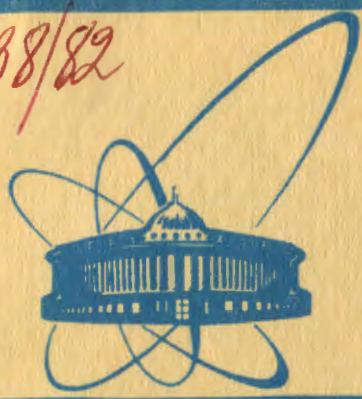


22/11-82

938/82



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

9

P12-81-717

Б. Айхлер, З. Хюбнер, Б. Л. Жуйков, Г. Россбах

АДСОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ МЕТАЛЛОВ
НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ
И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ЯДЕРНОЙ ФИЗИКЕ И ХИМИИ

Сравнение рассчитываемых значений
теплот адсорбции с данными
термохроматографических экспериментов

1981

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема взаимодействия радионуклидов металлических элементов с поверхностями металлов обсуждалась неоднократно /1-11/ В /13,18/ описаны теоретические и полуэмпирические методы расчета величин теплот адсорбции металлов на металлических поверхностях, а в обзорных работах /12-19/ приведены рассчитанные или полученные экспериментально конкретные значения теплот адсорбции.

С целью радиохимического разделения летучих металлов и изучения их взаимодействия с поверхностями труднолетучих металлов в /4,7-10,20,21/ ранее уже был использован метод термохроматографии.

В настоящей работе данные термохроматографических экспериментов сравниваются с расчетными значениями теплот адсорбции.

2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

2.1. Определение теплоты адсорбции в опытах по термохроматографии

На основе модельных представлений об идеальной газовой хроматографии в работах /11,22,23/ выведено уравнение, которое позволяет определить дифференциальную теплоту адсорбции адсорбата А на адсорбенте В при бесконечно малой степени заполнения поверхности исходя из результатов хроматографических экспериментов в колонках с постоянным отрицательным по ходу газа температурным градиентом. Формула имеет два приближенных варианта, соответствующих двум моделям: подвижной и локализованной адсорбции /Формулы /1/ и /2//:

$$\frac{t \cdot v \cdot g \cdot u_0}{a \cdot T_0 \cdot \frac{V}{A} \exp\left(\frac{\Delta \bar{S}_{a, \text{mob}}^{\circ}}{R}\right)} = \left[E_i^* \left(\frac{-\Delta \bar{H}_a^{\circ}}{RT_A} \right) - E_i^* \left(\frac{-\Delta \bar{H}_a^{\circ}}{RT_S} \right) \right], \quad /1/$$

$$\frac{t \cdot v \cdot g \cdot u_0}{a \cdot T_0 \cdot \frac{V}{A(1-\theta^{\circ})} \exp\left(\frac{\Delta \bar{S}_{a, \text{loc}}^{\circ}}{R}\right)} = \left[E_i^* \left(\frac{-\Delta \bar{H}_a^{\circ}}{RT_A} \right) - E_i^* \left(\frac{-\Delta \bar{H}_a^{\circ}}{RT_S} \right) \right]. \quad /2/$$

Здесь t - время опыта /с/; g - градиент температуры ($g > 0$) /град/см/; u_0 - скорость газа-носителя при стандартных условиях /см³/с/; a - свободная поверхность на единицу длины колонки /см/; v - свободный объем колонки на единицу длины /см²/; T_A - температура осаждения /К/; T_S - температура стартовой позиции /К/; ΔS_a^0 - дифференциальная молярная энтропия адсорбции в стандартных условиях /Дж/г-атом град./; $\Delta \bar{H}_a^0$ - дифференциальная молярная стандартная энтальпия адсорбции /Дж/г-атом/; V - молярный объем газообразного адсорбата в стандартном состоянии /см³/; A - площадь одного моля, адсорбированного на поверхности в стандартном состоянии /см²/; θ^0 - стандартная степень покрытия; $E_i^*(x)$ - интегральная показательная функция.

Существуют две возможности определения теплоты адсорбции по формулам /1/, /2/ исходя из экспериментальных данных: первая состоит в изучении зависимости температуры осаждения от некоторых параметров /времени, расхода газа/; вторая возможность - определить $\Delta \bar{H}_a^0$ по одному набору значений T_A и параметров, рассчитав энтропию на основе статистической термодинамики. Второй путь и был реализован в настоящей работе. Вычисления $\Delta \bar{H}_a^0$ производились на ЭВМ. Энтропию для двух моделей /подвижной и локализованной/ адсорбции рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\bar{\Delta S}_{a, \text{mob}}^0 = R \ln \frac{1}{1(\text{см}) \cdot \nu} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} + \frac{1}{2} R, \quad /3/$$

$$\bar{\Delta S}_{a, \text{loc}}^0 = R \ln \frac{1}{\nu^3} \left(\frac{N}{1(\text{см}) \cdot A_m} - \frac{N}{V} \right) \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} R, \quad /4/$$

где ν - основная частота колебаний адсорбента /с⁻¹/; A_m - молярная площадь адсорбата в состоянии плотно упакованного слоя /см²/; m - масса молекулы адсорбата; k - константа Больцмана; N - число Авогадро.

При расчете энтропии в обеих моделях предполагается, что адсорбат находится в состоянии идеального газа. В адсорбированном состоянии в случае локализованной адсорбции атомы адсорбата имеют 3 колебательные и не имеют поступательных степеней свободы, а в случае подвижной адсорбции - 1 колебательную и 2 поступательные степени свободы, обеспечивающие свободное перемещение по поверхности. Стандартное состояние в случае подвижной адсорбции удобно выбрать исходя из соотношения

$$V/A = 1(\text{см}) \quad /5/$$

и $T_0 = 298$ К.

В случае локализованной адсорбции /формулы /2/, /4// необходимо определить стандартные значения отдельно для V и A . В качестве стандартных могут быть выбраны условия, соответствующие, например, температуре $T=298$ К и давлению 1 дин.см⁻². Тогда

$$V = 2,4775 \times 10^{10} \text{ см}^3,$$

$$A = 2,4775 \times 10^{10} \text{ см}^2.$$

Величина A_m - молекулярная площадь адсорбата в состоянии плотно упакованного слоя - определяется по следующей формуле:

$$A_m = 2\sqrt{3}N\Gamma_{A(B)}^2 = 6,463 \times 10^7 \cdot V_{AL}^{2/3} \quad /6/$$

Это выражение для A_m предполагает, что атомы адсорбата имеют плотную упаковку с координационным числом $8^{/24/}$, а радиус атомов $\Gamma_{A(B)}$ меняется вследствие переноса заряда вблизи металлического адсорбента^{/25-28/}. Тогда стандартная степень покрытия будет равна

$$\theta^0 = A_m/A. \quad /7/$$

Основная частота колебания атомов металлического адсорбента рассчитывается на основе значений характеристических температур Дебая θ_B ^{/29/}:

$$\nu = k \cdot \theta_B / h. \quad /8/$$

2.2. Вычисления дифференциальной теплоты адсорбции на металлических поверхностях

Теплоту адсорбции, определенную из экспериментов по термохроматографии, можно сравнить с теплотой адсорбции при бесконечно малом заполнении поверхности, вычисленной на основе эмпирической модели^{/19/}.

Эта модель имеет два варианта: 1/ адсорбция элемента A на ровной поверхности адсорбента B /формула /9// и 2/ адсорбция с частичным включением атомов A в поверхность металла B /формула /10//. Согласно^{/19/} дифференциальная молярная теплота адсорбции $\Delta \bar{H}_A$ рассчитывается по уравнению /9/, если дифференциальная молярная теплота растворения твердого адсорбата в твердом адсорбенте B при бесконечном разбавлении $\Delta \bar{H}_{LS} > 50$ кДж/г-атом, и по уравнению /10/, если $\Delta \bar{H}_{LS} < 50$ кДж/г-атом /здесь использовались экспериментальные данные $\Delta \bar{H}_{LS}$, если они имелись, или значения, рассчитанные по формуле /11//.

$$\overline{\Delta H_{a1}} = \Delta H_D^0 + 0,6(\overline{\Delta H}_{LS} - \frac{V_{AL}}{V_B} \cdot \overline{\Delta H}_{VV}), \quad /9/$$

$$\overline{\Delta H_{a2}} = \Delta H_D^0 + 0,9(\overline{\Delta H}_{LS} - \frac{V_{AL}}{V_B} \cdot \overline{\Delta H}_{VV}) + \frac{V_{AL}}{V_B} \cdot \overline{\Delta H}_{OV}, \quad /10/$$

ΔH_D^0 - стандартная молярная энтальпия сублимации чистого адсорбента А /см. табличные значения /33/; V_B - молярный объем чистого компонента В /см. табличные значения /27,28/; $\overline{\Delta H}_{VV}$ - энтальпия образования объемных дефектов в решетке В /30/; $\overline{\Delta H}_{OV}$ - энтальпия образования дефектов на поверхности В /19/.

Дифференциальная молярная теплота растворения определялась по модели Майдемы /25-28/:

$$\overline{\Delta H}_{LS} = \frac{2V^{2/3} \cdot P \cdot N}{(n_{\frac{A}{WS}})^{-1/3} + (n_{\frac{B}{WS}})^{-1/3}} \{-e(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P}(\Delta n_{\frac{1}{WS}})^2 - \frac{R_m}{P}\}. \quad /11/$$

Молярный объем компонента А в твердом растворе В V_{AL} рассчитывается по формуле

$$V_{AL}^{2/3} = (V_{A,pure})^{2/3} (1 + a(\phi_A^* - \phi_B^*)), \quad /12/$$

здесь $\phi_{A,B}^*$ - параметры электроотрицательности компонентов А и В из /28/; $n_{\frac{A,B}{WS}}$ - плотность электронов на границе ячейки Вигнера-Зейтца для компонентов А и В /26,27/; $V_{A,pure}$ - молярный объем чистого компонента А /28/; а, Р, Q, R_m - эмпирические параметры для различных типов металлов /25/.

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Аппаратура и условия проведения экспериментов по термохроматографии описывались подробно в предыдущих работах /4,7,10,21/. В настоящей проведены новые опыты с радиоактивными изотопами элементов в состоянии без носителя в колонках с различными металлическими поверхностями: Rb, Ra, Sm - на Ti; Na, K, Mg, Ra, Eu, Yb, Sm - на Mo; Pb, Bi, Tl - на Ni; Hg, Tl, Pb, Bi, Zn - на Au.

Условия эксперимента мало отличались от условий ранее выполненных опытов /10,21/.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены значения дифференциальной энтальпии адсорбции, определенные из термохроматографических данных с учетом условий проведения экспериментов для двух моделей адсорбции - подвижной и локализованной, а также значения $\overline{\Delta H}_a$, рассчитанные по модели Майдемы /10/, /11/. Все вычисления проводились на ЭВМ в Центральном институте ядерных исследований /Россендорф, ГДР/ с использованием программы АМО-0.

Таблица

Дифференциальные молярные теплоты адсорбции ($-\Delta\bar{H}_a$) летучих радионуклидов металлических элементов на поверхности металлов при нулевом заполнении

Адсорбат	Адсорбент	Данные термохроматографических экспериментов							Расчетные данные		
		Газ-носитель	Температура осаждения T_A К	ссылка	модель адсорбции				$\Delta\bar{H}_{IS}$ кДж г-атом	$-\Delta\bar{H}_{a1}$ кДж г-атом	$-\Delta\bar{H}_{a2}$ кДж г-атом
					подвижная		локализованная				
					$-\Delta\bar{S}_a^{SO}$ Дж г-атом-град	$-\Delta\bar{H}_a^{SO}$ кДж г-атом	$-\Delta\bar{S}_a^{SO}$ Дж г-атом-град	$-\Delta\bar{H}_a^{SO}$ кДж г-атом			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na	T1	He/Ca	470	н.р.	162	108	200	126	+287	84	-
Na	T1	He/Ca	495	/21/	162	116	196	134			
K	T1	He/Na	395	/21/	164	94	208	112	+500	73	-
K	T1	He/Ca	450	н.р.	164	104	206	124			
Rb	T1	He/Ca	420	н.р.	168	99	218	121	+367	72	-
Cs	T1	He/Ca	640	/21/	168	154	219	187	+641	84	-
Cs	T1	He/Na	700	/21/	168	168	218	205			
Ba	T1	He/Ca	1120	/21/	166	268	210	318	+294	261	
Ba	T1	He/Na	1150	/21/	166	274	210	327			
Ra	T1	He/Ca	820	н.р.	169	194	220	237	+327	221	-
Bu(a)	T1	He/Ca	975	/21/	166	233	212	280	+207	258	-
Bu(b)			1120		166	268	210	318			
Bu	T1	He/Na	1125	/21/	166	269	210	320			
Bu	T1	He/Ca	1150	н.р.	166	269	210	320			
Bu II			-	н.р.	-	-	-	-	+245	235	
Bu III			-	н.р.	-	-	-	-	+ 58	207	

Таблица /продолжение/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca	Ti	He/Ca		н.р.					+189	250	
Yb	Ti	He/Ca	735	/2I/	169	177	216	214	+224	197	-
Yb (a)	Ti	He/Na	875	/2I/	169	211	214	255			
Yb (b)			765		169	185	216	222			
Yb	Ti	He/Ca	720	н.р.	169	170	217	206			
Yb (II)		-	-	н.р.	-	-	-	-	+205	206	-
Yb (III)		-	-	н.р.	-	-	-	-	+ 5I	229	-
Sm	Ti	He/Ca	1170	н.р.	166	274	208	324	+140	277	-
Am	Ti	вакуум	973	/7/	-	285	-	-	+ 6I	-	27I
Tl	Ti	He/Ca	1350	/2I/	167	324	210	384	-86	-	30I
Pb	Ti	He/Ca	1425	/2I/	166	342	210	406	-150	-	37B
Bi	Ti	He/Ca	1425	/2I/	167	343	210	406	-194	-	422
Na	Mo	He/Ca	495	н.р.	166	115	199	132	+39I	80,2	-
K	Mo	He/Ca	445	н.р.	170	106	210	124	+602	103	-
Mg	Mo	He/Ca	635	н.р.	163	146	195	167	+137	239	-
Ra	Mo	He/Ca	775	н.р.	170	184	225	228	+420	288	-
Eu (a)	Mo	He/Ca	1125	н.р.	167	265	214	318	+326	285	-
Eu (b)			975	н.р.	167	229	216	277			
Eu (II)	Kc	-	-	н.р.	-	-	-	-	+337	278	-
Eu (III)		-	-	н.р.	-	-	-	-	+114	267	-
Ca	Mo	-	-	н.р.	-	-	-	-	+262	245	-

Таблица /продолжение/

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Yb (a)	Mo	He/Ca	1230	н.р.	166	291	214	349	+313	228	-
Yb (b)			630	н.р.	168	220	219	241			
Yb (II)	Mo	-	-	н.р.	-	-	-	-	+286	245	-
Yb (III)	Mo	-	-	н.р.	-	-	-	-	+101	253	-
Sm	Mo	He/Ca	1290	н.р.	167	302	211	361	+249	311	-
Zn	Ni	H ₂	958	/10/	163	219	190	252	- 64	-	214
Co	Ni	H ₂	098	/10/	169	141	214	169	- 24	-	170
Hg	Ni	H ₂	297	/10/	174	71	231	88	+4	-	98
Tl	Ni	H ₂	493	/10/	172	117	226	145	+14	-	217
Tl	Ni	H ₂	603	н.р.	172	149	223	176			
Pb	Ni	H ₂	963	/10/	169	231	216	281	+8	-	200
Pb	Ni	H ₂	1243	н.р.	169	227	210	356			
Pb	Ni	H ₂	1073	н.р.	169	272	217	324			
Pb	Ni	H ₂	1003	н.р.	169	243	216	293			
Bi	Ni	H ₂	1073	/10/	169	202	217	306	-16	-	273
Bi	Ni	H ₂	1268	н.р.	169	322	210	360			
Bi	Ni	H ₂	1266	н.р.	169	326	210	367			
Bi	Ni	H ₂	1125	н.р.	169	273	217	329			
Zn	Cu	H ₂	1070	/10/	160	242	167	271	-30	-	160
Tl	Cu	H ₂	003	/10/	170	119	219	140	+16	-	216

Таблица /продолжение/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pb	Cu	H ₂	950	/10/	167	222	212	264	+15	-	240
Bi	Cu	H ₂	1105	/10/	156	258	210	306	+6	-	255
Tl	Pd	H ₂	1348	н.р.	164	326	200	376	-142	-	301
Pb	Pd	H ₂	1348	н.р.	164	326	201	379	-152	-	363
Bi	Pd	H ₂	1348	н.р.	164	326	202	380	-178	-	412
Hg	Ag	воздух	463	/4/	166	107	207	127	-6	-	69
Hg	Au	H ₂	333	н.р.	165	75	204	69	-27	-	96
Tl	Au	H ₂	923	н.р.	161	205	192	234	+22	-	215
Pb	Au	H ₂	1033	н.р.	161	229	192	262	-7	-	219
Bi	Au	H ₂	973	н.р.	161	216	193	249	-13	-	227
Zn	Au	H ₂	1173	н.р.	154	252	167	270	-65	-	197

н.р. - настоящая работа.

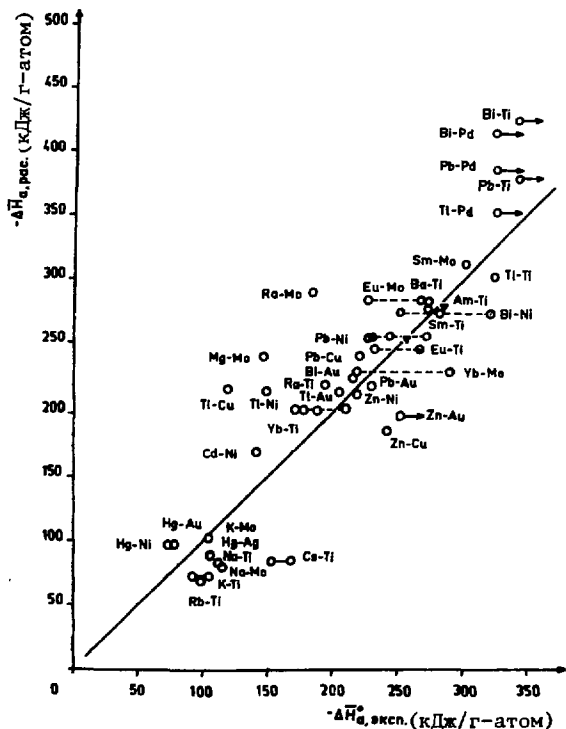


Рис.1. Сравнение рассчитанных теплот адсорбции ($\Delta H_{a,calc}$) с полученными в термохроматографических экспериментах теплотами адсорбции для подвижной модели адсорбции ($\Delta H_{a,mob,exp}$).

Расчет $\overline{\Delta S}_{a,mob}^{\circ}$ /3/ производился для усредненных значений температуры осаждения T_A , если проводилось несколько экспериментов с одними и теми же элементами. Значение $\overline{\Delta S}_{a,loc}^{\circ}$ /4/ рассчитывалось в каждом случае отдельно, так как здесь энтропия более существенно зависит от температуры. Выбор стандартных условий /уравнения /6/-/8//, одинаковый для всех случаев, расчет энтропии и основной частоты колебания /9/ незначительно отличались от описанных в оригинальных работах.

На рис.1-3 экспериментальные данные для ΔH_a° , определенные для двух моделей адсорбции: подвижной и локализованной, сопостав-

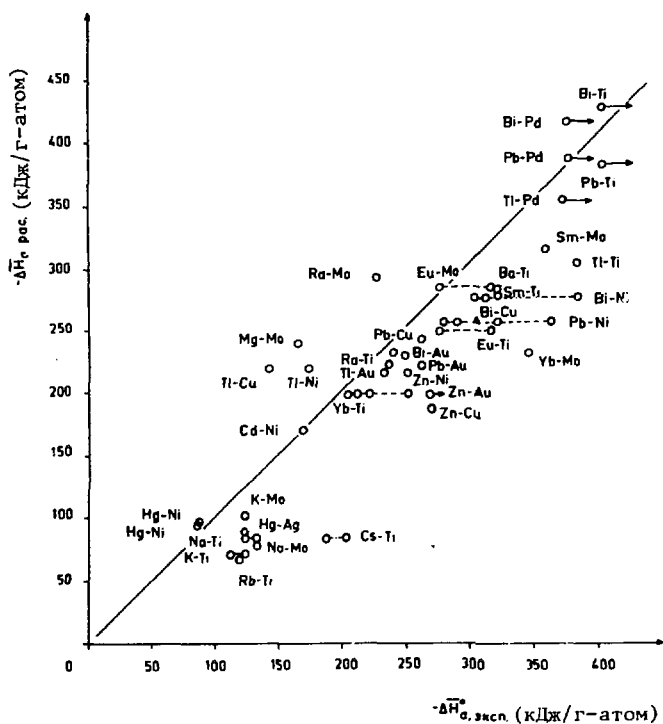


Рис.2. Сравнение рассчитанных теплот адсорбции ($\Delta H_a, \text{calc}$) с полученными в термохромографических экспериментах величинами теплоты адсорбции для локализованной модели адсорбции ($\Delta H_a^0, \text{loc, exp}$).

лены с рассчитанными. Как видно, экспериментальные и расчетные данные в целом хорошо коррелируют между собой. Однако наблюдаются и отклонения.

Остановимся на причинах, ограничивающих точность величины ΔH_a^0 , определенной исходя из термохромографических опытов. Существенным источником ошибок здесь могут быть погрешности в измерении экспериментальных параметров, отклонения от предполагаемого химического состояния, присутствие макрокомпонентов в системе, что изменяет характер адсорбции, а также диф-

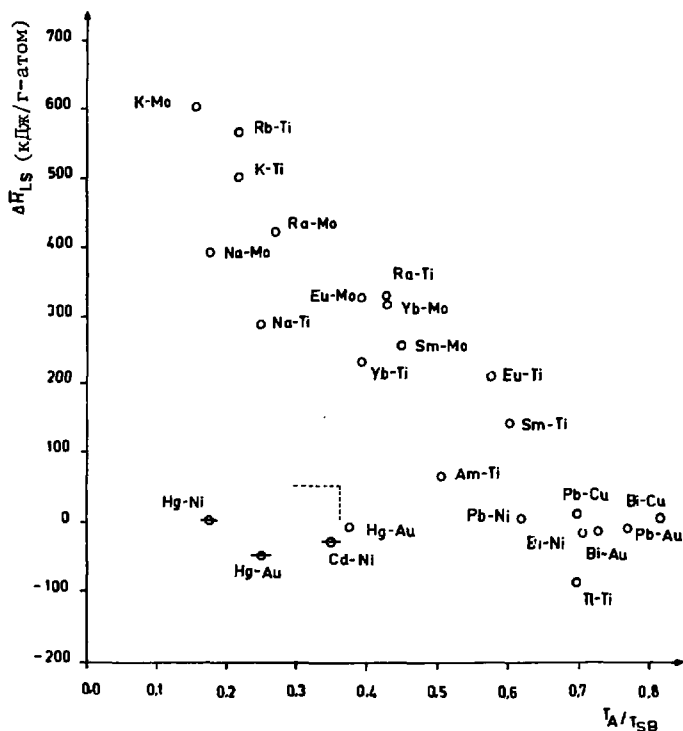


Рис.3. Вероятный тип адсорбции в отдельных комбинациях адсорбат-адсорбент в зависимости от соотношения между дифференциальной теплотой растворения (ΔH_{LS}), температурой осаждения в термохроматографических опытах (T_A) и температурой плавления адсорбата (T_{SB}) / ⊙ - локализованная адсорбция; o - подвижная адсорбция/.

фузия внутрь материала колонки. В некоторых случаях: адсорбция Pb на Ti; Bi на Ti; Ti на Pd; Pb на Pd; Bi на Au, имеются лишь нижние пределы для значений T_A и ΔH_{LS} .

В случае адсорбции Pt на Ni и Cu найдены значительно более низкие величины теплоты адсорбции по сравнению с расчетными. Транспортировка Pt в область более низких температур, чем рассчитано, может происходить за счет неравновесного образования ПОН в присутствии H_2O в водороде. Другой причиной может

быть покрытие поверхности никеля слоем адсорбированного водорода или воды. Так, теплота адсорбции водорода на никеле составляет 155 кДж/моль^{34/}. Также эффектом пассивации поверхности в зоне адсорбции, но уже металлическим кальцием, можно объяснить более низкие теплоты адсорбции Mg и Ra на титане, чем рассчитано, и раздвоение пиков Eu и Yb /высокотемпературный пик - на Ti, низкотемпературный - на Ca /.

Более высокие температуры осаждения, чем рассчитано, можно объяснить диффузией атомов адсорбата внутрь материала колонки, особенно в области больших температур и в случае высокой растворимости адсорбата в адсорбенте /например Zn в Au /. Хроматографическая транспортировка также замедляется, если возможно образование менее летучего химического состояния микроэлемента, например окиси цинка^{10/}.

С другой стороны, возможны также большие неточности при расчете величин $\overline{\Delta H}_{LS}$, $\overline{\Delta H}_{a1}$ и $\overline{\Delta H}_{a2}$ ^{19/}. Так, рассчитанное значение $\overline{\Delta H}_{a1}$ для адсорбции Cs на Ti имеет большую ошибку^{38/}, вероятно, вследствие сильного переноса заряда и перехода к гетерополярной химической связи. Кроме того, чрезвычайно высокие абсолютные значения $\overline{\Delta H}_{LS}$ и $\frac{V_{AL}}{V_B} \cdot \overline{\Delta H}_{VV}$ в уравнении 10/ уже при незначительной относительной ошибке приводят к большим неточностям для $\overline{\Delta H}_a$ ^{19/}.

Параметры ϕ^* и n_{ws} необходимые для вычислений, для Ra определялись путем экстраполяции, как и в работах^{31,32/}. Аналогично определяли ϕ^* для Sm, Eu и Yb, а n_{ws} рассчитывали исходя из коэффициентов сжимаемости^{25-28/}, известных для этих элементов^{29/}.

Можно предполагать, что Eu и Yb адсорбируются на поверхности Ti и Mo или в двухвалентном состоянии, или в трехвалентном, хотя в чистом металлическом состоянии они только двухвалентны. $\overline{\Delta H}_a$ вычислена для обоих состояний /данные обозначены звездочками/. Теплоты сублимации трехвалентных Eu и Yb, необходимые для вычислений, были оценены так же, как в^{35/}. Сравнивая экспериментальные данные и рассчитанные значения, можно заключить, что по крайней мере высокотемпературный пик Yb относится к трехвалентному состоянию.

Из рис. 1-3 можно заключить, что $\overline{\Delta H}_a$ в модели подвижной адсорбции в целом лучше совпадает с расчетными данными, чем в модели локализованной. Для отдельных комбинаций адсорбат - адсорбент можно также предположить следующий критерий для оценки типа адсорбции.

Локализованная адсорбция должна быть более вероятной, если значения теплоты растворения $\overline{\Delta H}_{LS}$ меньше, температуры осаждения T_A низкие, а температуры плавления адсорбента T_{SB} высокие /менее подвижная кристаллическая решетка/.

Если на графике /рис.3/ по оси абсцисс откладывать величину T_A/T_{SB} , а на оси ординат ΔH_{LS} , то точки, отвечающие комбинациям адсорбент-адсорбат в случае локализованной адсорбции, должны концентрироваться в левом нижнем углу графика. И действительно, здесь оказываются точки, соответствующие тем комбинациям, экспериментальные значения ΔH_a для которых ближе к расчетным в случае локализованной адсорбции /особые случаи, обсуждавшиеся выше, на рис.3 не приведены/. На основе этих данных область локализованной адсорбции можно ограничить значениями $\Delta H_{LS} < 50$ кДж/г-атом и $T_A/T_{SB} \leq 0,37$. Все остальные комбинации адсорбент-адсорбат лучше описываются моделью подвижной адсорбции. Следует отметить, однако, что этот критерий весьма условный, так как модели описывают только предельные случаи адсорбции.

Сопоставляя рассчитанные данные и экспериментальные, нужно учитывать, что вывод уравнений /2-/10/ основывается на различных допущениях и приближениях; нельзя также точно определить эмпирические константы. Поэтому можно говорить лишь о приближенных оценках теплот адсорбции. Однако точность расчетов, как видно, достаточна для разработки температурных режимов в опытах по улетучиванию, разделению и транспортировке в металлургической аппаратуре летучих радионуклидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eichler B., Roßbach M. Radiochimica Acta, in press, 1981.
2. Eichler B. Kernenergie, 1976, 19, No.10, p. 307.
3. Eichler B. Report ZfK-346, Rossendorf, 1977.
4. Айхлер Б., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-7928, Дубна, 1974.
5. Eichler B. Radiochem. Radioanal. Letters, 1975, 22, No.2, p.147.
6. Reetz T. et al. Radiochimica Acta, 1977, 24, p. 69.
7. Eichler B., Rhede E. Kernenergie, 1980, 23, No.5, p. 191.
8. Eichler B. Report ZfK-374, Rossendorf, 1978.
9. Hübener S. Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, 44, No.2, p. 79.
10. Айхлер Б., Реетц Т., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-10047, Дубна, 1976.
11. Eichler B., Gäggeler-Koch H., Gäggeler H. Radiochimica Acta, 1979, 26, p. 193.
12. Gravelle P.C. J. Thermal Analysis, 1978, 14, p. 53.
13. Фоменко В.С. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Атомиздат, М., 1975.
14. Grimley T.B., Thorpe B.J. Phys. Letters, 1971, 37A, No. 5, p. 459.
15. Давтян О.К. Ж. физ. хим., 1973, XLVII, №1, с. 1782.
16. Gomer R. Accounts of Chemical Research, 1975, 8, p. 420.

17. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. "Мир", М., 1967.
18. Neumann G., Hirschwald W. Z.Phys. Chem., NF, 1973, 83, p. 164.
19. Eichler B. Report ZfK-396, Rossendorf, 1979.
20. Байер Г.Ю., Новгородов А.Ф., Халкин В.А. Радиохимия, 1978, №4, с. 589.
21. Hübener S., Zvara I. Radiochimica Acta, 1980, 27, p. 157.
22. Айхлер Б., Звара И. ОИЯИ, P12-8943, Дубна, 1975.
23. Eichler B., Zvara I. Radiochimica Acta, 1982, in press.
24. Zachariasen W.H. J.Inorg.Nucl.Chem., 1973, 35, p. 3487.
25. Miedema A.R. J.Less-Common Metals, 1976, 46, p. 67.
26. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. J.Less-Common Metals, 1976, 46, p. 271.
27. Miedema A.R., Boom R. Z.Metallkunde, 1978, 69, No.3, p.183.
28. Miedema A.R. J.Less-Common Metals, 1973, 32, p. 117.
29. Gschneidner K.A. Jr. Solid State Physics, 1964, 16, p. 275.
30. Gorecki T. Z.Metallkunde, 1974, 65, No.6, p. 426.
31. De Boer F.R., Dijkman W.F., Mattens W.C. J.Less-Common Metals, 1979, 64, p. 241.
32. Miedema A.R. J.Less-Common Metals, 1976, 46, p. 167.
33. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства /под ред. Г.В.Самсонова/. "Металлургия", М., 1976.
34. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. "Мир", М., 1978.
35. Johansson B., Rosengren A. Phys.Rev.B., 1974, 11, No. 4, p.1367.
36. Wilson R.G. J.Appl.Phys., 1966, 37, p.3161.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 ноября 1981 года.