

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-425

P12-96-425

Ю.Т.Чубурков, Ким Сон Чун, С.Н.Тимохин, А.Г.Белов,  
Л.К.Альперт

К ВОПРОСУ ОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

1996

## 1. Введение

Термохроматографические, ТХ, и газохроматографические, ГХ, методы помимо их прямого назначения (разделение компонентов смеси) все большее значение приобретают в исследованиях физико-химических свойств короткоживущих радионуклидов.

Центральным вопросом подобных исследований является идентификация стехиометрического состава летучих соединений микроэлементов. С этой целью используют различные корреляции: температур адсорбции  $T_a$  (температура в максимуме пика адсорбции сорбата) и энтальпий адсорбции  $\Delta H_a^\circ$  с соответствующими энтальпиями испарения,  $\Delta H_v^\circ$ , и сублимации  $\Delta H_s$ . Однако на этом пути встречаются принципиальные трудности.

Адсорбционным материалом, наиболее часто используемым для ТХ- и ГХ- колонок, является кварцевое стекло,  $\text{SiO}_2$ . В работе<sup>[1]</sup> для ТХ-систем с открытыми (без насадки) колонками из кварца получено приближенное уравнение зависимости  $\Delta H_a^\circ$  от  $T_a$  для хлоридов и оксихлоридов:

$$\Delta H_a^\circ = [(8,8 \pm 0,4)m - 210,18 \pm 10,5 - (1,04 \pm 0,05)R \ln(-\alpha t_r \bar{V}_o / S_1 T_o)] T_a, \quad (1)$$

где  $m$  - число атомов в молекуле летучего соединения;  $R$  - газовая постоянная,  $\alpha$  - отрицательный градиент на ТХ-участке колонки;  $t_r$  - время опыта или время жизни изотопа, если  $T_{1/2}$  меньше времени опыта;  $\bar{V}_o$  - расход газа-носителя при стандартных условиях;  $S_1$  - площадь рабочей поверхности колонки, приходящаяся на единицу ее длины;  $T_o$  - стандартная температура (обычно 298 К). Значения  $\Delta H_a^\circ$ , оцененные с

помощью уравнения (1) по данным разных работ, в которых использовали "одинаковые" ТХ-системы, все же различаются между собой. Этот факт, видимо, объясняется тем, что в ТХ-системах условия, от которых зависит состояние рабочей поверхности сорбента, в разных опытах не всегда одинаково контролировали.

Известно<sup>[2,3]</sup>, например, что  $\text{SiO}_2$  гидроксيليруется под действием паров  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствующих в атмосфере.

Процесс дегидроксилирования является весьма медленным, группы  $\text{OH}^-$  полностью удаляются с поверхности лишь при высокой температуре (1427 К). Однако активные галогенирующие агенты ( $\text{SOCl}_2$ ,

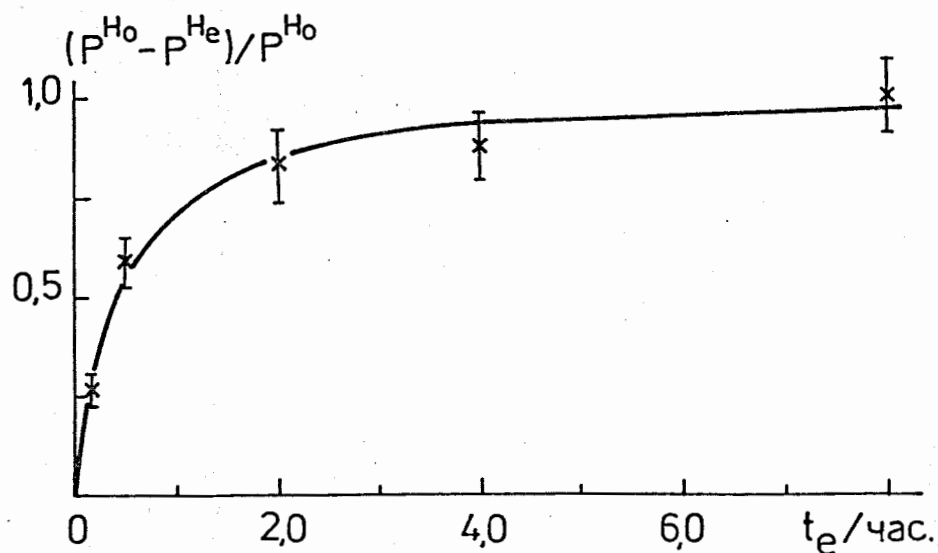


Рис.1 Зависимость  $(p_{H_0} - p_{H_e}) / p_{H_0} - t_e$ , где  $t_e$  - время пропускания газаносителя ( $\text{Ar} + \text{SOCl}_2$  при 473К и  $P_{\text{SOCl}_2} = 0,16$ атм.) через колонку.

$\text{VBr}_3 + \text{Br}_2$ , которые наиболее часто используются в рассматриваемых здесь работах), присутствующие в газе-носителе, вытесняют с поверхности группы  $\text{OH}^-$ , заменяя их на  $\Gamma^-$  ( $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Показано<sup>[1]</sup>, что равновесие такого процесса практически наступает за 2-3 часа, см. также рис.1.

Равновесное отношение чисел указанных выше ионов на единице поверхности колонки, очевидно, зависит от соотношения упругости паров  $\text{H}_2\text{O}$  и галогенирующих агентов в газе. Полная галогенидная модификация  $\text{SiO}_2$  наступает лишь при глубокой осушке газа-носителя.

При глубокой осушке и длительной (около 3 часов) предварительной продувке системы рабочей хлоридной смесью значения  $\Delta H_a^0$  сорбатов по абсолютной величине были близки к энтальпии испарения,  $\Delta H_v^0$ , при температуре кипения,  $T_b$ , соответствующих веществ, т.е. найдено правило

$$|\Delta H_a^0| \approx \Delta H_v^0 \quad (2)$$

Ниже такие условия и данные, полученные при этом, будем называть условно "идеальными". Например, осушку газа-носителя в работе<sup>[4]</sup> производили с помощью  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , а в работе<sup>[1]</sup> в систему осушки дополнительно подключали разные ловушки для  $\text{H}_2\text{O}$ , в том числе силикагель  $\text{MgO}$  и фильтр из цеолита при 250 К. Значения энтальпии и температуры адсорбции, полученные при других условиях, будем обозначать как  $\widehat{\Delta H}_a^0$  и  $\widehat{T}_a$ .

Энтальпии адсорбции  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{NbCl}_5$ , вычисленные по уравнению (1), по данным<sup>[1]</sup>,  $-\Delta H_a^0 / \text{кДж моль}^{-1}$ , равны:  $63,4 \pm 1,5$ ;  $60,3 \pm 1,1$  и  $46,5 \pm 1,0$ , и по данным<sup>[4]</sup>,  $\widehat{\Delta H}_a^0 / \text{кДж моль}^{-1}$ , равны:  $71,8 \pm 3,1$ ;  $68,1 \pm 2,8$  и  $55,3 \pm 2,5$ , соответственно.

Значения соответствующих  $\Delta H_v^0 / \text{кДж моль}^{-1}$  равны:  $65,3$ <sup>[5]</sup>;  $60,3$ <sup>[6]</sup> и  $46,8$ . Последняя величина оценена приближенно по уравнению  $\Delta H_v^0 = RT_b [\ln(T_b) + 4,573]$  по Трутону - Хильдебранту при  $T_b = 520$  К [7].

Видно, что для всех упомянутых выше хлоридов значения отношений  $\Delta H_a^0 / \widehat{\Delta H}_a^0$  значимо не отличаются друг от друга и средняя их величина в данном случае равна  $0,87 \pm 0,03$ . Таким образом, если необходимо сравнить поведение определенного ряда сорбатов по результатам разных опытов, то достаточно знать поведение хотя бы одного из них в "идеальной" системе.

Кроме того, на адсорбционные свойства поверхности ТХ-колонки по-

мимо химически активных агентов, аналогичных упомянутым выше, могут оказывать влияние и химически устойчивые по отношению  $\text{SiO}_2$ , например, галогениды щелочных металлов. Результаты работ<sup>[4,8]</sup> могут быть рассмотрены в качестве иллюстрации такого влияния. Две серии опытов выполнены с  $\text{NbVg}_5$  в открытых ТХ-колонках в системе с  $\text{VBg}_3 + \text{Vg}_2$ . Отличие этих опытов состояло в том, что на входе в ТХ-колонку в опытах<sup>[8]</sup> был помещен фильтр из гранул  $\text{KBg}$  (773 К) для химического улавливания  $\text{Hf}$  и  $\text{Zr}$ .

Оценивая для  $\text{NbVg}_5$  с помощью уравнения (1) значения  $\Delta H_a^0$  по результатам работ<sup>[4,8]</sup>, получим, что в первом случае<sup>[4]</sup>,  $\Delta H_a^0 = (-57 \pm 2)$  кДж моль<sup>-1</sup> (по Тругону - Хильдебранту  $\Delta H_v^0 = 58,0$  кДж моль<sup>-1</sup>), т.е. в этих условиях выполняется правило (2), и их (условия) можно считать и для бромидных систем "идеальными", в упомянутом выше смысле. Это указывает на то, что в газе-носителе при макроколичествах  $\text{VBg}_3$  равновесная упругость водяных паров достаточно низка и система поэтому достигает "идеального" состояния.

Если в присутствии паров галогенидов щелочных металлов значения энтальпий и температур адсорбции обозначить  $\Delta \bar{H}_a^0$  и  $\bar{T}_a$ , то по данным работы<sup>[8]</sup> с помощью того же уравнения (1) для  $\text{NbVg}_5$  будем иметь  $\Delta \bar{H}_a^0 = (-74 \pm 4)$  кДж моль<sup>-1</sup>, т.е. в этом случае система далека от "идеальной".

Можно видеть, что для  $\text{NbVg}_5$  в системах<sup>[4,8]</sup> разница  $\Delta \bar{H}_a^0 - \Delta H_a^0 = (-17 \pm 5)$  кДж моль<sup>-1</sup> является значимой величиной. Отметим, что она (разница) близка к стандартной энтальпии образования двойного соединения  $\text{KNbVg}_6$ ,  $\Delta H_f^0 = (-22 \pm 2)$  кДж моль<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, т.е.:

$$\Delta \bar{H}_a^0 \approx \Delta H_a^0 + \Delta H_f^0. \quad (3)$$

Возможно, выражение (3) не является исключением, а представляет собой также правило для систем, сорбент которых покрыт молекулами галогенидов щелочных металлов, с которыми, как показано в работе<sup>[9]</sup>, пентагалогенид и оксигалогенид  $\text{Nb}$  образуют двойное соединение.

В соответствии с вышесказанным, видимо, правила (2) и (3) можно использовать для приближенного определения значений  $\Delta H_v^0$  и  $\Delta H_f^0$ , если стехиометрический состав молекул сорбата известен, так же как и для определения стехиометрического состава молекул, если  $\Delta H_v^0$  или  $\Delta H_f^0$  соответствующих веществ определены другим способом. В противных случаях для идентификации сорбата, очевидно, необходимо иметь какой-то дополнительный критерий.

В настоящей работе для идентификации стехиометрического состава соединений (хлоридов и оксихлоридов)  $\text{Mo}$  и  $\text{Te}$  наряду с правилом (2), которое выполняется в "идеальных" системах, использовали сопоставление относительных выходов наиболее вероятных соединений, полученных расчетным и экспериментальным путями.

## 2. Экспериментальная часть

Исследуемые изотопы  $^{97}\text{Zr}$ ,  $^{97}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{132}\text{Te}$  и  $^{99}\text{Tc}$  получали при делении  $^{235}\text{U}$  (под действием тепловых нейтронов на микротроне ЛЯР МТ-25) в виде атомов отдачи, тормозящихся в газе. Из ампулы с мишенью ( $^{235}\text{U}$ ) указанные нуклиды выносили с помощью аэрозолей из углерода "С", а в других опытах из "KBg". Аэрозоли из "С" улавливали на фильтр из активированного угля, который затем сушили, помещали в стартовую зону ТХ-колонки из кварцевого стекла. Аэрозоли из "KBg" улавливали на фильтр из кварцевого порошка, который затем обрабатывали  $\text{HNO}_3$ . Раствор, содержащий радионуклиды, выпаривали и переносили на кварцевый порошок, который прокаливали или сушили и помещали в стартовую зону ТХ-колонки.

Температуру вдоль ТХ-колонки измеряли с погрешностью 2-3 К. В качестве хлорирующего агента использовали  $\text{SOCl}_2$  ( $P_{\text{SOCl}_2} \approx 0,16$  атм), при комнатной температуре пропускали газ-носитель  $\text{Ag}$  со скоростью  $\bar{V}_0 = 0,5$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Колонки имели площадь поверхности на 1 см длины  $S_1 = 0,942$  см<sup>2</sup>. Длительность опыта составляла 1,5 часа, предварительная подготовка колонки заключалась в ее продувке рабочей смесью в течение 2-х часов. Осушку газа осуществляли с помощью ловушки из силикагеля,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)$  и цеолита А при комнатной температуре. В этих опытах  $\text{Ag}$  дополнительно очищали от  $\text{O}_2$ , пропуская его через фильтр из активированной водородом меди ( $T = 523$  К). Концентрация следов  $\text{O}_2$  в этих условиях не должна быть ниже  $10^{-11}$  атм из-за проницаемости стенок колонки.

В другой серии опытов при прочих равных условиях газом-носителем вместо  $\text{Ag}$  был воздух, в котором  $P_{\text{O}_2} \approx 0,2$  атм.

Схема установки дана в<sup>[1]</sup>. В опытах с  $\text{Ag}$  исходное вещество, содержащее радионуклиды, перед постановкой в стартовую зону сушили 2 часа при 473 К. В опытах с воздухом его сушили 30 мин при 423 К, чтобы уменьшить последствия контакта вещества с атмосферой. При

этом вместе с веществом в стартовую зону попадали оставшиеся после сушки следы воды, которые снижали выход летучих соединений Zr и, очевидно, степень хлоридной модификации<sup>[1]</sup> сорбата в ТХ-части колонки. Однако на образование летучих соединений Mo и Te они не оказывали заметного влияния. Оценка показала, что, например, соотношение выходов соединений Mo и Te качественно не меняется, если в качестве исходных форм использовать  $H_2MoO_4$  и  $H_2TeO_3$ , см. ниже. Кроме того, необходимо отметить, что вопрос об исходной форме микрокомпонента в "стартовой зоне" колонок в опытах на пучках ускорителей при режиме он-лайн остается открытым. Однако в опытах на лабораторных установках (офф-лайн) исходная форма микрокомпонента иногда может быть задана. Очевидно, в этом режиме можно задать разные формы микроэлементов, см. ниже.

Например, в случае аэрозоли "С" предполагалось исходное соединение:  $[MO_x]$  при  $x=0, 1$  и  $2$ , т.е.  $[M]$ ,  $[MO]$  и  $[MO_2]$ , где M: Zr, Nb, Mo, Te и Tc. В случае аэрозоли "KBr" можно принимать, например, для Te  $x=2$  и для Mo  $x=3$ .

Сканирование колонки проводили с помощью  $\gamma$ -детектора, Ge(Li), через щели шириной 3 и 5 см. Относительную  $\gamma$ -активность нуклида на измеряемом участке колонки,  $P(E)$ , откладывали на термохроматограммах в зависимости от его (участка) порядкового номера,  $N^\circ$ , вдоль ТХ-колонки. На рис.2 экспериментальный одиночный пик, например,  $ZrCl_4$  имеет полуширину на полувысоте, равную 3 см (10 К). Отсюда можно видеть, что соседние пики можно, хотя бы приближенно, разрешить, если их  $\hat{T}_a$  отличаются на  $10 \div 15$  К.

В случае образования нескольких  $N$ , соединений одного элемента производили приближенное разложение термохроматограмм, исходя из наблюдаемых значений  $\hat{T}_a$ . Идентификацию сорбата проводили, если относительный экспериментальный выход данного соединения  $P_i(\Theta)$  был не намного меньше или превышал 10%.

В опытах для всех нуклидов сумма парциальных давлений летучих соединений  $\sum_N P_{MO_yCl_z} = A_o T_{1/2} RT_S / \ln 2 AV_S \simeq n \cdot 10^{-17}$  атм, где  $A_o$  - сумма  $\gamma$ -распадов нуклида, сорбированного в ТХ-части колонки,  $A$  - число Авогадро,  $T_S$  и  $V_S$  - температура и общий расход газа в стартовой зоне колонки, соответственно. Условные средние значения  $\bar{P}_{MO_yCl_z} = (\sum_N P_{MO_yCl_z}) / N$  при расчетах были приняты равными  $6 \cdot 10^{-18}$  атм.

Кроме того, в отдельных опытах определили степень хлоридной мо-

дификации  $SiO_2$  в зависимости от времени пропускания рабочей газовой смеси ( $Ar + SOCl_2$ ) через колонку при  $T=423$  К.

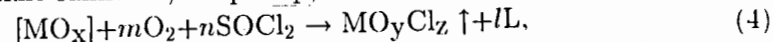
Группы  $Cl^-$ , успевшие фиксироваться за время опыта,  $t_e$ , на поверхности  $SiO_2$ , смывали дистиллированной водой с  $pH=pH_o$ . При этом, из-за реакции:  $\equiv Si-Cl + H_2O \rightarrow \equiv Si-OH + HCl$ , протекающей на поверхности экспонированной колонки, pH раствора на выходе из нее уменьшался и становился равным  $pH_e$ . (Рис.1). См. также работу [17], в которой предложен данный метод определения степени хлорирования  $SiO_2$ .

### 3. Способ оценки относительных выходов соединений, образуемых микроэлементом

Однозначно ответить на вопрос: в какой химической форме атом отдачи попадает в реакционное пространство ТХ-колонки, где ему предстоит образовывать летучие соединения, не всегда представляется возможным. Поэтому при расчетах в качестве исходных форм элемента рассматриваются несколько наиболее вероятных форм  $[MO_x]$  (где  $x=0, 1, 2, 3$ ). Квадратные скобки обозначают, что для расчетов используются стандартные энтальпии,  $\Delta H_{f_{298}}^\circ$ , и энтропии,  $\Delta S_{f_{298}}^\circ$ , образования этих веществ в твердом состоянии, которые условно принимаются для описания образования молекул данного вещества в адсорбированном состоянии.

В данном случае принято, что замена адсорбированного состояния отдельных частиц на твердое состояние соответствующих веществ не должна внести существенных отклонений в оценочные значения относительных выходов близких по свойствам летучих соединений (хлоридов и оксихлоридов) одного и того же элемента.

Общее выражение для реакций образования наблюдаемого в опыте конечного числа,  $N$ , летучих соединений элемента,  $M$ , в хлоридной системе можно записать, например, в виде



где  $x, y, z, m, n$  и  $l$  являются коэффициентами, которые могут принимать значения от 0 до числа, соответствующего высшему окислительному состоянию элемента, L - это все газообразные продукты реакций, которые не содержат микроэлемента, а являются продуктами взаимодействия  $\text{SOCl}_2$  с реагентами:  $[\text{MO}_x]$  и  $\text{O}_2$ .

Стрелка  $\uparrow$  в уравнении (4) указывает на сдвиг равновесия вправо всех реакций, идущих с образованием газообразных молекул микроэлементов, которые покидают поверхность реакционной зоны. Следовательно, в достаточно длительных опытах такие реакции даже при относительно невысоких значениях их констант равновесия и даже при относительно низких температурах могут быть доведены до конца. Однако процессы последовательного образования нелетучих форм микроэлементов с  $z=0$  и  $y=x+1$ , идущие по реакциям (4), являются строго равновесными процессами т.е. соотношение выходов нелетучих форм:  $\text{MO}$ ,  $\text{MO}_2$  и  $\text{MO}_3$  будет определяться в данных условиях соотношением констант реакций их образования и степенью накопления предыдущих нелетучих форм элементов.

Стандартная константа равновесия реакции,  $K_r^o$ , (при нормальных условиях) может быть определена из соотношения

$$\ln K_r^o = -\Delta Z_T^o / RT, \quad (5)$$

где  $\Delta Z_T^o$  - стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции, как известно, в первом приближении равен

$$\Delta Z_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o. \quad (6)$$

В условиях опыта при  $\ln P_{[\text{MO}_x]} = 0$  для летучих соединений, образующихся по любому из каналов (4'), при  $m=0$  и (4'') при  $m \neq 0$  имеем:

$$\ln P_{\text{MO}_y\text{Cl}_z} = \ln K_r^o + m \ln P_{\text{O}_2} + n \ln P_{\text{SOCl}_2} - l \ln P_L, \quad (7)$$

где  $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{SOCl}_2}$  и  $P_L$  - парциальные давления соответствующих макро- и микрокомпонентов в газе-носителе данной системы. Из уравнения (4) можно видеть, что на одну молекулу  $\text{MO}_y\text{Cl}_z$  образуется  $l$  молекул L.

С целью учета вероятности образования разных соединений микроэлементов на одно столкновение с необходимыми газообразными молекулами при данном значении  $x$  по каналам (4') и (4'') введем величины, которые определим как

$$\varphi_i' = \ln(P_{\text{MO}_y\text{Cl}_z})/n \quad \text{и} \quad (7')$$

$$\varphi_i'' = \ln(P_{\text{MO}_y\text{Cl}_z})/(m+n), \quad (7'')$$

соответственно. Общую вероятность выхода каждого соединения по обоим каналам запишем в виде суммы:

$$\bar{\varphi}_i = \varphi_i' + \varphi_i'' \quad (8)$$

Можно показать, что погрешность  $\varphi'$  и  $\varphi''$  будет составлять не более 5%, если в первом приближении вместо  $P_L$  взять средние значения  $\bar{P}_L = \bar{P}_{\text{MO}_y\text{Cl}_z}$ . При этом отметим, что коэффициенты  $l$  и  $n$  (или  $n+m$ ) в основном близки между собой, и поэтому в дальнейшем их отношениями можно пренебречь.

С целью учета того обстоятельства, что число соединений N для каждого микроэлемента является конечным числом, получим нормированные величины, которые в дальнейшем при потенцировании должны быть больше единицы, как и  $\bar{\varphi}_i$ :

$$\hat{\varphi}_i = \frac{\bar{\varphi}_i}{\sum_N \bar{\varphi}_i} \times 100. \quad (9)$$

Далее определим, какую часть,  $j_i$ , от всех молекул всех N соединений составляет число молекул i-соединения по выражению

$$j_i = e^{\hat{\varphi}_i - \hat{\varphi}_0}, \quad (10)$$

где  $\hat{\varphi}_0$  является значением  $\hat{\varphi}_i$  того соединения, число молекул которого,  $j_0 = e^{\hat{\varphi}_0}$ , принимаем за одну часть. Значения относительных выходов,  $P_i(x)$ , в процентах (см. табл.1-4) получаем, приравняв сумму  $\sum_N j_i$  к 100%.

Символ (x) означает, что  $P_i(x)$  оценены для исходной формы  $[\text{MO}_x]$  при данном значении (x).

#### 4. Результаты и обсуждения

Термохроматограммы  $^{97}\text{Zr}$ ,  $^{97}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{132}\text{Te}$  и  $^{99}\text{Tc}$ , изображенные на рис. 2 и 3, получены в хлоридных системах при газе-носителе аргоне и аэрозолях "С" и "КВr", соответственно. Отметим, что  $\bar{T}_a$  сорбатов Zr, Te имеют одинаковые значения в обеих рассматриваемых системах, т.е. степени хлорирования поверхности  $\text{SiO}_2$  и  $\Delta H_a^o / \Delta \hat{H}_a^o$  в этих системах одинаковы, см. табл. 1 и 2. Поэтому они (системы) отличались лишь исходными формами нуклидов в стартовой зоне колонки, см. экспериментальную часть. Так как значения  $\Delta H_a^o$  в подобных "идеальных" системах были определены<sup>[1]</sup> для  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{NbCl}_5$ , см. табл.1, то в обоих случаях коэффициенты  $\Delta H_a^o / \Delta \hat{H}_a^o = 0,81$ .

Если рис.2а и 3а, на которых изображены результаты 4-х опытов, наложить друг на друга, то для  $^{99}\text{Mo}$  на них можно отметить по крайней мере шесть максимумов пиков.  $T_a/k$ , определенные с погрешностью не более 3 % равны: (1) - ~ 400, (2) - 378, (3) - 360, (4) - 340, (5) - 323 и (6) - 310 К.

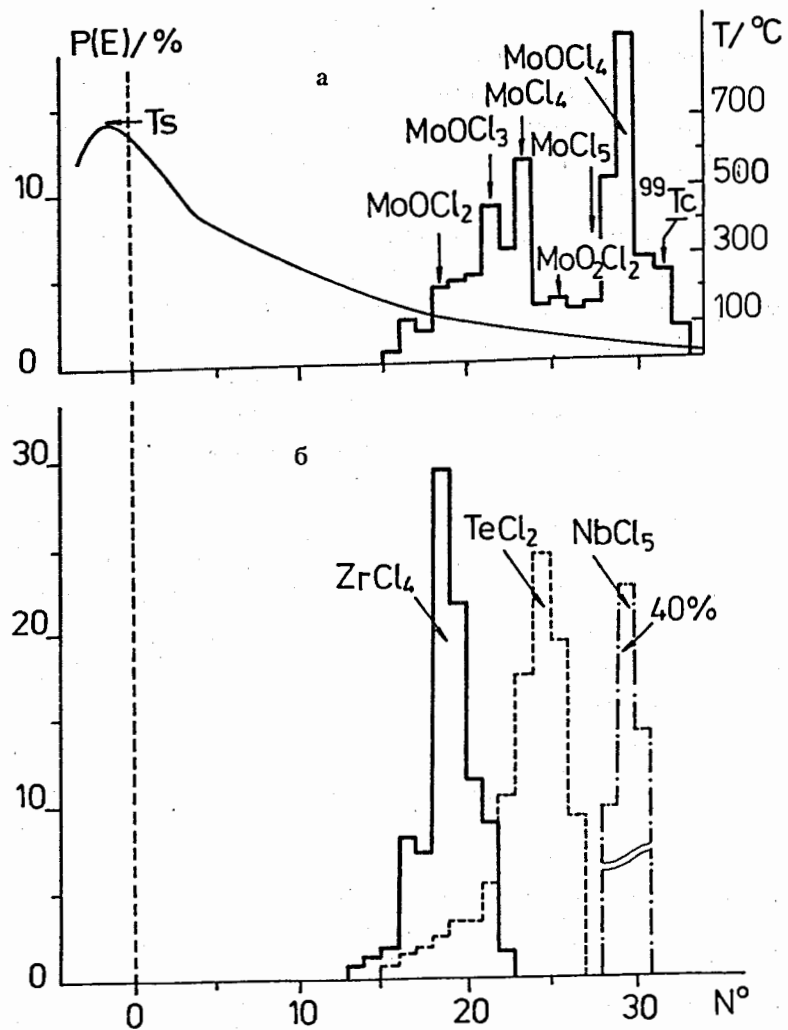


Рис.2 Термохроматограммы

а) <sup>99</sup>Mo и <sup>99</sup>Tc

б) <sup>97</sup>Zr, <sup>97</sup>Nb и <sup>132</sup>Te

условия: "С", Ar, P<sub>SOCl<sub>2</sub></sub>=0,16 атм., P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-11</sup>атм, T<sub>S</sub>=973K

P(E) - доля (%) атомов нуклида, адсорбированных на измеряемом участке длиной 3см.

N° - номер участка. Расстояние от стартовой зоны, L=3N°см

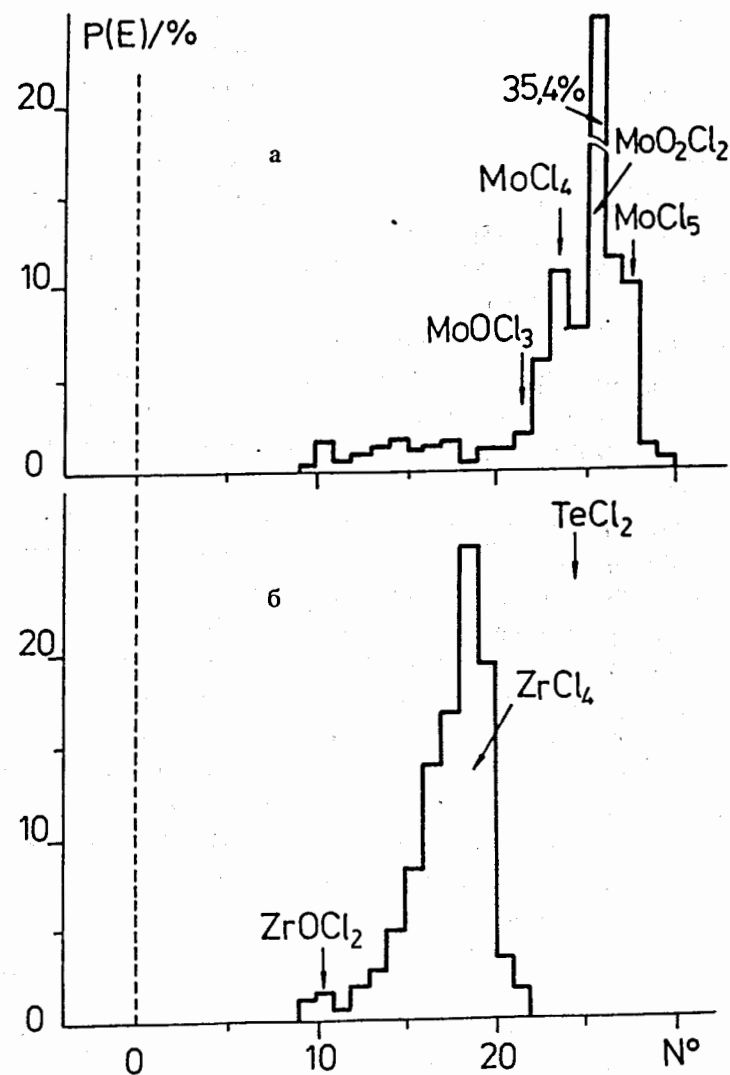


Рис.3 Термохроматограммы

а) <sup>99</sup>Mo

б) <sup>97</sup>Zr и <sup>132</sup>Te

условия: "KBr", остальное см.рис.2

Сопоставляя по имеющимся данным относительную летучесть известных хлоридов и оксихлоридов Мо с указанными выше  $T_a$ , в табл.1 в порядке увеличения летучести помещены шесть летучих соединений Мо. Седьмым летучим соединением, очевидно, является высший хлорид  $MoCl_6$ , место которого в этом ряду не определено. Оценка показывает, что  $MoCl_6$  при большинстве экспериментальных условий имеет пренебрежимо малый выход и его идентификацию во всех опытах не проводили. Хотя по  $T_b=580K$  он менее летуч, чем  $MoOCl_4$ , видимо, более летуч, чем  $MoOCl_3$  и  $MoCl_5$ .

При выборе соответствующего стехиометрического состава соединения Мо, сорбированного в данном пике, дополнительно учитывали согласованность значений относительных выходов, полученных экспериментальным (см.рис.2а и 3а) и расчетным путями (см.табл. 1 и 2а и их приложения).

Из указанных выше данных можно видеть, что в одинаковых ТХ-опытах при замене "С" на "КВг" число пиков Мо сильно различается. Объяснить это можно лишь упомянутым выше различием исходного состояния атомов  $^{99}Mo$  в стартовой зоне ТХ колонки в этих опытах. Атомы  $^{99}Mo$ , собранные на "КВг", специально переводили в  $MoO_3$ , окисляя его азотной кислотой и прокаливая (473 К) осадок на воздухе, см.рис.3. Согласованность экспериментальных данных с расчетными при исходной форме  $[MoO_3]$ , см.табл.2а, являются надежным доказательством того, что способ оценки указанных величин и его точность удовлетворяют требованиям поставленной задачи (см.также [11], где при обработке макроколичеств  $WO_3$  тионилхлоридом при 973 К в основном также получали  $WO_2Cl_2$ ).

В экспериментах с "С" в стартовой зоне колонки, вероятно, могут присутствовать нуклиды в низших степенях окисления. Из данных табл.1 и ее приложения можно видеть, что более широкий спектр летучих соединений Мо, который наблюдается в этих опытах, см. рис.2а, по оценке можно получить лишь при исходных формах,  $[Mo]$  и  $[MoO_2]$ .

В опытах с воздухом в обеих ТХ-системах при снижении степени модификации сорбента из-за присутствия следов  $H_2O$  (см. рис.4а,б и сравни с рис.2а и 3а) пики Те и Мо смещены в сторону высоких температур, хотя их взаимное положение сохранилось.

Если при исходной форме  $[MoO_3]$ , т.е. при  $x=3$ , как в Аг, так и в воздухе, см. рис.3а и 4б, Мо образует в основном одно летучее соеди-

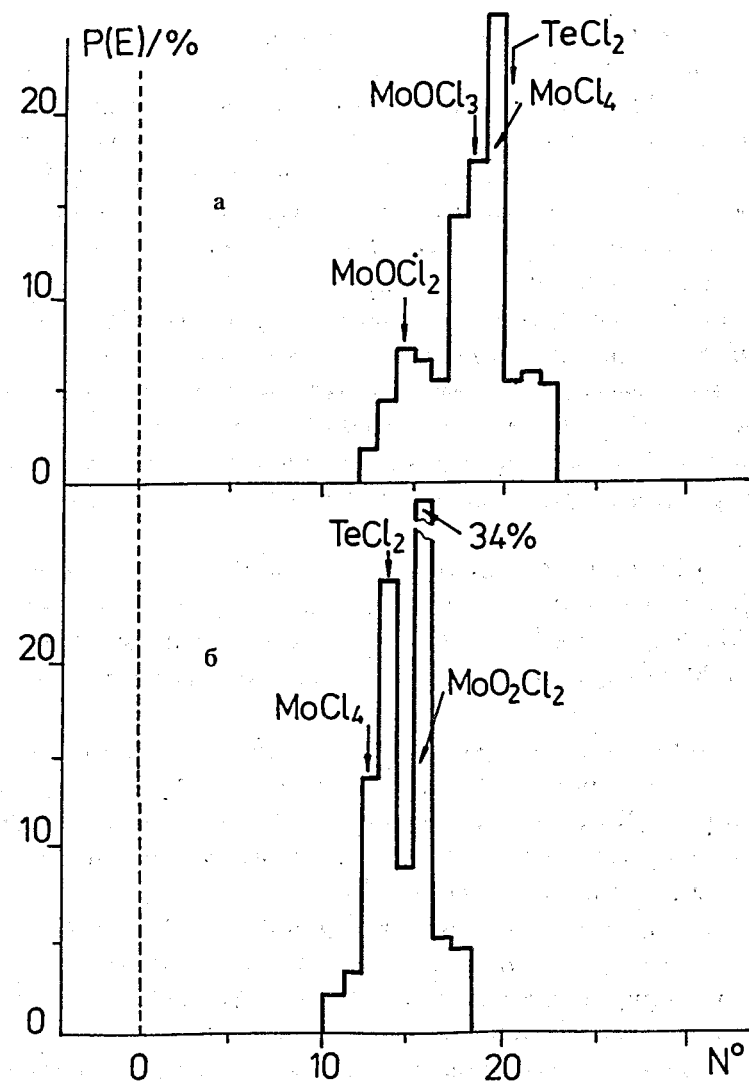


Рис.4 а) Термохроматограммы  $^{99}Mo$  и  $^{132}Te$   
условия: "С", воздух,  $P_{SOCl_2}=0,16$  атм,  $T_S=973K$ .  
б) Термохроматограммы  $^{99}Mo$  и  $^{132}Te$   
условия: "КВг", воздух,  $P_{SOCl_2}=0,16$  атм,  $T_S=973K$   
 $P(E)$ ,  $N^\circ$  - см. рис.2



нение, которое идентифицируется как  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (со значительно меньшими выходами присутствуют, видимо,  $\text{MoCl}_4$  и  $\text{MoOCl}_3$ ), то в опытах с "С" замена Ag на воздух значительно уменьшает число летучих соединений Mo, см. рис.2а и 4а. В присутствии  $\text{O}_2$ , очевидно, доля неокисленной формы [Mo] уменьшается и при этом значения  $P_i(\text{Э})$  и  $P_i(0)$ , полученные с помощью термодинамических расчетов, (см. табл.3 и приложение к ней) не согласуются между собой. Из этих расчетных данных также можно видеть, что на первой ступени реакций (4) при  $x=0$ , по оценке образуется 35% летучих соединений Mo, 63%  $\text{MoO}_2$  и 2%  $\text{MoO}_3$ . При длительности опыта 1,5 часа накопившиеся оксиды  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , очевидно, успевают полностью переходить в летучие соединения, см.табл.3, где показаны расчетные значения  $P_i(0,2)$ , которые учитывают полные выходы летучих соединений в двух ступенях реакций (4) при  $x=0$  и  $x=2$ . При этом  $P_i(\text{Э})$  и  $P_i(0,2)$  согласуются между собой.

Результаты (табл.1-3) показывают, что наименее летучими соединениями Mo, полученными в опытах, вероятно, являются низшие соединения:  $\text{MoOCl}_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$  и  $\text{MoCl}_4$ . А наиболее летучими соединениями являются  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MoOCl}_4$ , содержащие Mo в высшей степени окисления.

Промежуточное положение по летучести между  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MoOCl}_4$ , видимо, может занимать  $\text{MoCl}_5$  [12]. На рис.2а и 3а между пиками  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{MoOCl}_4$ , вероятно, присутствует небольшая адсорбционная зона еще одного летучего соединения, которым по имеющимся данным более вероятно может являться  $\text{MoCl}_5$ .

Сопоставляя результаты экспериментов и расчетов, можно видеть, что данное летучее соединение получается с разным относительным выходом при хлорировании разных нелетучих форм. Например,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  с наибольшим выходом образуется из  $\text{MoO}_3$ .

Из сказанного выше в разделе 3 можно ожидать, что в опытах онлайн с короткоживущими нуклидами вид их термохроматограмм, при прочих равных условиях, должен меняться в зависимости от их  $T_{1/2}$ . Например, такой эффект действительно можно заметить при сравнении термохроматограмм изотопов Mo и W, изображенных на рис.5[18] (распределение изотопов вдоль ТХ колонки определяли по дочерним нуклидам, которые в этих условиях не дают летучих соединений). В табл.4 (а и б) даны результаты оценок относительных выходов соедине-

Таблица 1

Данные ТХ-опытов (аэрозоль "С", Ag,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-11}$  атм.),  $P_{\text{ZnCl}_2} = 0,16$  атм., в стартовой зоне  $T_S = 973\text{K}$ ,  $P_i(\text{Э})$  и  $P_i(0,2)$ , см. приложение

№ п/п	$\text{Mo}_y\text{Cl}_z$	$-\alpha/K_{\text{см}^{-1}}$	$\bar{T}_a/K$	$\sim P_i(\text{Э})^+$ %	$P_i(0,2)^*$	$\hat{-\Delta H_g^0}$	$-\Delta H_g^0$	$\Delta H_g^0(1,2)$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_g^0(1,2)$	$\Delta Z_g^{0++}$	$\hat{-\Delta Z_g^{0++}}$
1	$\text{MoOCl}_2$	3,8	~ 400	n	11,2	82,4	66,8	-	-	-	22,4
2	$\text{MoOCl}_3$	3,8	378	20	23,2	74,6	60,4	-	108	-	21,1
3	$\text{MoCl}_4$	3,2	360	30	42,3	70,5	57,1	61,6[7]	(95,5)[7]	-	19,6
4	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	(3,0)	(340)†	n	1,7	66,4	53,8	-	89,6	-	18,3
5	$\text{MoCl}_5$	(2,8)	(323)†	n	8,6	60,1	48,7	54,4	80,4	-	17,2
6	$\text{MoOCl}_4$	2,6	310	34††	10,7	57,4	46,5	49,0	71,6	-	16,2
7	$\text{MoCl}_6$				2,4	-	-	-	79,6[7]	-	-
8	$\text{MoO}_2$				5,3	-	-	-	-	-	-
1	$\text{ZrCl}_4$	3,8	398	100		78,5	63,4**	65,3[5]	103,2	-	22,2
1	$\text{TeCl}_2$	3,0	348	100	100	74,1	60,0	61,1[15]	78,8[15]	-	18,9
2	$\text{TeCl}_4$							69,1[7]	115[7]	-	-
1	$\text{TcCl}_5$	1,0	300	100		53,3	49	50,2	82,9	-	13,4
1	$\text{NbCl}_5$	2,6	310	100	90xx	57,4	46,5**	49,4[15]	85[15]	-	16,2
2	$\text{NbOCl}_3$			>0	10xx						

+ см. рис. 2а,б и экспериментальную часть, n - не превышает 10%

\*  $P_i(0,2) = P_i(0) + 0,053P_i(2)$ , см. приложение, где даны результаты оценок при [Mo] и  $[\text{MoO}_2]$ .

++  $\Delta Z_g^0 = \Delta H_g^0 - \bar{T}_a \Delta S_g^0$ , где  $\Delta S_g^0 = -184 + 8,5n$ , n - число атомов в молекуле вещества [1].

† - в скобках приведены величины, полученные путем сопоставления рис. 2а и 3а.

Продолжение таблицы 1

xx - в работе<sup>[20]</sup> экспериментально показано, что при  $T_s=900\text{K}$  выход  $\text{NbOCl}_3$  в подобных условиях, см. текст, близок к 10%.

†† - высокое значение  $P_i(\ominus)$  может быть обусловлено присутствием некоторой доли атомов  $^{99}\text{Tc}$ .

\*\* -  $\Delta H_a^0$  - заимствованы из работы <sup>[1]</sup>, в данной системе коэффициент  $\Delta H_a^0/\Delta \bar{H}_a^0=0,81$ .

Значение  $\Delta H_a^0$  в скобках для  $\text{MoCl}_4$  является разницей энтальпий образования в твердом и газообразном состоянии.

Приложение к таблице 1

Термодинамические параметры и значения  $P_i(x)$  для соединений Mo, образующихся по реакциям (4), при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-11}$  атм.,  $P_{\text{SOCl}_2}=0,16$  атм.  $T_s=973\text{K}$

N° п/п	$\text{MoO}_y\text{Cl}_z$	$\varphi_i$ m=0	$\varphi_i^*$ m≠0	$\bar{\varphi}_i$	$\widehat{\varphi}_i$	$j_i$	$P_i(x)$	x
1	$\text{MoOCl}_2$	43,87	33,43	77,31	12,75	4,26	10,1	0
2	$\text{MoOCl}_3$	42,90	38,58	81,49	13,44	8,49	20,2	0
3	$\text{MoCl}_4$	45,55	40,33	85,88	14,17	17,54	41,7	0
4	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	32,72	33,29	66,01	10,89	0,66	1,6	0
5	$\text{MoCl}_5$	39,24	36,90	76,15	12,56	3,52	8,4	0
6	$\text{MoOCl}_4$	40,42	37,00	77,42	12,77	4,34	10,3	0
7	$\text{MoCl}_6$	34,88	33,64	68,52	11,30	1,00	2,4	0
8	$\text{MoO}_2$	25,45*	47,94	73,38	12,11	2,23	5,3	0
Сумма		606,17			42,05			
1	$\text{MoOCl}_2$	41,40	40,58	81,98	14,46	39,69	20,2	2
2	$\text{MoOCl}_3$	45,15	42,66	87,81	15,49	111,01	56,5	2
3	$\text{MoCl}_4$	47,78	30,39	78,17	13,79	20,24	10,3	2
4	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$	41,13	26,95	68,08	12,01	3,42	1,7	2
5	$\text{MoCl}_5$	42,40	30,71	73,11	12,90	8,29	4,2	2
6	$\text{MoOCl}_4$	42,77	32,77	75,54	13,33	12,74	6,5	2
7	$\text{MoCl}_6$	30,65	30,46	61,12	10,78	1,00	0,5	2
8	$\text{MoO}_3$	0,91*	40,11	41,02	7,24	0,03	>0,0**	2
Сумма		566,83			196,41			

\* -  $p=0$ .

\*\* - выход  $\text{MoO}_3$  при  $x=0$  составил около 0,1%

Таблица 2

Данные ТХ-опытов (аэрозоль "КВг", Ag,  $P_{\text{SOCl}_2} = 0,16$  атм.,  $T_3 = 973\text{K}$ ),  $P_i(\ominus)$  и  $P_i(\text{З})$  см. приложение

№ п/п	№ п/п	МоуCl <sub>2</sub>	-α/ Ксм <sup>-1</sup>	Т <sub>а</sub> / К	~ P <sub>i</sub> ( $\ominus$ ) <sup>*</sup>		P <sub>i</sub> (З)**	кДж моль <sup>-1</sup>				$-\Delta Z_i^{**}$
					+	%		$-\Delta H_i^{\circ}$	$-\Delta H_i^{\circ}$	$\Delta H_i^{\circ}$ (З)	$\Delta H_i^{\circ}$ (З)	
(А) P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-11</sup> атм.												
1	1	MoOCl <sub>2</sub>			+	1,9						-
2	2	MoOCl <sub>3</sub>			+	4,9					108	-
3	3	MoCl <sub>4</sub>	3,2	360	10	9,3	70,5	57,1	61,1 <sup>[7]</sup>	(95,5) <sup>[7]</sup>		19,6
4	4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,0	340	75	75,3	66,4	53,8				18,3
5	5	MoCl <sub>5</sub>	(2,8)	(323)	6	5,5	60,1	48,7	54,4	80,4		17,2
6	6	MoOCl <sub>4</sub>			+	2,7			49,0	71,6		-
7	7	MoCl <sub>6</sub>				- 0,4				79,6 <sup>[7]</sup>		-
1	1	ZrOCl <sub>2</sub>	(70)	(523)	+		110,6	89,6 <sup>†</sup>				58,4
2	2	ZrCl <sub>4</sub>	3,8	398	100		78,5	63,4	65,3 <sup>[5]</sup>	103,2		22,2
1	1	TeCl <sub>2</sub>	3,0	348	100		74,1	60,0 <sup>++</sup>	61,1 <sup>[7]</sup>	78,8 <sup>[15]</sup>		18,9
2	2	TeCl <sub>4</sub>							69,1 <sup>[7]</sup>	115 <sup>[7]</sup>		
(В) P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,2 атм.												
1	1	MoOCl <sub>2</sub>					2,6					-
2	2	MoOCl <sub>3</sub>			+	4,5					108	
3	3	MoCl <sub>4</sub>	7,1	500	20	8,2	101,4	56,8	61,6 <sup>[7]</sup>	95,5		
4	4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6,3	450	60	77,3	90,8	50,8		89,6		
5	5	MoCl <sub>5</sub>				3,7			54,4	80,4		
6	6	MoOCl <sub>4</sub>				3,5			49,0	71,6		
7	7	MoCl <sub>6</sub>				0,4				79,6 <sup>[7]</sup>		
1	1	TeCl <sub>2</sub>			100	100	106,6	60,0 <sup>++</sup>				
2	2	TeCl <sub>4</sub>				0						

Продолжение таблицы 2

\* - см. рис. За.б.

\*\* - P<sub>i</sub>(З) лишь для Mo, а Te - P<sub>i</sub>(2).

+ - явных пиков нет, но исключить присутствие данных соединений на уровне меньше 5% нельзя; соответствующие части колонки при P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,2 атм. - (В), не отмеченные знаком +, не измеряли.

† - по данным работ<sup>[1,10]</sup> согласно уравнению (1) для ZrOCl<sub>2</sub>·ΔH<sub>г</sub><sup>0</sup>/кДж моль<sup>-1</sup> равна: 79 и 89 соответственно.

\*\*+ - в системах (А) и (В) коэффициенты ΔH<sub>г</sub><sup>0</sup>/ΔH<sub>г</sub><sup>0</sup> равны: 0,81 и 0,56 соответственно, см. табл. 1, где даны ΔH<sub>г</sub><sup>0</sup> TeCl<sub>2</sub>.

Приложение к таблице 2

Термодинамические параметры и значения  $P_i(3)$  для соединений Mo, образующихся по реакциям (4), при  $P_{O_2}=0,2$  атм и  $10^{-11}$  атм,  $P_{SOCl_2}=0,16$  атм  $T_S=973$ К

N° п/п	MoO <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	$\varphi_i$		$\bar{\varphi}_i$	$\bar{\varphi}_i$	$j_i$	$P_i(3)$
		m=0	m≠0				
1	MoOCl <sub>2</sub>	41,52	48,52	90,04	13,70	5,76	2,6
2	MoOCl <sub>3</sub>	45,21	48,62	93,82	14,27	10,18	4,5
3	MoCl <sub>4</sub>	47,83	49,89	97,72	14,87	18,54	8,2
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58,38	54,14	112,52	17,12	175,92	77,3
5	MoCl <sub>5</sub>	40,76	51,81	92,57	14,08	8,41	3,7
6	MoOCl <sub>4</sub>	51,39	40,71	92,10	14,01	7,85	3,5
7	MoCl <sub>6</sub>	42,12	36,42	78,54	11,95	1,00	0,4
Сумма		657,31		227,65			
$P_{O_2} = 10^{-11}$ атм.							
1	MoOCl <sub>2</sub>	41,50	40,64	82,14	13,43	4,75	1,9
2	MoOCl <sub>3</sub>	45,20	42,69	87,89	14,37	12,16	4,9
3	MoCl <sub>4</sub>	47,83	43,90	91,79	15,00	22,99	9,3
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	57,6	47,2	104,62	17,10	187,14	75,3
5	MoCl <sub>5</sub>	40,31	48,30	88,61	14,48	13,69	5,5
6	MoOCl <sub>4</sub>	50,8	33,4	84,20	13,76	6,65	2,7
7	MoCl <sub>6</sub>	42,14	30,50	72,61	11,87	1,00	0,4
Сумма		611,85		248,38			

Таблица 3

Данные ТХ-опытов (аэрозоль "С", воздух,  $P_{SOCl_2}=0,16$  атм.,  $T_S=973$ К),  $P_i(0,2)$  и  $P_i(0,2)$ , см. приложение.

N° п/п	Mo <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	$T_a$ / К	$-\alpha$ / К <sub>см<sup>-1</sup></sub>	$\sim P_i(0,2)$ %	$P_i(0,2)$	$\Delta H_g^\circ$	$\Delta H_g^\circ$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_g^\circ$	$-\Delta Z_g^\circ$
1	MoOCl <sub>2</sub>	449	5,7	30	21,8(28)*	70,1	-	-	26,8
2	MoOCl <sub>3</sub>	408	4,0	50	34,1(44)	60,1	-	108	23,0
3	MoCl <sub>4</sub>	390	3,8	20	21,4(28)	57,4	61,6[10]	(95,5)[10]	21,8
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				4,6				
5	MoCl <sub>5</sub>				5,3		54,4	80,4	
6	MoOCl <sub>4</sub>				9,5		49,0	69,7	
7	MoCl <sub>6</sub>				1,3				
8	MoO <sub>3</sub>				2,0				
1	TeCl <sub>2</sub>	378	3,8	100	100	60,0**	61,1[10]	78,8[11]	20,6
2	TeCl <sub>4</sub>				1	80,5	69,1[10]	115[10]	

\* - см. рис. 4а,  $\gamma$ -активность, составляющую менее 5% не измеряли, поэтому  $P_i(0,2)$  в скобках даны по отношению к сумме выходов также трех соединений (MoOCl<sub>2</sub>, MoOCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>4</sub>).  
\*\* -  $\Delta H_g^\circ$  TeCl<sub>2</sub> взята из табл.1, для данной системы  $\Delta H_g^\circ / \Delta H_g^\circ = 0,745$ .

Приложение к таблице 3

Термохроматографические параметры и значения  $P_i(x)$  для соединений Mo, образующихся по реакциям (4), при  $P_{O_2}=0,2$  атм.,  $P_{SOCl_2}=0,16$  атм  $T_S = 973K$

N°		$\varphi_i$	$\varphi_i$	$\bar{\varphi}_i$	$\bar{\varphi}_i$	$j_i$	$P_i(x)$	x
п/п	MoO <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	m=0	m≠0					
1	MoOCl <sub>2</sub>	43,88	45,29	89,17	12,79	8,26	6,7	0
2	MoOCl <sub>3</sub>	42,90	46,49	89,39	12,82	8,53	6,9	0
3	MoCl <sub>4</sub>	45,55	48,24	93,79	13,45	16,03	13,0	0
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32,72	45,15	77,87	11,17	1,63	1,3	0
5	MoCl <sub>5</sub>	39,24	42,83	82,07	11,77	2,99	2,4	0
6	MoOCl <sub>4</sub>	40,42	44,90	85,33	12,24	4,76	3,9	0
7	MoCl <sub>6</sub>	34,88	49,57	74,45	10,68	1,00	0,8	0
8	MoO <sub>2</sub>	49,17*	55,84	105,01	15,06	80,15	65,0	0
Сумма				697,09		123,35		
1	MoOCl <sub>2</sub>	41,40	48,49	89,89	13,71	32,56	23,2	2
2	MoOCl <sub>3</sub>	45,15	48,59	93,74	14,29	58,60	41,8	2
3	MoCl <sub>4</sub>	47,78	38,30	86,07	13,13	18,19	13,0	2
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41,13	38,80	79,94	12,19	7,14	5,1	2
5	MoCl <sub>5</sub>	42,40	36,64	79,04	12,05	6,22	4,4	2
6	MoOCl <sub>4</sub>	42,77	40,67	83,45	12,72	12,19	8,7	2
7	MoCl <sub>6</sub>	30,65	36,39	67,05	10,22	1,00	0,7	2
8	MoO <sub>3</sub>	24,62	51,97	76,60	11,68	4,29	3,1	2
Сумма				655,77		140,21		

\* - n=0

ний W и Mo для условий близких к экспериментальным. Из данных, помещенных на рис.5, и в табл.4 можно видеть, например, что расчетные данные, полученные при исходной форме [MO<sub>3</sub>], где M=Mo и W, удовлетворительно согласуются с экспериментом лишь для <sup>90</sup>Mo (5,7 час) и <sup>174</sup>W (29 мин). А относительные выходы летучих соединений, <sup>87</sup>Mo (14,6 с) и <sup>89</sup>Mo (2,15 мин), <sup>164</sup>W (6,3 с) и <sup>167</sup>W (20 с) лучше описываются расчетными данными при исходных формах [M] и [MO<sub>2</sub>].

Доля высокотемпературных сорбатов Mo и W, в которых они находится, очевидно, в более низких степенях окисления, в этих экспериментах уменьшается при увеличении T<sub>1/2</sub> изотопов Mo и W. В расчетах при изменении x от 0 до 3, т.е. при переходе от первой ко второй и третьей ступеням реакции (4), наблюдается аналогичное уменьшение их (таких сорбатов) доли. Очевидно, что нуклиды с T<sub>1/2</sub> < 6 с смогут участвовать во второй, тем более в третьей ступенях подобных реакций с еще меньшей вероятностью.

Следует заметить, что при низких температурах скорости реакций хлорирования становятся значительно ниже. Поэтому переход сорбированного [WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в газообразное соединение WOCl<sub>4</sub> в этой системе может потребовать длительного времени, но этот переход исключить нельзя. Например, в ТХ-экспериментах при увеличении их времени проведения с 3-х до 30 часов [13,14] действительно наблюдается смещение пика <sup>176</sup>W(2,5 часа) с 423 К на 373 К. Относительно долгоживущий изотоп <sup>176</sup>W, очевидно, успевает хлорироваться в присутствии O<sub>2</sub> при x=3. Поэтому он (<sup>176</sup>W) в основном образует соединение WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см.табл.4, которое в этих условиях имеет T<sub>a</sub> ≈ 423 К. Однако за 30 часов при 423 К [WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в большой степени, видимо, переходит в более летучее соединение WOCl<sub>4</sub>, имеющее в этих условиях T<sub>a</sub>=373 К (равновесие данной реакции смещено вправо, т.к. при этом образуется летучее соединение, см. раздел 3).

Поведение Nb, Ta, Zr и Hf ранее [1,10,19,20] также изучали в ТХ-системах (Ar, SOCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Было показано, что кроме ТХ-пиков их высших хлоридов эти элементы образуют и более высокотемпературные сорбаты. Значения T<sub>a</sub> этих менее летучих соединений оказались равны: 370±10, 305±10, 423±10 и 423 ± 10 К, соответственно.

Возникновение высокотемпературного пика у Nb можно объяснить образованием в данных условиях газообразного NbOCl<sub>3</sub>, который, как известно [12], устойчив. Учитывая, что Zr(Hf)OCl<sub>2</sub> в газовой фазе не-

Таблица 4

Термодинамические параметры и значения,  $P_i(x)$ , для соединений W и Mo, образующихся по реакциям (4) при  $P_{O_2}=0,04$  атм.,  $P_{SOCl_2}=0,03$  атм и  $T_S=720K$

A

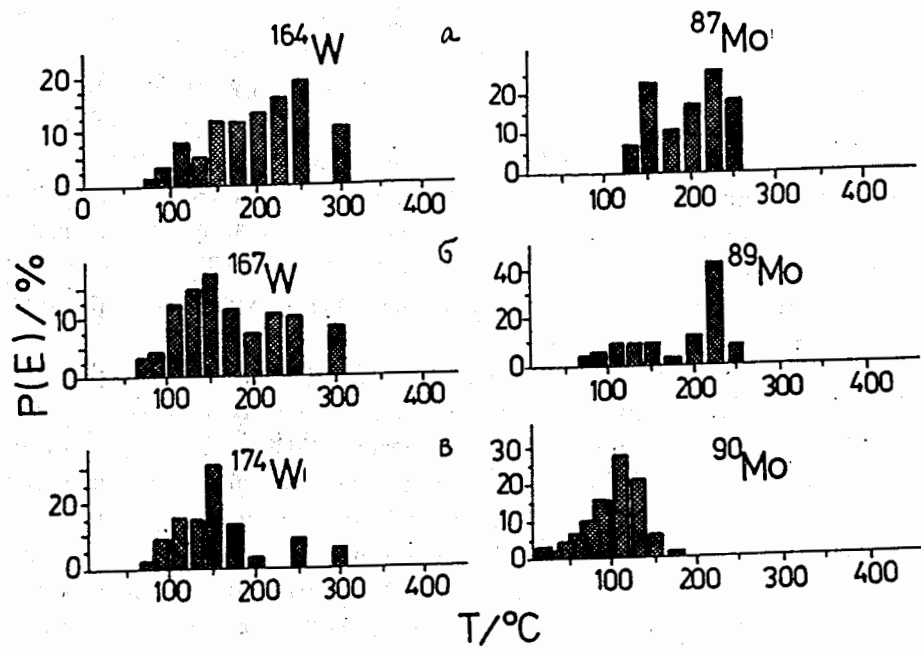


Рис.5 Термохроматограммы:

- а)  $^{164}W$  (6,3с)       $^{87}Mo$  (14,6с)  
 б)  $^{167}W$  (20с)       $^{89}Mo$  (2,15мин.)  
 в)  $^{174}W$  (29мин)       $^{90}Mo$  (5,7часа)

условия: Аг,  $\bar{V}_0=0,2лс^{-1}$ ,  $t_i=2$  часа,  $S_1=0,942см^2$ ,  $P_{SOCl_2}=0,03$  атм.,  $P_{O_2}=0,04$  атм.,  $T_S=720K$ , длина измеряемого участка 5 см. см.также работу [18].

$P(E)$  - см. рис.2.

N°	$WO_yCl_z$	$\varphi_i$	$\varphi_i$	$\bar{\varphi}_i$	$\hat{\varphi}_i$	$j_i$	$P_i(x)$	x
1	$WOCl_2$	32,500	44,603	77,103	10,420	0,96	0,1	0
2	$WOCl_3$	42,846	54,238	97,084	13,120	14,23	0,7	0
3	$WCl_4$	39,403	52,220	91,623	12,382	6,80	0,3	0
4	$WO_2Cl_2$	39,833	56,614	96,446	13,034	13,06	0,6	0
5	$WCl_5$	36,164	46,586	82,750	11,183	2,05	0,1	0
6	$WOCl_4$	36,328	47,474	83,802	11,325	2,36	0,1	0
7	$WCl_6$	33,126	44,308	77,434	10,464	1,00	0,1	0
8	$WO_2$	61,006*	72,737	133,743	18,074	2017,17	98,0	0
Сумма				739,985		2057,634		
1	$WOCl_2$	16,470	41,730	58,200	9,236	0,32	0,1	2
2	$WOCl_3$	44,988	49,675	94,663	15,022	104,11	30,8	2
3	$WCl_4$	41,961	36,749	78,710	12,490	8,28	2,5	2
4	$WO_2Cl_2$	40,339	46,214	86,554	13,735	28,75	8,5	2
5	$WCl_5$	37,969	34,982	72,852	11,561	3,27	1,0	2
6	$WOCl_4$	34,843	40,591	75,434	11,970	4,92	1,5	2
7	$WCl_6$	26,244	39,146	65,389	10,377	1,00	0,3	2
8	$WO_3$	34,864*	63,500	98,365	15,609	187,51	55,4	2
Сумма				630,167		337,956		
1	$WOCl_2$	-2,366	35,452	33,086	6,426	0,01	>0,0	3
2	$WOCl_3$	35,850	45,106	80,956	15,724	5,80	2,4	3
3	$WCl_4$	32,823	43,554	76,378	14,835	2,38	1,0	3
4	$WO_2Cl_2$	47,827	52,133	99,960	19,415	232,58	94,0	3
5	$WCl_5$	31,777	47,715	79,492	15,439	4,37	1,8	3
6	$WOCl_4$	38,586	34,499	73,086	14,195	1,26	0,5	3
7	$WCl_6$	37,327	34,577	71,904	13,966	1,00	0,4	3
Сумма				514,862		247,394		

Б

N°	MoO <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	φ <sub>i</sub>	φ <sub>i</sub> <sup>n</sup>	φ <sub>i</sub>	φ <sub>i</sub> <sup>n</sup>	j <sub>i</sub>	P <sub>i</sub> (x)	x
1	MoOCl <sub>2</sub>	40,110	52,213	92,323	12,337	14,13	0,4	0
2	MoOCl <sub>3</sub>	39,373	51,856	91,229	12,191	12,21	0,3	0
3	MoCl <sub>4</sub>	42,977	54,602	97,579	13,040	28,53	0,7	0
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35,928	52,709	88,637	11,845	8,64	0,2	0
5	MoCl <sub>5</sub>	36,321	46,704	83,025	11,095	4,08	0,1	0
6	MoOCl <sub>4</sub>	38,783	49,929	88,712	11,855	8,72	0,2	0
7	MoCl <sub>6</sub>	30,309	42,195	72,503	9,689	1,00	>0,0	0
8	MoO <sub>2</sub>	73,162*	61,148	134,310	17,948	3864,19	98,0	0
Сумма		748,318			3941,51			
1	MoOCl <sub>2</sub>	31,242	46,662	77,905	12,622	17,58	7,4	2
2	MoOCl <sub>3</sub>	41,202	47,782	88,984	14,418	105,86	44,8	2
3	MoCl <sub>4</sub>	45,322	38,990	84,311	13,661	49,65	21,0	2
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	32,104	42,096	74,201	12,022	9,65	4,1	2
5	MoCl <sub>5</sub>	39,563	36,253	75,816	12,284	12,54	5,3	2
6	MoOCl <sub>4</sub>	38,312	42,904	81,217	13,159	30,07	12,7	2
7	MoCl <sub>6</sub>	23,284	36,926	60,210	9,756	1,00	0,4	2
8	MoO <sub>3</sub>	18,986*	55,561	74,547	12,078	10,20	4,3	2
Сумма		617,190			236,554			
1	MoOCl <sub>2</sub>	28,866	45,863	74,729	12,034	0,82	0,3	3
2	MoOCl <sub>3</sub>	40,003	47,183	87,186	14,040	6,07	2,1	3
3	MoCl <sub>4</sub>	44,123	49,205	93,327	15,029	16,32	5,6	3
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	55,471	54,731	110,202	17,746	247,07	84,9	3
5	MoCl <sub>5</sub>	37,085	50,369	87,454	14,083	6,34	2,2	3
6	MoOCl <sub>4</sub>	49,995	42,105	92,101	14,831	13,39	4,6	3
7	MoCl <sub>6</sub>	39,661	36,327	75,987	12,237	1,00	0,3	3
Сумма		620,987			291,008			

\* - n=0

В тексте даны пояснения к табл.4А, которые также относятся к табл.4Б. см.рис.5.

стабилен, в работе<sup>[19]</sup> подобные опыты были проведены с макроколичеством вещества и показано, что твердый конденсат, образующийся в ТХ-колонке при 423 К, имеет стехиометрический состав близкий к Zr(Hf)OCl<sub>2</sub>. Кроме того, в работе<sup>[10]</sup> показано, что при P<sub>O<sub>2</sub></sub>=const выход высокотемпературного сорбата у Hf уменьшается в несколько раз при изменении Ts от 623 К до 723 К. Эти данные нельзя объяснить образованием [HfOCl<sub>2</sub>] на поверхности колонки. И, наконец, показано, что с ростом P<sub>O<sub>2</sub></sub> в газе-носителе выход газообразных оксихлоридов Nb, Zr и Hf возрастает.

В нашей работе выполнены расчеты относительных выходов NbOCl<sub>3</sub> и NbCl<sub>5</sub> при x=0, 1 и 2 и Ts/К равных 673, 873 и 973. Например, для условий опытов<sup>[10]</sup> (Ts=673 К) согласно расчетам, выполненным при P<sub>O<sub>2</sub></sub>/атм, равных: 10<sup>-10</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>, 2 · 10<sup>-2</sup>, 5 · 10<sup>-2</sup>, 0,1 и 0,2 атм, выход NbOCl<sub>3</sub> в процентах равен: 28, 56, 72, 85, 92, 94, 95, 96 и 97 соответственно, что коррелирует с экспериментальными данными<sup>[10]</sup>. Кроме того, результаты расчетов показывают, что при увеличении Ts от 673 К до 973 К выход NbOCl<sub>3</sub> уменьшается в 2,5 раза. Например, по оценке при P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-10</sup> атм и Ts=973 К выход NbOCl<sub>3</sub> равен около 10%, см.табл.1, что в 2,8 раза ниже, чем при 673 К, см.выше.

Отметим, что в работе<sup>[20]</sup>, в которой распределение <sup>92</sup>Nb и <sup>182</sup>Ta вдоль ТХ-колонки при Ts≈900 К измеряли по их γ-активности через шель шириной 1см, было показано, что при P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈ 10<sup>-10</sup> атм. наряду с их пентахлоридами относительные выходы менее летучих соединений (оксихлоридов) Nb и Ta составляли около 10%, ср.табл.1. и 80% соответственно. Оценка выходов газообразных пентахлоридов и оксихлоридов Zr и Hf затруднены, так как для последних ΔH<sub>f,298</sub><sup>o</sup> не известны.

По сравнению с ΔH<sub>f,298</sub><sup>o</sup> хлоридных соединений Ti и других переходных металлов для ZrOCl<sub>2</sub> она, вероятно, имеет значение ~ 730 кДж/моль<sup>-1</sup>. С использованием ΔH<sub>f,298</sub><sup>o</sup> ZrOCl<sub>2</sub> и HfOCl<sub>2</sub> близкие к этой величине, были выполнены расчеты относительных выходов этих оксихлоридов в тех же условиях<sup>[10]</sup>. Результаты расчетов качественно согласуются с экспериментом и со сказанным выше о поведении оксихлорида NbOCl<sub>3</sub>.

Помимо сказанного выше о стехиометрическом составе летучих соединений изучаемых нуклидов рассмотрим результаты оценок ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> по экспериментальным данным офф-лайн с помощью уравнения (1) и получение ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup> этих соединений с помощью коэффициентов ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup>/ΔH<sub>a</sub><sup>o</sup>. найденных для данных систем.

Таблица 5

№ п/п	Mo <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub>	$-\Delta H_a^\circ$ +	$\Delta H_v^\circ$ выч. ++	$\Delta H_s^\circ$ выч. ++
		кДж моль <sup>-1</sup>		
1	MoOCl <sub>2</sub>	68±2	67	107 <sub>1</sub>
2	MoOCl <sub>3</sub>	60±1	63	100
3	MoCl <sub>4</sub>	57±1	60	95
4	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	53±2	55	94
5	MoCl <sub>5</sub>	49±1	54	87
6	MoOCl <sub>4</sub>	46,5	51	83
7	ZrOCl <sub>2</sub>	89,3	89,8	140
8	ZrCl <sub>4</sub>	63,4	66,5	105,6
9	TeCl <sub>2</sub>	60,0	55,5	90,0
10	TcCl <sub>5</sub>	~49	~54	~88

+ значения  $-\Delta H_a^\circ$  - это средние значения, полученные по данным табл.1-3. Неуказанные погрешности составляют 10-20%

++  $\Delta H_v^\circ$  выч. и  $\Delta H_s^\circ$  выч. оценены с помощью уравнений: [16]

$$\Delta H_v^\circ = [\Delta H_a^\circ/R - (27,9 \pm 1,2)m + (606 \pm 27)] / [(6,47 \pm 0,28)10^{-3}m - (0,14 \pm 0,01)]$$
 и

$$\Delta H_s^\circ = [\Delta H_a^\circ/R + (18,14 \pm 0,94)m - (393,75 \pm 20,40)] / [(4,50 \pm 0,23)m - (97,61 \pm 5,06)]10^{-3}, \text{ соответственно.}$$

Из табл.1-3, можно видеть, что для MoCl<sub>4</sub>, MoCl<sub>5</sub> и MoOCl<sub>4</sub>, для которых известны  $\Delta H_v^\circ$ , правило (2) выполняется.

MoOCl<sub>3</sub> и MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> имеют лишь значения  $\Delta H_s^\circ$ . Учитывая, что в основном оксиды и оксихлориды более тугоплавки [7,12], чем хлориды, можно видеть, что и для этих соединений с правилом (2) также нет большого расхождения. Правило (2) выполняется также для TeCl<sub>2</sub> и TcCl<sub>5</sub>.

Кроме того, в табл.5 представлены оценочные значения  $\Delta H_v^\circ$  и  $\Delta H_s^\circ$  летучих соединений Mo, Zr, Te и Tc. Сравнивая их с литературными данными, приведенными в табл.1-3, можно видеть, что они согласуются между собой.

Из-за отсутствия соответствующих литературных данных для MoOCl<sub>2</sub>, сравним вычисленные значения  $\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta H_v^\circ$  и  $\Delta H_s^\circ$  его и ZrOCl<sub>2</sub>. Из этого сравнения следует, что MoOCl<sub>2</sub> более летуч, чем ZrOCl<sub>2</sub>. Этот вывод находится в согласии с имеющимися представлениями о свойствах сравниваемых элементов.

Рассчитанные в этой работе  $P_i(x)$ ,  $\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta H_v^\circ$  и  $\Delta H_s^\circ$  согласуются с независимыми экспериментальными данными  $P_i(\text{Э})$  и  $\Delta H_v^\circ$ ,  $\Delta H_s^\circ$ , имеющимися в литературе. Такое согласие независимо полученных данных не может быть случайным. Очевидно, что это согласие является достаточным подтверждением сделанного выбора наиболее вероятных стехиометрических составов газообразных соединений изученных микроэлементов в условиях данных опытов, см. рис.2-4 и табл.1-5.

Отметим, что при сравнении летучести соединений разных элементов можно пользоваться значениями  $\Delta \bar{Z}_a^\circ = \Delta \bar{H}_a^\circ - \bar{T}_a \Delta \bar{S}_a^\circ$ , см. табл.1-3.

В заключение авторы благодарят А.Ф.Новгородова за ценные замечания и члена-корреспондента АН ЧССР И.Звару за интерес к работе.



## Л и т е р а т у р а

1. Чубурков Ю.Т., Нам Хо Себ, Альперт Л.К., Звара И. // Радиохимия, 1995. Т.37, вып.1, с.528.
2. Киселев А.В., Ильин В.И. Спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. с.423.
3. Лисичкин Т.В. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. Лисичкина Т.В. М.: Химия, 1986, с.247.
4. Ким У Зин, Тимохин С.Н., Звара И. //Isotopenpraxis, 1988. Vol.24, P.30.
5. Нисельсон Л.А., Столяров В.П. и др. // ЖФХ, 1965. т.39, с.3025.
6. Нисельсон Л.А., Соколова Т.В. и др. // ЖФХ, 1967. т.41, с.1654.
7. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. с.305.
8. Ким У Зин, Тимохин С.Н., Доманов В.П., Чубурков Ю.Т. //Сообщения ОИЯИ, Р6-87-158, Дубна, 1987.
9. Звара И., Тарасов Л.К. //ЖНХ, 1962. т.7, с.2665.
10. Доманов В.П., Ким У Зин. //Радиохимия, 1989. т.31, вып.2. с.19.
11. Gaggeler H.W., Gartner M., Wirth U., Schluneger U., Eichler B.//Annual Report 1994, PSI, Bern 1995, p.32.
12. Глушко В.П. и др. Справочник термодинамических констант веществ. Вып. VI, Часть I, 1974. с.343.
13. Timokhin S.N., Yakushev A.B., Xu Honggui, Perelygin V.P., Zvara I. //Scientific report JINR FLNR 1991-1992. p.41, Dubna, 1992.
14. Yakushev A.B., Timokhin S.N., Xu Hongqui, Zvara I. //Scientific report JINR FLNR 1991-1992. P.169, Dubna, 1992.
15. Велятин У.Д., и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под общ.ред. Зефирова А.П. М.: Атомиздат, 1965. с.460.
16. Чубурков Ю.Т., Нам Хо Себ, Россбах Х., Звара И., Якушев А.Б., Альперт Л.К., Нгуен Тхин Динь, //ЖНХ, 1994. т.39, с.1528.
17. Чубурков Ю.Т., Букланов Г.В., Звара И. //Сообщения ОИЯИ, P12-4547, Дубна, 1969.
18. Zvara I., Yakushev A.B., Timokhin S.N., Vedeneev M.V., Xu Hongqui, //Scientific report JINR FLNR 1993-1994. p.143, Dubna, 1995.

19. Доманов В.П., Ким У Зин, Бердоносков С.С. и др. //ЖНХ, 1990. т.34, с.20.
20. Chuburkov Yu.T., Breus D.E. //Scientific report JINR FLNR 1993-1994. P.166, Dubna, 1995.

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 ноября 1996 года.