

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С448
Б-346

24/411-7

P12 - 7280

У676/2-73

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

БЫСТРЫЕ

**ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.**

**III. ОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ**

**УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛЕТУЧИХ ОКИСЛОВ
И ГИДРООКИСИ ВОЛЬФРАМА**

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P12 - 7280

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

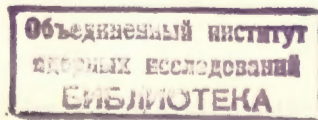
БЫСТРЫЕ

**ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.**

**III. ОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ**

**УЛЬТРАМИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛЕТУЧИХ ОКИСЛОВ
И ГИДРООКСИ ВОЛЬФРАМА**

Направлено в ж. "Радиохимия"



В последнее время для анализа малых количеств элементов все большее значение приобретают методы газовой химии и, в частности, методы газовой термохроматографии различных летучих соединений^{/1-3/}. Среди многочисленных летучих соединений /галогенидов, окислов, карбониллов и др./ мы обратили внимание на класс летучих гидроокисей, образование которых при повышенных температурах в атмосфере водяного пара характерно для многих элементов^{/4/}.

Использование летучих гидроокисей для разделения элементов газотермохроматографическим методом представляет несомненный интерес, т.к. гидроокиси обладают большей упругостью паров по сравнению с окисями, что обуславливает более "мягкий" температурный режим для протекания всех необходимых процессов. Это было показано ранее на примере летучих окисей и гидроокисления^{/5,6/}.

Настоящая работа посвящена изучению поведения малых количеств вольфрама в атмосфере кислорода, содержащего пары воды, с целью поиска условий для быстрого выделения его из сложной смеси продуктов ядерных реакций.

Из^{/7,8/} известно, что вольфрам при высокотемпературном окислении кислородом в присутствии паров воды образует летучую гидроокись. Эти работы были проведены с миллиграммовыми количествами вольфрама /до 400 мг/. Наша задача заключалась в исследовании процессов образования и переноса в газовом потоке летучих окисных соединений вольфрама, при его начальном содержании в твердой матрице в индикаторных 10^{-17} - 10^{-15} М / или микрограммовых количествах, в зависимости от парциальной упругости паров воды и ряда других параметров.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили облученные высокоэнергетическими протонами металлические фольги золота /0,1 мм/ и тантала /0,1 мм/, в которых ультрамикрочастицы вольфрама образовывались за счет ядерных реакций типа $Au(p, \beta x n) W^*$ при $E_p = 660$ Мэв и $Ta(p, xn)W^*$ при $E_p = 120$ Мэв с достаточно высоким выходом $/10^{-27} - 10^{-26} \text{ см}^2/$.

Выбор этих мишеней для получения радиоактивного вольфрама был сделан на основании следующих соображений. Металлическое золото обладает сравнительно низкой температурой плавления, что позволяет легко получать расплав, из которого диффузия газообразных продуктов протекает достаточно быстро, само же золото остается инертным по отношению к газу-реагенту ($O_2 + H_2O$), в среде которого осуществляется процесс сублимации газообразных продуктов. Что касается металлического тантала, то он в атмосфере кислорода энергично окисляется, превращаясь в нелетучий окисел. Происходящая же в процессе реакции $Ta + O_2 \rightarrow Ta_2O_5$ перестройка структуры твердой матрицы способствует диффузии образующихся окислов вольфрама.

Другим объектом исследования, содержащим микрограммовые количества вольфрама, была модельная смесь, приготовленная при тщательном перемешивании компонентов Ta_2O_5 /50 мг/ и ^{185}W / 50 мкг металлического порошка/.

Установка, в которой осуществлялась высокотемпературная сублимация газообразных соединений из исходных объектов, описана в работе /9/. Газом-реагентом и одновременно носителем служил кислород, который до поступления в реакционную часть установки насыщался парами воды в термостатированной колбе с дистиллированной водой. Упругость паров воды поддерживалась в пределах 0-414 мм рт.ст. /10/. В ряде контрольных опытов использовался тщательно высушенный кислород.

Экспериментальные условия были следующими: температура в реакционной части установки $1060^\circ - 1160^\circ C$, скорость газа-носителя 15 - 45 н.мл/мин; время возгонки менялось от 5 до 60 минут.

Распределение ^{185}W вдоль термохроматографической колонки $/d = 5 \text{ мм}, \ell = 550 \text{ мм}/$, полученное в опытах с модельной смесью $Ta_2O_5 + ^{185}W$, оценивалось после окончания возгонки при протягивании колонки перед коллимированным сцинтилляционным детектором $NaJ(Tl) /22 \text{ см}^3/$ и регистрировалось самописцем. Выход и распределение по длине колонки ультрамикрочастиц вольфрама в процессе сублимации их из облученных мишеней золота или тантала определялись радиометрически /9/ по селективным гамма-линиям с энергией 231,7; 1106,2; 1341; 1351 кэв $/^{178}W + ^{178}Ta/$ и 115,7; 184,4; 427,7 кэв $(^{177}W) /11/$. Одновременно таким же методом мы контролировали поведение летучих в этих условиях соединений Re^*, Os^*, Ir^*, Hg^* /9/, сублимирующихся из расплава облученного золота в токе влажного кислорода.

Экспериментальные результаты

Результаты, полученные при изучении сублимации вольфрама из модельной смеси $Ta_2O_5 + ^{185}W$ в различных условиях эксперимента, представлены на рис. 1 и 2 и в таблице 1. На рис. 1 показана степень улетучивания ^{185}W из смеси в зависимости от упругости паров H_2O в газе-носителе. Видно, что с изменением P_{H_2O} в интервале от 0 до 60 мм рт.ст. вольфрам или совсем не улетучивается $/t = 1060^\circ C/$, или улетучивается в очень небольшой степени /до ~6% при $t = 1160^\circ C/$. При дальнейшем же увеличении P_{H_2O} летучесть ^{185}W резко возрастает. Временная зависимость улетучивания ^{185}W характеризуется табл. 1, там же приведены данные о распределении ^{185}W в температурных зонах колонки, откуда видно, что он осаждался в двух зонах: $850 \pm 50^\circ C$ и $560 \pm 50^\circ C$; типичное распределение ^{185}W представлено на рис. 2.

Опыты показали, что трехкратное увеличение скорости газа-носителя, от 15 до 45 н.мл/мин, приводило к уменьшению содержания ^{185}W в остатке лишь на 10-12%.

Таблица 1

Выход и термохроматографическое распределение вольфрама в зависимости от времени возгонки и температуры в реакционной зоне / скорость газа-носителя 15 н.мл/мин, $P_{H_2O} = 414$ мм рт.ст., модельная смесь $Ta_2O_5 + 185W$ /

| Время сублимации (мин) | w* в остатке после сублимации (%) | | Распределение w* (%) по зонам | |
|------------------------|-----------------------------------|--------|-------------------------------|-----------|
| | 1060°C | 1160°C | 900-800°C | 610-510°C |
| 5 | 75 | 66 | нет | 7 25 27 |
| 10 | 58 | 49 | 3 | 7 39 44 |
| 15 | 47 | 26 | 4 | 22 49 52 |
| 20 | 40 | 18 | 6 | 24 54 58 |

На рис. 3-5 представлены результаты исследования поведения радиоактивного вольфрама при сжигании облученного Ta в токе кислорода в зависимости от упругости содержащихся в нем паров H_2O , времени возгонки, а также распределение W^* в колонке. Аналогичные исследования поведения W^* в облученном золоте дали нам результаты, показанные на рис. 4 /кривая 2/ и 6. Из этих рисунков видно, что термохроматографическое поведение ультрамикроколичеств вольфрама при сублимации их из мишени Au аналогично поведению W^* в мишени Ta : вольфрам в состоянии без носителя адсорбировался преимущественно в одной температурной зоне /560°C/, и, как показали измерения, он был радиохимически чистым.

Анализируя данные рис. 6 и сравнивая их с данными работы /9/, можно заметить, что выход и температура осаждения из газовой фазы ультрамикроколичеств Os , Ir и Hg не зависят от наличия паров воды в газе-носителе; содержание H_2O влияет лишь на степень улетучивания вольфрама и на температуру осаждения в колонке летучих продуктов рения.

Обсуждение результатов

Для объяснения поведения ультрамикроколичеств вольфрама при взаимодействии их с кислородом существенным является знание химической формы образующихся соединений. Испарение макроколичеств вольфрама в атмосфере сухого кислорода происходит в форме тримера $(WO_3)_3$ ^{/12-16/}, а во влажном кислороде - в виде гидроокси типа $WO_2(OH)_2$ ^{/7,8,17-20/}. Соотношение упругостей паров WO_3 , $(WO_3)_2$, $(WO_3)_3$ для макроколичеств этих соединений при температуре $\geq 1000^\circ C$ составляет примерно 1 : 3000 : 10000^{/16/}.

Принимая во внимание эти данные, полученные нами экспериментальные результаты для микроколичеств W /50 мкг/ можно интерпретировать следующим образом. Наблюдаемое на термохроматограмме образование двух пиков /рис. 2/, по-видимому, связано с возникновением

нескольких, по крайней мере не менее двух, соединений, отличающихся по своей летучести или адсорбируемости на кварце. Представляется наиболее вероятным, что высокотемпературная зона соответствует тримеру $(WO_3)_3$, а низкотемпературная зона - гидроокиси $WO_2(OH)_2$. Подтверждением этого предположения служит тот факт, что при возгонке микроколичеств вольфрама /50 мкг/ в токе сухого O_2 весь сублимированный ^{185}W осаждается в высокотемпературной зоне, /900°-800°C/, вероятно, в виде $(WO_3)_3$, но при введении в O_2 паров воды с увеличением их содержания осаждение из газовой фазы происходит преимущественно при более низкой температуре /610-500°C/. Рис. 2 показывает, что с уменьшением температуры в реакционной зоне на 100°C значительно уменьшается содержание ^{185}W в высокотемпературной зоне осаждения, что также согласуется с приведенными предположениями о химической форме W при испарении и осаждении.

Термодинамические характеристики $(WO_3)_3$ и $WO_2(OH)_2$ /табл. 2/ показывают, что энтальпия сублимации $3WO_3 \rightarrow (WO_3)_3$ /газ/ значительно больше энтальпии реакции $(WO_3) /тв./ + H_2O /газ/ \rightarrow WO_2(OH)_2 /газ/$ /8,13/. Поэтому при меньшей температуре реакции /1060°C/ во влажном O_2 основное количество вольфрама транспортируется в виде $WO_2(OH)_2$.

Образование газообразного тримера при высокой температуре более вероятно при наличии большего количества вольфрама /в нашем случае 50 мкг/, а при его ультрамикроразбавлениях - маловероятно, что подтверждается отсутствием улетучивания W^* из облученных тантала и золота в токе сухого кислорода.

Значение "характеристической" температуры осаждения вольфрама /~560°C/, сублимированного из золота и тантала во влажном O_2 , также говорит о возможности осаждения вольфрама в этой температурной зоне в виде $WO_2(OH)_2$.

Чтобы понять механизм образования летучих ультрамикроразбавлений $WO_2(OH)_2$, можно исходить из данных зависимости выхода W^* от упругости паров воды. Как видно из рис. 3, выход W^* из тантала приблизительно

Таблица 2
Термодинамические данные образования газообразных окислов и гидроокисей вольфрама

| Р е а к ц и я | ΔH_T | ΔG_T | ΔS_T | $T^{\circ}K$ |
|---|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------|
| | $\frac{KКАЛ}{МОЛЬ}$ | $\frac{KКАЛ}{МОЛЬ}$ | $\frac{КАЛ}{МОЛЬ \cdot ГРАД.}$ | |
| $WO_3(ТВ) + H_2O(ГАЗ) \rightleftharpoons WO_2(OH)_2(ГАЗ) /8/$ | 39,9 | 18,8 | 14,1 | 1373 |
| $3WO_3(ТВ) \rightleftharpoons (WO_3)_3(ГАЗ) /13/$ | 108,0 | 33,9 | 54,1 | 1500 |

линейно возрастает с увеличением P_{H_2O} . Этот факт, по-видимому, связан с особенностью образования летучей гидроокиси $WO_2(OH)_2$ в результате следующих реакций:

1. $W(Ta) + O_2 \rightarrow WO_2(Ta_2O_5)$,
2. $WO_2(Ta_2O_5) + 1/2 O_2 \rightarrow WO_3(Ta_2O_5)$,
3. $W(Ta) + 3/2 O_2 \rightarrow WO_3(Ta_2O_5)$,
4. $WO_2(Ta_2O_5) + H_2O(\text{газ}) \rightarrow WO_2(OH)_2(\text{газ}) + H_2(\text{газ})$,
5. $WO_3(Ta_2O_5) + H_2O(\text{газ}) \rightarrow WO_2(OH)_2(\text{газ})$,
6. $3WO_3(Ta_2O_5) \rightarrow (WO_3)_3(\text{газ})$.

Здесь $W(Ta)$, $WO_2(Ta_2O_5)$, $WO_3(Ta_2O_5)$ означают химическую форму W^* , WO_2^* , WO_3^* в соответствующей твердой фазе. В условиях нашего эксперимента маловероятна реакция 4, поскольку время существования $WO_2(Ta_2O_5)$ не больше времени полного окисления тантала ~ 5 мин/, а улетучивание W^* в наших опытах происходит значительно медленнее. Тот факт, что в токе сухого кислорода вольфрам не возгоняется из танталовой мишени, исключает реакцию 6. Таким образом, можно полагать, что наиболее вероятными реакциями будут реакции 3 и 5.

При сравнении скоростей улетучивания W^* из тантала и золота /рис. 4/ видно, что процесс этот протекает медленнее в тантале. В начальный период окисления Ta /3-5 мин/ образуется Ta_2O_5 в виде сплошной окалины /21,22/, и скорость диффузии газообразных продуктов через эту окалину должна быть мала. Однако со временем будет происходить растрескивание массы Ta_2O_5 и образование отдельных пластинок различных размеров, что приводит к ускорению выделения газообразных соединений. Таким образом, улетучивание W^* определяется диффузией паров H_2O во всей массе твердого вещества, диффузией образующейся гидроокиси $WO_2(OH)_2$ к поверхности Ta_2O_5 и удалением с нее.

Можно полагать, что механизм образования газообразного $WO_2(OH)_2$ в золоте будет таким же. Отличие заключается в том, что из золота W^* улетучивается

быстрее /рис. 4/, вероятно, за счет более быстрой диффузии из расплава, чем из твердого Ta_2O_5 /23/

Говоря о механизме осаждения вольфрама из газовой фазы на стенках колонки, можно дать объяснение, аналогичное приведенному нами ранее /9/, а именно: осаждение осуществляется по механизму многократной адсорбции-десорбции. Адсорбционная зона может образовываться только при определенной температуре, при которой адсорбция изучаемого соединения преобладает над десорбцией. При этом не исключено, что "характеристические" температуры осадков микроколичеств летучих окислов и гидроокиси вольфрама не очень сильно отличаются от температуры конденсации этих соединений, как это наблюдалось и для микроколичеств летучих фторидов /24/.

Что касается поведения ультрамикроколичеств Re , Os , Ir и Hg при сублимации их из расплаваоблученного золота в токе влажного кислорода, то можно отметить следующее: поскольку зоны осаждения Os , Hg , Ir не меняют своего положения в зависимости от содержания в газе-носителе паров H_2O , можно говорить об идентичности химических форм при сублимации ультрамикроколичеств этих элементов из золота и в сухом, и во влажном O_2 . Перемещение "характеристической" температуры осаждения Re при наличии паров H_2O /с 500° до $170^\circ C$ / может служить доказательством того, что рений в этом случае переносится газовым потоком в виде летучей гидроокиси.

Выводы

1. Изучена высокотемпературная ($>1000^\circ C$) сублимация и термохроматографическое поведение ультрамалых и микроколичеств вольфрама в токе кислорода в зависимости от упругости паров воды в газе-носителе, скорости газа-носителя и времени возгонки.
2. Обсуждается механизм образования и поведения ультрамикроколичеств летучей гидроокиси вольфрама в процессах высокотемпературной сублимации и термохроматографического осаждения.

3. На основе полученных данных разработан быстрый газотермохроматографический метод выделения радиохимически чистого, в состоянии без носителя вольфрама из облученных высокоэнергетическими протонами мишеней золота и тантала.

Литература

1. A.W.Castelman, Jr., I.N.Tang. Nucl.Sci.Eng., 29, 1, 59 (1967).
2. L.Westgaard, G.Rudstam, O.C.Jonsson. J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 12, 3747 (1969).
3. Я.Вандлик, Т.Вандлик, Н.Г.Зайцева, З.Матэ, И.Махунка. Препринт ОИЯИ, Р12-6234, Дубна, 1972.
4. O.Glemser, H.G.Wendlandt. Advances in Inorg.Chem. and Radiochem., 5, Acad. Press., N.Y., 215 (1963).
5. Б.Баяр, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р6-5955, Дубна, 1971.
6. O.Glemser, A.Müller, H.Schwarzkopf. Z.Anorg.Allg.Chem., 334, 1-2, 21 (1964).
7. O.Glemser, Osterreich. Chemiker-Zeitung., 64, 10, 301 (1963).
8. O.Glemser, R.Haeseler. Z.Anorg.Allg.Chem., 316, 3-4, 168 (1962).
9. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. Препринт ОИЯИ, Р12-7164, Дубна, 1973.
10. Справочник химика. Л-М., 1, 724 /1962/.
11. И.П.Селинов. Изотопы, 2, "Наука", М. /1970/.
12. W.A.Chupka, J.Berkowitz, M.C.Inghram. J.Chem.Phys., 27, 1, 85 (1957).
13. P.E.Blackbarn, M.Hoch, H.L.Johnston. J.Phys.Chem., 62, 7, 769 (1958).
14. Е.К.Казенас, Ю.В.Цветков. ЖФХ, 41, 12, 3112 /1967/.
15. I.Hargittai, M.Hargittai, V.P.Spiridonov, E.V.Erokin. J.Mol.Structure, 8, 1, 31 (1971).
16. G.M.Neumann, G.Gottschalk. Z.Naturforsch., 26a, 5, 882 (1971).
17. T.Miller, J.Neugebauer. Nature, 163, No.4146, 601 (1949).
18. M.Kilpatrick, S.K.Lott. J.Electrochem.Soc., 113, 1, 17 (1966).
19. R.Speiser, G.R.Pièrré. In "The Science and Technology of Tungsten Tantalum, Molybdenum, Niobium and their Alloys", Pergamon Press, Oxf., 289 (1964).
20. G.Meyer, J.F.Oosterom, W.J.Oeveren. Rec.Trav.Chim., 78, 5, 417 (1958).
21. П.Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. "Мир", М., 361 /1969/.
22. И.И.Корнилов В.В.Глазова. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. "Наука", М., 173 /1967/.

23. H.J.Matzke. Seminar on ISOLDE Chemistry Problems, CERN, Geneva, November, 2-3, p. 6 (1967).
24. M.Weber, N.Trautmann, G.Herrmann. Radiochem. Radioanal. Letters, 6, 1, 73 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июня 1973 года.

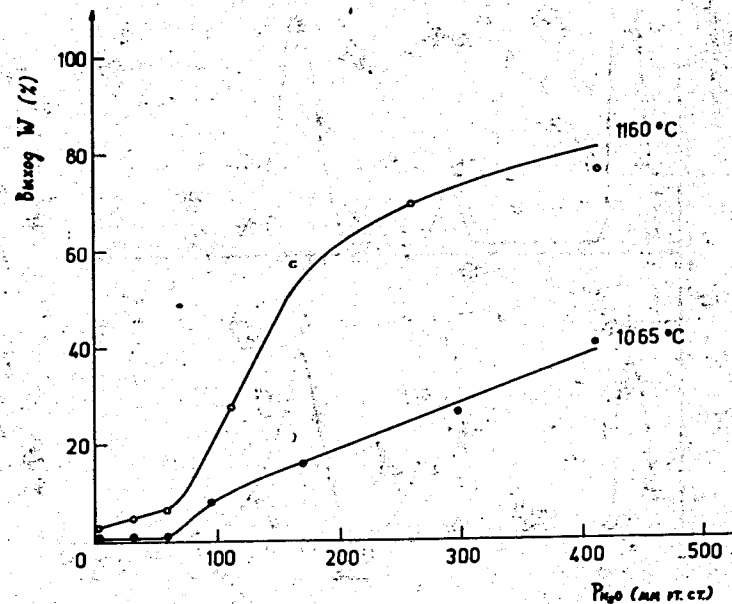


Рис. 1. Улетучивание ^{185}W (%) из смеси $Ta_2O_5 + ^{185}W$ в токе $O_2 + H_2O$ в зависимости от P_{H_2O} /время сублимации 15 мин; скорость газа-носителя 15 н.мл/мин/.

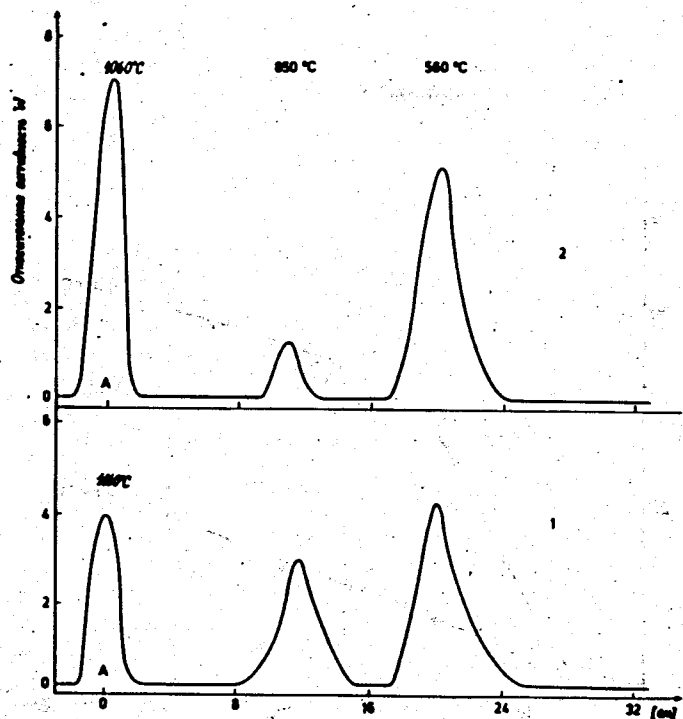


Рис. 2. Распределение ^{185}W по длине термохроматографической колонки в процессе сублимации из смеси $\text{Ta}_2\text{O}_5 + ^{185}\text{W}$ / 1 - 1160°C , 2 - 1060°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 414$ мм рт.ст., скорость газа-носителя 15 н.мл/мин/, время 15 мин/.

Рис. 3. Улетучивание W^* из облученного $\text{Ta}_{\text{мет}}$ в зависимости от $P_{\text{H}_2\text{O}} / t = 1160^\circ\text{C}$, время 40 мин, скорость газа-носителя 15 н.мл/мин. Активность вольфрама, возгоняемого при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 414$ мм рт.ст., была принята за 100/.

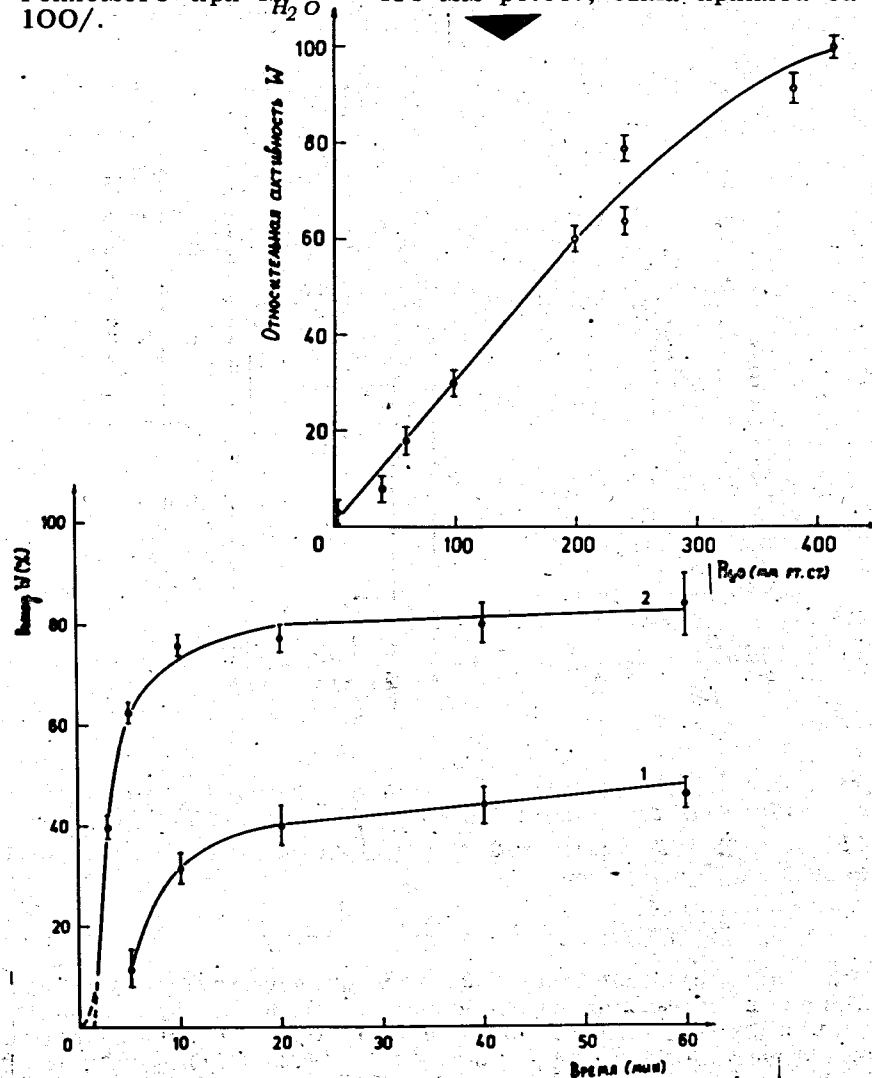


Рис. 4. Улетучивание W^* (%) из облученного $\text{Ta}_{\text{мет}}$ /-0,5 г/1/ и $\text{Au}_{\text{мет}}$ /-0,5 г/2/ в зависимости от времени / $t = 1160^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 414$ мм рт.ст., скорость газа-носителя 15 н.мл/мин/.

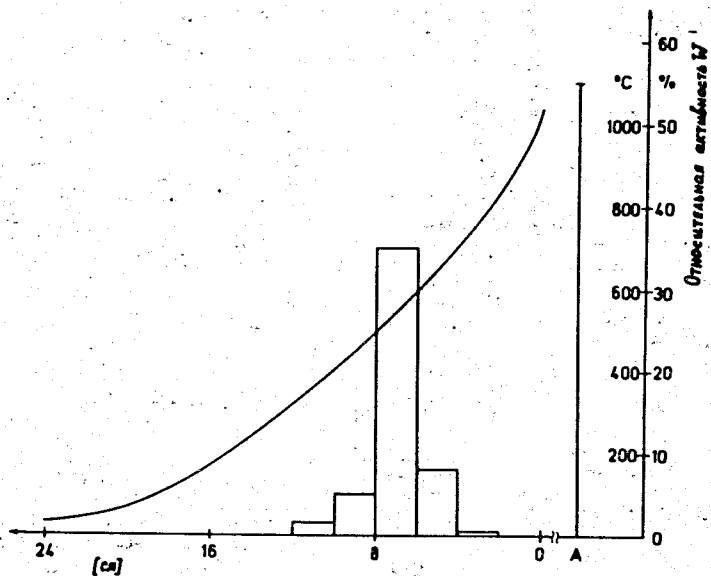


Рис. 5. Распределение W^* по длине колонки, при сублимации его из облученного $T_{a_{мет}}/t = 1160^\circ\text{C}$, $P_{H_2O} = 414$ мм рт.ст., время сублимации 40 мин, скорость газа-носителя 15 н.мл/мин/.

Рис. 6. Распределение летучих радиоактивных соединений в термохроматографической колонке при сублимации их из расплава облученного золота в токе $O_2 + H_2O$ в зависимости от времени $t = 1160^\circ\text{C}$, $P_{H_2O} = 414$ мм рт.ст., скорость газа-носителя 15 н.мл/мин; 1 - 5 мин; 2 - 10 мин; 3 - 20 мин; 4 - 40 мин, --- W , — Ir , - - - Re , — Os , — Hg , А - ампула, П - ловушка.

