

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



21/3-77

Б-346

P6 - 10305

1066 / 2-77

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

БЫСТРОЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ  
ВЫДЕЛЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ  
ИЗОТОПОВ РУТЕНИЯ ИЗ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

**1976**

P6 - 10305

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

**БЫСТРОЕ ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ  
ВЫДЕЛЕНИЕ НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ  
ИЗОТОПОВ РУТЕНИЯ ИЗ ХЛОРИДА СЕРЕБРА**

*Направлено в журнал "Радиохимия"*



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

Р6 - 10305

**Быстрое газотермохроматографическое выделение  
нейтронодефицитных изотопов рутения из хлорида  
серебра**

Исследован процесс извлечения ультрамикроколичеств рутения из расплава облученного хлорида серебра и выделения в газовую фазу при различных температурах и составах газа ( $O_2 + Cl_2$ ), а также распределение их в термохроматографической колонке в зависимости от этих параметров. Обсуждается возможность образования летучих соединений рутения различного состава. Определены условия быстрого газотермохроматографического выделения спалогенных изотопов рутения из хлорида серебра, облученного протонами с энергией 660 МэВ.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований  
Дубна 1976

Bayar B., Vocilka I.,  
Zaitseva N.G., Novgorodov A.F.

Р6 - 10305

**Rapid Gas-Thermochromatographic Separation  
of Ru Neutron-Deficient Isotopes from  
Silver Chloride**

The separation of ultra-micro amount of ruthenium from the irradiated silver chloride melt and evolution into a gaseous phase at various temperatures and ( $O_2 + Cl_2$ ) gas composition have been investigated. The dependence of Ru distribution in the thermochromatographic column on these parameters has been studied too. The possibility of the formation of Ru compounds of various composition is discussed. The conditions have been found for the rapid gas-thermochromatographic separation of spallation Ru isotopes from the silver chloride melt irradiated with 660 MeV protons.

**Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research  
Dubna 1976**

## **ВВЕДЕНИЕ**

Получение короткоживущих спалогенных радионуклидов, образующихся при облучении толстых мишеней частицами высоких энергий, можно осуществлять достаточно легко, быстро и селективно, если одновременно использовать два метода:

- а/ высокотемпературное выделение продуктов ядерных реакций в газовую фазу,
- б/ газотермохроматографическое разделение летучих соединений.

Изучению высокотемпературного улетучивания радиоактивных изотопов рутения из самых разнообразных веществ, содержащих, как правило, делящиеся элементы, посвящено большое количество работ /1-5/. В то же время выделение в газовую фазу летучих соединений нейтронодефицитных спалогенных изотопов рутения из толстых мишеней в литературе не описано.

Газотермохроматографическое поведение летучих соединений рутения, служащее основой для проведения быстрых разделений, исследовано сравнительно полно в атмосфере хлора и кислорода /6-16/. В опубликованных недавно работах К.Бэхмана с сотрудниками /11-16/ благодаря многоплановому изучению влияния некоторых параметров /температуры изотермической транспортной трубки, материала ее стенок, состава и скорости газоносителя или реагирующего газа, температуры холодной ловушки/ на перенос радионуклидов рутения в газовой фазе показана возможность быстрого выделения их из сложной смеси продуктов деления. При использовании

источника  $^{252}\text{Cf}$ /тонкая мишень/ и найденных оптимальных условий переноса изучен распад некоторых короткоживущих нейтроноизбыточных изотопов рутения с периодами полураспада до 1 с.

В предыдущих наших работах <sup>/17, 18/</sup> было исследовано влияние температуры и состава газа /  $\text{HCl} + \text{O}_2$  в различных соотношениях/ на извлечение из толстой мишени  $\text{AgCl}$  /~ 5 з/ и газотермохроматографическое поведение летучих соединений спалогенных продуктов -  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Mo}$ . При этом не было обнаружено улетучивания  $\text{Ru}$  в широком диапазоне концентраций  $\text{HCl}$ . Вероятнее всего, образующийся при облучении хлорида серебра протонами с энергией 660 МэВ рутений стабилизируется в матрице  $\text{AgCl}$  в виде металла или нелетучих субхлоридов /  $\text{RuCl}$ ,  $\text{RuCl}_2$  / <sup>/17/</sup>. Это подтверждается тем, что выделение его в газовую фазу из расплава облученного хлорида серебра наблюдалось лишь в атмосфере кислорода, способного окислять металл или субхлорид до летучих соединений. Такими соединениями для весомых количеств рутения в газовой среде, содержащей хлор и кислород, являются  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{Ru}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{RuO}_3$  и  $\text{RuO}_4$ , причем  $\text{RuCl}_4$  и  $\text{RuO}_4$  термически неустойчивы. Образование полиядерного оксихлорида рутения при работе с ультрамикрочастицами его радиоактивных изотопов практически невозможно из-за крайне низкой концентрации  $\text{Ru}$ . Есть лишь одно указание на существование летучего моноядерного оксихлорида рутения неизвестного состава <sup>/14/</sup>.

В настоящей работе изучался процесс улетучивания ультрамикрочастиц спалогенного рутения из расплава облученного хлорида серебра и одновременно газотермохроматографическое поведение его летучих соединений в атмосфере хлора, кислорода и их смесей с целью создания метода быстрого получения препаратов короткоживущих нейтронодефицитных радионуклидов этого элемента для ядерноспектроскопических исследований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура была описана ранее <sup>/17, 19/</sup>, схематически она показана на рис. 1.

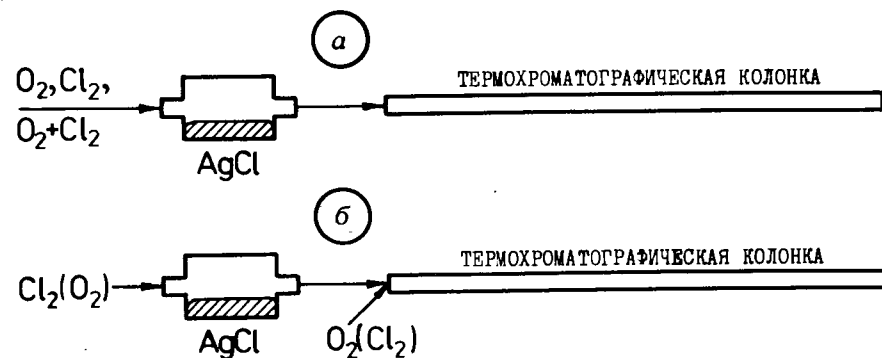


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальных условий.

Хлорид серебра /марки ч.д.а./ предварительно очищался переосаждением из 25%-го водного раствора аммиака, сушился и переносился в кварцевые трубки, закрываемые с обеих сторон тампонами из кварцевой ваты. Для очистки от летучих загрязнений хлорид серебра плавился, и при  $800^\circ\text{C}$  над расплавом пропускались в течение 10 мин сначала хлор, а затем хлористый водород. Непосредственно перед облучением  $\text{AgCl}$  вновь подвергался плавлению и в течение 10 мин выдерживался в тех условиях /температура, состав газовой фазы/, в которых изучалось поведение спалогенных продуктов после облучения.

Кислород /99,6 - 99,7%/ сушился пропусканием через слой  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а хлор, получаемый взаимодействием  $\text{KMnO}_4$  с конц.  $\text{HCl}$ , - барботированием через конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Условия облучения хлорида серебра протонами с энергией 660 МэВ и проведения самих опытов, определение общей доли улетучивания ультрамикрочастиц элементов от  $\text{Zr}$  до  $\text{Ru}$  и их распределение вдоль термохроматографических колонок /ТХК/ на основе  $\gamma$ -спектрометрического анализа описаны в <sup>/17/</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о временной и температурной зависимости улетучивания  $\text{Ru}$  и некоторых дру-

Таблица 1  
 Улетучивание ультрамикроколичеств /%/ некоторых элементов из расплава хлорида серебра в токе кислорода.  $\text{AgCl} - 7 \text{ г}$ ,  $V_{\text{O}_2} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$

Элемент	Время, мин			
	3	5	10	20
<u>630°C</u>				
Zr, Nb, Mo	-	-	-	-
Tc	-	-	-	-
Ru	$2,3 \pm 1,0$	$6,1 \pm 1,8$	$21 \pm 8$	$41 \pm 6$
<u>720°C</u>				
Zr, Nb, Mo	-	-	-	-
Tc	-	-	$1,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,5$
Ru	$5,1 \pm 1,9$	$9,0 \pm 2,2$	$34 \pm 7$	$64 \pm 8$
<u>800°C</u>				
Zr, Nb, Mo	-	-	-	-
Tc	-	$0,6 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,6$
Ru	$7,7 \pm 2,5$	$16 \pm 5$	$45 \pm 8$	$83 \pm 5$
<u>870°C</u>				
Zr, Nb, Mo	-	-	-	-
Tc	$0,4 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,5$	$2,2 \pm 1,0$
Ru	$33 \pm 6$	$45 \pm 8$	$73 \pm 7$	$95 \pm 5$

гих спалогенных продуктов из расплава облученного  $\text{AgCl}$  в токе кислорода. Количественное выделение рутения достигается даже при максимальной температуре /870°C/ лишь за сравнительно продолжительное время /20 мин/. Кроме того, как видно из рис. 2, в токе кислорода рутений адсорбируется на стенках кварцевой ТХК широкой зоной в области температур от 400 до 20°C. Это связано, вероятно, с участием в транспорте легколетучей, но термически неустойчивой четырехоксида. Аналогичное распределение Ru наблюдалось и при сжигании

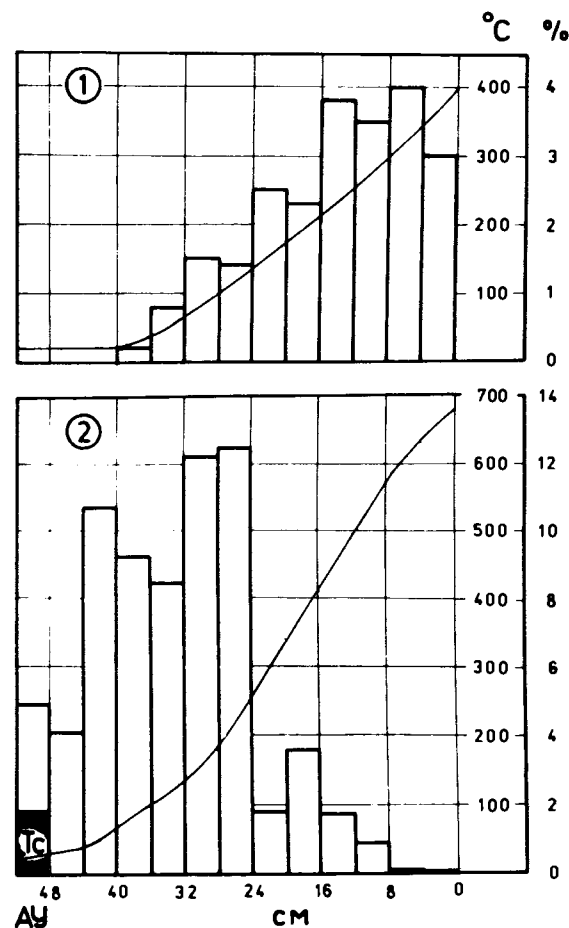


Рис. 2. Распределение по ТХК ультрамикроколичеств радиоактивных спалогенных продуктов, извлекаемых из расплава облученного  $\text{AgCl}$  кислородом,  $V_{\text{O}_2} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $\tau = 10 \text{ мин}$ , 1 -  $T = 630^\circ\text{C}$ ; 2 -  $T = 870^\circ\text{C}$ .

урана в токе кислорода<sup>/20/</sup>. Исходя из термодинамических расчетов<sup>/21/</sup> и экспериментальных данных о давлении паров окислов рутения при различных температурах и парциальных давлениях кислорода<sup>/22/</sup>, можно предполагать, что в условиях наших опытов рутений должен существовать в форме легколетучей  $\text{RuO}_4$ .

Результаты, приведенные на *рис. 2*, таким образом позволяют сделать вывод о том, что поведение ультрамикроколичеств четырехоксида отличается от поведения ее макроколичеств, и что реакции образования и распада этого соединения, определяющего перенос ультрамикроколичеств рутения по ТХК кислородом, начинают заметно конкурировать при температурах ниже  $500^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, если сопоставить наши данные о транспорте рутения в атмосфере чистого кислорода /см. также <sup>/20/</sup> с результатами Б.Айхлера <sup>/8/</sup>, нашедшего, что летучие кислородные соединения рутения адсорбируются на кварцевой ТХК из потока воздуха при  $730^{\circ}\text{C}$ , то можно сделать заключение о том, что вероятность образования тех или иных окислов рутения сильно зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе. Незначительные количества хлора, образующегося за счет частичного превращения хлорида серебра в окись, также могут принимать участие в переносе рутения по ТХК. Присутствие хлора в кислороде, особенно при высоких температурах расплава  $\text{AgCl}$ , однозначно доказывается образованием легколетучих оксихлоридов технеция, которые задерживаются только активированным углем /АУ/ <sup>/18/</sup>.

*Табл. 2* показывает временную и температурную зависимости улетучивания  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Tc}$  и  $\text{Ru}$  из расплава хлорида серебра в токе хлора. Из *табл. 1* и *2* видно, что улетучивание рутения при тех же температурах и продолжительности опытов выше в хлоре, чем в кислороде, однако одновременно в газовую фазу выделяются все перечисленные элементы /от  $\text{Zr}$  до  $\text{Ru}$ /, что, естественно, затрудняет дальнейшее газотермохроматографическое разделение. Распределение элементов вдоль ТХК, представленное в *табл. 3*, показывает, что рутений, адсорбирующийся в довольно узкой зоне, загрязнен либо молибденом /  $T_{\text{AgCl}} = 630$  и  $720^{\circ}\text{C}$  /, либо цирконием и ниобием /  $T_{\text{AgCl}} = 800$  и  $870^{\circ}\text{C}$  /. Интересно, что средняя температура осаждения летучих соединений рутения на кварце резко увеличивается с ростом температуры расплава  $\text{AgCl}$  соответственно:  $160 - 180^{\circ}\text{C}$  для  $T_{\text{AgCl}} = 630$  и  $720^{\circ}\text{C}$  и  $320 - 360^{\circ}\text{C}$  для  $T_{\text{AgCl}} = 800$  и  $870^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 2  
Улетучивание ультрамикроколичеств /%/ некоторых элементов из расплава хлорида серебра в токе хлора.  
 $\text{AgCl} = 7 \text{ г}$ ,  $V_{\text{Cl}_2} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$

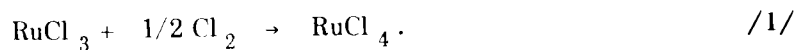
Элемент	Время, мин			
	3	5	10	20
	<b><math>630^{\circ}\text{C}</math></b>			
Zr	-	-	$1,8 \pm 0,6$	$5,4 \pm 1,5$
Nb	$2,3 \pm 0,7$	$4,0 \pm 1,3$	$8,9 \pm 2,8$	$25 \pm 4$
Mo	$29 \pm 3$	$67 \pm 4$	$88 \pm 4$	$96 \pm 4$
Tc	$34 \pm 5$	$74 \pm 6$	$94 \pm 3$	$99 \pm 1$
Ru	$22 \pm 7$	$50 \pm 10$	$69 \pm 8$	$84 \pm 4$
	<b><math>720^{\circ}\text{C}</math></b>			
Zr	$0,4 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,5$	$7,3 \pm 1,5$	$24 \pm 4$
Nb	$3,4 \pm 1,1$	$7,6 \pm 2,1$	$23 \pm 3$	$64 \pm 5$
Mo	$67 \pm 6$	$79 \pm 7$	$94 \pm 2$	$95 \pm 5$
Tc	$59 \pm 6$	$79 \pm 9$	$97 \pm 2$	$98 \pm 2$
Ru	$32 \pm 4$	$51 \pm 6$	$73 \pm 3$	$89 \pm 2$
	<b><math>800^{\circ}\text{C}</math></b>			
Zr	$1,1 \pm 1,0$	$26 \pm 4$	$40 \pm 3$	$80 \pm 3$
Nb	$17 \pm 4$	$48 \pm 6$	$66 \pm 10$	$92 \pm 5$
Mo	$83 \pm 3$	$94 \pm 4$	$99 \pm 1$	$99 \pm 1$
Tc	$76 \pm 4$	$88 \pm 5$	$97 \pm 2$	$99 \pm 1$
Ru	$46 \pm 8$	$65 \pm 3$	$87 \pm 4$	$99 \pm 1$
	<b><math>870^{\circ}\text{C}</math></b>			
Zr	$9,8 \pm 2,4$	$45 \pm 5$	$73 \pm 6$	$97 \pm 3$
Nb	$45 \pm 7$	$79 \pm 8$	$92 \pm 4$	$98 \pm 2$
Mo	$97 \pm 1$	$98 \pm 1$	$99 \pm 1$	$99 \pm 1$
Tc	$92 \pm 6$	$95 \pm 4$	$99 \pm 1$	$99 \pm 1$
Ru	$57 \pm 7$	$72 \pm 7$	$95 \pm 3$	$99 \pm 1$

Таблица 3

Распределение ультрамикроколичеств /%о/ некоторых элементов, извлекаемых током хлора из облученного хлорида серебра, по зонам ТХК,  $AgCl - 7 з$ ,  $V_{Cl_2} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ,  $\tau = 5 \text{ мин}$ , длина зон - 4 см, АУ - активированный уголь

Элемент (доля улетучивая, %)	Зоны и их средняя температура (°C).												Средняя температура осаждения элемента	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		АУ
	630°C													
	430	390	330	280	228	172	128	96	72	54	35	22	20	
Zr ( - )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb ( 4,8)	2,5	1,0	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	392
Mo ( 66,9)	1,0	0,7	0,6	0,4	3,2	27,8	31,7	1,5	-	-	-	-	-	160
Tc ( 71,3)	-	-	-	-	-	-	-	0,6	1,4	2,5	20,7	19,7	28,2	28
Ru ( 50,4)	-	-	-	0,2	5,2	25,2	19,2	0,6	-	-	-	-	-	161
	720°C													
	486	431	375	315	255	195	145	110	84	61	40	25	20	
Zr ( 2,6)	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	486
Nb ( 7,3)	1,5	2,5	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	417
Mo ( 79,0)	-	-	-	-	-	1,3	33,5	44,2	-	-	-	-	-	118
Tc ( 78,2)	-	-	-	-	-	-	-	-	6,3	7,3	25,0	14,2	25,4	36
Ru ( 50,7)	-	-	0,2	0,7	5,6	19,6	24,6	-	-	-	-	-	-	180
	800°C													
	580	512	450	382	310	242	182	150	98	71	44	28	20	
Zr ( 26,5)	5,5	20,7	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	525
Nb ( 48,3)	1,2	0,6	3,6	1,8	4,0	6,5	27,6	3,0	-	-	-	-	-	238
Mo ( 95,5)	-	-	-	-	-	-	-	24,3	50,1	13,1	8,0	-	-	98
Tc ( 87,8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2	31,2	17,8	36,6	31
Ru ( 65,6)	-	-	0,2	30,3	20,1	12,8	1,1	1,1	-	-	-	-	-	325
	870°C													
	708	642	568	478	388	298	215	155	112	78	51	32	20	
Zr ( 44,5)	0,6	0,3	0,2	0,2	0,5	9,5	17,0	16,2	-	-	-	-	-	224
Nb ( 74,5)	-	-	-	-	-	0,5	1,6	10,5	20,1	29,8	12,0	-	-	98
Mo ( 99,0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	90,6	8,4	-	49
Tc ( 98,7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,5	15,7	63,5	28
Ru ( 71,8)	-	0,1	0,3	1,1	50,3	19,0	0,8	0,2	-	-	-	-	-	364

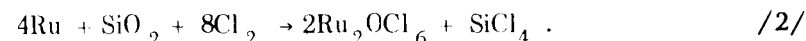
Объяснить данный факт можно смещением чувствительно-го к изменению температуры равновесия реакции



По данным работы /23/, отношение парциальных давлений  $P_{RuCl_4}/P_{RuCl_3}$  в атмосфере хлора падает в температурном интервале 570 - 850°C от 210 до 3, так что в наших опытах при низких температурах расплава  $AgCl$  вероятен предпочтительный перенос и адсорбция  $RuCl_4$ , а при высоких -  $RuCl_3$ . Это предположение подтверждается тем, что средняя температура осаждения рутения

/продукта деления  $^{252}Cf$  / на кварце при низкой температуре хлорирования / 400°C/ была равна 185°C /11/, а в условиях высокотемпературного хлорирования / 1000°C/ смесью  $Cl_2 + CCl_4 - 310°C$  /7/. Однако работы А.В.Давыдова с сотрудниками /9,10/ показали, что средняя температура осаждения Ru на кварце практически не менялась при хлорировании индикаторных количеств рутения  $SOCl_2$  в области стартовых температур 550 - 960°C и составляла 435°C. Это может быть вызвано тем, что при взаимодействии рутения с тионилхлоридом независимо от температуры образуется лишь одно соединение, вероятно,  $RuCl_3$ . Такую же температуру осаждения /430±65°C/ можно ожидать для  $RuCl_3$ , исходя из найденной Б.Айхлером /7/ эмпирической зависимости температуры адсорбции хлоридов от  $\Delta H$  суб.

Тем не менее, есть еще одно возможное объяснение наблюдаемого нами резкого изменения температуры осаждения рутения в атмосфере хлора /~170 или ~360°C/ в зависимости от температуры расплава  $AgCl$ , а именно - образование оксихлорида рутения при высоких температурах в кварцевой аппаратуре, которое наблюдалось в работе /24/ при хлорировании макроколичеств рутения в токе хлора:



Если аналогичная реакция приводит к образованию при высоких температурах мооядерного оксихлорида рутения, то температура осаждения его ультрамикроколичеств в наших опытах должна быть равной ~360°C. Для проверки этого предположения была проведена серия опытов по изучению улетучивания спалогенных продуктов из расплава хлорида серебра в смесях хлора и кислорода. Полученные результаты представлены в табл. 4, откуда видно, что извлечение Ru смесью газов в широких пределах концентрации  $O_2/12-88 \text{ мол \%}$  выше, чем чистыми  $Cl_2$  и  $O_2$ . Кроме того, средняя температура осаждения летучего соединения рутения /вероятно, оксихлорида/ также отличается, она относительно низка и равна 175 - 210°C. Таким образом, на основании всего этого можно полагать, что резкое увеличение температуры осаждения

Таблица 4

Зависимость улетучивания ультрамикрочастиц /% / некоторых элементов из расплава хлорида серебра от содержания кислорода в смеси газов (O<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>). T = 800°C, V<sub>O<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub></sub> = 30 см<sup>3</sup>/мин, τ = 5 мин, AgCl - 7 г

Содержание O <sub>2</sub> мол %	Доли улетучивания (%) и средняя температура осаждения элементов (°C).										Средняя температура осаждения элемента.
	Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		
	%	T	%	T	%	T	%	T	%	T	
0	26,5	525	48,3	240	95,5	98	87,8	31	65,6	325	-
12	-	-	35,1	415	81,5	50	95,1	20	77,2	208	481
25	-	-	16,8	416	72,2	30	93,4	20	84,0	174	59
50	-	-	0,5	400	64,1	37	86,3	20	73,6	178	20
75	-	-	-	-	66,2	42	100	20	84,2	185	62,0
88	-	-	-	-	68,8	70	95,7	20	90,4	200	209
100	-	-	-	-	-	-	0,6	20	24,6	70-400	-

рутения в атмосфере хлора вызвано смещением равновесия реакции /1/, а не реакцией /2/.

Данные, представленные в табл. 5 и 6, показывают распределение летучих соединений элементов от Zr до Ru вдоль ТХК в смеси Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, обогащенной либо хлором /табл. 5/, либо кислородом /табл. 6/. Постоянство температуры осаждения рутения может служить, с одной стороны, доказательством образования мооядерного оксихлорида рутения неизвестного состава (RuO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>), с другой - основой метода выделения спалогенного рутения из облученного хлорида серебра. Вместе с тем более быстрое улетучивание рутения в смесях O<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>, чем в чистых газах /табл. 4/, наводит на мысль, что оксихлорид образуется, вероятно, уже в расплавленном AgCl, и что это соединение термически устойчиво. Устойчивость оксихлорида рутения подтверждается также результатами, представленными в табл. 7 и на рис. 3. Они были

Таблица 5

Распределение ультрамикрочастиц /% / некоторых элементов, извлекаемых смесью газов (O<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>) с содержанием кислорода 12 мол % из облученного хлорида серебра, по зонам ТХК. AgCl - 7 г, T = 800°C, V<sub>O<sub>2</sub>+Cl<sub>2</sub></sub> = 30 см<sup>3</sup>/мин

Элемент (доля улетучивания, %)	Зоны и их средняя температура (°C).													Средняя температура осаждения элемента.
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	AУ	
	552	496	441	371	305	232	178	131	84	56	32	20	20	
	3 мин													
Zr (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb (21,1)	4,2	6,9	10,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo (56,5)	-	-	-	-	-	-	0,2	2,5	15,5	20,2	15,1	3,0	-	-
Tc (62,6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	62,0	-
Ru (54,3)	-	-	-	-	2,1	27,6	23,2	1,4	-	-	-	-	-	-
	5 мин													
Zr (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb (35,1)	3,7	6,2	7,1	11,7	6,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo (81,5)	-	-	-	-	-	-	0,4	2,8	9,8	29,9	28,8	9,8	-	-
Tc (95,1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,1	-
Ru (77,2)	-	-	-	-	11,5	21,8	38,4	4,7	0,8	-	-	-	-	-
	10 мин													
Zr (4,8)	1,9	1,9	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb (43,2)	0,7	1,0	1,8	7,9	26,6	5,0	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Mo (89,7)	-	-	-	-	-	-	-	0,4	1,4	11,0	40,9	36,0	-	-
Tc (91,4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91,4	-
Ru (93,3)	-	-	-	-	3,8	11,7	67,6	8,0	1,8	0,4	-	-	-	-
	20 мин													
Zr (23,7)	8,8	8,6	5,1	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb (76,9)	1,3	1,3	2,3	7,3	37,4	24,9	2,3	0,1	-	-	-	-	-	-
Mo (100)	-	-	-	-	-	-	-	0,5	3,1	13,6	21,8	26,4	34,6	-
Tc (95,0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,0	-
Ru (97,0)	-	-	-	-	2,4	12,8	70,3	9,4	1,8	0,3	-	-	-	-

получены в серии опытов, проведенных в условиях, схематически показанных на рис. 16. Летучие хлориды или окислы рутения извлекались из хлорида серебра при 870°C током хлора или кислорода и направлялись в ТХК при одновременном введении в нее равных объемов, соответственно, кислорода или хлора. Средняя температура осаждения оксихлорида оставалась в этих опытах постоянной независимо от первоначально вводимой в ТХК летучей химической формы рутения - хлорида или окиси и равной, как и в случае использования смеси газов (O<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>), 165 - 195°C. Данные табл. 4-7 и рис. 3 говорят об устойчивости мооядерного оксихлорида рутения в широком диапазоне температур /870 - 160°C/.



Таблица 7

Распределение ультрамикроколичеств /%о/ некоторых элементов, извлекаемых хлором из облученного хлорида серебра, по зонам ТХК при дополнительном введении в нее кислорода.  $\text{AgCl} - 7 \text{ г}$ ,  $T = 870^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{Cl}_2} = V_{\text{O}_2} = 15 \text{ см}^3/\text{мин}$

Элемент (доля улетучивания, %)	Зоны и их средняя температура ( $^\circ\text{C}$ ).													Средняя температура осаждения элемента.
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	655	570	460	360	275	210	145	87	50	35	25	20	20	
	<b>3 мин</b>													
Zr (12,1)	12,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	655
Nb (41,7)	39,2	1,7	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	648
Mo (82,6)	-	-	-	0,2	0,4	1,7	2,8	4,6	16,7	50,6	5,6	-	-	50
Tc (84,3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	84,3	20
Ru (65,5)	-	-	-	0,4	1,8	42,2	19,7	1,4	-	-	-	-	-	191
	<b>5 мин</b>													
Zr (40,7)	40,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	655
Nb (80,6)	73,1	6,8	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	646
Mo (93,6)	-	-	-	-	-	0,2	1,4	5,8	14,3	42,5	26,4	3,0	-	39
Tc (90,1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	89,0	20
Ru (74,3)	-	-	-	0,2	1,1	32,2	38,1	2,7	-	-	-	-	-	174
	<b>10 мин</b>													
Zr (64,5)	64,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	655
Nb (85,2)	28,1	28,4	28,0	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	560
Mo (98,2)	-	-	-	-	-	-	-	1,4	11,3	42,0	41,7	1,2	0,6	33
Tc (97,2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97,2	20
Ru (96,2)	-	-	-	-	1,3	38,2	52,1	2,8	1,8	-	-	-	-	169
	<b>20 мин</b>													
Zr (86,6)	86,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	655
Nb (95,8)	29,4	24,7	35,8	5,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	542
Mo (99,4)	-	-	-	-	-	-	-	0,6	2,5	21,8	47,2	21,9	5,4	27
Tc (98,4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98,4	20
Ru (97,0)	-	-	-	-	1,4	30,8	57,3	6,2	1,3	-	-	-	-	162

рис. 3; за 20 мин получались препараты, содержащие незначительные загрязнения:  $\sim 0,02\% \text{ }^{73}\text{Se}$  и  $\sim 0,03\% \text{ }^{95}\text{Tc}$  /по активности, отнесенной к концу облучения/.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс улетучивания из расплава хлорида серебра и термохроматографическое поведение летучих соединений ультрамикроколичеств спалогенного рутения в атмосфере, содержащей хлор и кислород.

2. На основании полученных результатов предполагается, что ультрамикроколичества рутения в газовой

фазе переносятся по термохроматографической колонке в виде устойчивого мооядерного оксихлорида, температура осаждения которого на кварце равна  $180 \pm 20^\circ\text{C}$ .

3. Предложены условия газотермохроматографического выделения спалогенных изотопов рутения из облученного хлорида серебра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E.Röder, G.Herrmann. *Fresenius Z.anal.Chem.*, 219, 1, 93 /1966/.
2. H.Parthey, B.Kanellakopoulos. *Nukleonik*, 8, 7, 363 /1966/.
3. G.Reinhard, R.Stahlberg, B.U.Edelmann. *Kernenergie*, 14, 11, 356 /1971/.
4. M.Weber, N.Trautmann, H.Menke, G.Herrmann, N.Kaffrell. *Radiochim.Acta*, 19, 3, 106 /1973/.
5. F.Baumgärtner, A.Shön. *Radiochim.Acta*, 3, 3, 141 /1964/.
6. И.Звара, В.З.Белов, Ю.С.Короткин, М.Р.Шалаевский, В.А.Щеголев, М.Юссоннаус, Б.А.Загер. ОИЯИ, Р12-5120, Дубна, 1970.
7. Б.Айхлер, В.П.Доманов. ОИЯИ, Р12-7775, Дубна, 1974.
8. V.Eichler, V.P.Domanov. *J.Radioanal.Chem.*, 28, 1-2, 143 /1975/.
9. А.В.Давыдов, С.С.Травников, Б.Ф.Мясоедов. ЖАХ, 26, 10, 1936 /1971/.
10. A.V.Davidov, S.S.Trautmann, B.F.Myasoev. *J.Radioanal.Chem.*, 14, 2, 285 /1973/.
11. K.Bächmann, P.Hoffmann. GSI 73-7, Darmstadt, 1973, S. 132.
12. K.Bächmann, J.Rudolph. *J.Radioanal.Chem.*, 32, 2, 245 /1976/.
13. V.Matschoss, K.Bächmann. *Proc. 3rd Intern. Conf. on Nuclei far from Stability*, CERN 76-13, 1976, p. 59.
14. W.Bögl, K.Bächmann. *Radiochem.Radioanal.Letters*, 17, 4, 239 /1974/.
15. W.Bögl, K.Büttner, K.Bächmann. *Radiochem.Radioanal.Letters*, 18, 5, 315 /1974/.
16. W.Bögl, K.Bächmann. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37, 5, 1115 /1975/.
17. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. *Радиохимия*, 16, 3, 343 /1974/.
18. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. ОИЯИ, Р6-9650, Дубна, 1976.

19. Б.Баяр, И.Воцилка, Н.Г.Зайцева, А.Ф.Новгородов. *Радиохимия*, 16, 3, 329 /1974/.
20. В.М.Вахтель, Г.В.Винель, Ц.Вылов, И.И.Громова, А.Ф.Новгородов, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин, В.Г.Чумин. *Isotopenpraxis*, 12, 11, 441 /1976/.
21. R.G.Bedford, D.D.Jackson. *Report UCRL - 12314*, 1965.
22. H.Schäfer, A.Tabben, W.Gerhardt. *Z. anorg. allg. Chem.*, 321, 1, 41 /1963/.
23. Н.И.Колбин, В.М.Самойлов, А.Н.Рябов. *Химия редких элементов*. Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 50.
24. K.R.Hyde, E.W.Hooper, J.Waters, J.M.Fletscher. *J.Less-Common Metals*, 8, 6, 428 /1965/.
25. R.Arlt, В.Бауэр, В.Красик, А.Ф.Новгородов, F.Severa, Tran Thanh Minh, N.G.Zaitseva. *J.Inorg.Nucl. Chem.*, 34, 10, 3001 /1972/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 декабря 1976 года.