

ЦБ

**СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

**P6-86-229**

**Ким У Зин, Б.Айхлер**

**РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ АДСОРБЦИИ  
ГАЗООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ  
И ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ  
ПРИ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИИ**

**1986**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термохроматография металлических элементов на металлических колонках открывает новые экспериментальные возможности для разделения и очистки радиоактивных элементов.

В обзорах <sup>/1,5,6/</sup> приведены рассчитанные и экспериментальные данные по энтальпии адсорбции газообразных металлов на металлических поверхностях, которые необходимы для оценки возможностей термохроматографического разделения элементов. Опытных данных пока имеется мало. В работах <sup>/1,2/</sup> предложен полуэмпирический способ расчета энтальпии адсорбции, основанный на использовании методов статистической термодинамики. Вычислены значения для ряда комбинаций адсорбат — адсорбент <sup>/3/</sup>, в том числе для адсорбции гипотетических сверхтяжелых элементов <sup>/4,7/</sup>. В настоящей работе этим способом рассчитаны энтальпии адсорбции для большего набора комбинаций. Вместе с результатами прежних работ, которые здесь также приводятся, они, по-видимому, охватывают большинство случаев, которые могут иметь практическое значение. Нами оценены также температуры осаждения "стандартных" условий опыта, что дает наглядное представление о возможностях разделения и может помочь при выборе оптимальных с этой точки зрения адсорбентов для заданных смесей.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### 2.1. Расчет энтальпии адсорбции

Энтальпия адсорбции газообразного металла на поверхности другого металла при нулевом заполнении  $\Delta \bar{H}_a^0$  рассматривается нами как сумма энтальпии десублимации и дифференциальной молярной нетто-энтальпии адсорбции, которая выведена как эмпирическая функция энтальпии растворения адсорбата в твердом металле-адсорбенте и необходимой энергии вытеснения. Последняя зависит от относительного атомного объема растворенного компонента и энергии образования дефектов в твердом металле.  $\Delta \bar{H}_a^0$  рассчитывается по уравнению <sup>/1/</sup>

$$\Delta \bar{H}_{a1}^0 = -\Delta \bar{H}_0^0 + 0.6 \left( \Delta \bar{H}_{LS} - \frac{V_{AL}}{V_B} \Delta \bar{H}_{VV} \right), \quad (1)$$

Физические и термодинамические константы некоторых элементов /9 - 13/ Таблица 1.

№	Номер элемента	Элемент	Атомный вес	$T_{SB}$ К	$\theta_B$ К	$\Delta H_D^0$ эВ	$V$ см <sup>3</sup>	$\Phi^*$ (В)	$\eta_{WS}^{1/3}$ +	$\Delta \bar{H}_{VV}$ эВ	$\Delta \bar{H}_{OV}$ эВ	$a$ В <sup>-1</sup>
1	3	Li	6.94	453.7	370	-1.65	12.90	2.85	0.98			0.14
2	4	Be	9.01	1560.0	1160	-3.38	4.94	4.20	1.60			0.10
3	5	B	10.81	2348.0	1219	-5.69	4.69	4.75	1.55			0.07
4	6	C	12.01	4020.0	2280	-7.41	2.42	6.20	1.90			0.04
5	7	N	14.01	63.2	63	-4.90	3.26	7.00	1.60			0.04
6	11	Na	20.99	371.0	160	-0.95	23.91	2.78	0.82			0.14
7	12	Mg	24.31	923.0	385.9	-1.53	13.97	3.45	1.17			0.10
8	13	Al	26.98	933.5	428.8	-3.37	9.87	4.20	1.39	0.79	0.55	0.07
9	14	Si	28.09	1688.0	670	-4.86	8.61	4.70	1.50	1.41	1.00	0.04
10	19	K	39.1	336.4	90	-0.94	45.80	2.25	0.65			0.14
11	20	Ca	40.08	1123.0	220	-1.83	26.11	2.55	0.91			0.10
12	21	Sc	44.96	1803.0	231	-3.92	15.07	3.25	1.27			0.07
13	22	Ti	40.70	1941.0	430	-4.88	10.52	3.65	1.47	1.55	1.12	0.04
14	23	V	50.94	2190.0	339.7	-5.32	8.30	4.25	1.64			0.04
15	24	Cr	52.0	2176.0	357	-4.11	7.12	4.65	1.73			0.04
16	25	Mn	54.94	1517.0	450	-2.89	7.41	4.45	1.61			0.04
17	26	Fe	55.84	1811.0	461.5	-4.33	7.12	4.93	1.77	1.51	1.08	0.04
18	27	Co	58.93	1767.0	445	-4.41	6.55	5.10	1.75			0.04
19	28	Ni	58.70	1728.0	458.5	-4.39	6.55	5.20	1.75	1.40	1.03	0.04
20	29	Cu	63.54	1357.1	344.7	-3.52	7.12	4.55	1.47	1.17	0.81	0.07
21	30	Zn	65.38	692.7	312	-1.35	9.23	4.10	1.32	0.50	0.41	0.10
22	31	Ga	69.72	302.9	333	-2.80	11.86	4.10	1.31			0.04
23	32	Ge	72.59	1210.4	372.6	-3.97	9.87	4.55	1.37	1.01	0.72	0.04
24	33	As	74.92	1090.0	291	-3.01	11.86	4.80	1.44			0.04
25	34	Se	78.96	490.0	89.0	-2.14						0.04
26	37	Rb	85.47	312.7	55.9	-0.85	55.99	2.10	0.60			0.14
27	38	Sr	87.62	1043.0	129	-1.70	32.58	2.40	0.84			0.10
28	39	Y	88.91	1733.0	241.7	-4.38	19.72	3.20	1.21			0.07
29	40	Zr	91.22	2128.0	276.6	-6.30	13.97	3.40	1.39	1.75	1.26	0.04
30	41	Nb	92.91	2742.0	249.3	-7.48	10.85	4.00	1.62	2.04	1.63	0.04
31	42	Mo	95.94	2890.0	437.2	-6.83	9.23	4.65	1.77	2.40	1.72	0.04
32	43	Tc	98.91	2400.0	-	-7.20	8.61	5.30	1.81			0.04

Таблица 1 (продолжение)

№	Номер элемента	Элемент	Атомный вес	$T_{SB}$ К	$\theta_B$ К	$\Delta H_D^0$ эВ	$V$ см <sup>3</sup>	$\Phi^*$ (В)	$\eta_{WS}^{1/3}$ +	$\Delta \bar{H}_{VV}$ эВ	$\Delta \bar{H}_{OV}$ эВ	$a$ В <sup>-1</sup>
33	44	Ru	101.07	2523.7	590	-6.24	8.30	5.40	1.83			0.04
34	45	Rh	102.91	2236.0	411	-5.77	8.30	5.40	1.76	1.86	1.33	0.04
35	46	Pd	106.4	1827.0	275	-3.96	8.92	5.45	1.67	1.52	1.09	0.04
36	47	Ag	107.87	1235.1	236.3	-2.96	10.52	4.45	1.39	1.01	0.73	0.07
37	48	Cd	112.41	594.3	213.9	-1.16	12.90	4.05	1.24	0.44	0.35	0.10
38	49	In	114.82	429.4	110.1	-2.52	15.81	3.90	1.17			0.04
39	50	Sn	118.69	505.0	200.7	-3.12	16.19	4.15	1.24			0.04
40	51	Sb	121.75	903.9	204	-2.72	16.96	4.40	1.26			0.04
41	52	Te	126.60	723.0	153	-2.24						0.04
42	55	Cs	132.91	301.6	39.2	-0.81	68.86	1.95	0.55			0.14
43	56	Ba	137.33	983.0	96	-2.03	37.99	2.32	0.81			0.10
44	57	La	138.91	1190.0	142	-4.47	22.63	3.05	1.09			0.07
45	72	Hf	178.49	2222.0	219	-6.43	13.25	3.55	1.43			0.04
46	73	Ta	180.95	3270.0	359.9	-8.15	10.85	4.05	1.63	2.90	1.94	0.04
47	74	W	185.85	3660.0	735.6	-8.85	9.55	4.80	1.81	3.15	2.19	0.04
48	75	Re	186.21	3450.0	432.5	-8.04	8.92	5.40	1.86	2.87	2.05	0.04
49	76	Os	190.2	3320.0	500	-8.19	8.61	5.40	1.85			0.04
50	77	Ir	192.22	2720.0	422.5	-6.90	8.61	5.55	1.83	2.27	1.62	0.04
51	78	Pt	195.09	2045.0	233.0	-5.86	9.23	5.65	1.78	1.70	1.21	0.04
52	79	Au	196.97	1337.6	162.9	-3.67	10.52	5.15	1.57	1.01	0.80	0.07
53	80	Hg	200.59	234.3	75.5	-0.64	13.97	4.20	1.24			0.10
54	81	Tl	204.37	577.0	78.7	-1.87	16.96	3.90	1.12			0.07
55	82	Pb	207.2	600.6	106	-2.03	18.13	4.10	1.15	0.53	0.36	0.04
56	83	Bi	208.98	544.5	117	-2.05	19.32	4.15	1.16			0.04
57	84	Po	{209}	527.0		-1.50	22.54	4.50	1.01			0.04
58	87	Fr	{223}	300.0		-0.72						0.14
59	88	Ra	226.03	973.0		-1.42						0.10
60	89	Ac	{227}	1323.0		-3.99						0.07
61	90	Th	232.04	1968.0	163.3	-6.18	19.72	3.30	1.28			0.04
62	92	U	238.03	1406.0	200	-5.55	13.25	4.05	1.56			0.04
63	94	Pu	{242}	912.7		-3.61	11.86	3.80	1.44			0.04
64	95	Am	{243}	1123.0		-2.95	17.68	2.90	1.13			0.07
65	112					-0.23	15.00	4.15	1.00			0.10
66	113					-1.15	19.00	4.00	1.05			0.07
67	114					-0.74	21.00	4.00	0.98			0.04
68	115					-1.54	25.00	3.75	1.03			0.04
69	116					-0.89	24.50	4.30	1.05			0.04

Примечание: Даны средние значения величин по различным источникам.

если дифференциальная молярная энтальпия растворения твердого адсорбата А в твердом адсорбенте В при бесконечном разбавлении больше 5 кДж/г-атом.

Если же  $\Delta \bar{H}_{LS}^0 < 50$  кДж/г-атом, то используется уравнение

$$\Delta \bar{H}_{a2}^0 = -\Delta \bar{H}_D^0 + 0,9 (\Delta \bar{H}_{LS} - \frac{V_{AL}}{V_B} \cdot \Delta \bar{H}_{VV}) + \frac{V_{AL}}{V_B} \Delta \bar{H}_{OV} \quad (2)$$

В этих двух уравнениях  $\Delta \bar{H}_D^0$  — стандартная молярная энтальпия сублимации чистого адсорбента А <sup>13/</sup>,  $V_{AL}$  — молярный объем компонента А в твердом растворе В,  $V_B$  — молярный объем чистого компонента В,  $\Delta \bar{H}_{VV}$  — энтальпия образования объемных дефектов в решетке В и  $\Delta \bar{H}_{OV}$  — энтальпия образования дефектов на поверхности В.  $\Delta \bar{H}_{LS}$  находят по модели Майдема <sup>9-12/</sup>

$$\Delta \bar{H}_{LS} = \frac{2V_{AL}^{2/3} \cdot P \cdot N}{(\eta_{WS}^A)^{-1/3} + (\eta_{WS}^B)^{-1/3}} (-e(\Delta \phi^*)^2 \frac{Q}{P} (\Delta \eta_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R_m}{P}), \quad (3)$$

а  $V_{AL}$  рассчитывается по формуле

$$V_{AL}^{2/3} = V_A^{2/3} (1 + a(\phi_A^* - \phi_B^*)). \quad (4)$$

Здесь  $\phi_{A,B}^*$  — параметры электроотрицательности компонентов А и В,  $\eta_{WS}^{A,B}$  — плотность электронов на границе ячейки Вигнера — Зейтца для компонентов А и В,  $V_A$  — молярный объем чистого компонента А, а P, Q и  $R_m$  — эмпирические параметры <sup>11/</sup>.

В табл.1 приведены нужные исходные физические и термодинамические константы, а в табл.2 — значения P, и  $R_m$  для различных типов элементов при различных комбинациях адсорбенты-адсорбаты <sup>9-12/</sup>.

## 2.2. Уравнение для температуры осаждения

Уравнение, связывающее энтальпию абсорбции и параметры, характеризующие условия и результаты опыта <sup>2/</sup>, имеет два варианта, соответствующих двум моделям адсорбции — подвижной и локализованной:

$$\frac{t \cdot v_1 \cdot g \cdot u_0}{s \cdot T_0 \cdot \frac{V}{A} \exp(\frac{\Delta s_a^0, mob}{R})} = [Ei^*(\frac{-\Delta H_a^0}{RT_A}) - Ei^*(\frac{-\Delta H_a^0}{RT_S})] \quad (5)$$

и

$$\frac{t \cdot v_1 \cdot g \cdot u_0}{s \cdot T_0 \cdot \frac{V}{A(1-\theta^0)} \exp(\frac{\Delta s_a^0, loc}{R})} = [Ei^*(\frac{-\Delta \bar{H}_a^0}{RT_A}) - Ei^*(\frac{-\Delta \bar{H}_a^0}{RT_S})]. \quad (6)$$

Таблица 2

Эмпирические параметры P и  $R_m$  для различных типов элементов при различных комбинациях адсорбенты-адсорбаты

	P (B <sup>-1</sup> см <sup>2</sup> (DU) <sup>-1/3</sup> )		$R_m/P$ (эВ <sup>2</sup> )				
	ZB	ZA	ZB	ZA			
3	11	19	20	21~29	29	20	21~28
4	12	21~29	38	39~47	47	38	39~46
5	13	30	56,88	57~79	79	56,88	57~78
6	14	31	120	89~111	111	120	89~110
7	15	32	0,111	0,128	0	0	0
8	(16)	33	0,128	0,147	0	0	0
	(34)	35	0,111	0,128	0,06	0,12	0,16
	(52)	36	0,111	0,128	0,21	0,42	0,56
	(84)	37	0,111	0,128	0,29	0,57	0,75
	(119)	38	0,111	0,128	0,31	0,62	0,84
	(128)	39~47	0,111	0,128	0,34	0,69	0,92
	(88)	48	0,111	0,128	0,80	1,60	2,45
	(112)	49	0,111	0,128			
	(113)	50	0,111	0,128			
	(82)	51	0,111	0,128			
	(83)	52	0,111	0,128			
	(84)	53	0,111	0,128			
	(116)	54	0,111	0,128			
	(118)	55	0,111	0,128			
	(119)	56	0,111	0,128			
	(128)	57~79	0,111	0,128			
	(89~111)	80	0,111	0,128			
	(112)	81	0,111	0,128			
	(113)	82	0,111	0,128			
	(114)	83	0,111	0,128			
	(115)	84	0,111	0,128			
	(116)	85	0,111	0,128			

Здесь  $t$  — время опыта,  $g$  — градиент температуры ( $g < 0$ ), постоянный вдоль колонки;  $u_0$  — расход газа-носителя при стандартных условиях;  $s_1$  — свободная поверхность на единицу длины колонки;  $v_1$  — свободный объем колонки на единицу длины;  $T_A$  — температура осаждения,  $T_S$  — температура стартовой позиции;  $T = 298$  К;  $\Delta H_a^0$  — дифференциальная молярная стандартная энтальпия адсорбции;  $V$  — молярный объем газообразного адсорбата в стандартном состоянии;  $A$  — площадь одного моля, адсорбированного на поверхности в стандартном состоянии,  $\theta^0$  — стандартная степень покрытия,  $E_i^*(x)$  — интегральная показательная функция.

Стандартное состояние в случае подвижной адсорбции удобно выбрать как  $V/A = 1$  см.

В случае локализованной адсорбции необходимо определить стандартное значение отдельно для  $V$  и  $A$ . В качестве стандартных приняты условия,  $V = 2,4775 \times 10^{10}$  см<sup>3</sup>, что соответствует молярному объему идеального газа при  $T = 298$  К и давлении 1 дин/см<sup>2</sup>, и  $A = 2,4775 \times 10^{10}$  см<sup>2</sup>.

Молярную площадь адсорбата в состоянии плотно упакованного слоя  $A$  определяли по формуле

$$A_m = 2\sqrt{3} \cdot N \cdot r_{A(8)}^2 = 6,463 \times 10^7 V_{AL}^{2/3} \quad (7)$$

которая подразумевает, что атомы адсорбата имеют плотную упаковку с координационным числом  $8^{8/}$ , а радиус атомов  $r_{A(8)}$  меняется вследствие переноса заряда вблизи металлического адсорбента  $^{9-10/}$ . Тогда стандартная степень покрытия  $\theta^0 = A/A_m$ .

Энтропию подвижной и локализованной адсорбции рассчитывали по уравнениям, соответственно,

$$\Delta \bar{S}_{a,mob} = R \ln \left[ \frac{1}{1(см) \cdot \nu} \left( \frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2} \right] + \frac{1}{2} R \quad (8)$$

и

$$\Delta \bar{S}_{a,lob} = R \ln \left( \frac{N}{1(см) \cdot A_m} - \frac{N}{V} \right) \left( \frac{KT}{2\pi m} \right)^{3/2} + 3/2 R, \quad (9)$$

где  $m$  — масса молекулы адсорбата,  $K$  — константа Больцмана,  $N$  — число Авогадро,  $\nu$  — основная частота колебания атомов металлического адсорбента, которая рассчитывается на основе значений характеристических температур Дебая  $\theta_B^0$ ,  $\nu = K \cdot \theta_B / h$  ( $h$  — постоянная Планка).

Согласно работе  $^{13/}$ , подвижная адсорбция наблюдается при условиях  $\Delta H_{LS} > 50$  кДж/г-атом и  $T_A/T_{SB} > 0,37$  ( $T_{SB}$  — температура плавления адсорбента), и локализованная — если  $\Delta H_{LS} \leq 50$  кДж/г-атом и  $T_A/T_{SB} \leq 0,37$ .

При расчетах энтропии в обеих моделях предполагается, что адсорбат находится в состоянии идеального газа.

В адсорбированном состоянии в случае локализованной адсорбции атомы адсорбата имеют три колебательные и не имеют поступательных степеней свободы, а в случае подвижной адсорбции — одну колебательную и две поступательные степени свободы, обеспечивающие свободное перемещение по поверхности.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На ЭВМ проведены вычисления для 48 адсорбатов на 10 адсорбентах: Ti, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo, Pd, Ta, W, Cu.

На рис.1 представлены  $\Delta \bar{H}_a^0$  на Ti, Pd и Ta в зависимости от номера адсорбирующегося элемента.

Выбор комбинаций адсорбент — адсорбат важен на практике для эффективного разделения смесей элементов. С этой точки зрения еще более интересны и наглядны значения температуры осаждения адсорбатов. При выбранной комбинации адсорбент — адсорбат, с ее определенным значением  $\Delta \bar{H}_a^0$ , температура осаждения  $T_A$  может до некоторой степени варьироваться, если выбором условий опыта можно изменить тип адсорбции (граничные значения  $\Delta H_{LS}$  и  $T_A/T_{SB}$ ). Надо, однако, учитывать, что критерий определения типа адсорбции весьма условный, так как модели описывают только предельные случаи адсорбции.

На рис.2 показаны температуры осаждения в зависимости от атомного номера адсорбирующегося элемента при "стандартных" экспериментальных условиях термохроматографирования  $^{14/}$ , если только расчетная температура не превышает температуры плавления адсорбента. Использовались обе модели адсорбции.

В табл.3 представлены расчетные энтальпии адсорбции и температуры осаждения на 10 адсорбентах, наиболее широко использующихся на практике.

По рис.2 и табл.3 удобно предсказывать оптимальные условия разделения элементов через отношение температур осаждения. Однако вывод уравнений основывается на различных допущениях и приближениях, нельзя также точно определить эмпирические константы. Поэтому можно говорить лишь о приближенных оценках абсолютных значений  $\Delta \bar{H}_a^0$  и газообразных металлов на металлических поверхностях.

С другой стороны, на основании уравнения (5) можно довольно хорошо предсказать изменение  $T_A$  в зависимости от условий опыта и влияние последних на эффективность разделения элементов  $^{15/}$ .

Температура стартовой позиции является одним из важных факторов. По табл.3 можно подбирать минимально необходимое  $T_S$ , исходя из условия  $T_S \geq T_A + 100$   $^{15/}$ .

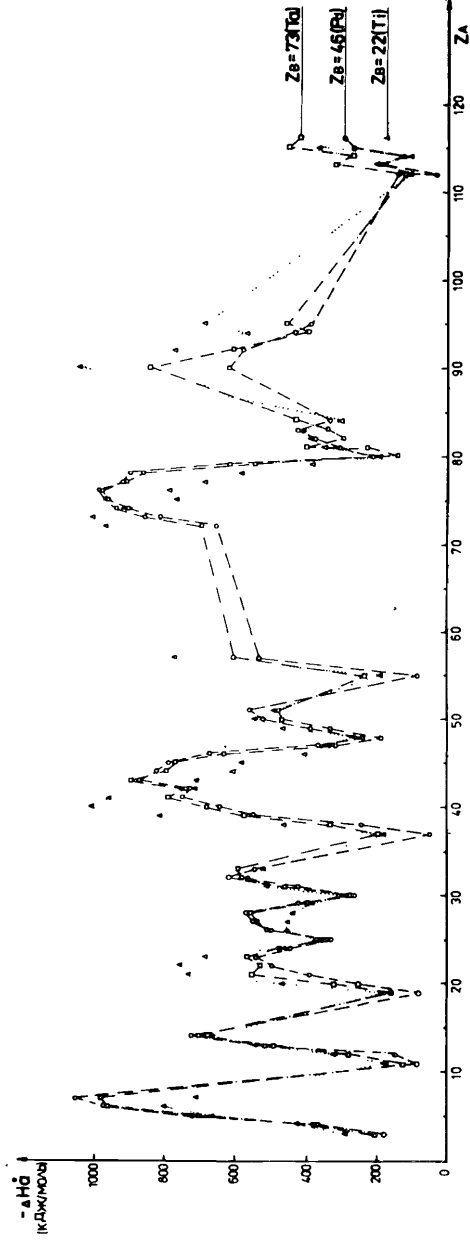


Рис. 1. Дифференциальная энтальпия адсорбции в зависимости от атомного номера адсорбата:  $\square$ ,  $\Delta$ ,  $\circ$  — подвижная адсорбция соответственно на Ta, Ti и Pd;  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  — локализованная адсорбция. Линии лишь соединяют данные для одного и того же адсорбата и не могут служить для интерполяции на тех участках, где не указаны расчетные точки (неметаллы).

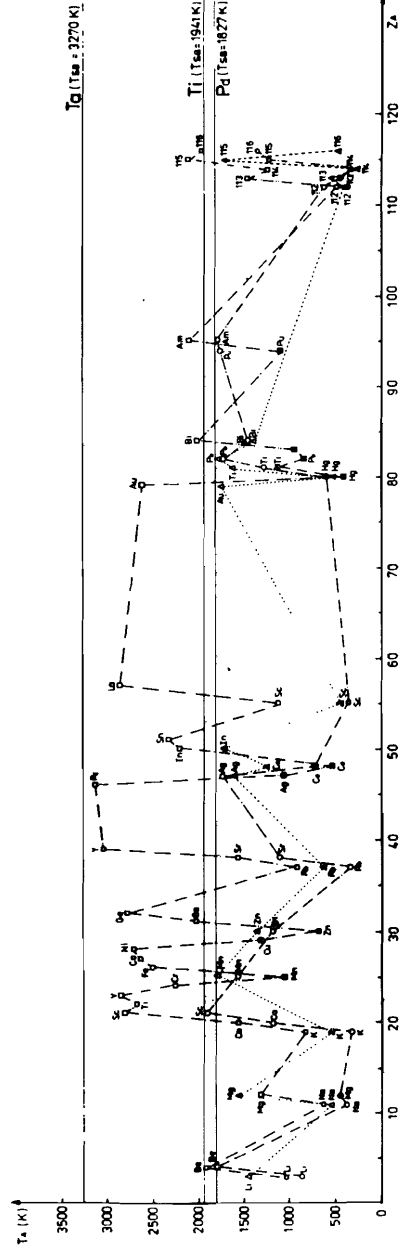


Рис. 2. Расчетные температуры осаждения на металлических колонках в зависимости от атомного номера адсорбата:  $\square$ ,  $\Delta$ ,  $\circ$  — подвижная адсорбция соответственно на Ta, Ti и Pd;  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  — локализованная адсорбция. Линии лишь соединяют данные для одного и того же адсорбата и не могут служить для интерполяции на тех участках, где не указаны расчетные точки (это случаи  $T_A > T_{SB}$  и области неметаллов).

Энтальпия адсорбции и температура осаждения летучих металлов на некоторых адсорбентах

Mo	Ti		Fe		Ni		Zr		Nb		Mo		Ru		Ta		W		Cu		
	$-\Delta H_{адс}^0$ (ккал/моль)	$T_{осад}$ (K)	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	
I 3	183	897	198	972	180	583	187	929	162	802	184	903	289	1449	206	1028	211	1045	222	1096	
2 4	368	1825				371	1859	359	1800	365	1808					378	1905	373	1266		
3 II	84	396	93	437	163	769	94	447	47	223	80	378	175	547	125	604	127	606	102	483	
4 I2	148	452	242	1161	206	622	174	540	221	1074	239	1150	323	1582	277	1356	276	1389	220	1069	
5 I3	Al								456	2246	426	2069				492	2431	432	2107		
6 I9	K	73	337	109	509	205	961	76	359	34	155	103	479	181	547	168	803	183	870	274	1310
7 20	Ca	250	1193	313	1495	266	1255	248	1193	230	1107	295	1412			323	1572	361	1738		
8 21	Sc	392	1882				399	1935	488	2385	397	1905				552	2706	426	1296		
9 22	Ti								481	2353	531	2570				525	2575	557	2712		
10 23	V								534	2603	551	2454				567	2771	568	2753		
11 24	Cr								434	2106	428	2052				461	2245	440	2118		
12 25	Mn	334	1587	305	1448	333	1568	345	1661	309	964	296	903	374	1804	337	1053	306	937		
13 26	Fe								486	2360	458	2193				512	2493	465	2237		
14 27	Co								521	2533	472	2263				543	2647	474	2278		
15 28	Ni								529	2569	470	2252				550	2682	469	2255		
16 29	Cu								314	1486	340	1595				385	1200	421	2015		

No	Элемент	Ti		Fe		Ni		Zr		Nb		Mo		Pd		Ta		W		Cu	
		$-\Delta H_{адс}^0$ (ккал/моль)	$T_{осад}$ (K)	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
17 30	Zn	254	1198	174	518			283	1353	188	572	155	463	282	1347	222	679	159	479	185	868
18 31	Ga			363	1721					377	1812	341	1014			420	2027	474	2268		
19 32	Ge									543	2627	476	2269			577	2799	462	2207		
20 37	Rb	72	328	119	549	222	1026	72	330	35	158	118	546	182	530	192	905	373	1771		
21 38	Sr	238	1116	311	1463	237	1095	234	1108	215	1018	294	1381			329	1571	672	3227		
22 39	Y							433	2076	543	2619					625	3025				
23 44	Ru																			693	3321
24 45	Rh																			645	3087
25 46	Pd											478	2264			626	3018	466	2212		
26 47	Ag	367	1725	342	1603			409	1947	279	833	360	1692	340	1614	315	946	386	1824		
27 48	Cd	237	685	225	1043	170	485	280	1323	140	409	240	1117	264	1248	186	551	271	1270	165	762
28 49	In	387	1819	259	1208	332	1543	432	2061	273	801	412	1939			330	976	456	2162		
29 50	Sn			366	1717					408	1942	344	989			467	2232	562	2675		
30 51	Sb	84	383	339	1585					426	2026	331	949			486	2324	329	1547		
31 55	Sc			143	657	252	1160	79	363	51	233	151	696	190	542	236	1112	262	1220		
32 57	La									510	2432	571	2695			601	2894	639	3038		
33 78	Pt																			703	3328
34 79	Au			361	1674	359	1650			513	2430	392	1824	384	1807	548	2606	381	1778		

№	Элемент	Ti		Fe		Ni		Zr		Mo		Pd		Ta		W		Cu	
		I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
35	Hg	174	793	98	272	263	754	96	274	196	898	194	563	148	420	228	1052	109	494
36	Tl	301	1393	304	1403	217	601	357	1676	320	1482	351	1647	405	1070	362	1689	218	1004
37	Pb	378	1755	351	1624	246	1119	440	2074	233	664	375	174	383	1797	298	854	422	1976
38	Bi	381	1768	273	1246		270	769	411	1909	301	1408	339	928	461	2156	255	1173	
39	Po	335	1548	206	940	250	1137	446	2102	338	1583	258	1186	431	2034	304	1412	178	812
40	Tm																662	3124	
41	U									556	2629	588	2750	609	2891	615	2890		
42	Pu	380	1759							388	1815	343	995	369	1050		390	1135	392
43	Am	387	1792							281	1307	381	1786	448	2083		453	2133	506
44	I12	27	119			36	159	104	290	65	298	17	71	87	395	127	582	45	201
45	I13	197	544			185	842	237	1074	271	763	240	1115	208	953	195	553	319	1489
46	I14	122	334			116	524	176	793	206	578	179	828	144	651	102	287	267	1241
47	I15	269	1234			341	1593	345	1611	343	1583	367	1718	450	2118	412	1916		
48	I16	293	1350	213	972	266	1212	395	1846	316	1475	260	1194	173	483	418	1965	318	1470

\*) Температура осаждения при локализованной адсорбции.

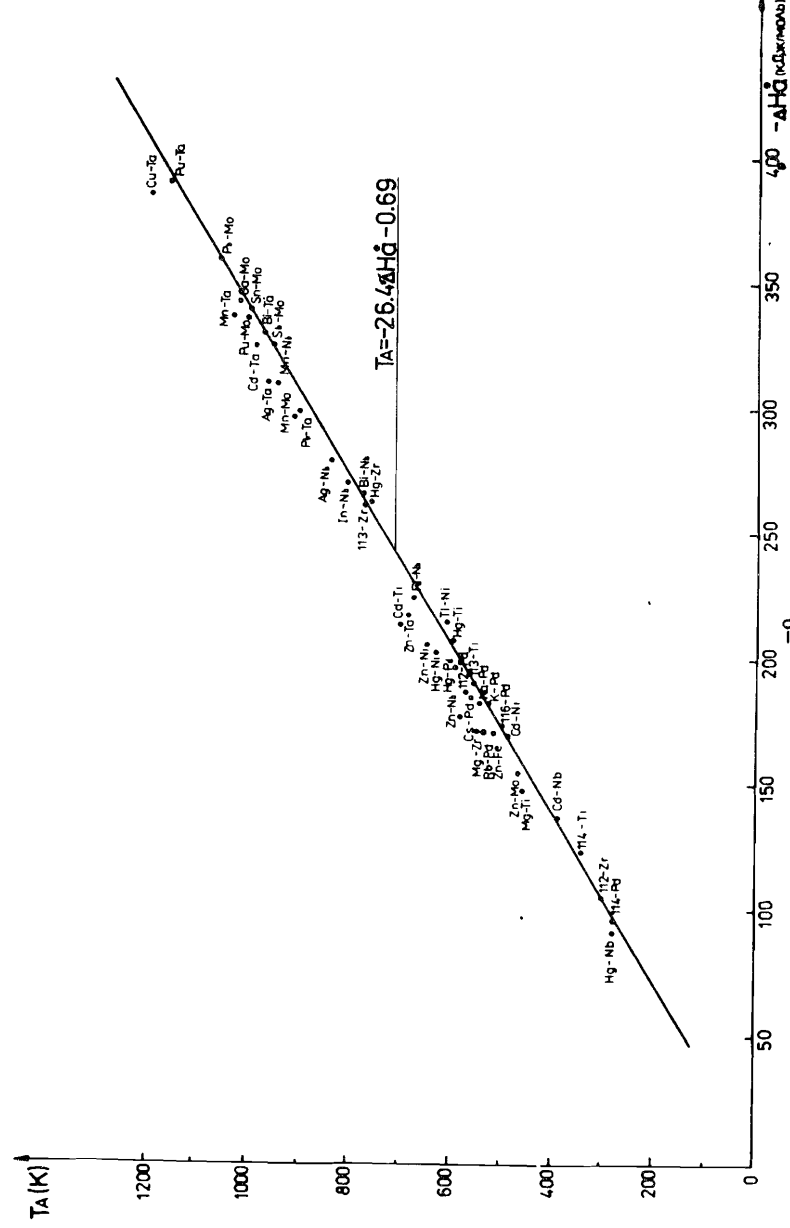


Рис.3. Корреляция между  $T_A$  и  $\Delta H^0$  при локализованной адсорбции.



На рис.3 показана корреляционная зависимость расчетных  $T_A$  для 22 газообразных металлов на 10 адсорбентах (при локализованной адсорбции) от  $\Delta H_a^0$ . Уравнение прямой имеет вид:

$$T_A (K) = (26,4 \pm 5,8) \Delta H_a^0 \text{ (кДж/г-атом)} - (0,69 \pm 0,09).$$

Коэффициент корреляции равен 0,96, средняя квадратичная ошибка — 35К.

Причиной отклонений являются различные индивидуальные значения энтропии адсорбции и др.

Авторы приносят глубокую благодарность члену-корреспонденту АН ЧССР И.Зваре за полезные советы и обсуждения, а также С.Н.Тимохину за помощь в подготовке работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eichler B. Report ZfK-396, Rossendorf, 1979.
2. Eichler B., Zvara I. Radiochimica Acta, 1982, 30, p.233.
3. Айхлер Б. и др. ОИЯИ, P12-81-717, Дубна, 1981.
4. Eichler B., Rossbach H. Radiochim. Acta, 1983, 33, p.121.
5. Фоменко В.С. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Атомиздат, М., 1975.
6. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. "Мир", М., 1967.
7. Айхлер Б., Ким Сон Чун. ОИЯИ, P12-83-206, Дубна, 1983.
8. Zachariasen W.H. J.Inorg.Nucl.Chem., 1973, 35, p.3487.
9. Miedema A.R. J.Less - Common Metals, 1976, 46, p.67.
10. Miedema A.R. J.Less - Common Metals, 1973, 32, p.117.
11. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. J.Less - Common Metals, 1976, 46, p.271.
12. Miedema A.R., Boom R. Z.Metallkunde, 1978, 69, No.3, p.183.
13. Свойства элементов. Ч.1. Физические свойства (под ред. Г.В.Самсонова). "Металлургия", М., 1976.
14. Айхлер Б., Звара И., Доманов В.П. ОИЯИ, P12-9454, Дубна, 1976.
15. Ким У Зин, Звара И. ОИЯИ, P6-86-228, Дубна, 1986.

Рукопись поступила в издательский отдел  
11 апреля 1986 года.

#### НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам, аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.

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

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Ким У Зин, Айхлер Б.

P6-86-229

Расчет энтальпии адсорбции газообразных металлов на различных металлических поверхностях и температуры осаждения при термохроматографии

Энтальпия адсорбции газообразного металла на поверхности другого металла рассчитывалась как сумма энтальпии десублимации и нетто-энтальпии адсорбции, которая представляет эмпирическую функцию от энтальпии растворения адсорбата в твердом металле адсорбента и энергии вытеснения. Для некоторых стандартных условий эксперимента вычислены температуры осаждения газообразных металлов на металлических термохроматографических колонках. Использовалось основное уравнение линейной идеальной термохроматографии для колонок с постоянным температурным градиентом. Расчеты энтальпии адсорбции и температуры осаждения проведены для 48 металлов — адсорбатов и 10 металлов — адсорбентов — для всех практически важных комбинаций. Это позволяет оценивать возможности разделения конкретных смесей элементов и подбирать оптимальные условия.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод авторов

Kim U Jin, Eichler B.

P6-86-229

Evaluation of the Adsorption Enthalpies of Gaseous Metals on Metallic Surfaces and of the Deposition Temperatures in Thermochromatography

The enthalpy of adsorption of a gaseous metal on the surfaces of different metals have been calculated as the sum of the enthalpy of desublimation and of net adsorption enthalpy. The last term is a function of the solution enthalpy of the adsorbate in the solid adsorbent metal and of the displacement energy. For certain standard experimental conditions the deposition temperature of gaseous metals in metallic thermochromatographic columns were calculated from the equation of linear ideal thermochromatography in columns with a stationary constant temperature gradient. The adsorption enthalpies and the deposition temperatures were calculated for 48 metallic adsorbates on 10 metallic adsorbents — so that most cases of practical interest are covered. These data allow one to estimate the possibilities of separating concrete mixtures of elements and to predict optimal conditions.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986