

С449

A-37

5000 / 2-76

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА

13/11-76



P12 - 10047

Б.Айхлер, Т.Реетц, В.П.Доманов

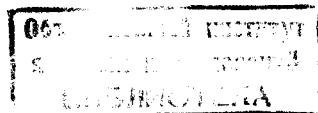
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ
III. Элементы. Адсорбция на кварце и металлах

1976

P12 - 10047

Б.Айхлер, Т.Ретц, В.П.Доманов

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ
III. Элементы. Адсорбция на кварце и металлах**



Для радиохимического разделения и идентификации продуктов ядерных реакций все шире используются процессы улетучивания и адсорбции^{/1-4/}, быстродействие и селективность которых в основном определяются различием в теплотах адсорбции компонентов смеси на материалах мишени, сборника, хроматографической колонки и т.д. Поэтому при оценке возможности разделения необходимы, по крайней мере, приближенные значения $-\Delta H_a^0$.

В первой части настоящей серии сообщений^{/5/} был предложен метод расчета теплоты адсорбции по термохроматографическим данным, а в работе^{/6/} было показано хорошее согласие между значениями ΔH_a^0 , найденными для хлоридов по этому методу из данных работ различных авторов.

В настоящей статье по методу работы^{/5/}, оценены значения теплот адсорбции некоторых элементов - продуктов ядерных реакций на кварце, меди и никеле в атмосфере водорода.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Исходя из динамического уравнения идеальной линейной газовой хроматографии, в работе^{/5/} было получено уравнение:

$$-\frac{t_r \cdot \bar{v}_0 \cdot a}{s_1 \cdot T_0 \cdot \exp \Delta S_a^0 / R} = Ei^* \left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT_A} \right) - Ei^* \left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT_s} \right), \quad (1)$$

где t_r - время опыта (мин), \bar{v}_0 - объемный расход газа-носителя (мл/мин), a - температурный градиент,

(град.см⁻¹); s_1 - поверхность неподвижной фазы на единицу длины колонки (см²), ΔS_a^0 - стандартная энтропия адсорбции, (кал/моль.град), ΔH_a^0 - стандартная энтальпия адсорбции, (ккал/моль), $T_0 = 298\text{K}$, T_a - температура осаждения (K), T_s - температура стартового участка (K), $E_i^*(x)$ - интегральная показательная функция.

В левую часть этого уравнения входит набор экспериментальных параметров, которые в совокупности с температурой осаждения позволяют оценить величину ΔH_a^0 . В практических целях удобно пользоваться графическим представлением уравнения (1) работы /5/.

Теплоту адсорбции атомов на поверхности металла можно отождествить с величиной E - энергией связи между атомами адсорбата (A) и адсорбента-металла (M) /12/. Энергию поляризованной ковалентной связи E можно оценить по уравнению:

$$E = \frac{1}{2} [D(A-A) + \bar{D}(M-M)] + 23,06(x_A - x_M)^2, \quad (2)$$

где $\bar{D}(M-M)$ - энергия связи между двумя атомами металла на поверхности адсорбента, $D(A-A)$ - энергия связи двухатомной молекулы (для расчета можно использовать данные работы /13/), x_A и x_M - электроотрицательность адсорбента и адсорбата по Паулингу.

Величину $\frac{1}{2} \bar{D}(M-M)$ можно представить как отношение теплоты сублимации к координационному числу n /12/:

$$\frac{1}{2} \bar{D}(M-M) = \frac{\Delta H_{298 \text{ возг.}}^0}{n} \quad (3)$$

или приравнять половине энергии связи двухатомной молекулы:

$$\frac{1}{2} \bar{D}(M-M) = \frac{1}{2} D(M-M). \quad (4)$$

Величину $\frac{1}{2} D(A-A)$ можно выразить через половину стандартной теплоты диссоциации двухатомной молекулы:

$$\frac{1}{2} D(A-A) = \frac{\Delta H_{298 \text{ дисс.}}^0}{2}. \quad (5)$$

Оба варианта (3) и (4), конечно, не являются строгими моделями поверхностной связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуры осаждения некоторых продуктов ядерных реакций на кварце в атмосфере водорода были определены в работах /8/ и /9/.

В настоящей статье определение T_A продуктов ядерных реакций на меди и никеле проводилось в кварцевых колонках, внутренняя поверхность которых футеровалась фольгами названных металлов. Скорость газа-носителя (водорода) составляла 20 мл/мин. Нагревательные устройства, приготовление радиоактивных препаратов и порядок проведения экспериментов были описаны в работах /4, 8, 9/. Температура стартового участка равнялась 950°C, время опыта - 60 мин. Перед опытом колонки прокаливались в атмосфере водорода при 800°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 представлены экспериментально определенные температуры осаждения ряда элементов и соответствующие им теплоты адсорбции, вычисленные по уравнению (1). Анализ данных таблицы показывает, что теплоты адсорбции и стандартные теплоты возгонки элементов связаны уравнением:

$$\Delta H_{a(i)}^0 = (0,663 \pm 0,024) \Delta H_{298 \text{ возг.}(i)}^0 - (1,17 \pm 1,16).$$

Коэффициент корреляции $K = 0,96$.

В табл. 2 представлены температуры осаждения некоторых продуктов ядерных реакций на меди и никеле в атмосфере водорода. Значения $-\Delta H_a^0$ вычислены по уравнению (1). Для сравнения в табл. 3 даны значения $-\Delta H_a^0$ определенные по уравнению (2) с использованием соотношений (3) и (4).

Различие экспериментально найденных значений теплот адсорбции на меди и никеле невелико. Напротив, соответствующие значения $-\Delta H_a^0$ на кварце, как правило,

Таблица 1

Значения теплот адсорбции некоторых продуктов ядерных реакций на кварце в атмосфере водорода, вычисленные по уравнению (1)

Элемент	Ссылка	Температура осаждения [°K]	$-\Delta H_a^0$ [ккал/моль]
Zn	/8/	633 ± 20	25,0 ± 1,3
Zn	/8/	693 ± 20	25,0 ± 1,3
Ga	/8/	833 ± 30	29,5 ± 1,5
Ge	/8/	1053 ± 40	38,0 ± 2,0
As	/8/	833 ± 30	29,5 ± 1,5
Ag	/8/	1223 ± 20	45,0 ± 2,4
Ag	/4/	1133 ± 20	45,0 ± 1,0
Cd	/8/	593 ± 20	21,4 ± 1,1
In	/8/	568 ± 20	22,3 ± 1,2
In	/8/	593 ± 20	21,4 ± 1,1
Sn	/8/	1063 ± 40	38,4 ± 2,0
Sb	/8/	823 ± 30	29,3 ± 1,5
Te	/8/	693 ± 20	25,0 ± 1,3
Te	/4/	753 ± 40	29,3 ± 2,1
Au	/8/	1373 ± 20	57,5 ± 1,5
Au	/4/	1403 ± 30	58,5 ± 1,5
Hg	/8/	293 ± 5	11,6 ± 0,6
Hg	/8/	293 ± 5	10,6 ± 0,5
Hg	/4/	308 ± 15	12,0 ± 0,8
Tl	/8/	603 ± 20	23,7 ± 1,0
Tl	/8/	623 ± 20	24,7 ± 1,3
Tl	/8/	628 ± 20	22,6 ± 1,1
Tl	/4/	613 ± 20	24,2 ± 1,0
Pb	/8/	903 ± 40	35,6 ± 1,7
Pb	/8/	783 ± 50	28,1 ± 1,4
Pb	/4/	833 ± 60	32,5 ± 3,0
Bi	/8/	873 ± 50	34,5 ± 1,7
Bi	/8/	773 ± 50	27,5 ± 1,4
Bi	/4/	833 ± 60	32,5 ± 3,0
Po	/8/	563 ± 5	22,1 ± 1,0
Po	/8/	503 ± 5	18,0 ± 0,9
Po	/4/	523 ± 20	21,0 ± 1,0

значительно ниже первых двух. Теплоты адсорбции ртути в системах SiO_2/H_2 и Ni/H_2 практически совпадают, а в случае галлия обнаруживаются сравнимые величины. Значения теплот адсорбции других элементов на металлах больше, чем на кварце. Это различие происходит, по-видимому, за счет вклада энергии связи между адсорбированными атомами и атомами адсорбента (металла), а также разного химического состояния адсорбированных частиц.

Можно утверждать, что в системе SiO_2/H_2 элементы Hg, Po, Tl, Pb и Bi транспортируются и осаждаются

Таблица 2

Значения теплот адсорбции некоторых элементов на меди и никеле, вычисленные по уравнению (1) на основании экспериментальных данных о температурах осаждения

Материал колонок	Cu		Ni	
	H_2		H_2	
Газ-носитель	H_2		H_2	
Элемент	Температура осаждения [°K]	Теплота адсорбции [ккал/моль]	Температура осаждения [°K]	Теплота адсорбции [ккал/моль]
Zn	1070±40	49,5±1,9	958±40	44,3±2,1
Ga	935±40	43,1±1,9	1193±20	55,8±1,0
Ge	-	-	923±50	42,7±2,6
As	-	-	1073±50	49,9±2,6
Se	-	-	1083±70	50,0±3,6
Cd	680±40	31,5±1,9	598±50	27,8±2,6
In	600±30	28,1±1,5	553±30	25,9±1,5
Hg	-	-	297±5	13,6±0,3
Tl	503±10	23,5±0,5	493±20	22,6±1,3
Pb	950±20	44,0±1,0	983±20	45,6±1,0
Bi	1105±30	51,3±1,5	1073±20	50,0±1,0
Po	823±20	38,1±1,0	943±50	43,5±2,6

Таблица 3

Значения теплот адсорбции некоторых элементов-продуктов ядерных реакций на меди и никеле, вычисленные по уравнению (2)

Материал колонки	Cu		Ni	
	H ₂		H ₂	
Газ-носитель	H ₂		H ₂	
Значение энергии связи: I/2 (М-М)	(3)	(4)	(3)	(4)
Элемент	Теплота адсорбции $-\Delta H_a^0 \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]$			
Zn	11,01	27,78	12,70	31,78
Ga	24,81	41,58	26,50	45,58
Ge	39,46	56,23	41,20	50,23
As	52,46	69,23	54,23	73,23
Se	51,53	68,27	53,20	72,27
Cd	8,65	25,42	10,42	29,42
In	19,65	36,42	21,42	40,42
Hg	7,60	24,40	9,40	28,40
Tl	13,96	30,73	15,70	34,73
Pb	18,46	35,23	20,20	39,32
Bi	30,23	47,00	32,00	51,00
Po	28,76	45,53	30,50	49,53

в элементарном состоянии^{/4,8,9/}. Указаний на образование легколетучих гидридов в данном случае нет. Термодинамические оценки не исключают в условиях опыта (в системе SiO₂/H₂) образования низших (в основном легколетучих) моноокислов: Sb, Sn, As, Ge, , In, Cd и Zn.

В системах Ni/H₂ и Cu/H₂ следует учитывать два фактора, которые могут повлиять на химическое состояние адсорбированных компонентов.

1. Адсорбция водорода на обоих металлах происходит в атомарном состоянии. Из-за повышенной концентрации атомарного водорода на поверхности металла

вероятность образования летучих гидридов изучаемых элементов выше, чем в системе SiO₂/H₂.

2. Восстановление окисей разделяемых элементов водородом на поверхности Cu или Ni облегчается в том случае, если между атомами адсорбата и адсорбента проявляется более сильное, специфическое взаимодействие, аналогичное интерметаллическим связям в макросистеме. Таким образом, в системах Ni/H₂ и Cu/H₂ вероятность существования моноокисей меньше, чем в системе SiO₂/H₂.

Результаты экспериментов позволяют сделать некоторые выводы о возможности протекания указанных процессов.

Образование легколетучих гидридов привело бы к перемещению зоны адсорбции в более низкотемпературную зону. Однако этого не наблюдается. Напротив, в системе SiO₂/H₂ элементы, образование гидридов для которых наиболее вероятно (Ge, As, Se, Po), осаждаются при гораздо более высоких температурах, чем можно ожидать для соответствующих гидридов. Осаждение Ge, As, Ga и In происходит на поверхности меди и никеля при более высоких температурах по сравнению с SiO₂, что указывает на сильное взаимодействие между атомами названных элементов и поверхностью металлов-адсорбентов. Существование упомянутых низших окислов в системах с повышенной концентрацией атомарного водорода практически исключено.

Таким образом, результаты описанных экспериментов дают основание рассматривать теплоту адсорбции как проявление взаимодействия между свободными атомами и поверхностью металла и оценивать ее по уравнению (2).

Значения теплот адсорбции, полученные на основе термохроматографических экспериментов, и оценки ΔH_a^0 , определенные по уравнению (2), довольно сильно отличаются. Однако при сравнении в большинстве случаев обнаруживается корреляция. Следует подчеркнуть, что применение уравнения (2) позволяет заведомо

получить лишь очень грубые оценки ΔH_a^0 , и найденные значения теплот адсорбции по уравнению (1) являются, конечно, более "истинными".

В заключение дадим характеристику вероятного адсорбционного поведения гипотетических элементов 112-118 в термохроматографических колонках. Ориентировочные значения ΔH_a^0 этих элементов представлены в табл. 4. Значения теплот адсорбции на кварце вычислены по уравнению (1) по предсказанным температурам осаждения^{4/}, а на никеле и меди оценены по уравнению (2). Стандартные теплоты диссоциации элементов 112-118 определены путем экстраполяции^{7/}.

Таблица 4
Оценки значений ΔH_a^0 [ккал/моль] гипотетических элементов 112-118 на кварце, никеле и меди

Материал колонки	SiO ₂	Ni		Cu	
Газ-по-ситель	H ₂	H ₂		H ₂	
Метод определения	Ур. (1)	Ур. (2)		Ур. (2)	
Метод оценки энергии связи; I/2 (M-1)		(3)	(4)	(3)	(4)
Элемент					
II2	4,2 ± 1,9 ⁻	9	28	7	24
II3	17,8 ± 2,4	12	31	10	27
II4	12,5 ± 2,5	12	31	10	27
II5	24,2 ± 2,1	18	37	16	33
II6	13,4 ± 3,7	20	40	19	36
II7	13,4 ± 1,9	14	33	12	29
II8	4,2 ± 1,9	-	-	-	-

На основе представленных в табл. 4 данных можно приблизительно оценить экспериментальные параметры, необходимые для транспорта названных элементов в колонке из кварца, меди или никеля в атмосфере водорода. Кроме того, можно оценить возможность термохроматографического фракционирования продуктов ядерных реакций, начальную температуру улетучивания с поверхности сборников, мишеней или подложек измеряемых образцов.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить академика Г.Н.Флерова за интерес к работе и члена-корреспондента АН ЧССР И.Звару за ценные замечания, сделанные при обсуждении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. I.Zvara. Preprint JINR, E12-7547, Dubna, 1973. Presented at the Congress of IUPAC,
2. G.Herrman, H.O.Denschlag. Ann.Rev.Nucl. Sci., 19, 1 (1969).
3. H.-L.Ravn, S.Sundell, L.Westguard. Proc. 8th Conf. on Low En.Ion.Accel. and Mass Separators, Skövde, Sweden, 12, June, 1973.
4. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, P12-7767, Дубна, 1974.
5. Б.Айхлер, И.Звара. Сообщение ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
6. Б.Айхлер, В.А.Доманов, И.Звара. Сообщение ОИЯИ, P12-9454, Дубна, 1976.
7. В.Eichler. Kernenergie (in press), 1976.
8. Б.Айхлер. Препринт ОИЯИ, P12-6662, Дубна, 1972.
9. В.Eichler. J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 4001
10. Б.Айхлер, В.П.Доманов. Препринт ОИЯИ, P12-7428, Дубна, 1974.
11. М.Х.Карапетьянц. Основные термодинамические константы. М., Химия, 1968.
12. L.D.Eley. Disc.Farad.Soc., 8, 34(1950).
13. Л.В.Гуревич. и др. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону. М., Наука, 1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 августа 1976 года,