

13/1-84 12-83-718

Б.Айхлер, Г.Россбах

АДСОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЯДЕРНОЙ ХИМИИ. Влияние взаимодействия гипотетических элементов в области Z=114с различными электродными металлами на их электроосаждение



### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для разработки селективных электрохимических методик выделения или обогащения требуется знание этих специфических взаимодействий.

В настоящей работе исходя из модели для определения дифференциальной энтальпии адсорбции на поверхности металлов  $^{/12/}$  с учетом модели взаимодействия металлов МАЙДЕМА  $^{/3/}$  и описания равновесного потенциала электрода в контакте с системой  $A/A^{n+}$  согласно Бырне и Роджерсу $^{/2/}$  оценивается влияние природы металла В на потенциал осаждения гипотетических элементов 112-115.

### 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В соответствии с выводами работы  $^{/2/}$  для равновесного потенциала Е электрода из металла В в растворе с потенциал-определяющими ионами  $\mathbb{A}^{n+}$  имеет место выражение

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a - \frac{\Delta \bar{H}_{red}}{nF} + \frac{T\Delta \bar{S}_{red}}{nF} , \qquad /1/$$

где  $E^{\circ}$  - стандартный электрохимический потенциал;  $a_{A^{n+}}$  - термодинамическая активность ионов  $A^{n+}$ ;  $\Delta \overline{H}_{red}$  - дифференциальная молярная энтальпия металла A, осадившегося на поверхности B, относительно дифференциальной молярной энтальпии элемента A в стандартном состоянии;  $\Delta \overline{S}_{red}$  - дифференциальная молярная энтропия металла A, осадившегося на поверхности B, относительно дифференциальной молярной энтропии элемента A в стандартном состоянии; R - универсальная газовая постоянная; T - температура; n - заряд ионов; F - постоянная фарадея.

Дифференциальная энтропия осадившегося металла является суммой трех компонентов: энтропий колебания ( $\Delta S$ ), связи ( $\Delta S_B$ ) и конфигурации ( $\Delta S_{conf}$ ). Если пренебречь  $\Delta S_D$  и ввести энтро-

LE Marsher المراجع <u>المحافظ المحافظ المحافظ</u>

1

пию конфигурации, зависящую от степени покрытия х:

$$\Delta \overline{S}_{conf} = -R \ln \left( \frac{x}{1-x} \right),$$

то в случае малых концентраций  $c_{A^{n+}}$  и низкой степени покрытия из /1/ следует:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\circ} + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln c_{A^{n+}} - \left(\frac{\Delta \overline{\mathbf{H}}_{red} - \mathbf{T}\Delta \overline{\mathbf{S}}_{s}}{\mathbf{nF}}\right) - \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \ln \mathbf{x}.$$
 /2/

Равновесный потенциал E является функцией с<sub>Ав+</sub> и x, зависящих, в свою очередь,от протекания процесса электролиза.Для получения характеристики влияния материала электродов на потенциал осаждения микрокомпонента следует ввести некоторые понятия.

Целесообразно сравнивать равновесные потенциалы в состоянии 50%-ного осаждения компонента A из объема электролита V /л/ на поверхность электрода f /см<sup>2</sup>/ при постоянном соотношении фаз /1 см<sup>2</sup> поверхности электрода на 1 см<sup>3</sup> объема электролита/. В случае 50%-ного осаждения для степени покрытия имеем

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{V} \cdot \mathbf{0}, 5 \mathbf{c}_{\mathbf{A}^{\mathbf{n}+}} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{m}}}{\mathbf{f}} \,.$$

Подставляя это значение х в уравнение /2/, получим:

$$\mathbf{E}_{50\,\alpha} = \mathbf{E}^{\circ} - \left(\frac{\Delta \bar{\mathbf{H}}_{red} - \mathbf{T} \Delta \bar{\mathbf{S}}_s}{\mu F}\right) + \frac{\mathbf{R} T}{\mu F} \ln \frac{1000}{\Lambda_m}.$$
 /3/

Величина  $A_m$  - молярная площадь осаждающегося металла A в состоянии плотно упакованного монослоя на поверхности B - определяется по формуле<sup>/21/</sup>

$$A_{m} = 6.463 \cdot 10^{7} \cdot V_{AL}^{2/3}$$
 . /4/

 $V_{AL}$  представляет собой молярный объем металла A, который в контакте с B изменяется вследствие переноса заряда <sup>/3/</sup>. Величина  $E_{50\%}$  удобна для получения характеристики влияния электродного материала, так как не зависит от начальной концентрации потенциал-определяющего иона.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

# 3.1. Оценка стандартных электродных потенциалов элементов 112-115

В табл.2 представлены литературные данные по  $E^{\circ}/(CT3)$ . Такие комплексные величины, как  $E^{\circ}$ , можно оценить лишь по рассчитанным энергиям ионизации и радиусам ионов /уравнения Борна/<sup>74-6</sup>/ или на основании экстраполяций необходимых термодинамических

2

Стандартные значения энтальпий сублимации, энтропии, энтальпий газообразных ионов, энергии ионизации и радиусы некоторых СТЭ

| Элемент           | <b>∆ Н</b> <sup>●</sup> <sub>197</sub> (г)<br>(еДе/моль) | <b>5°(к)</b><br>(Дж/моль.гр.)<br>экстрапол. | ΣІ<br>(кДж/моль)<br>/17/ | г.10 <sup>10</sup><br>(м) (        | Н" (г)<br>КДж/моль) |
|-------------------|--|---|--------------------------|------------------------------------|---------------------|
| III               | 335/4/   | 56,I  | -                        | _                                  | -                   |
| III <sup>+</sup>  | -  | -   | <b>IOI3,</b> 0 7         | (1,3)                              | 1347,71             |
| III3+             | -  | -   | 6165,26                  | 0,76/4/                            | 6499,90             |
| 112               | 22,13/13/  | 77,4  | -                        | -                                  | -                   |
| 112**             | -  |   | 3135,70                  | 0,75/4/                            | 3157,87             |
| II3               | 110,43/13/   | 6 <b>9,9</b>                                | -                        | -                                  | -                   |
| 113+              | -  | -   | 713 <b>,9</b> 7          | I,4/4/<br>I.48/6/                  | 824,40              |
| 113 <sup>3+</sup> | -  | -   | 6155.62                  | I.0/5/                             | 6266.05             |
| II4               | 71,53/13/  | 75,3  | _                        |                                    | -                   |
| 1142+             | -  | -   | 2421,72                  | 1 <b>,2/4/</b><br>1,31 <b>/</b> 6/ | 2493,25             |
| 115               | 148,92/13/   | 67 <b>,8</b>                                | -                        |                                    | _                   |
| 115 <u>+</u>      | -  | -   | 530.66                   | T 5/4/                             | 670 58              |
| 115-3+            | <b>.</b>   | -   | 4339,98                  | I.0/4/                             | 5088.85             |
| 116               | 85,75/I3/  | 68,2  | -                        | _                                  | -                   |
| 1162+             | -  | -   | 1968,25                  | I.35/I8/                           | 2054.00             |
| 119               | 41,83/7/   | 100   | -                        | -                                  | -                   |
| 119*              | -  | -   | 463,12                   | 1,8/17/                            | 504 <b>,9</b> 5     |
| 120               | <b>I38,04/7/</b>   | 78  | -                        | -                                  | -                   |
| 1202+             | -  | -   | 1485,84/15/              | 1,6/17/                            | 1623,88             |

функций состояния внутри групп гомологов в зависимости от  $Z^{/7/}$ . Последовательные оценки значений  $E^{\circ}$  проводятся также на основе эмпирических корреляций между энтальпиями гидратации, стандартными энтальпиями газообразных ионов и отдельными уровнями электронных орбиталей.

Расчет  $E^{\circ}$  проводился, как в работах  $^{/4-6/}$ , по уравнениям nFE $^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ . /5/

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{\mu} (\Gamma) + \Delta H^{\circ}_{\Gamma} - n \cdot 456,92, \qquad /6/$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta \overline{S}^{\circ}_{A^{n+}_{aq}} - S^{\circ}_{A} (\mathbf{k}) + \mathbf{n} \cdot \mathbf{65,28} .$$
 (7/

- 3

#### Таблица 2

N

3

| Ион               |                | 4                        | <u></u>                     | (кДи/га.)             | E <sub>O</sub> (              | B )                   |
|-------------------|----------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| <del></del>       | Уравнен<br>(8) | не <u>Экст</u><br>f(/s/) | реполяция<br>f(1 . H . (r)) | Выбранные<br>значения | <b>Уравнения</b><br>(5) - (7) | Інтература            |
|                   |                | 3                        | 4                           | 5                     | 6                             | 7                     |
| <br>TTT+          | 340            | -                        | 750                         | 750                   | +I,067                        |                       |
| ттт <b>3</b> +    | T354           | -                        | 1630                        | I6 <b>3</b> 0         | +0,903                        | +I <b>,9/4/</b>       |
| TT22+             | 908            | -                        | I0 <b>4</b> 0               | 1040                  | +0,92                         | +2,1/4/               |
| 110               | 325            | 305                      |                             | 315                   | +0,183                        | +0,6/6/               |
| 115               | 314            |                          |                             |                       | -                             | -0,6/7/               |
| ++-3+             | TIRT           | -                        | 1560                        | 1560                  | +0,79                         | +0,9/7/               |
| 110<br>TT 24      | 712            | 695                      | -                           | 695                   | +0,928                        | +0,9/6/               |
| 114               | 717            | -                        | _                           | 311                   | -I.3                          | -I,5/5/               |
| 110               | TTOT           | T2T0                     | _                           | 1210                  | +0.348                        | +1,7/7/               |
| .110              | 664            | 1                        | _                           | 664                   | -1.087                        | +0.1/4/               |
| 110               | 004            | -                        | 225                         | 300                   | -2.851                        | -2.7/7/               |
| 120 <sup>2+</sup> | 5 <b>9</b> 7   | -                        | 610                         | 604                   | -2,769                        | -2,97/7/<br>-2,90/19/ |

Энтальпии гидратации ионов и стандартные электродные потенциалы СТЭ

Здесь  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  обозначают изменение энтальпии и энтропии электрохимического процесса в цепи электрода  $A/A^{n+}$  с водородным электродом при стандартных условиях,  $S^{\circ}_{A}(\mathbf{k})$ - стандартная энтропия твердого элемента A и  $\Delta \overline{S^{\circ}}_{n+}^{n+}$  - дифференциальная стандартная энтропия гидратированного иона  $A^{n+}(\overline{S^{\circ}}_{H_{aq}}^{+} \equiv 0)$ .

Стандартная энтальпия газообразных ионов  $A^{n+} \Delta H^{\circ}_{u}(\Gamma)$  получается как сумма стандартной энтальпии газообразных атомов A и их энергии ионизации:  $\Delta H^{\circ}_{u}(\Gamma) = \Delta H^{\circ}_{298}(\Gamma) + J_1 + J_2 + J_3 ...$ Энтропия гидратированных ионов определяется согласно /11/как функция атомного веса и радиуса /15/. Величина S° (k) находится методом экстраполяции внутри групп гомологов /16/по зависимости

 $S^{\circ}_{A}(k) = f(\lg Z)$  /см. табл.1/. На рис.1 представлены корреляции между энтальпиями гидратации  $\frac{1}{n} \Delta H^{\circ}_{\Gamma}$  и стандартными энтальпиями газообразных ионов  $\frac{1}{n} \Delta H^{\circ}_{u}(\Gamma)$ .



На рис.2 показана зависимость энтальпий гидратации от разности уровней электронных орбиталей (/S/) атомов /по данным  $^{/8/}$ /. Значения  $\Delta H_{\Gamma}$  для 111<sup>+</sup>, 112<sup>+2</sup> и 113<sup>3+</sup> были получены путем экстраполяции /рис.1/.

Как известно, энтальпия гидратации является комплексным термическим параметром вследствие различного соотношения вкладов в нее электростатических и ковалентных связей. Гидратация ионов с электронной конфигурацией благородных газов представляет собой как бы электростатическое явление <sup>/9,10/</sup>. Поэтому энтальпию гидратации ионов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также ионов Al<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup> можно приблизительно описать простой функцией радиуса ионов r<sub>n</sub> /по Полингу/ и их заряда в:

$$\Delta H_{\Gamma} = \frac{1000 \text{ n}^2}{(1,35 \text{ r}_{p} + 1,19)} .$$
 /8/

На рис.1 значения для этих ионов образуют самостоятельную линейную зависимость /изоэлектронная линия/. Энтальпии гидратации остальных ионов в пределах точности расчета равняются значениям энтальпии гидратации, определяемым по уравнению /8/, или превышают их /см. табл.3/. В последнем случае эффект обусловлен избыточными ковалентными связями за счет взаимодействия незаполненных орбиталей с молекулами воды.

Поэтому уравнение /8/ позволяет определить лишь нижние предельные значения энтальпии гидратации ионов сверхтяжелых элементов /см. табл.2/.



В случае изоэлектронных ионов  $115^{1+}$  и  $116^{2+}$  /квази-144-конфигурация/ эти наименьшие значения принимаются как истинные энтальпии гидратации. Весьма вероятно, что большие значения S (s-p; p<sub>1/2</sub> - p<sub>3/2</sub>) исключают гибридизацию, необходимую для образования ковалентных связей.

На рис.2 путем экстраполяции оцениваются величины  $\frac{1}{n} \Delta H_{\Gamma}$ изоэлектронных ионов 113<sup>+</sup>, 114<sup>2+</sup> и 115<sup>3+</sup>. В рядах  $Jn^+ - Sn^{2+} - Sb^{3+}$ и T1<sup>+</sup> - Pb<sup>2+</sup> - Bi<sup>3+</sup> имеются линейные параллельные корреляции.

В изоэлектронном ряду 113<sup>1+</sup> - 114<sup>2+</sup> - 115<sup>3+</sup> /квази-112конфигурация/ из-за повышенных значений /S/ значения энтальпии гидратации тоже получаются относительно низкими.

Правая ордината на рис.1 позволяет сравнивать результаты этой экстраполяции с данными, рассчитанными по уравнению /8/.

Получено хорошее совпадение значений  $\Delta H_{\Gamma}$ , найденных двумя способами, что соответствует представлению о гидратации этих ионов только за счет электростатических взаимодействий. Для  $\Delta H_{\Gamma}$  выбраны средние значения, представленные в табл.2.

выбраны средние значения, представленные в табл.2. Энтальпии гидратации ионов  $112^{2+}, 113^{3+}$  и  $111^{3+}$  определялись путем интерполяции на изоэлектронном участке  $Hg^{2+} - T1^{3+}$ , а  $\Delta H_{\Gamma}/111^+/$  - на участке  $Au^+ - Hg^{2+}$  /рис.1/. Это, вероятно, максимально возможные значения. Они могут быть ниже, если изоэлектронная кривая  $111^+$  -  $112^{2+}$  -  $113^{3+}$  будет находиться правее линии  $Au^+ - Hg^{2+} - T1^{3+}$  /как линия  $Au^+ - Hg^{2+} - T1^{3+}$  по сравнению с линией  $Ag^+ - Cd^{2+} - Jn^{3+}/.$  С большей вероятностью существенно более высокие значения энтальпии гидратации по сравнению с результатами расчета по уравнению /8/ ожидаются в случае ионов 111<sup>+</sup>,  $112^{2+}$ ,  $113^{3+}$  и  $111^{3+}$  из-за низких абсолютных значений S. В табл.3 представлена разность

$$\frac{1}{n} \left( \Delta H_{\Gamma} - \Delta H_{\Gamma}(r_{p}) \right) = \Delta \left( \frac{1}{n} \Delta H_{\Gamma} \right), \qquad (9)$$

которая пропорциональна энергии ковалентных связей.

Оцененные нами энтальпии гидратации соответствуют общей тенденции для групп гомологов.

На основе данных табл.1 и выбранных значений энтальпии гидратации /табл.2/ с применением уравнений /5/-/7/ рассчитаны стандартные потенциалы электродов. Результаты расчета хорошо согласуются с литературными дангыми в случае потенциалов  $113/113^+$ ;  $114/114^{2+}$ ;  $115/115^+$ ;  $119/119^+$  и  $120/120^{2+}$ . Во всех других случаях имеется их заметное расхождение.

На основе определенных нами значений энтальпии гидратации, вероятно, получаются нижние предельные значения стандартных электродных потенциалов 111/111<sup>+</sup>; 112/112<sup>2+</sup>; 111/111<sup>3+</sup>. Значение  $E^{\circ}$  116/116<sup>2+</sup>, предсказанное в работе<sup>/4/</sup>, находится в противоречии с нашими оценками.

Мы полагаем, что влияние оболочечных эффектов /первичных и вторичных релятивистских эффектов/ на электрохимическое поведение СТЭ, оцененное на основе корреляций  $\Delta H_{\Gamma} \ c \ \Delta H_u^o(r)$  и /S/, учитывается лучше, чем при простой экстраполяции необходимых термодинамических величин или постоянных уравнений Борна.

### 3.2. Расчет дифференциальной энтальпии нетто-адсорбции

Величина  $\Delta \vec{H}_{red}$  представляет собой термический эффект в случае перемещения одного моля элемента A из стандартного состояния в состояние адсорбции на материале электрода при низкой степени его покрытия /дифференциальная энтальпия нетто-адсорбции/.  $\Delta \vec{H}_{red}$  определялась на основе рассчитанных значений дифферен-

циальной молярной энтальпии адсорбции /при нулевом заполнении//12/ и стандартной энтальпии газообразных элементов /13/ соответственно:  $\Delta \tilde{H}_{red} = \Delta \tilde{H}_a + \Delta H^o_{298}$  (г).

.7

### Таблица З

Сравнения энтальпий гидратации некоторых ионов

с рассчитанными значениями как функция радиуса и заряда /если предполагается, что ионы имеют электронные конфигурации благородных газов/

| Ион                    | Ралиус                                       | - 1/n 4<br>( n.lin/ | нг<br>га.)         |                  | _ <b>(4 + + + -)</b><br>_ ( <u>кЛк/га</u> )<br>Уразнение<br>(9) |  |  |
|------------------------|--|---------------------|--------------------|------------------|---|--|--|
|                        | (IIOJIAHI')<br>x IO <sup>IO</sup> (m)<br>/9/ | Настоящая<br>работа | /20/               | Уравнение<br>(8) |   |  |  |
| Cm <sup>+</sup>        | 0.96   |                     | 580 <sup>1</sup> ) | 402              | -178  |  |  |
| 104<br>10 <sup>+</sup> | I.26   | -                   | 461 <sup>1)</sup>  | 346              | -115  |  |  |
| <br>▲u <sup>+</sup>    | 1.37   | -                   | 584 <sup>2)</sup>  | 329              | -255  |  |  |
| 111 <b>+</b>           | (1.3)  | 750                 | -                  | 340              | -410  |  |  |
| Cu <sup>2+</sup>       | 0.69   | -                   | 1031_              | 943              | - 88  |  |  |
| A., 3+                 | 0,95   | -                   | 1568 <sup>2)</sup> | 1213             | -355  |  |  |
| 1113+                  | 0.76/4/                                      | 1630                | -                  | 1354             | - <b>27</b> 6   |  |  |
| 7n <sup>2+</sup>       | 0.74   | -                   | 1004               | 914              | -9I   |  |  |
| Ca <sup>2+</sup>       | 0.97   | -                   | 89I                | 800              | -9I   |  |  |
| Hg <sup>2+</sup>       | I.IO   | -                   | <b>904</b>         | 747              | -156  |  |  |
|                        | 0.75/4/                                      | 1040                | -                  | <b>9</b> 08      | -132  |  |  |
| 112~··                 | 1.32   | -                   | 334 <sup>2)</sup>  | 337              | . <b>+3</b>   |  |  |
| 111<br>T1 <sup>+</sup> | I,40   | -                   | 321                | 325              | +4  |  |  |
| 113+                   | I,40/4/                                      | 305                 | -                  | 325              | +20   |  |  |
|                        | I,48/6/                                      | -                   | -                  | 314              | +9  |  |  |
| Ga <sup>3+</sup>       | 0,62   | -                   | I <b>4</b> 63      | <b>146</b> 0     | +17   |  |  |
| In <sup>3+</sup>       | 0.81   | -                   | 1350               | 1314             | -36   |  |  |
| <br>π1 <sup>3+</sup>   | 0.95   | -                   | 1347               | 1213             | -134  |  |  |
| 1133+                  | 1.00/5/                                      | 1560                | -                  | <b>I18I</b>      | -379  |  |  |
| Sn <sup>2+</sup>       | 1.12   | -                   | 785                | 740              | -45   |  |  |
| Pb <sup>2+</sup>       | 1.20   | -                   | 743                | 712              | -3I   |  |  |
| 1142+                  | 1.20/4/                                      | 6 <b>9</b> 5        | -                  | 712              | +17   |  |  |
| 114                    | 1.31/6/                                      |                     | -                  | 676              | -19   |  |  |
| 115+                   | I.50/4/                                      | 311                 |                    | 311              | ±0  |  |  |
| Å# <sup>3+</sup>       | 0.69   | -                   | $1449^{2}$         | 1414             | -35   |  |  |
| sb3+                   | 0.90   | -                   | $1225^{2}$         | 1247             | +22   |  |  |
| B1 <sup>3+</sup>       | 1.02   | -                   | 12232)             | 1169             | -54   |  |  |
| 115 <sup>3+</sup>      | T.0/4/                                       | 1210                |                    | 1181             | <b>2</b> 8  |  |  |
| Po <sup>2+</sup>       | I.20   |                     | 936 <sup>2)</sup>  | 712              | -224  |  |  |
| 116 <sup>24</sup>      | 1,35   | 664                 | -                  | 664              | ±0  |  |  |

1/ Рассчитано по <sup>/9/</sup> /с  $\Delta H_{\Gamma}(H^{+})=-1076,3$  кДж/г – а /.

2/ Рассчитано на основе значений E°/20/.

# 3.3. Расчет изменения энтропии колебаний

Колебательную часть изменения энтропии процесса, описанного в 3.2, можно приблизительно оценить как функцию основных частот чистых фаз  $A(\nu_A)$  и электродного металла  $B(\nu_B): \Delta \bar{S}_s = 3R \ln \nu_A / \nu_B$ . При этом предполагается, что адсорбированные частицы колеблются в резонансе с металлом В и имеют три колебательные степени свободы.  $\nu_A$  находился на основе отношения  $S_A(k) = 3R[\ln kT/n \cdot \nu_A + 1,333]$ с применением определенных путем экстраполяции значений энтропии твердых СТЭ. Основная частота металлов В рассчитана исходя из температур Дебая /14/.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.4 представлены рассчитанные по уравнению /3/ значения  $E_{50\%}$  ультрамалых количеств гипотетических элементов в случае применения различных электродных металлов. Для элементов 111, 116, 119 и 120 пока не могут быть проведены расчеты из-за от-сутствия необходимых констант / 12/ для определения энтальпии адсорбщии.

Таблица 4

| Равновесные потенциалы металлических электродов                                  |          |
|--|----------|
| Тавновесные по сатения следовых количес  | тв ионов |
| по достижении зол-ного осаждении спорто  |          |
| 112 <sup>2</sup> т; 113 <sup>-</sup> ; 114 <sup></sup> ; 115' и Аш <sup></sup> , |          |

| E <sub>50%</sub> (B) |   |                  |                   |                  |                  |  |
|----------------------|---|------------------|-------------------|------------------|------------------|--|
|                      | II2 <sup>2+</sup>   | 113 <sup>+</sup> | 114 <sup>2+</sup> | 115 <sup>+</sup> | Am <sup>3+</sup> |  |
|                      | = + 0,90  | + 0,18           | + 0,93            | - 1,30           | - 2,32           |  |
| Meral                | $   \begin{array}{r}         + 0,73 \\         + 1,01 \\         + 0,90 \\         + 0,96 \\         + 0,80 \\         + 0,64 \\         + 0,84 \\         + 0,84 \\         + 0,80   \end{array} $ | + I,0I           | + I,22            | + 0,78           | - I,72           |  |
| Ni                   |   | + 0,62           | + 0,86            | + 0,53           | - I,06           |  |
| Pd                   |   | - 0,07           | + I,34            | - 0,21           | - I,09           |  |
| Pt                   |   | + 0,99           | + I,24            | + 0,22           | - I,73           |  |
| Cu                   |   | + 0,43           | + 0,94            | - I,75           | - I,77           |  |
| Ag                   |   | + 0,34           | + 0,84            | - I,57           | - I,32           |  |
| Au                   |   | + I,32           | + I,40            | - 0,83           | - I,4I           |  |
| Rh                   |   | + I,32           | + I,39            | + I,38           | - I,4I           |  |
| r<br>Re<br>Fe        | + 0,78  | + 1,33<br>+ 0,47 | + I,40<br>+ 0,9I  | + I,40<br>- 0,0I | - 1,75<br>- 2,18 |  |

Результаты показывают, что путем выбора подходящих электродных металлов можно осуществить процесс осаждения СТЭ из водных растворов при ультрамалых концентрациях. Электроосаждение может происходить при существенно "более положительных" потенциалах, чем следует из уравнения Нернста /в зависимости от  $E^{\circ}$  и концентрации ионов/. Вероятно, можно получить значительную степень отделения СТЭ от актиноидов /ср. с табл.4/. Как показывает пример с америцием, рассмотренный механизм взаимодействия с металлами также благоприятствует осаждению америция, необходимый для этого потенциал электродов не превышает-1 В.

Отделение от актиноидов может быть реализовано, если осаждение СТЭ происходит при потенциалах, меньших потенциалов выделения водорода. Таким образом, можно исключить нежелательное гидролитическое осаждение актиноидов. Чтобы гарантировать наличие чистых участков на поверхности электрода, которые необходимы для адсорбции металлов, можно рекомендовать электросоосаждение /например,112, 113, 114 вместе с Сц: 115 вместе с Jr /.

Тот факт, что "потенциалы покоя" благородных металлов в кислых растворах являются уже достаточным условием успешного проведения процесса "цементации", может служить основанием для разработки новой методики выделения сверхтяжелых элементов. Благоприятные условия для осаждения могут быть также созданы путем возмущения тонкодисперсной металлической фракции потоком водорода.

Различные варианты электроосаждения могут быть применены как для переработки мишеней, так и для обогащения СТЭ из природных сред.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Wahl A.C., Bonner N.A. Radioactivity Applied to Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1951, p.460-464.
- 2. Byrne J.T., Rogers L.B. J.Electrochem.Soc., 1951, p.457.
- 3. Miedema A.R. J.Less-Common Met., 1976, 46, p.67.
- 4. Keller O.L., Seaborg G.T. Ann.Rev.Nucl.Sci., 1977, 27, p.139.
- 5. Keller O.L. et al. J.Phys.Chem., 1974, 78, p.1945.
- 6. Keller O.L. et al. J.Chem.Phys., 1970, 74, p.1127.
- 7. David F. Report Inst.Phys.Nucl. Orsay RC-71-06, 1971.
- 8. Lu C.C. et al. Atomic Data, 1971, 3, p.1-131.
- 9. Rosseinsky D.R. Chem.Rev., 1965, 65, p.467.
- 10. Goldman S., Morss L.R. Canad.J.Chem., 1975, 53, p.2695.
- 11. Powell R.E., Latimer W.M. J.Chem.Phys., 1951, 19, p.1139.
- 12. Eichler B., Rossbach H. Radiochimica Acta (in press).
- 13. Eichler B. Kernenergie, 1976, 19 (10), p.307.
- 14. Gschneidner K.A. Solid State Phys., 1964, 16, p.275.
- 15. Fricke B., Waber J.T. Actinides Reviews, 1971, 1 (5), p.433.

- 16. Самсонов Г.В. Свойства элементов, "Металлургия", М., 1976, т.1.
- 17. Fricke B., McMinn J. Naturwissenschaften, 1976, 63, p.162.
- 18. Grant J.P., Pyper N.C. Nature, 1977, 265(5596), p.715.
- Cunningham B. Proc. Robert A.Welch Found Conf.Chem.Res., 1970, 13, p.307.
- 20. Dobos D. Electrochemical Data. Academiai Kiado, Budapest, 1978.
- 21. Zachariasen W.H. J.Inorg.Nucl.Chem., 1973, 35, p.3487.

Рукопись поступила в издательский отдел 18 октября 1983 года.

### НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

### Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,

### если они не были заказаны ранее.

TTT Manager and second second second

| AD-11707             | Алушта, 1978.  | 3 | p. | 00 | к. |
|----------------------|--|---|----|----|----|
| A13-11807            | Труды III Международного совещания по пропорциональ-<br>ным и дрейфовым камерам. Дубна, 1978.  | 6 | p. | 00 | к. |
|                      | Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителян заря-<br>женных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/   | 7 | p. | 40 | к. |
| A1,2-12036           | Труды V Международного семинара по проблемам физики<br>высоких энергий. Дубиа, 1978  | 5 | p. | 00 | к. |
| A1,2-12450           | Труды XII Международной школы молодых ученых по физике<br>высоких энергий. Приморско, НРБ, 1978.   | 3 | p. | 00 | к. |
|                      | Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заря-<br>женных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/  | 8 | p. | 00 | к. |
| Д11-80-13            | Труды рабочего совещания по системам и методам   |   |    |    |    |
|                      | аналитических вычислений на ЗВМ-и их применению<br>в теоретической физике, Дубна, 1979   | 3 | p. | 50 | к. |
| д4-80-271            | Труды Международной конференции по проблемам<br>нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.  | 3 | p. | 00 | к. |
| д4-80-385            | Труды Международной школы по структуре ядра.<br>Алушта, 1980.  | 5 | p. | 00 | к. |
| A2-81-543            | Труды VI Международного совещания по проблемам кван-<br>товой теории поля. Алушта, 1981  | 2 | p. | 50 | к. |
| <b>д10,11-81-622</b> | Труды Международного совещания по проблеман математи-<br>ческого моделирования в ядерно-физических исследова-<br>ниях. Дубна, 1980                   | 2 | p. | 50 | к. |
| A1,2-81-728          | Труды VI Международного семинара по проблемам физики<br>высоких энергий. Дубна, 1981.  | 3 | p. | 60 | к. |
| A17-81-758           | Труды II Международного симпозиума по избранным<br>проблемам статистической механики. Дубна, 1981.   | 5 | p. | 40 | к. |
| A1,2-82-27           | Труды Международного симпозиума по поляризационным<br>явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.  | 3 | p. | 20 | к. |
| P18-82-117           | Труды IV совещания по использованию новых ядерно-<br>физических методов для решения научно-технических<br>и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981. | 3 | p. | 80 | к. |
| Д2-82-568            | Труды совещания по исследованиям в области<br>релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.  | 1 | p. | 75 | к. |
| д9-82-664            | Труды совещания по коллективным методам<br>ускорения. Дубна, 1982.   | 3 | p. | 30 | к. |
| ДЗ,4-82-704          | Труды IV Международной школы по нейтронной<br>физике. Дубна, 1982.   | 5 | p. | 00 | к. |

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79 Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

12-83-718 Айхлер Б., Россбах Г. Адсорбция металлов на металлических поверхностях и возможности ее использования в ядерной химии. Влияние взаимодействия гипотетических элементов в области Z = 114 с различными электродными металлами на их электроосаждение Потенциал, необходимый для электрохимического осаждения микроколичеств металла А на поверхность электрода /металл В/, заметно зависит от адсорбционного взаимодействия между ними. С этой точки эрения рассматривается взаимодействие между металлическими электродами из следующих металлов: Ni , Pd , Pt , Cu , Ag , Au , Rh, Jr иFe -и следовыми количествами гипотетических элементов с Z = 112-115 в условиях их электроосаждения на поверхности перечисленных электродов. Сделаны выводы о возможности выделения и обогащения гипотетических элементов электрохимическим способом. Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983 12-83-718 Eichler B., Rossbach H. Adsorption of Volatile Metals on Metallic Surfaces and the Possibilities of its Application in Nuclear Chemistry. The Effect of the Interaction of the Predicted Superheavy Elements with Z around 114 with Various Metallic Electrodes on their Electrodeposition The potential of electrochemical deposition of the trace amounts of a metal A on a metallic electrode surfaces B is a function of the adsorption interaction. The effects of interactions between the Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Rh, Ir, Re and Fe metallic electrodes, and the trace amounts of the elements with Z= 112-115 were evaluated under the conditions of the electrodeposition of these elements on the surface of the above electrodes. Conclusions are made as to the possibilities of the separation and enrichment of the predicted superheavy elements by electrochemical methods. The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой

E