

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

1248/83

3 83

P6-82-859

В.П.Доманов, Б.Айхлер, И.Звара

ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ
И ПЛАТИНЫ В УЛЬТРАМАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Направлено в журнал "Радиохимия"

1982

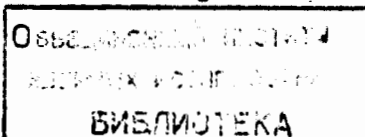
Недавно наша группа разработала экспрессную термохроматографическую методику непрерывного селективного выделения радиорения, синтезируемого на циклотроне, из смеси радиоизотопов Re, W, Ta, Hf, Yb и Sc в виде летучей ренийевой кислоты^{/1/}. Эта методика была использована для поиска спонтанно делящегося изотопа элемента 107 - экарения в сложной смеси актиноидных и трансактиноидных элементов, образующихся при облучении ²⁴⁹Bk ускоренными ионами ²²Ne^{/2/}.

Методы выделения и химической идентификации элементов, основанные на принципе газовой термохроматографии, являются в настоящее время наиболее экспрессными. Они позволяют работать с короткоживущими изотопами вплоть до секундного времени жизни. Нам представляется, что они могли бы быть перспективными и для будущих элементов, например, 108, 109 и 110 - экаплатиновых металлов. Характерной особенностью Os, Ir и Pt является образование соединений с достаточной летучестью при взаимодействии с кислородом^{/3/}. С экспериментальной точки зрения, по-видимому, предпочтительнее использовать это свойство, чем предсказываемые Сиборгом^{/4/} образования летучих высших фторидов.

Осмий в безносительных количествах легко образует OsO₄, которая адсорбируется на термохроматографической колонке при температуре ниже 0°C^{/5/}. Поэтому, по-видимому, сравнительно нетрудно создать метод идентификации элемента 108-экаосмия. Для Ir и Pt данных пока недостаточно, поэтому нам представлялось интересным изучить термохроматографическое поведение кислородсодержащих соединений этих элементов.

Известно, что окисление металлического иридия приводит к образованию IrO₂ и IrO₃^{/6/}. Выход реакции зависит от температуры и парциального давления кислорода (P_{O₂}) в газовой фазе. При ~1000°C образуется твердая двуокись иридия, а при повышении температуры до ~1100°C /P_{O₂}=17,6 кПа/ происходит образование газообразной трехокси. Охлаждение полученной смеси газов до ~900°C приводит к выделению исходной IrO₂.

Существование IrO₃ в газовой фазе доказано масс-спектрометрическим анализом^{/7/}, ее термодинамические свойства исследованы в работах^{/8-11/}. Используя метод газовой термохроматографии, Баяр и др.^{/12,13/} выделили из облученных мишеней ультрамикрочколичества кислородсодержащего соединения иридия /по предположению, IrO₃ /, адсорбирующего на кварце в условиях опыта при относительно низкой температуре - от 180°C до 80°C. По результатам работы^{/5/} значения энтальпии адсорбции предполагаемой IrO₃ на кварце и энтальпии сублимации этого окисла составляют: $-\Delta H_a^\circ = 118 \pm 4$ кДж/моль, ΔH_{298}° , субл.



= 151 ± 17 кДж/моль или 130 ± 21 кДж/моль /в зависимости от способа расчета/.

В отличие от Ir, для платины образование кислородсодержащих соединений, сравнимых по летучести с IrO_3 , до недавнего времени не наблюдалось. Окисление металлической платины в токе воздуха или кислорода при $t > 1000^\circ\text{C}$ приводит к образованию PtO_2 ^{14-18/}, которая, по оценке, обладает невысокой летучестью: $\Delta H_{298, \text{субл.}}^\circ \approx 350$ кДж/моль /при оценке использованы данные^{17/}. В то же время, по данным масс-спектрометрического анализа, продуктами окисления Pt, кроме PtO_2 , являются также PtO , PtO_3 , $(\text{PtO}_2)_2$ и $(\text{PtO}_2)_3$ ^{18/}.

Несколько лет назад мы предложили способ выделения радиоактивных изотопов платины^{19/}. Он состоит в облучении металлической ртути высокоэнергетичными протонами, последующей отгонке Hg с поверхности кварцевого порошка в токе H_2 при $t \leq 400^\circ\text{C}$ и извлечении радиоизотопов Pt в виде летучих соединений, образующихся в токе воздуха при $700 \div 750^\circ\text{C}$. Эти соединения адсорбируются на кварцевой термохроматографической колонке при $280 \pm 20^\circ\text{C}$ и $60 \pm 20^\circ\text{C}$.

В настоящей работе изучалось термохроматографическое поведение кислородсодержащих соединений Ir и Pt в зависимости от влажности воздуха /газа-носителя/. В опытах с Pt рассматривалось также влияние способа получения исходного радиоактивного препарата на химический выход летучих соединений, оценивалась минимальная температура, достаточная для их образования, и определялось положение адсорбционных зон в зависимости от продолжительности хроматографирования t .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходного радиоактивного препарата

Описание устройства для получения исходного радиоактивного препарата - кварцевого песка с адсорбированными на его поверхности продуктами ядерных реакций - содержится в работе^{5/}. Предварительно кварцевый песок /размер частиц $150 \div 200$ мкм/ подвергали глубокой очистке от посторонних примесей кипячением в царской водке с последующей многократной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции. Высушенный песок прокаливали при $\sim 1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч сначала в струе водорода, затем - воздуха. 18-20 г металлической Hg в кварцевом контейнере облучали в течение 10-12 ч протонами с энергией 660 МэВ и потоком $\sim 10^{12}$ р/см²с. Затем ртутную мишень переносили на подложку из SiO_2 -песка и отгоняли Hg в токе H_2 при $t \leq 400^\circ\text{C}$. В зависимости от целей эксперимента использовали сухой водород, осушенный вымораживанием паров воды в жидком азоте, или влажный, подаваемый непосредственно из электролизера /при парциальном давлении водяных паров $P_{\text{H}_2\text{O}}$, равном $1,5 \div 2$ кПа/. Полученные препараты A^*/A_c^* - в токе сухого водорода, A_B^* - в токе влажного/ содержали относительно долгоживу-

щие нейтронодефицитные изотопы $^{188}\text{Ir} / T_{1/2} = 41$ ч/, $^{189}\text{Ir} / T_{1/2} = 13,3$ сут /, $^{188}\text{Ir} / T_{1/2} = 10,3$ сут/ и $^{191}\text{Pt} / T_{1/2} = 3,0$ сут/, которые использовали в настоящей работе. Активность ^{189}Ir и ^{188}Pt в препарате достигала 10^8 Бк.

Термохроматографическая установка и постановка опытов

Термохроматографическая установка, изображенная на рис.1, использовалась нами ранее^{1/}. Воздух, нагнетаемый мембранным насосом, для очистки от примесей пропускали через 1н раствор КОН /ловушка 2/ и волокнистый фильтр 3. Влажность воздуха регулировалась температурой термостата 5. Сухой воздух - с $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па был получен при использовании осушителей - $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_2O_5 или активированного цеолита. Термохроматографическую колонку 7 изготовляли из кварцевой трубки /внутренний диаметр $d = 2$ мм, длина $l = 55$ см/, которую предварительно промывали азотной кислотой, водой и ацетоном, высушивали и с вложенным в нее тампоном из SiO_2 -ваты - на расстоянии 8-10 см от края - прокачивали при $\sim 1000^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в токе воздуха /тампон служил фиксатором препарата A^* и одновременно фильтром для удерживания нелетучих соединений/.

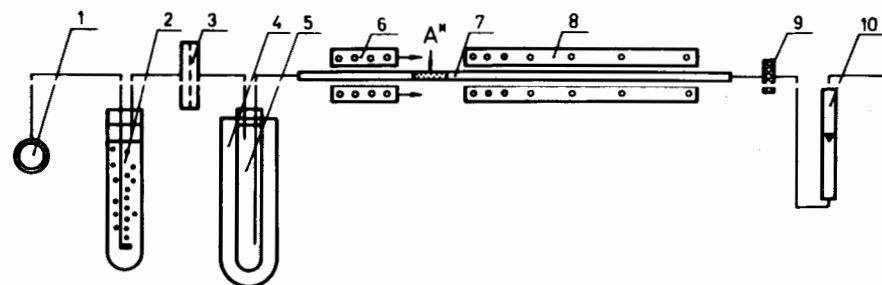


Рис.1. Схема установки для изучения термохроматографического поведения кислородсодержащих соединений иридия и платины: 1 - мембранный насос, 2 - ловушка с 1н раствором КОН, 3 - волокнистый фильтр, 4 - термостат, 5 - термостатируемый объем, 6 - высокотемпературная печь, 7 - термохроматографическая колонка, 8 - градиентная печь, 9 - угольный фильтр, 10 - расходомер.

Затем, в одних опытах, колонку с помещенным в нее препаратом A^* вставляли в термоградиентную печь 8 с начальной температурой $450 \pm 10^\circ\text{C}$ и градиентом - $11,2^\circ\text{C}/\text{см}$. После продувки колонки воздухом заданной влажности на участок с A^* надвигали высокотемпературную печь 6, нагретую до $725 \pm 25^\circ\text{C}$. В других опытах термогра-

диентная печь имела начальную температуру $720 \pm 20^\circ\text{C}$ и градиент $-18,1^\circ\text{C}/\text{см}$, а печь 6 не использовали. Опыты проводили при объемной скорости газа-носителя $v = 25 \text{ см}^3/\text{мин}$ /при норм. усл./, а t составляло от 7,5 мин до 2 ч.

По окончании опыта колонку разрезали на отдельные участки, которые анализировали на γ -спектрометре с $\text{Ge}(\text{Li})$ детектором на содержание радиоизотопов Ir и Pt . Результаты измерений выражали в процентах от исходного содержания радиоэлементов в препарате A^* .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В описанных условиях радиоиридий и радиоплатина образовывали летучие соединения, которые в токе воздуха выносились на градиентный участок колонки и адсорбировались на ее стенках при различных температурах. В серии экспериментов по изучению термохроматографического поведения этих соединений в зависимости от $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ были зарегистрированы две зоны адсорбции Ir с центрами при $265 \pm 20^\circ\text{C}$ и $175 \pm 20^\circ\text{C}$ и две зоны осаждения Pt с центрами при $280 \pm 20^\circ\text{C}$ и $55 \pm 15^\circ\text{C}$. Указанная здесь вариация температуры осаждения включает погрешность регистрации температуры осаждения в отдельном опыте /определяется произведением градиента на длину анализируемого участка колонки/ и флуктуации расположения центров зон осаждения во всей серии опытов. Распределение активности в зонах осаждения соответствует форме истинных термохроматографических пиков, что указывает на отсутствие в опытах неспецифического, например, аэрозольного переноса радиоэлементов.

Соединения, адсорбирующиеся в первой зоне, при более высокой температуре, обозначены через " IrI " и " PtI ", а во второй - через " IrII " и " PtII ". Распределение активности между зонами зависит от выбора исходного образца - A_B^* или A_C^* и от условий опыта. Летучие соединения образуются с хорошим химическим выходом - до 80%.

Глубокая очистка кварцевого песка, используемого в качестве подложки ртутной мишени в процессе получения препарата A^* , является существенной для получения воспроизводимых результатов. Как показали предварительные опыты, суммарный химический выход PtI и PtII не превышает $5 \pm 10\%$, если в препарате A^* содержатся различные микропримеси, например, Fe с концентрацией $2 \div 3 \cdot 10^{-4}\%$ /по данным РФА/. Таким образом, следует подчеркнуть, что для образования этих летучих соединений необходимы особые условия.

Так, при высокотемпературном окислении /конвертировании/ медно-никелевых штейнов, содержащих благородные металлы, улетучивания платины не наблюдается.

Нами также не обнаружено образования легколетучих соединений при окислении макроколичеств Pt при $t > 1000^\circ\text{C}$ /количественное определение возможных летучих продуктов, образующихся при $\sim 700^\circ\text{C}$, затруднено из-за ничтожно малой скорости улетучивания Pt при

этой температуре, которая в ~ 100 раз меньше, чем при 1100°C ^{/20/}. Так, активированные высокоэнергетичными γ -квантами /в аналитических целях/ 75 мг платиновой черни нагревали в течение 7 ч при 1100°C в токе очищенного сухого воздуха / $v = 120 \text{ мл}/\text{мин}$ /. При этом на кварцевой термохроматографической колонке / $d = 3 \text{ мм}$ с градиентом $-20^\circ\text{C}/\text{см}$ наблюдалось появление лишь сравнительно высокотемпературной адсорбционной зоны - с центром при температуре $675 \pm 25^\circ\text{C}$. В ней найдено $\sim 0,2\%$ от исходного количества Pt . Анализ вели на γ -спектрометре с $\text{Ge}(\text{Li})$ детектором по изотопам ^{197}Pt / $T_{1/2} = 20 \text{ ч}$ / и ^{195}Pt / $T_{1/2} = 4,0 \text{ сут}$./

Иридий

В опытах по изучению термохроматографического поведения Ir в зависимости от $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ использовали препарат A_C^* с целью сведения к минимуму влияния неконтролируемых следов влаги, которые могли адсорбироваться развитой поверхностью препарата A^* в процессе его получения.

Полученные результаты приведены в табл.1, а на рис.2 показаны хроматограммы, образованные при использовании газа-носителя с $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ /а/ и $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 600 \text{ Па}$ /б/. Из представленной таблицы видно, что с уменьшением $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ выход IrI возрастает, а с увеличением влажности газа-носителя растет выход IrII . При $0,5 \text{ Па}$ получилось примерно равное распределение активности между двумя адсорбционными зонами, показанное на рис 3

Преимущественное образование в токе сухого воздуха соединения IrI указывает на его принадлежность к классу окислов. Величина $-\Delta\text{H}_\text{a}^\circ \text{IrI}$ /на кварце/, рассчитанная из значения температуры осаждения и других термохроматографических параметров, равна $129 \pm 4 \text{ кДж}/\text{моль}$. Здесь и ниже определение $-\Delta\text{H}_\text{a}^\circ$ выполнено по формулам из работы ^{/21/} с учетом вариации температуры осаждения. В то же время величина $-\Delta\text{H}_\text{a}^\circ$ предполагаемой IrO_3 на кварце составляет, по данным работ ^{/5, 13/}, $118 \pm 4 \text{ кДж}/\text{моль}$ и $115 \text{ кДж}/\text{моль}$ соответственно. Такая близость значений $-\Delta\text{H}_\text{a}^\circ$ предполагаемой IrO_3 и IrI вряд ли может быть случайной и указывает, по-видимому, на их идентичность. Переноса Ir в виде двуокиси происходить не должно ввиду ее малой летучести. Значение $\Delta\text{H}_{298, \text{суб}}^\circ \text{IrO}_2$, вычисленное с использованием данных ^{/17/}, равно $483 \pm 21 \text{ кДж}/\text{моль}$, при этом безносительные количества IrO_2 , по оценкам, не должны улетучиваться при температуре стартовой зоны.

Для сравнения с полученными результатами /табл.1/ мы выполнили ряд опытов с препаратом A_B^* . Значения $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ изменяли от 10 до $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Было найдено, что образуется лишь одно более летучее соединение Ir . Его выход составляет $75\% - 85\%$, а центр зоны адсорбции расположен при $165 \pm 20^\circ\text{C}$.

Согласно опубликованным данным ^{/5, 12, 13/}, иридий образует только одно кислородсодержащее соединение, обладающее значительной лету-

Таблица 1

Распределение иридия между зонами адсорбции в зависимости от влажности газа-носителя. $\tau = 30$ мин.

| P_{H_2O} /Па/ | $2,7 \cdot 10^3$ | $6 \cdot 10^2$ | 13 | 0,5 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | N_{on}° |
|-----------------|------------------|----------------|----|-----|---------------------|---------------------|------------------|
| Ir I /%/ | 0 | 7 | 10 | 35 | 62 | 85 | 1 |
| | 0 | 14 | 21 | 39 | - | - | 2 |
| Ir II /%/ | 63 | 66 | 78 | 31 | 12 | 2 | 1 |
| | 75 | 44 | 62 | 46 | - | - | 2 |

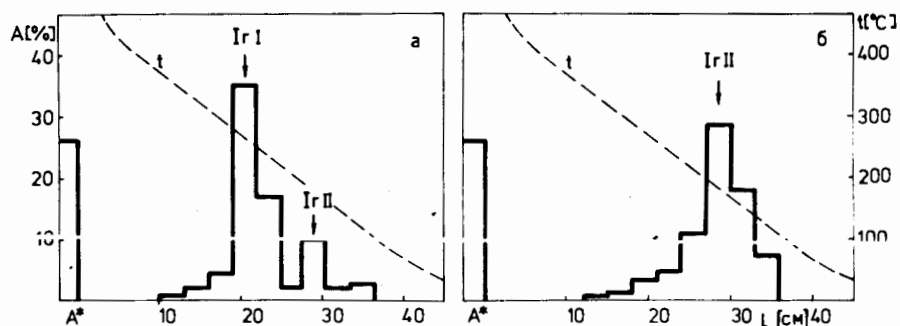


Рис.2. Термохроматограммы соединений иридия при $P_{H_2O} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па /а/ и $P_{H_2O} = 600$ Па /б/. $\tau = 30$ мин.

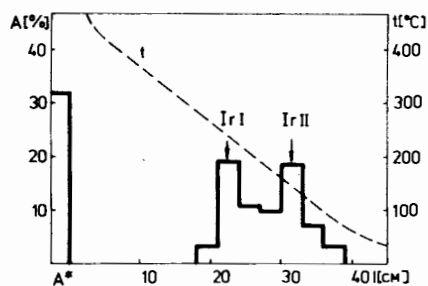


Рис.3. Термохроматограмма соединений иридия при $P_{H_2O} = 0,5$ Па, $\tau = 30$ мин.

частью - IrO_3 , поэтому происхождение IrII объяснить труднее. Найденная в опытах с A_c^* корреляция между выходом Ir II и влажностью газа-носителя может быть связана с принадлежностью этого соеди-

нения к классу кислот, хотя данных о существовании таких летучих соединений в литературе нет. Но в пользу этого предположения свидетельствует и то, что при использовании препарата A_B^* образуется только IrII - независимо от P_{H_2O} /в исследованном диапазоне/.

Оценки энтальпии образования газообразных соединений типа $MeO_x(OH)_y$ /см. ниже/ указывают на возможность существования молекул иридиевой кислоты в газовой фазе.

Заметим, что при термохроматографическом выделении из облученного золота некоторых радиоэлементов /газ-носитель O_2 / в работе¹² также наблюдалось образование двух адсорбционных зон радиоиридия, центры которых отстояли один от другого на температурном градиенте на $-100^\circ C$. Основная часть Ir была сосредоточена в более низкотемпературной зоне. Значения энтальпии адсорбции /на кварце/ этого соединения составили в разных опытах 87 кДж/моль и 108 кДж/моль. Для сравнения величина $-\Delta H_a^\circ Ir II$ /на кварце/ в предположении о принадлежности этого соединения к классу кислот равна 105 ± 4 кДж/моль.

Платина

Распределение Pt между адсорбционными зонами в зависимости от P_{H_2O}

Как и в случае с Ir, опыты проводились также с использованием препарата A_c^* . Полученные результаты представлены в табл. 2. В исследуемом интервале изменения P_{H_2O} химический выход PtI практически не зависит от влажности воздуха и составляет в среднем около 50%, а содержание радиоплатины во второй адсорбционной зоне имеет максимум /10-15%/ при $P_{H_2O} = 0,5 \div 13$ Па, становясь незначительным /2÷3%/ при $P_{H_2O} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па.

Таблица 2

Распределение платины между зонами адсорбции в зависимости от влажности газа-носителя. $\tau = 30$ мин.

| P_{H_2O} /Па/ | $2,7 \cdot 10^3$ | $6 \cdot 10^2$ | 13 | 0,5 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | N_{on}° |
|-----------------|------------------|----------------|----|-----|---------------------|---------------------|------------------|
| PtI /%/ | 44 | 60 | 37 | 45 | 62 | 45 | 1 |
| | 36 | 42 | 65 | 40 | 63 | 60 | 2 |
| Pt II /%/ | 6 | 5 | 9 | 13 | 4 | 3 | 1 |
| | 5 | 8 | 11 | 16 | 5 | 2 | 2 |

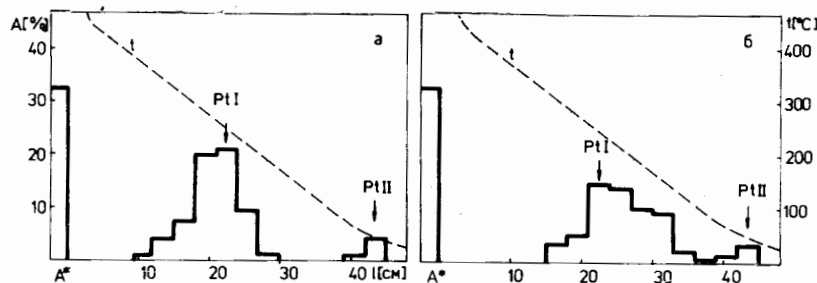


Рис.4. Термохроматограмма соединений платины при $P_{H_2O} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па /а/ и $P_{H_2O} = 600$ Па /б/. $\tau = 30$ мин.

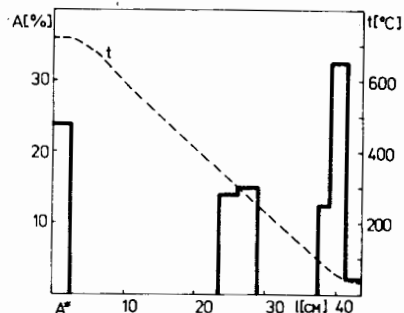


Рис.5. Термохроматограммы PtI и PtII /объяснение в тексте/.

На рис.4 показаны хроматограммы продуктов окисления Pt, полученные при использовании газа-носителя с $P_{H_2O} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па /а/ и $P_{H_2O} = 600$ Па /б/. Наблюдается хорошее совпадение адсорбционных центров PtI и PtII /в пределах 40°C / во всем интервале изменений P_{H_2O} - от 2,65 кПа до $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па.

Влияние условий получения препарата A^* на выход PtI и PtII

Оказалось, что если вместо A_C^* использовать A_B^* , то выход PtI уменьшается до ~30%, а образование PtII возрастает до 20±25% /при $P_{H_2O} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, $\tau = 30$ мин/.

Увеличивая влажность газа-носителя и время хроматографирования, можно добиться еще большего переноса Pt во вторую зону. На рис.5 показано распределение соединений Pt, полученное при использовании препарата A_B^* , газа-носителя с $P_{H_2O} = 13$ Па и $\tau = 1$ ч. Выход PtII в этом случае близок к 50%, а суммарный выход PtI и PtII - к 80%.

Оценка минимальной температуры образования PtI и PtII

Для оценки минимальной температуры, необходимой для перевода радиоплатины в летучие PtI и PtII, были выполнены две серии опытов при $\tau = 30$ мин, в которых высокотемпературная печь не использовалась, а начальная температура термоградиентной печи составляла 450°C и 200°C . Результаты экспериментов показали, что при 200°C образования летучей фракции не происходит, а при 450°C суммарный выход PtI и PtII составляет около 20%. Таким образом, образование этих соединений начинается при сравнительно низкой температуре $< 450^\circ\text{C}$. Отметим, что при многосуточном окислении платиновой фольги при $450^\circ\text{C} \div 500^\circ\text{C}$ улетучивания Pt не происходит, а на поверхности фольги образуется видимая пленка PtO_2^{122} .

Зависимость положения адсорбционных зон PtI и PtII от τ

Для оценки устойчивости рассматриваемых соединений определяли положение центров их зон адсорбции на температурном градиенте в зависимости от τ . Использовали препарат A_B^* , газ-носитель с $P_{H_2O} = 0,13$ Па, а τ в различных опытах составляло 15 мин, 60 мин и 2 ч. Из результатов, представленных на рис.6, видно, что положение центра адсорбционной зоны зависит от времени хроматографирования, при $\tau = 15$ мин вершина адсорбционного пика находится при $\sim 400^\circ\text{C}$, а при увеличении τ до 2 ч смещается к 250°C . Перемещение 1-й адсорбционной зоны во времени указывает на химическую устойчивость соединений PtI или обратимость процесса, приводящего к его образованию.

Смещения 2-й адсорбционной зоны в пределах точности измерений при этом не наблюдается.

Разделение Re, Ir и Pt

Используя полученные данные и результаты работы^{1/}, можно осуществить термохроматографическое разделение Re, Ir и Pt. Один из примеров такого разделения показан на рис.7. Хроматограмма получена при следующих условиях: препарат - A_B^* , $P_{H_2O} = 0,1$ Па, $\tau = 7,5$ мин. На рис.8 представлен γ -спектр выделенной радиоплатины.

Вероятный состав PtI, PtII и IrII

Определение формул PtI и PtII является сложной задачей, поскольку в литературе нет данных /кроме^{19/}/ о существовании столь летучих соединений. Нет также сведений об образовании иридием в кислородсодержащей среде соединения более летучего, чем IrO_3 .

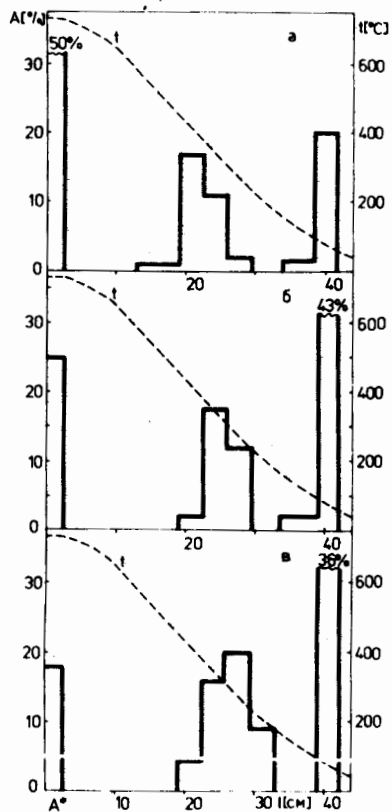
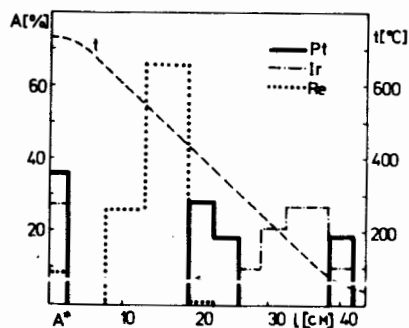


Рис.6. Термохроматограммы соединений платины при $t = 15$ мин /а/, 60 мин /б/ и 120 мин /в/.

Рис.7. Разделение смеси Re, Ir и Pt /объяснение в тексте/.



Однако представленный в настоящей работе экспериментальный материал позволяет сделать некоторые предположения.

Отметим, что при использовании в качестве газа-носителя очень сухого воздуха /см. табл.2/ перенос Pt во вторую адсорбционную зону становится незначительным, в то время как на выход Pt I уменьшение R_{H_2O} не влияет. Выход Pt I несколько снижается при использовании препарата Δ_B^* , но при этом заметно возрастает перенос радиоплатины во вторую адсорбционную зону.

Такое поведение может быть связано с принадлежностью Pt I к окислам, а Pt II - к кислотам. Исходя из этого предположения вычислены значения $-\Delta H_a^\circ$ Pt I и $-\Delta H_a^\circ$ Pt II на кварце, составившие соответственно 133 ± 4 кДж/моль и 79 ± 3 кДж/моль. Первая адсорбционная зона вряд ли может быть образована за счет переноса Pt в виде PtO_2 , т.к. летучесть этого окисла относительно мала. По оценкам, ультрамалые количества PtO_2 должны адсорбироваться на участке колонки, непосредственно примыкающем к стартовой зоне /при $\sim 650^\circ C$ /. В то же время, с учетом масс-спектрометрического наблюдения PtO_3^{18} , есть основания полагать, что в первой зоне адсорбируется соединение именно этого состава.

Оценим стандартные энтальпии образования из атомов газообразных соединений платиновых металлов: окислов $-MeO_x$, гидроокисей $-Me(OH)_x$ и кислот $-MeO_x(OH)_y$ и обозначим их соответственно через $\Delta H_{298}^* MeO_x, г$, $\Delta H_{298}^* Me(OH)_y, г$ и $\Delta H_{298}^* MeO_x(OH)_y, г$. На рис.9 $\Delta H_{298}^* MeO_x, г$, окислов металлов VI, VII и VIII групп Периодической системы^{17,23} сопоставлены со стандартными энтальпиями газообразных атомарных элементов ($\Delta H_{298}^\circ Me, г$)^{23,15} для элементов 106 и 107 значения $\Delta H_{298}^\circ Me, г$ взяты из работы^{24/}.

При отсутствии в литературе данных о $\Delta H_{298}^* MeO_3, г$ они оценивались нами по уравнению

$$\Delta H_{298}^* MeO_3, г = \Delta H_{298}^* MeO_2, г + \Delta H_{298}^* MeO, г \quad /1/$$

Имеющиеся экспериментальные данные по металлам VI и VII групп^{28/} довольно хорошо согласуются с уравнением /1/ /ср. с рис.9/. Они включены в рассмотрение также для оценки общей тенденции изменения $\Delta H_{298}^* MeO_x, г$ с изменением $\Delta H_{298}^\circ Me, г$ и, следовательно, получения некоторых экстраполяционных данных. Так, например, получена оценка величины $\Delta H_{298}^* PdO_2, г$. Из рис.9 видно, что в группах гомологов наблюдается тенденция к росту $|\Delta H_{298}^* Me, г|$ газообразных окислов с увеличением $\Delta H_{298}^\circ Me, г$. Представленные зависимости указывают на меньшую устойчивость молекул PtO_3 по сравнению с IrO_3 , существование которых доказано^{7-11/}. Поскольку разность $\Delta H_{298}^* Me, г$ этих окислов невелика, то молекулы PtO_3 могут быть достаточно устойчивы, чтобы участвовать в процессе термохроматографического транспорта /интересно, что в этом случае в газовой фазе должны существовать и молекулы RhO_3 /см.рис.9//.

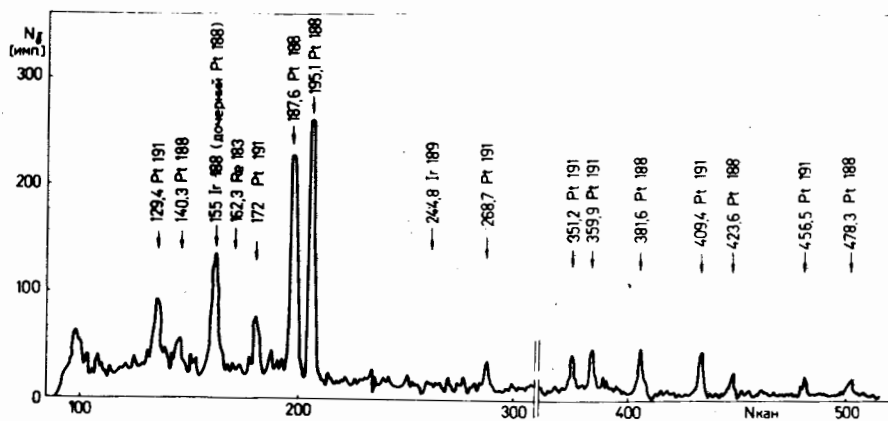


Рис.8. γ -спектр препарата радиоплатины, N_p - количество импульсов. $N_{кан}$ - номер канала.

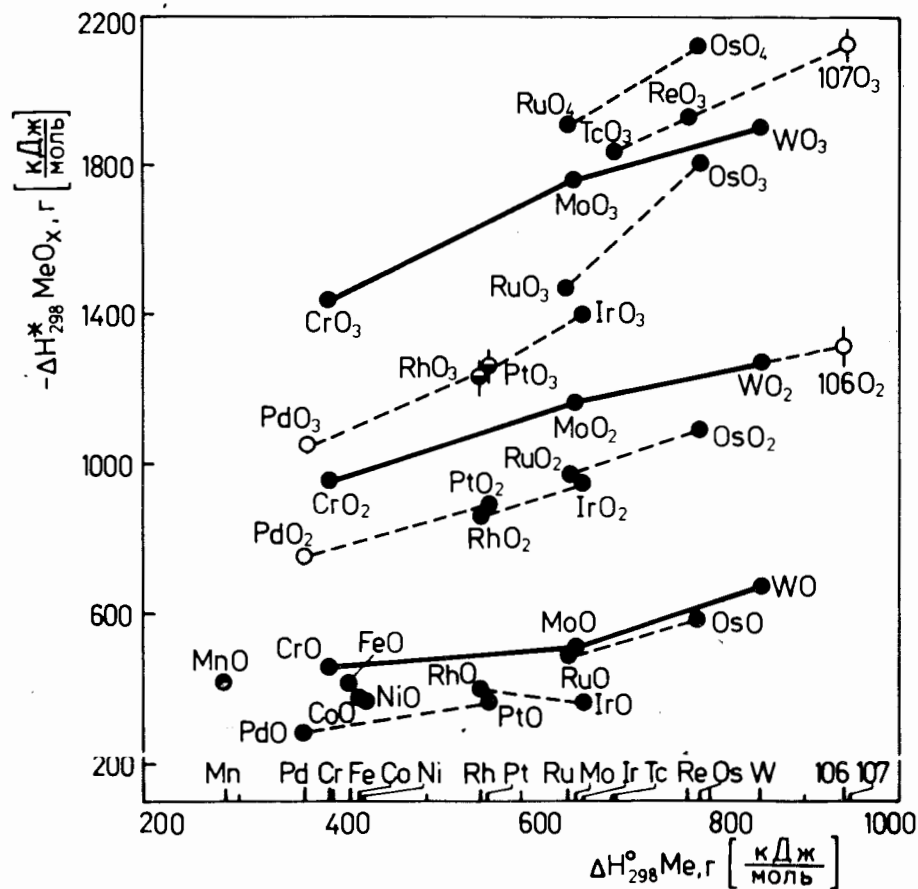


Рис.9. Сопоставление значений ΔH_{298}^* газообразных окисей металлов VI, VII и VIII групп Периодической системы из атомов со значениями ΔH_{298}° газообразных атомарных элементов, где \bullet - литературные данные [17,23], \circ - значения, вычисленные по ур./1/, \circ - экстраполяционные оценки.

По аналогии с оценкой $\Delta H_{298}^* \text{MeO}_3, \text{г}$ устойчивость соединений типа $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$ и MeO_3OH оценивалась по уравнениям /2/ и /3/:

$$\Delta H_{298}^* \text{MeO}_2(\text{OH})_2, \text{г} = \Delta H_{298}^* \text{MeO}_2, \text{г} + \Delta H_{298}^* \text{Me}(\text{OH})_2, \text{г} \quad /2/$$

$$\Delta H_{298}^* \text{MeO}_3\text{OH}, \text{г} = \Delta H_{298}^* \text{MeO}_3, \text{г} + \Delta H_{298}^* \text{MeOH}, \text{г} \quad /3/$$

При этом были использованы данные работ [17,23,25].

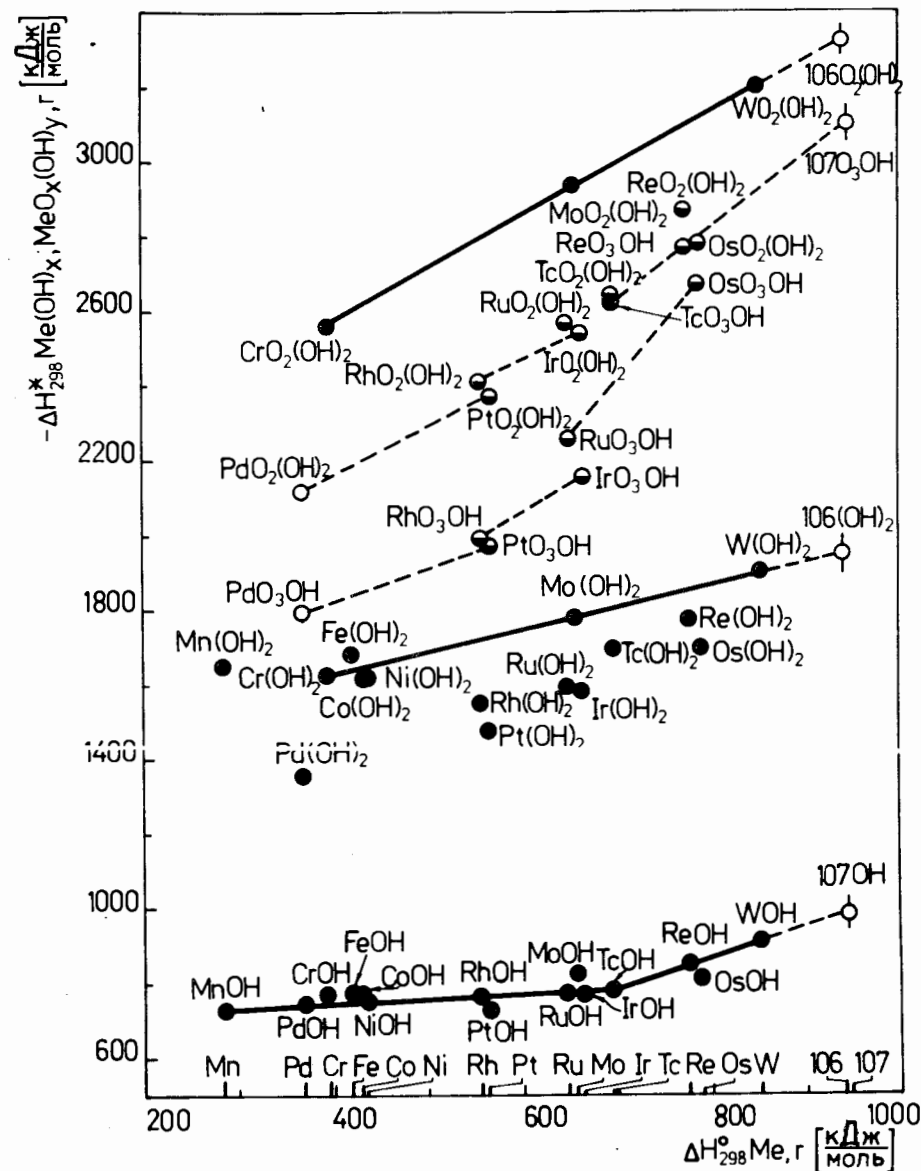


Рис.10. Сопоставление стандартных энтальпий образования газообразных кислот типа $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$ и MeO_3OH из атомов металлами VI, VII и VIII групп Периодической системы со значениями ΔH_{298}° газообразных атомарных элементов, где \bullet - литературные данные [17,23,25], \circ - значения, вычисленные по ур./2/ и /3/, \circ - экстраполяционные оценки.

Значения ΔH_{298}° газообразных кислот типа $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$ для металлов VI и VIII групп/, вычисленные по ур. /2/ на основе значений $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_2, \text{r}$ и $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Me}(\text{OH})_2, \text{r}$, взятые для Cr, Mo и W из литературных данных /23/.

| МЕТАЛЛ | Cr | Mo | W | 106 | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_2, \text{r}$ [кДж/моль] | 956 | 1169 | 1276 | 1331 | 979 | 1096 | 867 | 948 | 753 | 893 |
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Me}(\text{OH})_2, \text{r}$ [кДж/моль] | 1630 | 1776 | 1901 | 1966 | 1592 | 1692 | 1546 | 1588 | 1358 | 1483 |
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_2(\text{OH})_2, \text{r}$ [кДж/моль] | | | | | | | | | | |
| по ур. 2 | 2586 | 2945 | 3177 | 3297 | 2571 | 2788 | 2413 | 2536 | 2111 | 2376 |
| по данным [23] | 2566 | 2941 | 3192 | - | - | - | - | - | - | - |

Таблица 4

Значения ΔH_{298}° газообразных кислот типа MeO_3OH для металлов VII и VIII групп/, вычисленные по ур. /3/ на основе значений $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_3, \text{r}$ и $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeOH}, \text{r}$.

| МЕТАЛЛ | Tc | Re | 107 | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_3, \text{r}$ [кДж/моль] | 1641 | 1927 | 2134 | 1477 | 1817 | 1234 | 1399 | 1046 | 1255 |
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeOH}, \text{r}$ [кДж/моль] | 782 | 846 | 962 | 783 | 813 | 763 | 763 | 742 | 721 |
| $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_3\text{OH}, \text{r}$ [кДж/моль] | 2623 | 2773 | 3096 | 2260 | 2630 | 1997 | 2162 | 1788 | 1976 |

В табл.3 и 4 представлены результаты расчетов по этим уравнениям. В случае $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ и $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ вычисленные по ур./2/ значения $\Delta H_{298}^{\circ} \text{MeO}_2(\text{OH})_2, \text{r}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными /23/.

Как и в случае с окислами, внутри гомологических рядов устойчивость гидроокисей и кислот растет с увеличением $\Delta H_{298}^{\circ} \text{Me}, \text{r}$ /рис.10/. Наибольшая устойчивость соединений такого типа наблюдается для элементов; степень окисления которых в данных соединениях совпадает с номером их группы Периодической системы.

Так, например, Cr, Mo, W и, по оценкам, элемент 106 образуют намного более устойчивые соединения типа $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$, чем другие рассматриваемые металлы. Аналогично, наиболее устойчивые соединения типа MeO_3OH образуют металлы VII группы.

Тем не менее, анализ представленных на рис.10 зависимостей показывает, что устойчивость соединений платиноидов типа $\text{MeO}_2(\text{OH})_2$ и MeO_3OH в газовой фазе может быть достаточной, чтобы обеспечить транспорт по крайней мере ультрамалых количеств тяжелых платиновых металлов.

Представленный экспериментальный материал, на наш взгляд, может быть интерпретирован лишь исходя из предположения об образовании газообразной PtO_3 и летучих иридиевой и платиновой кислот. Анализ термодимических данных не противоречит этой интерпретации, а данные работы /18/ подкрепляют уверенность в наблюдении нами летучей PtO_3 . Вопрос о существовании летучих кислот платиновых металлов ранее не обсуждался.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке методики непрерывного газотермохроматографического выделения радиоиридия и радиоплатины из продуктов ядерных реакций на пучке ускоренных тяжелых ионов, а также - в перспективе - в экспериментах с тяжелыми аналогами Ir и Pt - элементами 109 и 110.

В заключение авторы приносят благодарность академику Г.Н.Флеорову за постановку проблемы. Мы благодарны Г.П.Решетникову за помощь в проведении облучений и М.Р.Шалаевскому - за обеспечение высокой надежности γ -спектрометрической аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доманов В.П. и др. ОИЯИ, Р6-81-768, Дубна, 1981.
2. Звара И. и др. ОИЯИ, Р6-82-616, Дубна, 1982.
3. Seaborg G. Phys.Scripts, 1974, vol.10A, p.5.
4. Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. "Наука", М., 1972, с.88.
5. Eichler B., Domanov V.P. J.Radioanal.Chem., 1975, vol.28, p.143.
6. Schäfer V.H., Heitland H.J. Z.Anorg.Allg.Chem., 1960, B.304, S.249.

7. Norman J.H., Stalay H.G., Bell W.E. J.Chem.Phys., 1965, vol.42, p.1123.
8. Alcock C.B., Hooper G.W. Proc.Roy.Soc., 1960, vol.A254, p.551.
9. Cordfunke E.H.P., Meyer G. Rec.Trav.Chim., 1962, vol.81, p.495.
10. Bell W.E., Tagami A.M. J.Phys.Chem., 1966, vol.70, p.640.
11. Wimber R.T., Kraus H.G. Metallurg.trans., 1974, vol.5, p.1565.
12. Bayar B. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1974, vol.19/11, p.43.
13. Bayar B. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1975, vol.22/11, p.53.
14. Alcock C.B. Platinum Metals.Rev., 1961, vol.5, p.134.
15. Schäfer V.H., Tebben A. Z.Anorg.Chem., 1960, B304, S.317.
16. Jehn H., Less J. Common Metals, 1981, vol.78, p.33.
17. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. "Химия", М., 1969.
18. Olivei A., J.Less. Common Metals, 1972, vol.29, p.11.
19. Доманов В.П., Айхлер Б. Авт.свид. СССР № 580000 от 28.06.76. Бюлл. ОИПОТЗ, 1977, № 42, с.13.
20. Phillips W.L., Jr, Trans.Am.Soc.Met., 1964, vol.57, p.33.
21. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
22. Berry R.J. Can.J.Chem., 1977, vol.55, p.1792.
23. Гурвич Л.В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. "Наука", М., 1974.
24. Eichler B. Kernenergie, 1976, B.19, No.10, S.307.
25. Jackson D.D. Report UCRL, 51137, Livermore, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 декабря 1982 года.

Доманов В.П., Айхлер Б., Звара И. P6-82-859
Термохроматографическое поведение
кислородсодержащих соединений иридия и платины
в ультрамалых количествах

Соединения радиоактивных Ir и Pt в состоянии без носителя, образующиеся в токе воздуха при температуре $725 \pm 25^\circ\text{C}$, выделяли на кварцевой термохроматографической колонке. Изучалось влияние способа получения исходного препарата радиоплатиноидов и условий опыта, в частности, влажности газа-носителя, на выход летучих кислородсодержащих соединений Ir и Pt. Оба элемента образовывали две адсорбционные зоны, причем в определенных условиях центры зон Ir находились при $265 \pm 20^\circ\text{C}$ и $175 \pm 20^\circ\text{C}$, а Pt - при $280 \pm 20^\circ\text{C}$ и $55 \pm 15^\circ\text{C}$. Состав летучих соединений обсуждается исходя из литературных данных, результатов экспериментов и оценок их термохимических свойств. Высказывается предположение, что при более высоких температурах адсорбируются окислы MeO_3 , а в низкотемпературных зонах - соединения, принадлежащие классу кислот.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Domanov V.P., Eichler B., Zvara I. P6-82-859
The Thermotographic Behaviour
of Iridium and Platinum Oxygen Compounds
in Trace Quantities

The compounds of carrier-free radioactive Ir and Pt formed in air stream at $725 \pm 75^\circ\text{C}$ were separated on a quartz thermochromatographic column. The effect of the technique of initial radioplatinoid sample preparation and the experimental conditions such as carrier gas humidity, on the yield of Ir and Pt volatile compounds was studied. Both elements have formed two adsorption zones, under certain conditions the centers of the Ir zones being at $265 \pm 20^\circ\text{C}$ and $175 \pm 20^\circ\text{C}$, and those of Pt - at $280 \pm 20^\circ\text{C}$ and $55 \pm 15^\circ\text{C}$. The composition of the compounds involved is discussed on the basis of the available data, new experimental results and estimates of their thermochemical properties. The oxides MeO_3 are supposed to be adsorbed at higher temperatures while the compounds deposited in low temperature zones seem to be acids.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.