, 1/2. 85.
2. Rudstam G., Grapengiesser B. *Radiochim. Acta*, 1973, 20, 3, 97.
3. Байер Г.-Ю., Новгородов А.Ф., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-9917, Дубна, 1976.
4. Beyer G.-J. e.a. *ZfK-307, Dresden*, 1976.
5. Latuszynski A. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1975, 123, 3, 489.
6. Westgaard L., Rudstam G., Jonsson O.C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, 31, 12, 3747.
7. Wolf G.K. *GSI-Bericht 71-1, Darmstadt*, 1971, s. 123.
8. Wolf G.K. *GSI-Bericht 72-3, Darmstadt*, 1972, s. 45.
9. Steiner J. *Jahresbericht 1974, Institut für Kernchemie, Mainz*, 1975, s. 37.
10. Weber M. e.a. *GSI-Bericht 72-3, Darmstadt*, 1972, s. 18.
11. Merinis J., Bouissieres G. *Radiochim. Acta*, 1969, 12, 3, 140.
12. Баяр Б. и др. *Радиохимия*, 1974, 16, 3, 329; 16, 3, 336 и 16, 6, 894.
13. Верягин У.Д. и др. *Термодинамические свойства неорганических веществ*. Атомиздат, М., 1965.
14. Элгер Г. и др. ОИЯИ, Р10-6817, Дубна, 1972.
15. Рунн Э., Фенеш Т. ОИЯИ, 6-4998, Дубна, 1970.

16. Грошковский Я. Техника высокого вакуума. Мир, М., 1975, с.38.
17. Базаров Е.Н., Герасимов Г.А., Посудин Ю.И. ЖФХ, 1975, 49, 10, 2666.
18. Krebs V. *Angew. Chem.*, 1968, 80, 7, 291.
19. Справочник химика, 1, 24. Химия, М.-Л., 1964.
20. Никольский А.Б., Рябов А.Н. ЖНХ, 1965, 10, 1, 3.
21. Никольский А.Б., Семенов Г.А., Вешняков Е.Н. ЖНХ, 1967, 12, 4, 1087.
22. Термические константы веществ, вып. VI, М., 1972.
23. Термические константы веществ, вып. VII, М., 1974.
24. Бурылев Б.П. ЖФХ, 1975, 49, 10, 2671.
25. Dillard J.G., Kiser R.W. *J.Phys. Chem.*, 1965, 69, 11, 3893.
26. *Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 270-4 (1969).*
27. Franklin J.E., Stickney R.E. *High Temp.*, 1971, 3, 5, 401.
28. Franco J.I., Kleykamp H. *Ber. Buns. Gesels.*, 1971, 75, 9, 934.
29. Franco J.I., Kleykamp H. *Ber. Buns. Gesels.*, 1972, 76, 7, 69.1.
30. Skinner H.B., Searsy A.W. *J.Phys.Chem.*, 1973, 77, 12, 1578.
31. Семенов Г.А., Шалкова Е.К. *Вестник ЛГУ, физ.-хим.*, 1969, №16, 3, 111.
32. Eichler B., Domanov V.P. *J.Radioanal.Chem.*, 1975, 28, 1/2, 143.
33. Дэшман С. *Научные основы вакуумной техники*, Мир, М., 1964.

Рукопись поступила в издательский отдел
13 апреля 1977 года.