

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



                      
Б-346

3115/2-76

9/viii-76

P6 - 9650

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

БЫСТРОЕ  
ГАЗОТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ  
НЕЙТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ИЗОТОПОВ МОЛИБДЕНА  
ИЗ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

**1976**

P6 - 9650

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

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

Направлено в журнал "Радиохимия"

## Введение

Простота аппаратного оформления, надежность и экспрессность разделения летучих соединений - наиболее заманчивые свойства метода газовой термохроматографии - обеспечили применение его для быстрого выделения многих элементов из сложных смесей <sup>/1-3/</sup>. Сравнительно короткий период развития этого метода /с 1961 года/ <sup>/4/</sup>, сложность получения и анализа очень чистых газов, неоднородность поверхности термохроматографических колонок не позволяют пока достигать коэффициентов разделения выше чем 1000. Однако, как показывают исследования последних лет, варьируя температуру в зоне образования летучих соединений, химический состав мишени и улавливателей (catcher), состав и скорость газа, а также материал колонок, можно добиться более высоких коэффициентов разделения соседних элементов при выделении их из таких сложных смесей, какими являются смеси продуктов деления тяжелых ядер <sup>/5-7/</sup> или реакций глубокого расщепления <sup>/8/</sup>. Следует также отметить большие возможности этого метода получения радиоактивных препаратов для последующего разделения изотопов по массам <sup>/9/</sup>.

В последние годы на основании проведенных исследований улетучивания ультрамикрочколичеств фторидов, хлоридов, оксидов и гидроксидов предложен ряд способов газотермохроматографического выделения радиохимически чистых, в состоянии без носителя нейтрондефицитных изотопов некоторых элементов - продуктов реакций глубокого расщепления - из массивных <sup>/5 - 300 г/</sup> мишеней <sup>/8, 9/</sup>. При этом было показано, что поведение макроколичеств и микроколичеств некоторых элементов может различаться.

Цель настоящей работы заключалась в создании метода быстрого выделения короткоживущих нейтронодефицитных изотопов молибдена без носителя, образующихся в реакциях глубокого расщепления при облучении мишени высокоэнергетическими протонами.

Благодаря высокой летучести галогенидов и оксигалогенидов молибдена, выделение его из различных мишеней в вакууме, атмосфере инертного или реагирующего газа не представляет труда. Но в действительности задача получения чистого молибдена усложняется тем, что хлориды и оксихлориды соседних с молибденом элементов сравнимы по своей летучести с аналогичными соединениями молибдена /табл. 1/. Пока есть только работы Штайнвандтера<sup>/14, 15/</sup>, посвященные вопросам выделения и очистки молибдена - продукта деления - газотермохроматографическим методом, но рекомендуемые автором условия нельзя считать приемлемыми, т.к. не учитывается поведение технеция и хорошая очистка молибдена достигается лишь за счет значительного уменьшения его химического выхода. Кроме того, предложенные средние константы скоростей образования хлоридов, оксихлоридов и оксидов молибдена в гипотетических схемам не могут быть понятны, если исходить из того, что энергия связи Mo-O во всех известных оксихлоридах молибдена больше энергии связи Mo-Cl<sup>/16/</sup>. Неправомерно также и предположение о транспортировке микроколичеств молибдена в виде оксида MoO<sub>3</sub>, так как высокая летучесть оксида в макроколичествах обеспечивается существованием тримерных молекул, образование которых для ультрамикроколичеств невозможно. Действительно, предварительные опыты, проведенные нами, показали, что микроколичества молибдена не транспортируются по кварцевой трубке в токе сухого кислорода даже при температуре 1000°C, но незначительное добавление в кислород паров (MoO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> приводит к очень быстрому и полному улетучиванию радиоактивного молибдена.

Ранее нами была предложена "толстая" мишень-хлорид серебра для быстрого газотермохроматографического выделения нейтронодефицитных изотопов циркония и нио-

ТАБЛИЦА I

Некоторые свойства летучих хлоридов и оксихлоридов  
ниобия, молибдена и технеция

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$H_{субл.},$ ккал/моль	Ссылка
$NbCl_5$	205	247,5	20,6	10
$NbOCl_3$	429	331	29,3	10
$MoCl_5$	194,4	269	17,3	10
$MoOCl_3$	297	352	25,8	10,11
$MoOCl_4$	105	253	15,2	10
$MoO_2Cl_2$	175	157(субл)	21,4	10
$TcCl_4$	-	300(субл)	-	12
$TcOCl_4$	35	-30(субл., вакуум)	-	13
$TcOCl_3$	-	500(субл., вакуум)	-	13
$TcO_3Cl$	-	25; -60(субл., вакуум)	-	13

бия<sup>/8/</sup>. При выбранных условиях наблюдалось также улетучивание микроколичеств молибдена, который, как предполагалось, стабилизируется при своем образовании в матрице AgCl в виде субхлоридов<sup>/17/</sup>. Увеличение температуры расплава облученного хлорида серебра приводило к резкому увеличению улетучивания молибдена в токе HCl, что объяснялось взаимодействием с материалом аппаратуры (SiO<sub>2</sub>). Исходя из этих результатов, указывающих на благоприятное для улетучивания молибдена влияние кислорода, мы исследовали извлечение его микроколичеств из расплава хлорида серебра в смеси газов HCl и O<sub>2</sub>.

### Экспериментальная часть

Установка, используемая в наших опытах, описана ранее<sup>/8/</sup>.

Хлорид серебра /марки "ч.д.а."/ предварительно очищался переосаждением из 25%-го водного раствора аммиака, сушился и переносился в кварцевые трубчатые ампулы, закрываемые затем с обеих сторон тампонами из кварцевой ваты. Перед облучением хлорид серебра плавился, и при 800°C над расплавом пропускались в течение 10 минут сначала хлор, а затем хлористый водород. Непосредственно перед облучением проводилось еще одно плавление AgCl в течение 10 минут при температуре 630°C в токе того газа, который использовался в опытах после облучения.

Хлористый водород получался обезвоживанием соляной кислоты с помощью концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сушился барботированием через концентрированную H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В тех случаях, когда хлористый водород использовался без добавок кислорода, он подвергался дополнительной очистке от кислорода и влаги.

Кислород /99,6 - 99,7%/ сушился пропусканьем через слой P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ампулы с подготовленным AgCl облучались выведенным пучком протонов с энергией 660 МэВ и интенсивностью порядка 10<sup>11</sup> протон/см<sup>2</sup>с на синхротронном

ОИЯИ. После облучения и гамма-спектрометрического анализа облученного  $\text{AgCl}$  с помощью  $\text{Ge(Li)}$ -спектрометра/8/ через ампулу в течение 3-х минут пропускался соответствующий газ-реагент, после чего ампула вводилась в предварительно нагретую установку со сменяемой кварцевой термохроматографической колонкой. Скорость газа измерялась реометром и составляла  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Начальная часть колонки заполнялась кварцевой ватой для защиты от попадания в нее аэрозоля  $\text{AgCl}$ , в холодной ее части помещался активированный уголь /АУ/ для улавливания легколетучих радиоактивных продуктов.

После окончания опыта термохроматографическая колонка быстро извлекалась из установки, охлаждалась, разрезалась на отдельные зоны по 4 см, каждая из которых затем подвергалась гамма-спектрометрическому анализу на содержание радиоактивных продуктов. Интенсивности  $\gamma$ -линий в облученном  $\text{AgCl}$  до и после опыта, а также интенсивности  $\gamma$ -линий в отдельных зонах с учетом всех необходимых поправок /экспериментально определенных коэффициентов поглощения  $\gamma$ -лучей в материале мишеня, мертвого времени, геометрии измерений и времени распада-накопления/ использовались для расчета степени улетучивания микроколичеств радиоактивных элементов из расплава  $\text{AgCl}$ . Ошибка определения интенсивности  $\gamma$ -лучей составляла 10-20%, а приведенные результаты представляют средние арифметические величины двух-трех независимых определений.

### *Результаты и их обсуждение*

В табл. 2 приведены данные по улетучиванию микроколичеств молибдена из расплава облученного  $\text{AgCl}$  при различных температурах в атмосфере чистого  $\text{HCl}$  и в смеси  $\text{HCl} + \text{O}_2$ . Резкое увеличение улетучивания молибдена, наблюдаемое в токе  $\text{HCl}$  с повышением температуры, равным образом было достигнуто и при низкой температуре, но при условии введения кислорода, что подтверждает предположение о взаимодействии микро-

ТАБЛИЦА 2

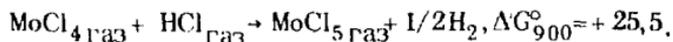
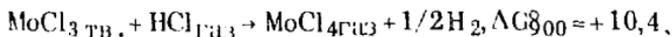
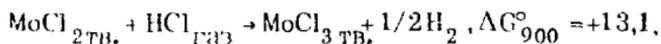
Временные зависимости улетучивания микроколичеств молибдена из расплава хлорида серебра для различных температур и составов газа

Т, °С	Состав газа мол %		Улетучивание, %			
	НСІ	О <sub>2</sub>	3 мин	5 мин	10 мин	20 мин
850	100	0	55±5	66±4	80±5	87±4
730	100	0	30±4	43±6	63±5	76±7
630	100	0	1±1	10±4	20±5	44±5
630	80	20	38±5	53±3	80±4	87±7
630	50	50	39±4	66±3	83±3	89±4

количество молибдена с кислородом кварца, приводящем к образованию легколетучих оксихлоридов молибдена. Это явление было замечено ранее при хлорировании чистым хлором больших количеств молибдена в кварцевой аппаратуре /18, 19/. В наших экспериментах температура расплава  $\text{AgCl}$  постоянно задавалась  $630 \pm 10^\circ \text{C}$ , поскольку при этой температуре наиболее резко проявилось влияние кислорода в смеси газов на улетучивание молибдена.

На рис. 1 представлены результаты исследования улетучивания микроколичеств радиоактивных изотопов  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Tc}$  и  $\text{Se}$  из расплава  $\text{AgCl}$  в зависимости от состава газа ( $\text{HCl} + \text{O}_2$ ). Улетучивание микроколичеств  $\text{Ru}$  наблюдалось только в токе чистого кислорода и составляло  $\sim 10\%$  за 10 минут и поэтому на рис. 1 не представлено. Видно, что в широком диапазоне состава смеси газов  $\text{HCl} + \text{O}_2$  поведение молибдена остается постоянным, что может быть использовано для очистки радиоактивных изотопов молибдена от изотопов других элементов, например, дочерних -  $\text{Tc}$  или  $\text{Nb}$ .

Интерпретация поведения микроколичеств  $\text{Mo}$  значительно упрощается из-за отсутствия в этих условиях возможных многочисленных реакций диспропорционирования и взаимодействия различных хлоридов и оксихлоридов молибдена. Образовавшиеся в матрице  $\text{AgCl}$  при облучении его протонами высоких энергий субхлориды молибдена в дальнейшем при плавлении в атмосфере  $\text{HCl}$  могут постепенно /при непрерывном поступлении свежих порций  $\text{HCl}$  - проточная система/ превращаться в высшие летучие хлориды:



Следует, однако, учитывать, что высшие летучие хлориды молибдена термически неустойчивы. Так,  $\text{MoCl}_5$  в инертных газах полностью разлагается до достижения  $T_{\text{пл}} =$

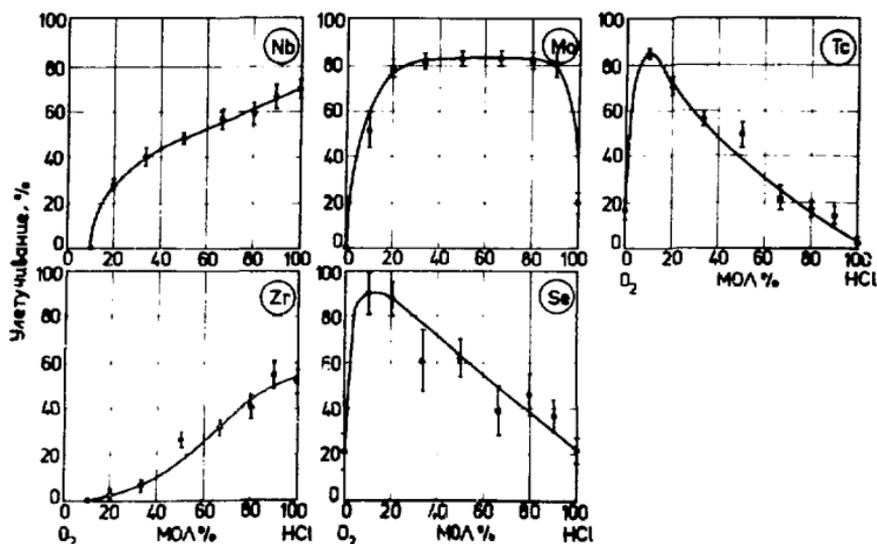
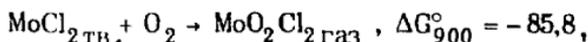


Рис. 1. Улетучивание микроколичества различных элементов из расплава облученного  $\text{AgCl}$  в зависимости от состава газа.  $T = 630 \pm 10^\circ\text{C}$ ;  $v_{\text{HCl} + \text{O}_2} = 30 \text{ см}^3 / \text{мин}$ ;  $t = 10 \text{ мин}$ .

$= 194^\circ\text{C} / 20/$ ; он устойчив до  $850^\circ\text{C}$  только в атмосфере хлора.  $\text{MoCl}_4$  также неустойчив, начинает разлагаться в вакууме при  $180\text{-}210^\circ\text{C}$  и термодинамически неустойчив при температуре выше  $275^\circ\text{C}$  <sup>/21/</sup>. Разлагается при высокой температуре и  $\text{MoCl}_3$ , однако полное его разложение до  $\text{MoCl}_2$  при  $600^\circ\text{C}$  достигается за 4 ч.

Таким образом, можно предполагать, что микроколичества молибдена в системе расплав  $\text{AgCl}$  - газообразный  $\text{HCl}$  находятся в виде субхлоридов  $\text{MoCl}_2$  и  $\text{MoCl}_3$ . Улетучивание молибдена в токе  $\text{HCl}$  может быть вызвано подводом кислорода в систему за счет: а/ разложения кварца при высокой температуре, б/ диффузии кислорода через стенки кварцевой аппаратуры и в/ загрязнений в  $\text{HCl}$ . Реакции с кислородом энергетически очень выгодны:





и поэтому даже незначительные примеси кислорода обеспечивают улетучивание оксихлоридов молибдена.

Средняя температура осаждения микроколичеств молибдена /рис. 2/ растет с увеличением содержания HCl в газе. Если пытаться определять химическую форму соединений, исходя из экспериментально установленной зависимости температуры осаждения химического соединения от энтальпии сублимации ( $\Delta H_{\text{субл.}}$ ), определенной для макроколичеств <sup>/22/</sup>, то, вероятно, следует проводить исследования переноса ядер отдачи в очень чистых газах. В нашем случае на температуру осаждения молибдена могут оказывать существенное влияние пары воды, образующиеся по реакции

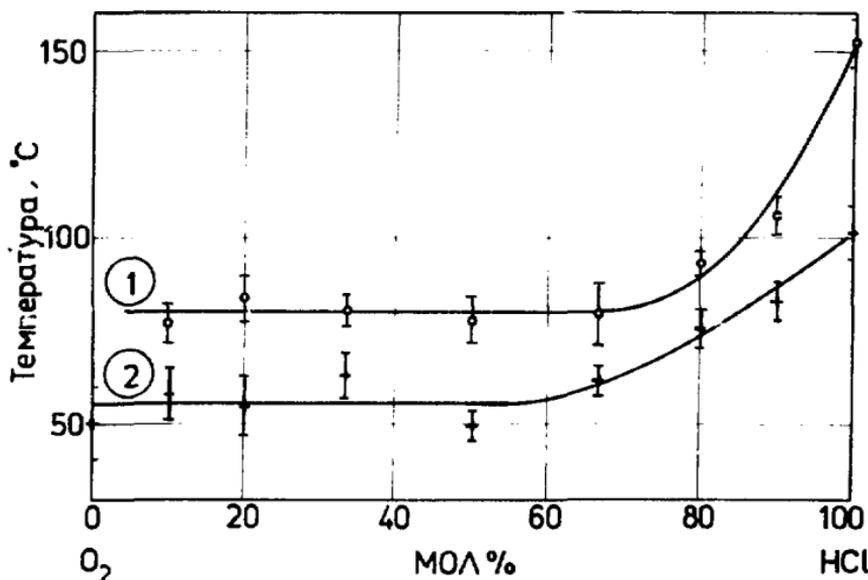
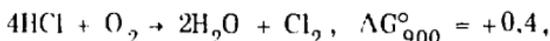
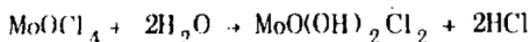
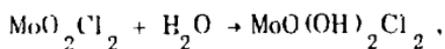


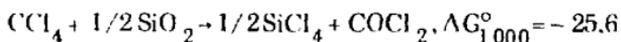
Рис. 2. Зависимость средней температуры осаждения микроколичеств молибдена на кварцевой термохроматографической колонке от состава газа.  $T = 630 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ;  $v_{\text{HCl} + \text{O}_2} = 30 \text{ см}^3 / \text{мин}$ ; 1 - 5 мин, 2 - 10 мин.

и по мере транспорта летучих оксихлоридов в низкотемпературной части колонки возможны реакции



с образованием легколетучего продукта /23/.

Поэтому наиболее вероятное предположение о том, что по мере увеличения концентрации HCl в газовой фазе должно увеличиваться и соотношение  $\text{MoOCl}_4/\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , не отвечает экспериментально установленному росту температуры осаждения молибдена /рис. 2 и сравнение  $\Delta H_{\text{субл. MoOCl}_4} = 15,2 \text{ ккал/моль}$  с  $\Delta H_{\text{субл. MoO}_2\text{Cl}_2} = 21,4 \text{ ккал/моль}$ . В исследованиях, выполненных Б. Айхлером /22/ и Р. Хоффманном /24/, применяющими зависимость  $T_{\text{осад.}} - (\Delta H_{\text{субл.}})$  для идентификации химической формы летучих соединений элементов в предельно малых количествах, не учитывалось, например, влияние  $\text{CCl}_4$ , пиролиз которого, а также реакция



приводят к образованию целого ряда летучих продуктов, способных образовывать с хлоридами молибдена как летучие аддукты /12/, так и оксихлориды.

В результате проведенных нами исследований были найдены оптимальные условия препаративного получения источников радиоактивного молибдена. На рис. 3 показаны гистограммы распределения летучих хлоридов и оксихлоридов элементов от Zr до Te вдоль термохроматографической колонки при использовании различных смесей газов. На рис. 3 не представлено распределение Se, так как он легко транспортируется через колонку и адсорбируется на слое активированного угля. Видно, что основная доля молибдена может быть получена с минимальными загрязнениями, если применять газ, обогащенный HCl. Предложен метод быстрого газотермохроматографического выделения радиохимически чистых препаратов нейтронодефицитных изотопов молибдена в состоянии без носителя: применялась газообразная смесь 80-90%

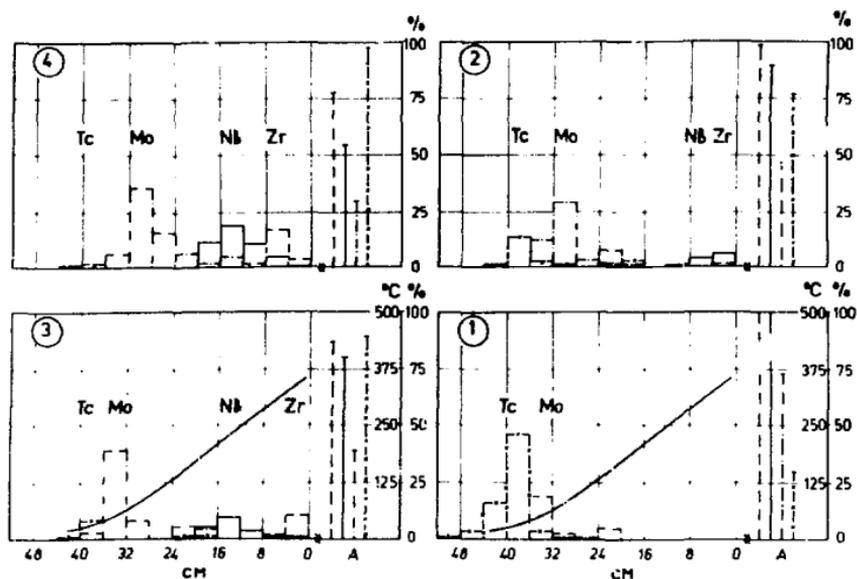


Рис. 3. Распределение радиоактивных продуктов, извлекаемых из расплава облученного  $\text{AgCl}$ , по длине термохроматографической колонки в зависимости от состава газа.  $T = 630 \pm 10^\circ \text{C}$ ;  $v_{\text{HCl} + \text{O}_2} \approx 30 \text{ см}^3 / \text{мин}$ ;  $\tau = 5 \text{ мин}$ ; 1 - 10%  $\text{HCl}$  + 90%  $\text{O}_2$ ; 2 - 33%  $\text{HCl}$  + 67%  $\text{O}_2$ ; 3 - 67%  $\text{HCl}$  + 33%  $\text{O}_2$ ; 4 - 90%  $\text{HCl}$  + 10%  $\text{O}_2$ .

$\text{HCl}$  + 20-10%  $\text{O}_2$ , при пропускании которой за 3-5 мин с момента загрузки облученного  $\text{AgCl}$  / ~ 5 г/ в установку молибден получался с выходом 30-60% и радиохимическими примесями не более 0,1% в зоне осаждения при  $T = 40-100^\circ \text{C}$ . Полученные этим методом препараты нейтронодефицитных изотопов молибдена использовались для выделения дочернего изотопа  $^{88\text{m}}\text{Nb}$  с целью дальнейшего изучения его ядерноспектроскопических свойств /25/.

#### Литература

1. G.Herrmann, H O.Denschlag. *Ann. Rev. Nucl. Sci.*, 19, 1 /1969/.

2. I. Zvara, V. Z. Belov, L. P. Chelnokov, V. P. Domanov, M. Hussonnois, Yu. S. Korotkin, V. A. Schegolev, M. R. Schalayevsky. JINR Preprint, D6-D12-5845, Dubna. 1971.
3. K. Bächmann. Proc. Intern. Conf. on Elektromagnetic Isotope Separators and Techn. of Their Appl., BMBW-FB K-70-28, 126, Marburg, 1970.
4. J. Merinis, G. Bouissieres. Anal. Chim. Acta, 25, 498 /1961/.
5. B. Neidhart, K. Bächmann, S. Krämer, I. Link. Radiochem. Radionol. Lett., 12, 59 /1972/.
6. K. Bächmann, G. Herimann, P. Hoffmann, K. H. Lieser, B. Neidhart. GSI-Bericht, 72-3, 5, Darmstadt, 1972.
7. M. Weber, N. Trautmann, G. Herrmann, H. Menke, N. Kaffrell. Radiochim. Acta, 19, 106 /1973/.
8. Б. Баяр, И. Воцилка, Н. Г. Зайцева, А. Ф. Новгородов. Радиохимия, 15, 553 /1973/; 16, 329, 336, 343, 894, 901 /1974/.
9. Я. Вандлик, Т. Б. Вандлик, Н. Г. Зайцева, З. Матэ, И. Махунка. Радиохимия, 15, 331 /1973/.
10. Гермические константы веществ. вып. VII, Изд. АН СССР, Москва, 1974.
11. С. С. Елисеев, И. А. Глухов, Н. В. Гайдаенко, Е. Е. Вождаева. ЖНХ, 18, 895 /1973/.
12. I. H. Canterford, R. Colton. Halides of the Second and Third Row Transition Metals. Wiley-Intersci. Pub., NY-L-Sydney, 1968, 290, 234.
13. A. Guest, C. J. L. Lock. Can. J. Chem., 50, 1807/1972/.
14. H. Steinwandter. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9, 113 /1973/.
15. H. Steinwandter. Radiochem. Radioanal. Lett., 16, 185 /1974/.
16. А. В. Суворов, Г. И. Новиков, Р. Б. Добротин, А. В. Тарасов. Химия редких элементов. 26, ЛГУ, Ленинград, 1964.
17. Ан. Н. Несмеянов. Радиохимия, 181, Изд. Химия, Москва, 1972.
18. R. Colton, I. B. Tomkins. Austral. J. Chem., 18, 447 /1965/.
19. Л. А. Нисельсон, К. В. Третьякова, Р. К. Николаев, Я. М. Поляков. Научн. труды ГИРЕДМЕТА, 24, 160 /1969/.
20. А. Н. Зеликман, С. Л. Стефанюк, Чан Чи Луан. ЖНХ, 16, 31 /1971/.
21. H. Schafer, H. G. V. Schnering, I. Tillack, F. Kuhnen, H. Worle, H. Baumann. Z. Anorg. Allg. Chem., 353, 281 /1967/.

22. Б. Айхлер, В. П. Доманов. ОИЯИ, Р12-7775, Дубна, 1974.
23. С. С. Черников, Б. М. Тараканов. ЖНХ, 18, 44 /1973/.
24. P. Hoffmann, G. Helas, K. Bachmann. Progr. 8th Radiochem. Conf., Marianski Lasni, 1975, 30.
25. Р. Арльн, Б. Баяр, И. Воцилка, Ц. Вылов, Н. Г. Зайцева, Б. Крацик, Я. Липтак, А. Ф. Новгородов, Ф. Севера, М. Тошев. ОИЯИ, 6-6966, Дубна, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 марта 1976 года.