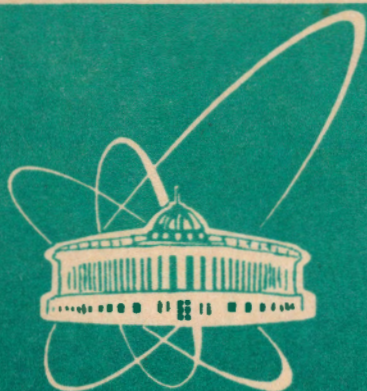


93-289



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

+

P6-93-289

Ю.Т.Чубурков, Нам Хо Себ, Л.К.Альперт, И.Звара

ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ АДСОРБЦИИ
ГАЗООБРАЗНЫХ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ
НА КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ,
КАК ФУНКЦИИ СОСТАВА МОЛЕКУЛ

Направлено в журнал «Радиохимия»

1993

Введение

В целях экспрессного радиохимического разделения и идентификации продуктов ядерных реакций все шире используется газоадсорбционная термохроматография (ТХ). Селективность метода, в основном, определяется различием в значениях энтальпии адсорбции ΔH_a° компонентов смеси [1-8].

В свою очередь, ТХ также используют для определения термодинамических параметров адсорбции элементов и соединений. Однако полученные разными авторами из газохроматографических и ТХ данных значения ΔH_a° не всегда согласуются между собой [9-15]. Причина, возможно, в том, что при оценке ΔH_a° атомов или молекул на основании одних температур их адсорбции T_a в ТХ колонке или времен удерживания t_r в изотермической колонке многие авторы как бы использовали 3-ий закон термодинамики [16]: брали разные априорные значения периода колебаний сорбированных частиц по нормали к поверхности τ_0 и по формулам статистической термодинамики или на основании молекулярно-кинетических представлений сначала фактически оценивали энтропию адсорбции ΔS_a° [10, 13].

Все же в некоторых работах для интересующих нас атомов и галогенидов определяли ΔH_a° и ΔS_a° , используя 2-ой закон термодинамики, т.е. из температурной зависимости константы равновесия адсорбции K_a° , подразумевая справедливость закона Генри; см., например, [14, 15]. В настоящей работе предпринята попытка проанализировать способы оценки ΔH_a° и их значения по результатам разных работ. С этой целью нами были также получены новые данные в ТХ опытах с хлоридами Св, Ау, Ть, Тм, Рь, Зг, Нф, Сь, В1, и Нь на капиллярной колонке из кварцевого стекла с использованием паров SOCl_2 в качестве хлорирующего агента в потоке He с разной степенью очистки газа и поверхности капилляра от следов O_2 и H_2O , а также в потоке воздуха.

Коэффициент адсорбционного равновесия размерностью в единицу длины можно записать в виде

$$k_a = C_{ad} / C_g \quad (1)$$

где C_{ad} и C_g - поверхностная и объемная концентрации сорбата или давления двух- и трехмерного газов. Хроматографические опыты дают значения t_t и времени удерживания газа-носителя t_g . Из этих данных можно найти k_a по формуле

$$k_a = [(t_t / t_g) - 1] d / 4, \quad (2)$$

где d - диаметр колонки.

В работах [3-5, 14, 15] использована возможность определения k_a при разных температурах не только по данным изотермических опытов, но и по распределению сорбата вдоль ТХ колонки. С этой целью в качестве меры C_{ad} при средней T_{ad} на некотором участке ТХ колонки длиной l принимали долю площади ТХ пика S_{ad} на этом отрезке, деленную на площадь внутренней геометрической поверхности этого участка lS_1 , где S_1 - поверхность участка единичной длины:

$$C_{ad} \sim S_{ad} / lS_1 \quad (3)$$

В качестве меры C_g принимали всю долю площади пика S_g , находящуюся при $T < T_{ad}$, деленную на истинный объем газа-носителя при T_{ad} , прошедшего через колонку за приведенное время опыта $t_R = t_t - t_g$, где теперь t_t - номинальная продолжительность опыта и t_g - время прохождения газа носителя до точки с температурой T_{ad} . Таким образом,

$$C_g \sim S_g T_o \bar{V}_o T_{ad} t_R \quad (4)$$

где \bar{V}_o - объемный расход газа-носителя при произвольной стандартной температуре T_o . Отсюда

$$k_a = S_{ad} \bar{V}_o T_o t_R / S_g S_1 T_o l \quad (5)$$

Если постулировать справедливость закона Генри во всем конкретном диапазоне температур T_{ad} и принять определенное стандартное состояние, в качестве которого мы взяли отношение молярных объема и площади,

$V_m/A_m = 1$ см, то для безразмерной константы адсорбции имеем:

$$K_a^0 = k_a A_m / V_m.$$

Определяя по экспериментальным данным с помощью (2) или (5) K_a при разных температурах и используя уравнение:

$$\ln K_a^0 = \Delta S_a^0 / R - \Delta H_a^0 / RT, \quad (6)$$

значения ΔH_a^0 и ΔS_a^0 (которые считаются не зависящими от температуры) можно найти как параметры линейной регрессии.

С другой стороны, из уравнений молекулярной кинетики и статистической термодинамики адсорбата в состоянии идеального двумерного газа следует [16-18]

$$K_a^0 = A_m / V_m (RT/2\pi M)^{1/2} \tau_0 e^{-\Delta H_a^0 / RT}. \quad (7)$$

По уравнению (7), задаваясь τ_0 , можно оценить ΔH_a^0 ; см., например, [3-5,].

Сравнивая уравнения (6) и (7), получаем

$$\ln \tau_0 = \Delta S_a^0 / R - \ln \left[(RT/2\pi M)^{1/2} A_m / V_m \right]. \quad (8)$$

Отметим, что для двумерного газа, не обладающего "сверхподвижностью", должно иметь место [16]:

$$\tau_0 = h/kT. \quad (9)$$

В работах [17,18], исходя из динамического уравнения идеальной линейной (проявительной) газовой хроматографии, было выведено соотношение, связывающее ΔH_a^0 и ΔS_a^0 с T_a для ТК колонки с постоянным отрицательным градиентом температуры. После несущественных упрощений для t_R получено выражение

$$t_R = -(S_1 T_0 / a \bar{V}_0) \exp(\Delta S_a^0 / R) \cdot [Ei^*(-\Delta H_a^0 / RT_a) - Ei^*(-\Delta H_a^0 / RT_0)]. \quad (10)$$

Здесь a - температурный градиент ($a < 0$) в уравнении $T = T_a + aZ$; T_a - температура стартового участка; $Ei^*(x)$ - интегральная показательная функция. Для $x \gg 1$, как известно, $Ei^*(x) = (1+1!/x+2!/x^2+\dots)e^x/x$.

Молекулярно-кинетические представления приводят [17] к

$$t_R = -(S_1 T_0 / a \bar{V}_0) \tau_0 (RT / 2\pi M)^{1/2} [E_1^* (-\Delta H_A^0 / RT_A) - E_1^* (-\Delta H_A^0 / RT_A)]. \quad (11)$$

Численные решения основного уравнения термохроматографии (10) весьма точно аппроксимируются [19,20] формулой

$$-\Delta H_A^0 / RT = 2,296 + 2,393 \log Y, \quad (12),$$

где $Y = -at_R \bar{V}_0 / S_1 T_0 \exp(\Delta S_A^0 / R)$.

Приближенные формы уравнений (10) и (11), которые удобно написать как

$$-at_R \bar{V}_0 (T_0 S_1 \tau_0)^{-1} (2\pi M / RT_A)^{1/2} \approx \exp(-\Delta H_A^0 / RT_A) / (-\Delta H_A^0 / RT_A) \quad (13)$$

и

$$-at_R \bar{V}_0 (T_0 S_1)^{-1} \exp(\Delta S_A^0 / R) \approx \exp(-\Delta H_A^0 / RT_A) / (-\Delta H_A^0 / RT_A), \quad (14)$$

проанализированы в работе [20].

Если зависимость $T=T(Z)$ не является линейной, то, как показано в [20], вместо a в уравнения (10)-(14) можно подставить тангенс касательной в точке T_A . Отклонения от "точного" решения задачи незначительны и для практических целей не существенны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема термохроматографической установки представлена на рис.2. В наших экспериментах, в отличие от других работ [10,13], в линию очистки газа (He) от O_2 и H_2O дополнительно была поставлена восстановленная гранулированная медь при $250^\circ C$, а кроме $Mg(ClO_4)_2$ использовали для предварительной осушки MgO и для более глубокой осушки силикагель и цеолит при $250K$. Колонка перед опытом выдерживалась в рабочем режиме от 0,2 до 3 часов с целью десорбции H_2O с поверхности кварца [21] глубоко осушенным газом. В качестве хлорирующего агента использовали пары $SOCl_2$ (100 мм рт.ст.). Колонка имела $S_1=0,57$ или $0,94$ $см^2 \cdot см^{-1}$, расход \bar{V}_0 был равен 30 или 20 $мл \cdot мин^{-1}$, время $t_t=10, 20$ или 40 $мин$, и температурный градиент $-a=(0,8 \div 12) K \cdot см^{-1}$ (см.рис.3).

Эксперименты проводили с радиоактивными нуклидами: ^{137}Cs , ^{195}Au , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{212}Pb , ^{95}Zr , ^{172}Hf , ^{125}Sb , ^{207}Bi и ^{95}Nb . После окончания

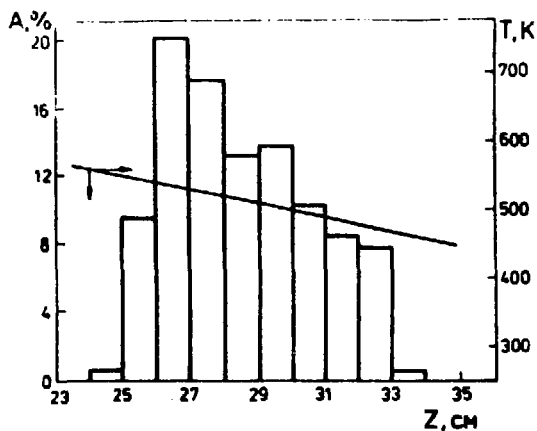


Рис. 1. Термохроматограмма $PbCl_2$; $t_t = 30$ мин, $\bar{V}_0 = 65 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$
 $S_1 = 0,567 \text{ см}^2 \cdot \text{см}^{-1}$, $T_a = 536\text{K}$

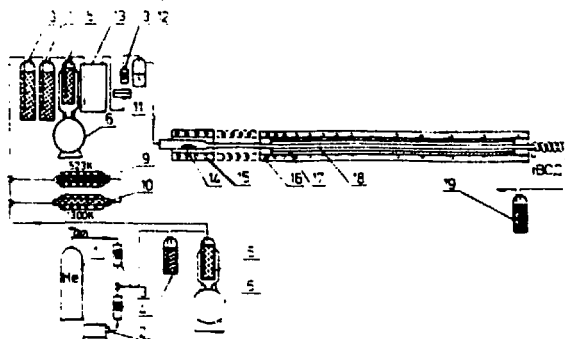


Рис. 2. Схема установки для изучения термохроматографического поведения хлоридов.

1 - баллон с He; 2 - насос; 3 - расходомер; 4 - MgO; 5 - цеолит; 6 - сосуд Дьюара для жидкого азота; 7 - силикагель; 8 - $Mg(ClO_4)_2$; 9 - Cu-геттер; 10 - Ti-геттер; 11 - волокистый фильтр; 12 - барботер с $SOCl_2$; 13 - буферная емкость;

14 - образец; 15 - печь хлорирования; 16 - термогradientная печь;

17 - толстостенная медная трубка; 18 - ТХ колонка; 19 - ловушка с активированным углем.

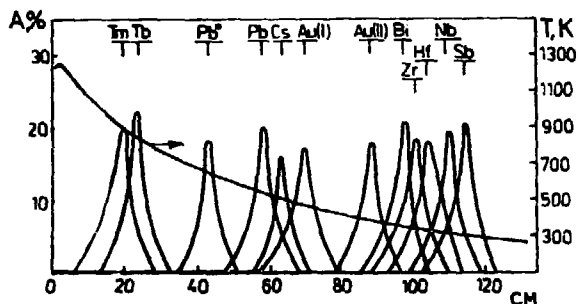


Рис. 3. Термохроматограммы хлоридов некоторых элементов и атомов свинца (Pb^0). А - процент активности на 1,0 см длины колонки.

опыта ТХ колонку сканировали с помощью спектрометра γ -излучения (Ge/Li) и получали гистограммы распределения радиоактивных нуклидов; см. рис. 1. Затем, пользуясь (3), (4) и (5) определяли k_a при разных T .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что поверхность колонки должна модифицироваться молекулами парообразных веществ, присутствующими в газе-носителе. В частности, при 400К и при давлении паров $SOCl_2$, равном 80 мм рт.ст., на каждый $см^2$ рабочей поверхности стеклянной колонки приходится $\sim 10^{15}$ молекул $SOCl_2$ [5]. Пары H_2O , если они содержатся в газе, не могут быть в этом смысле исключением, так как поверхность SiO_2 гидроксилизуется [21]. Поэтому необходима глубокая осушка газа [22] и дегидроксилизация - модификация поверхности колонки хлоридами [23], чтобы избежать возможности усложнения химического состояния микроэлементов из-за присутствия H_2O в системе.

На рис. 4а, б изображены зависимости $\ln k_a^0$ от обратной температуры для хлоридов Cs, Tm, Pb, Zr и Nb. Значения k_a^0 получены по данным опытов с глубокой осушкой ТХ системы. На рис. 4б отложены также два значения $\ln k_a^0$, полученные при более высоких температурах для Zr и Nb в работах [3, 5]. Там они были найдены посредством измерения t_c при

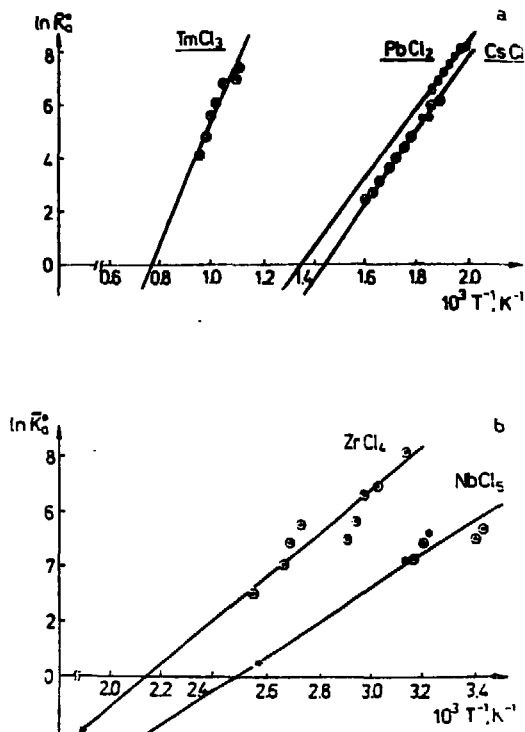


Рис. 4. Зависимости $\ln K_a^0$ от обратной температуры

⊙ $-\bar{v}_0 = 30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}; t_t = 10 \text{ мин}$

⊕ $-\bar{v}_0 = 20 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}; t_t = 10 \text{ мин}$

■ $-\bar{v}_0 = 65 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}; t_t = 30 \text{ мин}$

* по данным работ [5, 7].

изотермической хроматографии. Очевидно, что расширение температурного диапазона при измерении K_a^0 увеличивает точность определения ΔH_a^0 и ΔS_a^0 . Значения этих характеристик представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Термодинамические параметры адсорбции РЬ и хлоридов Cs, РЬ, Тм, Zr и
 Nb: $\Delta H_a^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S_a^\circ/\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и τ_0/c .

Погрешность не превышает 5%.

Сорбат	T/K	$-\overline{\Delta H}_a^\circ$ по 2-му закону наст. работа	$-\overline{\Delta S}_a^\circ$ по 2-му закону наст. работа	τ_0 $\times 10^{13}$ по ур. (8)	$-\Delta H_a^\circ$ * по ур. (7)	$-\Delta H_a^\circ$ * по ур. (18)
1	2	3	4	5	6	7
РЬ	903-661	168 ^[14]	176 ^[14]	0,8-1,0	167	165
CsCl	694-536	116	167	2,8-3,1	116	116
РЬCl ₂	544-497	112	158	3,0-3,4	112	112
TmCl ₃	1282-903	195	152	18,6-22	193	184
ZrCl ₄	550-335	66	142	69-88	66	64
NbCl ₅	400-292	53	133	256-300	53	47

* при T_a взятых из табл.2, ч. I

I. Энтропия адсорбции

Из данных табл.1 видно, что найденные нами значения ΔS_a° лежат в довольно узком диапазоне $-(130\div 170)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Этот факт напоминает правило Трутона для энтропии испарения $\Delta S_{\text{vap}}^\circ$. Эти значения не коррелируют с молекулярной массой сорбатов или с энтальпией адсорбции, но наблюдается корреляция с числом атомов в сорбате m . Значения ΔS_a°

свободных атомов РЬ [14] и хлоридов Cs, Tm, РЬ, Zr и Nb на рис. 5 аппроксимируются (методом наименьших квадратов) к прямой [22]:

$$\Delta S_a^0 = -184 + 8,5m. \quad (15)$$

Сопоставляя (15) и (8), имеем

$$\ln \tau_0 = -22,13 + 1,02m - \ln[(RT/2\pi h)^{1/2} A_m/V_m]. \quad (16)$$

Видно, что в случае двумерного газа на поверхности сорбента ΔS_a^0 и τ_0 возрастают с ростом m .

Значения τ_0 , оцененные по уравнению (8), а то же самое дает и (16), приведены в табл. 1. Можно видеть, что стехиометрия сорбата влияет на значение τ_0 намного сильнее, чем температура. Как отмечалось выше, в принятой модели минимально возможное τ_0 равно h/kT . С этим значением согласуется τ_0 для свободных атомов РЬ ($m=1$), вычисленное по уравнениям (8) или (16).

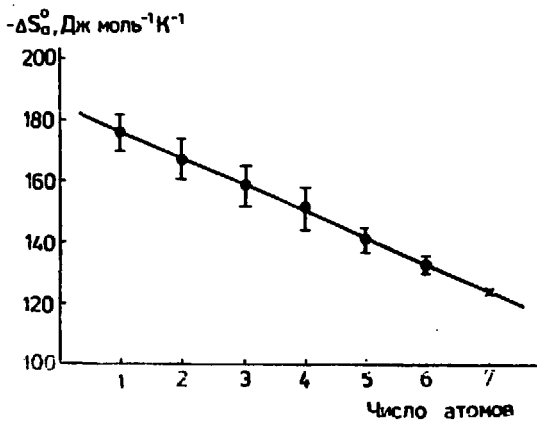


Рис. 5. Корреляция ΔS_a^0 с числом атомов в сорбате.

II. Энтальпия адсорбции

Сравнивая ΔH_a^0 в табл. 2, ч. I, II, III со значениями ΔH_a^0 , вычисленными по 2-му закону, из табл. 1 находим, что согласие имеется для TX систем с глубокой очисткой газа и колонки (табл. 2, ч. I). Таким

Таблица 2.

Значение T_a/K , ΔH_a^0 , $\Delta H_{\text{вар}}/KДж \cdot \text{моль}^{-1}$ и $W/\%$ для некоторых элементов в хлоридных системах с разной глубиной очистки.

Группа	Сорбат (возможный состав)	$T_a (\hat{T}_a)^*$	$-\Delta H_a^0 (-\Delta \hat{H}_a^0)^*$ по ур. (18)	$\Delta H_{\text{вар}}$ [25] при т. кип.	W. 100
	1	2	3	4	5
I. Время предварительной осушки системы около 3-х часов, $t_t=10$ мин., $S_1 = 0,567 \text{ см}^2/\text{см}$					
I	CsCl	515 535	111	115	4
I	AuCl ₃	380	73,9	>(63)**	(мало) ⁺
	Au(OH)Cl ₂	485	90,1	неизвестна	-
III	TbCl ₃	880 901	180	181	0,5
III	TmCl ₃	900 943	188	191,3	2
IV	PbCl ₂	536	112	116 [31]	3
IV	ZrCl ₄	335*** 363	63,4	65,3	3 3
IV	HfCl ₄	333 353	60,3	60,3 [30]	2 -2
V	SbCl ₃	292 292	51,1	54,5(45,5)**	6(-6)
	SbCl ₅	292 292	46,2	48,4(42)**	4(-10)
V	BiCl ₃	337 349	62,7	73,8(64)**	15(2)
V	NbCl ₅	292 295	46,5	49,4 [33] (46,8)**	6(0)
II. Время предварительной осушки не более 1 часа, $t_t=20$ мин., $S_1=0,567 \text{ см}^2/\text{см}$					
I	AuCl ₃	(401)***	(76,5)	>(63)**	(мало) ⁺
I	Au(OH)Cl ₂	(523)***	(97,1)	неизвестна	-

Таблица 2 (продолжение)

	1	2	3	4	5
IV	ZrCl ₄	(371)**	(67,3)	65,3 ^[31]	-3
V	SbCl ₃	(313)	(56,5)	54,5(45,5)**	-4(-24)**
V	BiCl ₃	(393)	(71,4)	73,8(64)**	3(-12)**
V	SbCl ₅	(313)	(51,2)	48,4±11(42)**	-6(-22)**
V	NbCl ₅	(330)	(61,5)	49,4 ^[33]	-24
III. Воздух + SOCl ₂ , t _г =10 мин., S ₁ = 0,567 см ² /см					
а) время осушки около 3-х часов,					
V	BiCl ₃	362 350	67,0	73,8(64)**	9(-4)**
V	BiOCl ₃	362 350	70,2	неизвестна	-
V	SbCl ₃	295 296	51,1	54,5(45,5)**	6(-12)**
V	SbOCl	295 296	53,7	~250 ⁺⁺⁺	~80
б) время осушки не более 2-х часов					
IV	ZrCl ₄	(429) (430)	70,5±0,15,3	65,3	-8
V	NbOCl ₃	(375)	(63,0)	46,0 ^[32] (~60) ⁺⁺⁺	-37
	NbCl ₅	(375)	(60,6)	49,4 ^[33] (46,8)**	-22(-29)

* - Значения T_a (\hat{T}_a), приведенные в первой и второй строках, получены при \bar{V}_0 равных 30 и 20 (см³/мин), соответственно; значения ΔH_a^0 представляют среднее из двух определений, ($\Delta \hat{H}_a$) - из одного или двух определений.

** В скобках даны ΔH_{vap} в соответствии с правилом Трутона-Хильдебранда: $\Delta H_{\text{vap}}/RT_b = 4,573 + \ln T_b$.

*** - t_г для ZrCl₄ равно 40мин, для AuCl₃ и Au(OH)Cl₂ равно 10мин.

+ - если в насыщенных парах присутствует Au₂Cl₆.

++ - S₁ = 0,942см²см⁻¹.

+++ - ΔH_{vap} , оценена из разницы энтальпий образования твердого и газообразного веществ и приближенного значения энтальпии плавления.

образом, создается впечатление, что лишь при значительной длительности продувки колонки глубоко осушенным газом-носителем, содержащим SOCl_2 , поверхность SiO_2 приближается к стандартному модифицированному состоянию. Ниже для энтальпий адсорбции, вычисленных любым путем по данным, полученным в несовершенных условиях, будем применять обозначения $\hat{\Delta}H_a^0$ и \hat{T}_a .

Уравнения (6) и (15) дают

$$\Delta H_a^0 = (8,5m - 184 - R \ln K_a^0) T_a. \quad (17)$$

Если же воспользоваться приближением (12) [20] для решения основного уравнения термохроматографии (10), то [22]:

$$\Delta H_a^0 = [-210,18 + 8,80m - 1,04R \ln (-at \bar{V}_0 / S_1 T_0)] T_a. \quad (18)$$

Как видно из данных табл.2, ч. I, в системе с глубокой очисткой для соединений, в стехиометрическом составе которых можно быть уверенными, соблюдается правило

$$-\Delta H_a^0 \leq \Delta H_{\text{var}}, \quad (19)$$

где ΔH_{var} - энтальпия испарения.

В качестве критерия соблюдения правила (19) можно принять фактор [22]:

$$W = (\Delta H_a^0 + \Delta H_{\text{var}}) / \Delta H_{\text{var}}. \quad (20).$$

Отметим, что значения ΔH_{var} для соединений рассматриваемого здесь класса, представленные в справочной литературе, не всегда надежны. Температуры кипения обычно известны с достаточной точностью, поэтому может оказаться более целесообразным использовать правило Трутона, которое не дает больших ошибок в значениях ΔH_{var} ; последнее, разумеется, является единственной возможностью, когда известна только температура кипения, а не энтальпия испарения.

При менее глубокой осушке газа-носителя, как в работах [4,13], или при меньшем времени предварительной осушки капилляра сухим газом в настоящей работе (табл.2, ч. II), для одних и тех же ТХ систем у всех сорбатов значения \hat{T}_a превышают T_a (сравни с табл.1 и табл. 2, ч. I).

Поэтому нельзя непосредственно сравнивать и $\hat{\Delta H}_a^0$ сорбатов, найденные по данным разных опытов с недостаточно глубокой очисткой, и нельзя их сопоставлять с ΔH_{vap} . Чтобы преодолеть это затруднение, в качестве первого приближения можно предположить, что в двух сравниваемых состояниях ТХ системы, отличающихся соответственно совершенной и недостаточно глубокой очисткой, \hat{T}_a и T_a всех сорбатов находятся в постоянном отношении, а изменение энтропии можно оценивать по (15) и в условиях несовершенной очистки. Если хотя бы один сорбат предварительно изучен в системе с глубокой очисткой, тогда есть возможность использовать постулируемую корреляцию.

Например, чтобы таким способом проанализировать данные работы [13], берем ΔH_a^0 для NbCl_5 и TbCl_3 из табл. 2, ч. I и с помощью уравнения (18) (при a , t_R , \bar{V}_0 , S_1 из этой работы) находим T_a указанных двух соединений для совершенных условий ТХ опытов [13]. На рис. 6 эти T_a отложены в зависимости от соответствующих \hat{T}_a . По прямой, проведенной через эти две точки, оцениваем T_a для других сорбатов, изученных в работе [13]. Найденные таким образом значения ΔH_a^0 , см. табл. 3, хорошо согласуются с правилом (19).

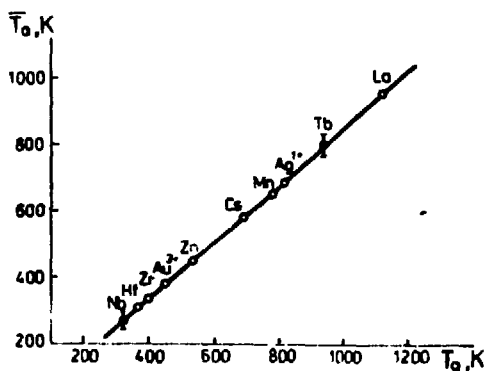


Рис. 6. Зависимость T_a от \hat{T}_a для ТХ системы, использованной в работе [13]. Прямая построена по точкам для NbCl_5 и TbCl_3 ; см. объяснения в тексте и в табл. 3.

Таблица 3

Значения $\Delta H_{\Delta}^{\circ}$ /кДж·моль⁻¹ по результатам анализа данных работы [13].

Группа		\hat{T}_{Δ} /К	$-\Delta H_{\Delta}^{\circ}$	T_{Δ} /К	$-\Delta H_{\Delta}^{\circ}$
	Сорбат	[13]	[13]	по рис. 6	по ур. (18) при T_{Δ}
I	CsCl	718	155	580	120
I	AgCl	813	173	685	154
II	ZnCl ₂	533	112	450	96
III	LaCl ₃	1123	230	950	190
III	TbCl ₃	943	215	812 [*]	180 [*]
IV	ZrCl ₄	393	74	373	64
IV	HfCl ₄	373	73	342	60
V	NbCl ₅	333	66	274 [*]	46,7 [*]
VII	MnCl ₂	733	163	650	140

* $\Delta H_{\Delta}^{\circ}$ из табл. 2, ч. I, T_{Δ} по уравнению (18)

В работе [4] для хлоридов ряда элементов в ТХ опытах по формулам (3), (4), (5) были получены значения \hat{k}_{Δ} при одной температуре для каждого элемента; см. табл. 4. По уравнению (17) оцениваем $\Delta \hat{H}_{\Delta}^{\circ}$. В случае NbCl₅ и HfCl₄ значения $\Delta H_{\Delta}^{\circ}$ из табл. 2, ч. I для обоих соединений составляют 0,8 от $\Delta \hat{H}_{\Delta}^{\circ}$. Пользуясь этим коэффициентом, находим $\Delta H_{\Delta}^{\circ}$ и для остальных сорбатов, содержащих In, Th, Ta и Pa. В табл. 4 даны результаты таких расчетов для разных предположительных стехиометрических составов этих сорбатов.

III. О химическом состоянии некоторых элементов в газе

Ta, Pa: По имеющимся данным [24] окситрихлориды Ta и Pa менее летучи, чем пентахлориды. Значения W в табл. 4, скорее, указывают на присутствие TaOCl₃ и PaOCl₃.

Таблица 4

Значения $\Delta H_a^0 / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по результатам анализа данных работы [4].

Группа Сорбат	\hat{T}_{ad} / K [4]	$\hat{k}_a / \text{см}$ [4]	$-\Delta H_a^0 = -0,8 \Delta \hat{H}_a^0$ $\Delta \hat{H}_a^0$ вычисл. по ур. (17)	ΔH_{vap} [25] при т. кип.	$W \cdot 100$
III InCl	603	16,3	92,2	88,8 ^[33] (78) ^{**}	-4(-18)
InCl ₃			84,0	неизвестна	
III ThCl ₄	703	150	102	(96,9) ^{**}	(-5)
	673	19	89,4		(8)
III PaCl ₅	573	78,3	77,0	63	-24
PaOCl ₃			80,0	>63	мало ⁺
PaCl ₄		-	80,0	117	32
PaCl ₃			84,0	180	53
IV HfCl ₄	463	15,1	60,3 [*]		
V NbCl ₅	373	15,3	46,5 ^{**}		
V TaCl ₅	393	51,4	52,0	50,2(45,5) ^{***}	-4(-14)
TaOCl ₃			54,6	(67) ^{***}	18
TaCl ₄			54,6	83,7	35
TaCl ₃			57,3	167	66

* - значения из табл. 2, ч. I.

** - согласно правилу Трутона-Хильдебранда; см. примечание к табл. 2.

*** - оценка на основе энтальпий образования твердого и газообразного веществ и энтальпии плавления.

+ - согласно [24] оксихлорид Pa менее летуч, чем PaCl₅.

In: Известно [25], что газообразный InCl_3 более устойчив по сравнению с InCl . Данные табл.4 не противоречат его присутствию в ТХ системе [4].

Zr, Nb: Следует отметить результаты опытов с воздухом при глубокой осушке системы в табл.2, ч. IIIБ. Здесь значения T_a для Zr и Nb значительно выше соответствующих T_a в табл.2, ч. I. Поведение микроколичеств радиоизотопов Zr и Nb при разной концентрации O_2 в газе-носителе систематически изучали в работе [26]. Было показано, что высокотемпературный пик Zr и Nb с таким же значением T_a , как и в наших опытах, появляется лишь при добавлении заметного количества O_2 . Полностью все атомы Zr и Nb переходят в этот пик лишь при концентрации O_2 , соизмеримой с концентрацией SOCl_2 (~10 об.%).

Это можно объяснить взаимодействием O_2 с SOCl_2 , приводящим к уменьшению концентрации модифицирующей поверхность SiO_2 агента. При других агентах, не взаимодействующих с O_2 , добавление O_2 в газ не приводит к снижению переноса ZrCl_4 [27], т.е. сам сорбат в хлоридной системе не взаимодействует с кислородом. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что NbOCl_3 весьма летуч, а его низкотемпературный пик на ТХ в наших опытах с воздухом не наблюдался. В то же время даже при малых концентрациях O_2 в работе [28] видели пик летучего оксихлорида W. Создается впечатление, что увеличение T_a при большой концентрации кислорода может быть связано с другим состоянием (модификацией) поверхности кварца.

Bi: Известно [25], что у Bi более устойчиво окислительное состояние 3^+ . С этим согласуется близость ΔH_a° и $\Delta H_{\text{впр}}$ для BiCl_3 в табл.2, ч. I. Более высокие значения T_a для BiCl_3 и других сорбатов в условиях с недостаточно глубокой очисткой в табл.2 ч. II можно рассматривать как результат отклонения от модификации поверхности по сравнению с условиями глубокой очистки.

В присутствии воздуха однозначно исключить образование BiOCl не представляется возможным из-за недостатка данных о его $\Delta H_{\text{var}}^{\circ}$. Однако близость значений $\Delta H_{\text{a}}^{\circ}$ для BiCl_3 , полученных в обоих опытах, свидетельствует против существования Bi в газовой фазе в виде оксихлорида; сравни табл.2, ч. I и ч. IIIa.

Sb: Оксихлорид SbOCl_3 неизвестен, а по данным опытов с воздухом существование в газе SbOCl маловероятно, см. табл.2, ч. IIIa. Сделать однозначный выбор между SbCl_3 и SbCl_5 не представляется возможным, но следует учитывать, что газообразный SbCl_5 более устойчив, чем SbCl_3 [25].

Au: В [13] при изучении поведения Au в TX хлоридной системе наблюдались две адсорбционные зоны. Мы также обнаружили два пика, причем оба они с увеличением степени осушки системы смещались в сторону более низких температур, как и у ряда других сорбатов (см. выше). Однако при этом наблюдалось относительное уменьшение доли Au в высокотемпературном пике с улучшением осушки. Примем, что золото при данном уровне очистки газа в высокотемпературном пике сорбировано в виде $\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_2$, а в низкотемпературном - в виде AuCl_3 . Отметим высокую энгальпию образования газообразного AuCl ($197\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ [25]), поэтому вряд ли можно ожидать его присутствие в газе. Сделать однозначный вывод о стехиометрии соединений Au не представляется возможным, т.к. нет данных о их $\Delta H_{\text{var}}^{\circ}$, хотя для AuCl_3 можно воспользоваться правилом Трутона.

Список литературы

1. Merinis J., Boussieres G., Anal.Chim.Acta, 1961, v.25, p. 498 .
2. Звара И., Чубурков Ю.Т., Цалетка Р., Зварова Т.С., Шалаевский М.Р., Шилов Б.В., Атомн. энергия, 1966. Т.2, с.83.
3. Звара И., Чубурков Ю.Т., Зварова Т.С., Цалетка Р., Сообщение ОИЯИ, Дб-3281, Дубна, 1967.
4. Зварова Т.С., Чубурков Ю.Т., Звара И., Сообщение ОИЯИ, Р6-4130, Дубна, 1968.
5. Чубурков Ю.Т., Букланов Г.В., Звара И., Сообщение ОИЯИ, Р12-4547, Дубна, 1969.
6. Merinis J., Boussieres G., Legoux Y., Radioanal. Letters, 1970, 3, p. 255.
7. Звара И., Чубурков Ю.Т., Белов В.Э., Радиохимия, 1970, т.12, с.565.
8. Айхлер Б., Препринт ОИЯИ, Р12-7767, Дубна, 1974.
9. Айхлер Б., Препринт ОИЯИ, Р12-6662, Дубна, 1972.
10. Айхлер Б., Доманов В.П., Сообщение ОИЯИ.Р12-7775, Дубна, 1974.
11. Eichler B., Dissertation Dr. sc. nat., Dresden, 1976.
12. Fan W., Gaggeler H., Radiochim. Acta, 1982, v.31, p. 957.
13. Ким У Зин, Тимокин С.Н., Звара И., Isotopenpraxis, 1988, v.24, p. 30.
14. Chuburkov Yu.T., Rossbach H., Yakushev A.B., Nghun Thi Din, Alpert L.K., Zvara I., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1989-1990, p.140, Dubna, 1991.
15. Chuburkov Yu.T., Zvara I., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1989-1990, p.38, Dubna, 1991.
16. Де Бур Я., Динамический характер адсорбции. М., ИЛ, 1962, с.273.
17. Eichler B., Zvara I., Radiochim. Acta, 1982, v.30, p.233.
18. Айхлер Б., Звара И., Сообщение ОИЯИ, Р12-8943, Дубна, 1975.
19. Ким у Зин, Звара И., Сообщение ОИЯИ, Р6-86-228, Дубна, 1986.
20. Звара И., Нам Хо Себ, Чубурков Ю.Т., Сообщение ОИЯИ, Р6-92-314, Дубна, 1992.
21. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизм сорбции. Киев: Наук. думка, 1990, с.310.
22. Chuburkov Yu.T., Нам Но Себ, Alpert L.K., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1991-1992, p. 180, Dubna, 1993.
23. Киселев А.В., Йльин В.И., Инфракрасные спектры поверхностных соединений, М., Наука, 1972, с.423.
24. Pershina V., Sepp W.D., Fricke B., Bastug T., Scietific Report GSI 92-1, March 1992, p. 326.

25. Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С., Равновесные превращения металлургических реакций, М., Металлургия, 1975.
26. Доманов В. П., Ким У Зин, Бердоносков С. С., Копылова И. А., Лебедев В. Я., ЖНХ, 1990, т. 34, с. 20.
27. Звара И., Тарасов Л. К., Крживанек М., Су Хун-Гуй, Зварова Т. С., ДАН СССР, 1963, т. 148, с. 537.
28. Zvara I. et al., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR, 1991-1993, p. 169, Dubna, 1993.
29. Chuburkov Yu. T., Nam Ho Seb., Heavy Ion Physics, Scientific Report JINR, LNR 1991-1992, p. 182, Dubna 1993.
30. Нисельсон Л. А., Соколова Т. В., Столяров В. И., ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1654.
31. Нисельсон Л. А., Столяров В. П., Соколова В. П., ЖФХ, 1965, т. 39, с. 3025.
32. Бердоносков С. С., Лапицкий А. В., Баков В. К., ЖНХ, 1965, т. 10, с. 322.
33. А. П. Зефиров., Термодинамические свойства неорганических веществ, М., Атомиздат, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 июля 1993 года.