

## Теоретический расчет температуры осаждения в термохроматографии из термодинамических данных

© Б. Л. Жуйков\*

Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д. 7а;

\*e-mail: bz@inr.ru

Получена 27.08.2018, после доработки 03.03.2019, принята к публикации 11.03.2019 УДК 543.544.33 ± 544.584

Предложена модель для расчета энтальпии адсорбции или температуры осаждения в термохроматографии ультрамикрочколичеств веществ исходя из термодинамических данных. В данной модели энтропия адсорбции на инертной поверхности принимается такой же, как при адсорбции молекул адсорбата на поверхности макроколичества того же вещества, а энтальпия адсорбции, вычисленная с этим предположением, хорошо и универсальным образом коррелирует с энтальпией процесса десублимации макроколичеств веществ. В данном подходе описывается также процесс, сопровождающийся химическими реакциями на поверхности. Экспериментальные данные по термохроматографии в разных условиях Zr, Hf, W, Re, Tl, Pb, Bi (без носителя) и других аналогов трансактинидных элементов находятся в хорошем согласии с вычислениями. Таким образом, предлагаемая модель применима для интерпретации и предсказания термохроматографических результатов.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, термохроматография, сверхтяжелые элементы.

**DOI:** 10.1134/S0033831119050058

Разделение элементов и соединений методом газовой хроматографии играет большую роль в радиохимии. Один из вариантов хроматографии – термохроматография (разделение на отрицательном по ходу газа температурном градиенте) – является весьма информативным методом, позволяющим в одном эксперименте определить температуру осаждения и теплоту адсорбции (десорбции) нескольких веществ в состоянии без носителя на определенной поверхности. Этот метод широко используется для разделения радионуклидов, полученных в ядерных реакциях на ускорителях. Особенно большое значение термохроматография сыграла при изучении свойств новых трансактинидных элементов в Дубне, начиная с пионерских работ И. Звары с сотр. по химии элемента 104 – резерфордия (Rf) [1]. Позднее метод был использован разными авторами для химической идентификации и исследования химических свойств и других трансактинидных элементов, а также тяжелых актинидов.

С теоретической точки зрения термохроматография ранее рассматривалась в работах И. Звары, Б. Айхлера, А. Ф. Новгородова и других авторов, где устанавливалась зависимость положения и формы термохроматографического пика от энтальпии адсорбции и параметров эксперимента. Однако некоторые важные аспекты остались до конца не выясненными: как могут меняться и какое значение для процесса имеют частота колебаний адсорбированной молекулы на поверхности и коэффициент аккомодации (прилипания); какие особенности с теоретической точки зрения возникают при химическом

взаимодействии адсорбата с поверхностью. Это существенно для предсказания и интерпретации получаемых результатов.

В случае осаждения на температурном градиенте макроколичеств веществ температура осаждения может быть довольно просто оценена как температура конденсации, исходя из зависимости давления паров от температуры (в пренебрежении кинетикой осаждения). Определенная сложность возникает, когда составы газообразной и конденсированной фаз отличаются, как это особенно часто бывает в случае оксидов, т.е. происходят химические реакции в процессе возгонки или осаждения. В опытах с ультрамикрочколичествами элементов или соединений вопрос о правильности интерпретации термохроматографических данных и о возможности корректного предсказания температуры осаждения в термохроматографических колонках более сложный. Как отмечается в работе [2], к удивлению малое количество атомов нужно, чтобы установить химическую идентичность, т.е. поведение отдельных атомов или молекул вещества может достаточно определенно характеризовать его поведение в макроколичествах. Однако в случае химического взаимодействия с поверхностью это не совсем так: отличие в поведении макроколичеств и ультрамикрочколичеств может оказаться очень существенным, когда наличие макроколичеств препятствует контакту с поверхностью и соответственно химической реакции молекул сорбата и сорбента. Кроме того, большее значение приобретает влияние микропримесей в газе, которые могут участвовать в химических реакциях.

Температура осаждения в термохроматографии в основном определяется энтальпией адсорбции  $\Delta H_a^0$ , которая коррелирует с энтальпией сублимации. Но при переходе из газового в адсорбированное состояние химический состав адсорбата нередко меняется, и в этом случае некорректно говорить только об энтальпии сублимации или адсорбции одного конкретного соединения. Кроме того, энтропийный фактор может играть очень существенную роль.

В этой работе предлагается модель для описания поведения ультрамикрочастиц элементов и соединений в термохроматографии, основанная на обоснованной корреляции с термодинамическими данными. Предварительные результаты данной работы были изложены еще в 1982, 1996 и 2005 гг. [3–6], а в данной работе результаты представлены с учетом также некоторых более поздних публикаций.

### Основные положения модели расчета температуры осаждения элементов и соединений без учета химических реакций

Данная модель базируется на частичной аналогии процессов десорбции и сублимации. В рамках этой модели можно описать также процессы с химическими реакциями на поверхности.

В предположении об установлении адсорбционного равновесия в случае линейного распределения температуры по колонке температура осаждения (т.е. температура максимума термохроматографического пика),  $T_a$  (K), определяется из известного соотношения [7, 8]

$$(tQg/sT_0) \exp(\Delta S_d^0/R) = E_i^*(\Delta H_d^0/RT_a) - E_i^*(\Delta H_d^0/RT_{st}), \quad (1)$$

где  $\Delta H_d^0$  – стандартная энтальпия десорбции ( $\Delta H_d^0 = -\Delta H_a^0$ );  $\Delta S_d^0$  – стандартная энтропия десорбции ( $\Delta S_d^0 = -\Delta S_a^0$ );  $t$  – продолжительность транспортировки адсорбата по колонке;  $Q$  – расход газа-носителя при стандартных условиях (обычно при давлении 1 бар и  $T_0 = 298$  K);  $T_{st}$  – стартовая температура колонки, K;  $T_0$  – стандартная температура колонки, 298 K;  $g$  – величина температурного градиента ( $T = T_{st} - gl$ ),  $g > 0$ ;  $s$  – поверхность стационарной фазы на единицу длины колонки;  $E_i^*(z)$  – интегральная показательная функция

$$E_i^*(z) = (e^z/z)(1 + 1/z + 1/z^2 + \dots). \quad (2)$$

Предложен ряд простых аппроксимаций уравнения (1), связывающего  $T_a$ ,  $\Delta H_d$ ,  $\Delta S_d^0$  и параметры эксперимента (см., например, работы [3, 5, 9, 10]).

Таким образом, чтобы оценить теоретически  $T_a$  и, следовательно, интерпретировать результаты опытов, кроме параметров эксперимента необходимо знать  $\Delta H_d^0$  и  $\Delta S_d^0$ .

Энтальпию десорбции (адсорбции) обычно определяют исходя из линейных корреляций со стандартной энтальпией сублимации ( $\Delta H_s^0$ ), при этом корреляционные соотношения различны для разных типов соединений, и в ряде случаев наблюдаются значительные отклонения от эмпирических зависимостей [11–13]. Используются также корреляции непосредственно между  $\Delta H_s$  и  $T_a$  [15, 16], справедливые только в случае, если опыты проведены в одинаковых условиях.

Энтропию десорбции (адсорбции) определяют исходя из молекулярно-кинетического рассмотрения [7, 8]

$$\Delta S_d^0 = R \ln [s_0 v (2\pi M/RT_a)^{1/2}] \quad (3)$$

или по сходным выражениям [8, 13].

Здесь  $v$  – частота колебаний адсорбированной молекулы по нормали к поверхности (скорость десорбции пропорциональна частоте этих колебаний),  $s_0$  – стандартное значение площади колонки на единицу ее длины (принимается здесь равным  $1 \text{ см}^2/\text{см}$ ),  $M$  – молекулярная масса адсорбата. Обычно значения  $v$  принимают равным частоте колебания кристаллической решетки адсорбента, одинаковой для всех адсорбатов (обычно около  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ с}^{-1}$ ), что определяет также весьма близкие значения  $\Delta S_d^0$  для всех типов адсорбатов ( $\Delta S_d^0/R \approx 20$ ).

Такое рассмотрение не учитывает, во-первых, специфику различных атомов и молекул адсорбата при их колебании на поверхности. Во-вторых, скорость адсорбции пропорциональна в молекулярно-кинетическом представлении коэффициенту аккомодации, или прилипания ( $\alpha$ ). В предыдущих моделях при соударении молекул или атомов адсорбата с поверхностью фактически  $\alpha$  принимается равным единице, однако в реальности  $\alpha$  может быть намного ниже [14]. Этот вопрос особенно существенен при адсорбции сложных молекул, где, вероятно, можно говорить лишь об эффективном значении  $v_{\text{эф}}$ , равном  $v/\alpha$ . В-третьих, данная модель практически не должна действовать в случае химических реакций на поверхности, если десорбция по определенному механизму происходит не до химической реакции, а лишь при соударении с молекулой реагента, находящейся в газовой фазе или адсорбированной на поверхности. Тогда вообще некорректно принимать за  $v_{\text{эф}}$  частоту колебания в кристаллической решетке адсорбента, как предполагалось ранее в процессах адсорбции с разложением газообразных молекул в работах [15–19].

Можно экспериментально измерить  $v_{\text{эф}}$  и соответственно  $\Delta S_d^0$ , варьируя в различных опытах параметры ( $t$ ,  $Q$ ) [10, 11, 20, 21], либо по форме термохроматографического пика [22, 23], а также в опытах по изотермической хроматографии при разных температурах (см., например, работы [24, 25]), что

достаточно эффективно, когда сорбция в системе происходит только по одному механизму. Но это довольно сложные и трудоемкие эксперименты. Имеются эмпирические оценки  $\Delta S_d^0$  хлоридов, полученные в такого рода экспериментах [23].

В данной работе предлагается оценивать  $v_{\text{eff}}$  и  $\Delta S_d^0$  из значений энтропии сублимации  $\Delta S_s^0$  исходя из некоторой аналогии между процессами конденсации и адсорбции, хотя сам характер процессов десорбции–адсорбции, конечно, принципиально отличается от сублимации–десублимации [26, 27]. Десорбция в газовую фазу вещества с поверхности вещества такого же состава, как и возгоняющееся вещество, сопровождается изменением энтропии десорбции. Эта величина отличается от энтропии сублимации. Энтропии этих процессов даже некорректно количественно сравнивать, так как энтропия десорбции требует определения дополнительного термодинамического стандарта – стандартной площади колонки на единицу ее длины  $s_0$  (здесь принимается  $1 \text{ см}^2/\text{см}$ ). Однако энтропии сублимации и десорбции определяются в большей степени не положением молекул в решетке и на поверхности, а энтропией самих газообразных молекул. Энтропия газообразных молекул вносит основной вклад в разницу энтропий десорбции для разных веществ. Энтропия плавления для простых веществ и веществ со сферически симметричным взаимодействием сама по себе очень невелика [порядка  $8 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  – правило Ричардса]; для других неорганических соединений она может быть значительно больше [28], но все же, как правило, намного меньше энтропии перехода в газовое состояние. Это говорит об относительно слабом влиянии кристаллической структуры на энтропию сублимации и десорбции. Таким образом, достаточно обоснованно предполагать, что энтропия десорбции с поверхности вещества того же химического состава (это не энтропия сублимации) будет близка или, по крайней мере, будет коррелировать с энтропией десорбции с инертной поверхностью, которая к тому же под действием газа-реагента может трансформироваться и напоминать поверхность вещества-сорбата (хлорида, оксида) [14, 23]. Дальнейшее рассмотрение производится исходя из данного предположения об энтропии десорбции (конечно, в случае истинных химических реакций на поверхности или специфической адсорбции энтропия может довольно сильно изменяться).

Адсорбцию–десорбцию молекул с поверхности в условиях равновесия можно описать следующим известным кинетическим уравнением [4]:

$$\partial N/\partial t = W_{\text{ads}} - W_{\text{des}} = \alpha C(RT/2\pi M)^{1/2} - Nv \exp(-\Delta H_d^0/RT), \quad (4)$$

где  $N$  – концентрация молекул на поверхности;  $C$  – концентрация молекул в газовой фазе.

При равновесии  $\partial N/\partial t = 0$ .

При рассмотрении сублимации как адсорбции–десорбции молекул с поверхности того же вещества  $\Delta H_d^0 = \Delta H_s^0$  (с точностью до энергии перехода между различными структурами в конденсированном состоянии).

В данном случае  $N$  будет равно количеству молекул в монослое, оно может быть оценена как

$$N = (Ap/M)^{2/3} [\text{см}^{-2}],$$

где  $A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

По известному соотношению давление насыщенных паров приблизительно можно оценить как

$$p = \exp(\Delta S_s^0/R) \exp(-\Delta H_s^0/RT) [\text{бар}], \quad (5)$$

или, в единицах атом/см<sup>3</sup>,

$$C = (A \cdot 10^6/RT) \exp(\Delta S_s^0/R) \exp(-\Delta H_s^0/RT) [\text{см}^{-3}]. \quad (6)$$

Подставляя в (4) значения  $C$  и  $N$  и далее численные значения  $A = 6.02 \cdot 10^{23}$  и  $R = 8.314 \cdot 10^7$  эрг/(моль·К), получаем (в единицах СГС)

$$v/\alpha = v_{\text{eff}} = 10^6 (2\pi)^{-1/2} A^{1/3} \rho^{-2/3} M^{1/6} R^{-1/2} T^{-1/2} \exp(\Delta S_s^0/R) = 3.7 \cdot 10^9 \rho^{-2/3} M^{1/6} T^{-1/2} \exp(\Delta S_s^0/R). \quad (7)$$

Подставляя это выражение  $v/\alpha$  вместо  $v$  в (3) и далее  $s_0 = 1 \text{ см}$ , а также численные значения для  $A$  и  $R$ , получаем связь между энтропиями сублимации и адсорбции в данном случае:

$$\begin{aligned} \Delta S_d^0 &= \Delta S_s^0 + R \ln(10^6 s_0 A^{1/3} M^{2/3} \rho^{-2/3} R^{-1} T^{-1}) = \\ &= \Delta S_s^0 + R \ln(1.02 \cdot 10^6 M^{2/3} \rho^{-2/3} T^{-1}) = \Delta S_s^0 + R \ln(4 \cdot 10^6 r_0 A/RT). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь  $\rho$  измеряется в  $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $r_0$  – радиус молекулы на поверхности (предполагая плотную упаковку).

В табл. 1, приведены, в частности, значения энтропии десорбции  $\Delta S_{d,298}^0$  для различных элементов и соединений, рассчитанные по уравнению (8) из имеющихся в литературе [31] значений энтропии сублимации  $\Delta S_{s,298}^0$ , а также значения  $v_{\text{eff}}$  (т.е.  $v/\alpha$ ), вычисленные по уравнению (7). Как видно, значения энтропии десорбции для различных элементов и соединений значительно отличаются, а вычисленные значения  $v_{\text{eff}}$  оказываются, как правило, выше, чем  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , особенно в случае хлоридов и других сложных молекул. Это можно объяснить низким значением коэффициента аккомодации  $\alpha$ , который близок к единице лишь в случае адсорбции атомов. Также возможно, что в этом случае в больших молекулах сорбата для десорбции существенны также колебания атомов между собой, а  $v$  не определяется просто частотой вибрации кристаллической решетки фонона в веществе сорбента.

Вышеприведенные уравнения получены для случая адсорбции на том же веществе, пока без химического взаимодействия.

Для описания процесса термохроматографии ультрамикрочастиц веществ предположим теперь, что отношение  $v/\alpha$  (или, менее строго, отноше-

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных и расчетных данных по термохроматографии различных элементов и соединений

Элемент/ соединение	$\Delta H_{s,298}^0$ , кДж/моль (табличная)	$\Delta H_{d,298}^0$ , кДж/моль [уравнение (13)]	$\Delta S_{s,298}^0$ , Дж/(моль·К) (табличная)	$\Delta S_{d,298}^0$ , Дж/(моль·К) [уравнение (8)]	$v_{eff}, c^{-1}$ [уравне- ние (7)]	$T_a, K$ [уравне- ние (16)]	$T_a, K$ (экспери- мент)	Ссылка на экспе- римент
Pb	196.0 ± 0.8	194 ± 14	110.5 ± 2.1	185	3.6·10 <sup>13</sup>	857	840 ± 60	[29, 30]
Bi	208.5 ± 1.3	209 ± 11	130.3 ± 0.4	206	4.4·10 <sup>14</sup>	835	830 ± 50	[29, 30]
Hg	63.3 ± 0.1	63 ± 3	98.9 ± 0.4	181	1.3·10 <sup>13</sup>	300	298 ± 10	[29, 30]
Au	367 ± 1	342 ± 11	133 ± 0.2	201	2.9·10 <sup>14</sup>	1433	1388 ± 45	[29, 30]
Ag	284 ± 4	299 ± 5	130 ± 0.2	199	3.0·10 <sup>14</sup>	1169	1223 ± 50	[30]
AgCl	220	221 ± 9	149 ± 2	226	5.7·10 <sup>15</sup>	815	813 ± 30	[21]
AgBr	217	211 ± 8	149 ± 2	227	5.6·10 <sup>15</sup>	801	775 ± 30	[21]
CsCl	210	203 ± 5	156 ± 5	237	1.8·10 <sup>16</sup>	748	718 ± 15	[21]
CsBr	200	198 ± 4	154 ± 2	236	1.4·10 <sup>16</sup>	715	703 ± 15	[21]
ZnCl <sub>2</sub>	149	159 ± 4	168 ± 1	252	1.1·10 <sup>17</sup>	506	533 ± 15	[21]
ZnBr <sub>2</sub>	144	146 ± 5	165 ± 5	250	6.6·10 <sup>16</sup>	485	493 ± 15	[21]
ZrBr <sub>4</sub>	119 ± 7	125 ± 4	192 ± 5	282	1.9·10 <sup>18</sup>	368	383 ± 10	[21]
HfBr <sub>4</sub>	106 ± 7	117 ± 4	183 ± 4	273	6.0·10 <sup>17</sup>	338	368 ± 10	[21]
NbBr <sub>5</sub>	88	89 ± 7	151 ± 20	240	1.4·10 <sup>16</sup>	314	313 ± 10	[21]
OsO <sub>4</sub>	67 ± 8	69 ± 7	157 ± 13	250	3.7·10 <sup>16</sup>	233	233 ± 20	[12]

ние констант скорости адсорбции и десорбции) остается тем же при адсорбции на другой химически инертной поверхности.

Учитывая, что при реальных соотношениях параметров  $E_i(z) \sim e^z/z$ , логарифмируем (1), пренебрегая в правой части (1) вторым слагаемым (ввиду того, что  $T_s \gg T_a$ ). В результате получаем

$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_d^0/R + \ln(tQg \Delta H_d^0/sT_0RT_a), \quad (9)$$

или, с учетом (3) и (7),

$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_d^0/R + \ln(1.02 \cdot 10^6 M^{2/3} \Delta H_d^0 t Qg / s \rho^{2/3} T_0 R T_a^2). \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) содержат определяемую величину  $\Delta H_d^0$  в неявной форме, но отношение  $\Delta H_d^0/RT_a$  в левых частях уравнений слабо зависит от  $T_a$ ,  $\Delta H_d^0$  и параметров экспериментов, и эти уравнения удобно решать методом последовательных приближений: приняв некоторые первые значения  $\Delta H_d^0/T_a$  и  $T_a$  в правой части уравнений, вычислить вторые значения и т.д., и таким образом выразить  $\Delta H_d^0$  в явной форме.

**Первое приближение** [4], определенное для часто используемых значений параметров экспериментов в режиме off-line, приведенных, например, в работе [12] ( $t = 60$  мин,  $Q = 20$  см<sup>3</sup>/мин,  $g = 20$  К/см,  $s = 10$  см<sup>2</sup>/см). При  $T_a$ ,  $M$  и  $\Delta S_s^0$ , приведенных в табл. 1, получаем

$$\Delta H_d^0/RT_a = 33 \pm 7. \quad (11)$$

Это простейшее соотношение для оценки энтальпии десорбции или, наоборот, температуры осаждения при наиболее распространенных условиях проведения термохроматографических экспериментов. Однако оно совершенно неприменимо при возможных химических реакциях на поверхности.

**Второе приближение.** В уравнении (10) в правой части полагаем  $\Delta H_d^0/RT_a = 33$ ,  $T_0 = 298$  К и получаем

[4, 3, 6]

$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_d^0/R + \ln(0.11tQg/s), \quad (12)$$

или

$$\Delta H_d^0 = T_a[\Delta S_d^0 + R \ln(0.11tQg/s)], \quad (12a)$$

или

$$T_a = \Delta H_d^0[\Delta S_d^0 + R \ln(0.11tQg/s)]^{-1}. \quad (12b)$$

С использованием (8)

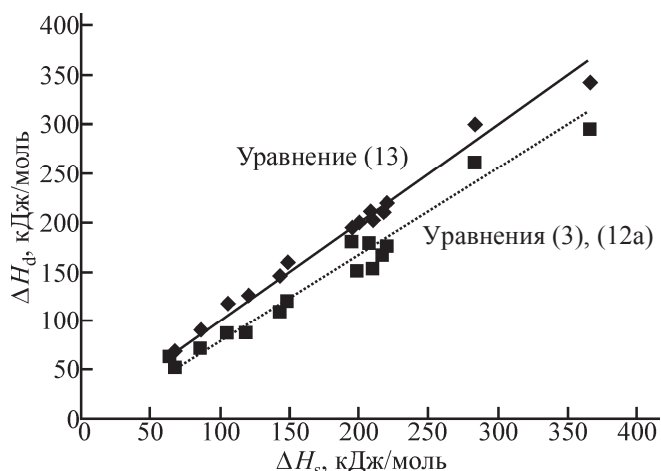
$$\Delta H_d^0/RT_a = \Delta S_s^0/R + \ln(1.12 \cdot 10^5 M^{2/3} t Qg / \rho^{2/3} T_a s). \quad (13)$$

Величина и размерность коэффициента под логарифмом предполагает использование системы СГС для параметров эксперимента. Это приближение наиболее употребительно при расчетах  $T_a$  или  $\Delta H_d^0$  в реальных условиях.

**Третье приближение**, приведенное в работе [4], практически не употребительно с учетом точности, достижимой в реальных экспериментах.

В табл. 1 приведены значения энтальпии десорбции  $\Delta H_d^0$ , вычисленные в данной модели по формуле (12a) из опубликованных экспериментальных данных по температурам осаждения  $T_a$  с использованием значений энтропии десорбции  $\Delta S_d^0$ , вычисленной по формуле (8). В табл. 1 приведены только те случаи, когда существование данного химического состояния и в газовой фазе, и на поверхности, согласно термодинамическим расчетам, не вызывает сомнений. На рисунке представлена корреляция между энтальпией сублимации  $\Delta H_s^0$  и энтальпией десорбции  $\Delta H_d^0$ , вычисленной по нашей модели [уравнение (13)]. Обработка данных из табл. 1 по критерию минимального  $\chi^2$  дает следующую зависимость (наша модель):

$$\Delta H_{d,298}^0 = 0.998 \Delta H_{s,298}^0 + 1.9 \text{ [кДж/моль]} \quad (14)$$



Корреляция между стандартной энтальпией сублимации  $\Delta H_s$  и стандартной энтальпией десорбции  $\Delta H_d$ , вычисленной по предлагаемой нами модели [уравнение (13)] и по ранее использовавшейся модели [уравнения (3) и (12a)].

при  $\chi^2/(m-2) = 1.07$ .

В то же время при определении  $\Delta H_{d,298}^0$  с расчетом энтропии по старой модели [рассчитано нами по формулам (3) и (12a)] при одном и том же  $\nu = 5 \cdot 10^{12}$  получаем

$$\Delta H_{d,298}^0 = 0.82\Delta H_{s,298}^0 + 3.7 \text{ [кДж/моль]} \quad (15)$$

при значительно большем значении минимального  $\chi^2/(m-2) = 2.63$ . А только для хлоридов (в работе [15]) – вообще  $\Delta H_{d,298}^0 = 0.655\Delta H_{s,298}^0 + 18$ , т.е. вычисленные значения энтальпии здесь получаются значительно более низкими.

Таким образом, при вычислении  $\Delta H_d^0$  по нашей модели значения  $\Delta H_{s,298}^0$  и  $\Delta H_d^0$  коррелируют гораздо лучше (при том же наборе экспериментальных данных), чем при вычислении  $\Delta H_d^0$  по ранее предложенной модели с одним и тем же значением  $\nu$  даже в тех случаях, когда нет химических реакций на поверхности.

Более того, наш подход позволяет объяснить некоторые экспериментальные результаты, которые количественно не объясняются в рамках старой модели (см. ниже). Еще более существенен данный подход в случае химических реакций на поверхности, когда изменение энтропии и, следовательно, эффективное значение  $\nu$ , вообще говоря, может меняться в очень широких пределах.

В данной модели в случае адсорбции (при расчете энтропии десорбции нашим методом) на инертной поверхности значения энтальпии сублимации и десорбции получаются довольно близкими, хотя истинная энтальпия адсорбции вещества даже на химически инертной поверхности, конечно, не должна точно совпадать с энтальпией сублимации. При этом такая близость наблюдается для разных типов соединений в одной единой корреляции (в то время как

при обработке данных по старой модели корреляции обычно строятся для одного типа соединений). По данным ряда экспериментальных работ (для адсорбции на химически инертной поверхности) с Pb [10] (см. ниже), Cf [20] и различными хлоридами [22, 23, 32, 33], где  $\Delta H_d^0$  определялась независимо от величины  $\nu$  или  $\Delta S_d^0$ , также получается, что значения  $\Delta H_s^0$  и  $\Delta H_d^0$  довольно близки. Так, энтальпия адсорбции Cf на титане была найдена равной  $162 \pm 8$  кДж/моль [20], в то время как энтальпия его сублимации составляет 163 кДж/моль.

И наоборот, пользуясь теперь этим обстоятельством, решая обратную задачу и положив для любого соединения  $\Delta H_{d,298}^0 = 0.998\Delta H_{s,298}^0 + 1.9$ , мы можем рассчитывать  $T_a$  для ультрамикрочастиц веществ при их адсорбции на инертных поверхностях, зная лишь стандартные термодинамические значения и условия экспериментов.

Преобразуем уравнение (13), выразив  $T_a$  в явном виде, подставив для этого в правой части под логарифмом  $T_a \approx \Delta H_d^0/33R$  [согласно (11)] и  $0.998\Delta H_{s,298}^0 + 1.9$  вместо  $\Delta H_d^0$ :

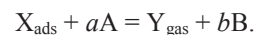
$$T_a = \Delta H_s^0 / \{ R \ln [ 3.7 \cdot 10^6 M^{2/3} Q \text{tg} R / \text{sp}^{2/3} (0.998\Delta H_{s,298}^0 + 1.9) ] + \Delta S_s^0 \}. \quad (16)$$

В табл. 1 приведены значения  $T_a$  для различных элементов и соединений, вычисленные по формуле (16). Они хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

### Расчет температуры осаждения в случае химических реакций на поверхности

Конкретные случаи адсорбции–десорбции с химическими реакциями на поверхности рассматривались и раньше [15, 16] в предположении, что характер процесса не влияет на  $\nu$ . Мы рассмотрели [5] общий случай с другим предположением – что  $\nu_{\text{eff}}$  и соответственно энтропия адсорбции в случае химических реакций такие же, как и при адсорбции микроколичеств газообразного вещества на макроколичество вещества в соответствующей реакции в конденсированной фазе.

Рассмотрим десорбцию или сублимацию вещества X, когда она происходит под действием реагента A и сопровождается химической реакцией на поверхности с образованием газообразного вещества Y и реагента B



Кинетическое уравнение для реакции адсорбции–десорбции в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\partial N / \partial t = [Y_{\text{gas}}][B]^b K_a \exp(-E_a/RT) - N[A]^a K_d \exp(-E_d/RT), \quad (17)$$

где  $E_a$  и  $E_d$  – энергии активации реакций адсорбции и десорбции,  $E_d - E_a = \Delta H_{rd}^0$  – энтальпия реакции десорбции,  $K_a$  и  $K_d$  – коэффициенты в уравнениях скорости реакций адсорбции и десорбции соответственно.

Константа равновесия реакции десорбции ( $\partial N/\partial t = 0$ )

$$K = K_d/K_a = [Y][B]^b/[X][A]^a = \exp(\Delta S_{rd}^0/R) \exp(-\Delta H_{rd}^0/RT) \quad (18)$$

( $\Delta S_{rd}^0$  – энтропия реакции десорбции).

При наличии адсорбата в ультрамикрочастицах реакции на поверхности и в газовой фазе возможны не только при  $a, b = 1$ , но и при других значениях. Это возможно, например, когда определяющей стадией реакции является взаимодействие с метастабильным соединением, ионом или радикалом, концентрация которого зависит от степенной функции макрокомпонента. Впрочем, при равновесии результат не зависит от механизма реакции, а лишь от начальных и конечных продуктов и их термодинамических (энергетических) характеристик. В то же время в принципе возможно значительное замедление процессов химической сорбции или десорбции из-за малого количества молекул адсорбата, особенно при низких температурах. Это должно сказываться в большей степени на форме (ширине), чем на положении максимума термохроматографического пика.

Предположим, что в случае реакции на поверхности, как и в случае адсорбции на инертной поверхности, энтальпии реакций десорбции и сублимации также близки и будут коррелировать по соотношению  $\Delta H_{rd,298}^0 = 0.998\Delta H_{rs,298}^0 + 1.9$ , если вычислять энтропию процесса вышеизложенным методом. И сравним затем полученные результаты с экспериментальными данными, чтобы проверить последнее предположение.

Проведя преобразования, схожие с (6)–(13), получаем приближенное выражение для температуры осаждения в случае химических реакций

$$T_a = (0.998\Delta H_{rs,298}^0 + 1.9) \{ \Delta S_{rd}^0 + R \ln(0.11tQg[A]^a/[B]^b s) \}^{-1}, \quad (19)$$

или

$$T_a = (0.998\Delta H_{rs,298}^0 + 1.9) / \{ R \ln(3.7 \times 10^6 M^{2/3} Q t g R [A]^a / [B]^b p^{2/3} s \Delta H_{rs}^0) + \Delta S_{rs}^0 \}. \quad (20)$$

Здесь  $M$  и  $p$  относятся к конденсированной фазе адсорбата.

Таким способом, в рамках данной модели можно рассчитать температуру осаждения  $T_a$  веществ в состоянии ультрамикрочастиц, зная параметры проведения экспериментов ( $Q, g, t, s$ ) и термодинамиче-

ские свойства начальных и конечных продуктов реакции возгонки (табл. 2). Как видно из табл. 2, если вычислять энтропию реакции десорбции указанным способом (которая меняется в широких пределах) и использовать общую корреляцию энтальпии, полученную для элементов и соединений, расчетная температура осаждения также во многих случаях оказывается близка к экспериментальной, что демонстрирует применимость данной модели для самых разных случаев.

С другой стороны, сравнивая рассчитанную из термодинамических параметров температуру осаждения и температуру осаждения, полученную непосредственно в термохроматографических экспериментах, можно подтвердить или опровергнуть предположение о химическом характере процесса возгонки. И наоборот, зная из термохроматографических опытов температуру осаждения, можно оценить  $\Delta H^0$  возгонки элементов или соединений либо  $\Delta H^0$  реакции. Ниже мы обсудим соответствие между рассчитанными таким образом температурами осаждения и определенными в термохроматографических экспериментах (табл. 1, 2).

### Сравнение экспериментальных результатов с теоретическими расчетами

Рассмотрим более подробно данные по термохроматографии в различных условиях некоторых элементов (табл. 1 и 2), которые интересны в первую очередь как аналоги сверхтяжелых элементов. Эти примеры показывают, как предложенный нами подход позволяет количественно объяснить имеющиеся экспериментальные результаты.

В первую очередь в каждом конкретном случае мы произвели термодинамическую оценку возможности существования различных соединений в газовой фазе и на поверхности, а также возможных химических реакций. Мы не приводим здесь все возможные варианты, в табл. 1 и 2 даны только наиболее реальные из возможных химических состояний.

#### Свинец и висмут

Свинец и висмут (аналоги элемента 114 – флеровия, Fl и элемента 115 – московия, Mc), как было показано в ряде работ [29, 30, 34], в токе водорода имеют близкие температуры осаждения на кварцевой поверхности. Однако, несмотря на то что Вi имеет более высокое значение энтальпии сублимации, чем Pb, обычно Вi осаждается при несколько более низкой температуре. Это становится особенно заметным, когда термохроматографию обоих элементов проводят в одном опыте. Согласно данной модели, эти экспериментальные результаты количественно объясняются тем, что расчетное значение

**Таблица 2.** Сравнение экспериментальных и расчетных данных по термохроматографии в случаях, когда возможны химические реакции<sup>a</sup>

Элемент	Газ-носитель	Материал колонки	Возможная реакция возгонки (десорбции)	$\Delta H_{rs,298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{rs,298}^0$ , Дж/(моль·К)	$T_a$ , К (расч.)	$T_a$ , К (эксп.)	Ссылка на эксп.
Tl	–	–	Tl(тв) = Tl(г)	181	117	766	–	–
	He + 3% H <sub>2</sub> O	Au	Tl(тв) + H <sub>2</sub> O(г) = TlOH(г) + 1/2 H <sub>2</sub> (г)	142	67	900	923 ± 30	[13]
	H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O	Fe, Ni, Cu	TlOH(тв) = TlOH(г)	133	167	461	473 ± 30	[4, 34]
	H <sub>2</sub> + 3% H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Tl(тв) + H <sub>2</sub> O(адс) = TlOH(г) + 1/2 H <sub>2</sub> (г)	186	186	606	617 ± 20	[3, 29, 30]
Pt	Воздух	Au	Pt(тв) + O <sub>2</sub> (г) = PtO <sub>2</sub> (г)	171	13	1440	>1425	[4, 35]
		SiO <sub>2</sub>	Pt(тв) + O <sub>2</sub> (адс) = PtO <sub>2</sub> (г)	171	197	553	553	[36]
Ir	Воздух	SiO <sub>2</sub>	IrO <sub>2</sub> (тв) + 1/2 O <sub>2</sub> (адс) = IrO <sub>2</sub> (г)	246	218	674	700 ± 30	[12]
		SiO <sub>2</sub> , Au	IrO <sub>2</sub> (тв) = IrO <sub>2</sub> (г)	249	188	734	700 ± 30	[4, 12]
Ru	Воздух	SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> (тв) = RuO <sub>2</sub> (г)	55	160	160	<298	[37]
			RuO <sub>2</sub> (тв) + 1/2 O <sub>2</sub> (г) = RuO <sub>3</sub> (г)	255	201	685	670 ± 60	[12]
			RuO <sub>2</sub> (тв) + O <sub>2</sub> (адс) = RuO <sub>4</sub> (г)	121	209	334	360 ± 40	[37, 38]
W	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> (тв) + H <sub>2</sub> O(г) = WO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (г)	179	87	799	810 ± 40	[39]
Zr	Ar + SOCl <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub> (тв) = ZrCl <sub>4</sub> (г)	113	190	355 ± 16	393 ± 10	[21]
			ZrOCl <sub>2</sub> (тв) + SOCl <sub>2</sub> (г) = ZrCl <sub>4</sub> (г) + SO <sub>2</sub> (г)	129	170	430	423	[40]
Hf	Ar + SOCl <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	HfCl <sub>4</sub> (тв) = HfCl <sub>4</sub> (г)	110	181	349 ± 16	373 ± 10	[21]
			HfOCl <sub>2</sub> (тв) + SOCl <sub>2</sub> (г) = HfCl <sub>4</sub> (г) + SO <sub>2</sub> (г)	148	175	488	423	[40]

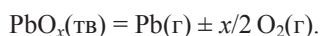
\* Значения  $\Delta H_{rs}^0$  и  $\Delta S_{rs}^0$  рассчитаны исходя из данных в справочных изданиях [31] и [41], а также данных работы [42].

$\Delta S_s^0$  (и соответственно  $\Delta S_d^0$ ) для Bi значительно выше, чем для Pb (табл. 1).

В работе [10] использовали в качестве газ-носителя водород или аргон при изучении термохроматографии свинца на кварцевом стекле. Температуры осаждения измеряли в зависимости от параметров эксперимента. Таким образом,  $\Delta H_d^0$  и  $\Delta S_d^0$  определяли независимо, меняя расход газа и время проведения термохроматографии.

В данном случае в газовой фазе должно реализоваться элементарное состояние свинца. На поверхности кварцевого стекла в водороде должно реализоваться элементарное состояние, а в токе аргона вероятно образование оксида. В результате определенная таким образом энтальпия десорбции в токе водорода составила  $222 \pm 8$  кДж/моль и оказалась близка и даже несколько больше, чем энтальпия сублимации свинца (196 кДж/моль), а энтропия десорбции –  $222 \pm 8$  Дж/(моль·К) [вычисленная по нашей модели – 185 Дж/(моль·К)].

А токе аргона были получены очень высокие значения:  $\Delta H_d^0 = 498 \pm 17$  кДж/моль и  $\Delta S_d^0 = 427 \pm 21$  Дж/(моль·К). Как показывают наши расчеты, на кварцевой поверхности свинец здесь должен находиться в виде различных оксидных форм PbO<sub>x</sub> (x от 1 до 2), и реакция сублимации должна быть следующей:



Энтальпия этой реакции, рассчитанная в зависимости от величины x, составляет от 415 до 473 кДж/моль, что близко к экспериментально полученным значениям. Но рассчитанная по формуле (8)

энтропия десорбции  $\Delta S_{rd}^0$  составляет от 288 до 384 Дж/(моль·К), а это значительно ниже экспериментальной величины. Однако в этой работе фактически была измерена эффективная энтропия, которая, согласно (19), выше  $\Delta S_{rd}^0$  на член  $R \ln[\text{O}_2]^{-x/2}$ . Содержание кислорода в газе-носителе в работе [10] не приведено. Но при реальных его концентрациях получаются расчетные значения эффективной энтропии, также соответствующие эксперименту. Так, при среднем значении  $x = 1.5$  и  $[\text{O}_2] = 10^{-6}$  получаем  $\Delta S_d^0 = 422$  Дж/(моль·К). Таким образом, эксперименты, описанные в работе [10], также количественно объясняются предложенной нами теоретической моделью, хотя экспериментальные значения энтальпии десорбции немного выше, возможно в результате взаимодействия с образованием силиката.

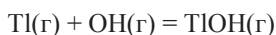
#### Термохроматография таллия в токе водорода

Изучение поведения таллия (аналог элемента 113 – нихония, Nh) дает другой пример, как данная модель, учитывающая химические реакции, позволяет количественно объяснить экспериментальные результаты, полученные и нами, и другими авторами.

Энтальпия сублимации металлических Tl и Pb отличаются не сильно (соответственно 181 и 196 кДж/моль), однако в противоречии с простыми корреляциями при термохроматографии в токе водорода Tl осаждается при значительно более низких температурах, чем Pb: 200–340°C на кварце [5, 12, 22], 200°C на железе [23], 220–330°C на никеле [10, 27], 230°C на меди [27]. В то же время температура осаждения (и энтальпия десорбции) на некоторых других металлах намного выше: на золоте 650°C [5],

на палладии [10] и титане [35] – более 1350°C.

Простые корреляции между  $T_a$  и  $\Delta H_s^0$  для возгонки элементов, предполагающие, что Тl находится в элементарной форме и в газовой фазе, и на поверхности, не объясняют такие температуры осаждения Тl в кварцевых и металлических колонках. Эти результаты можно количественно объяснить, если учесть, что в процессе термохроматографии ультрамикроколичеств Тl могут происходить химические реакции. В присутствии воды, которая при термохроматографии в токе водорода всегда присутствует в газе в виде примеси или может образовываться, например, из кислорода, диффундирующего из кварцевого стекла или других материалов, возможно образование газообразного гидроксида ТlОН в ультрамикроколичествах. Согласно термодинамическим расчетам, вне зависимости от концентрации Тl в газе при температуре около 400°C отношение  $[TlOH(g)]/[Tl(g)]$  при давлении паров воды 20 мм рт.ст. составляет  $2 \cdot 10^2$ , при 1 мм рт.ст. – 10, а при 0.1 мм рт.ст. – 1. Как показывают оценки, концентрация ОН-радикалов в газе достаточно велика, чтобы реакция



не была замедлена из-за наличия Тl в ультрамикроколичествах. Следует отметить, что согласно расчетам, образование гидроксида таллия в данных условиях термодинамически невыгодно.

Из возможных химических реакций в процессе десорбции Тl на кварцевых колонках экспериментальным данным лучше всего соответствует расчетное значение температуры осаждения около 606 К, соответствующее реакции десорбции Тl с водой, образующейся на поверхности кварцевого стекла, с образованием ТlОН в газовой фазе [5]. Аналогичный процесс предложили позднее в работах [25, 43], но предполагая образование какой-то формы гидроксида таллия на поверхности. Хроматографические эксперименты для Тl на кварце, но в вакууме, позволяющие независимо определить  $\Delta H_a^0$  и  $\Delta S_a^0$ , были проведены в работе [25], и эти результаты находятся в противоречии с результатами термохроматографии, основанными на предположении о значении  $\nu$  для кварца  $5 \cdot 10^{12}$  – одним для всех соединений и процессов.

В определенных условиях, в частности, при термохроматографии на Fe, Au, Ni и Cu могут происходить другие процессы, которые не сопровождаются поступлением кислорода или воды из материала колонки, а только из газовой фазы (табл. 2). По нашей модели образование собственно адсорбированного ТlОН на поверхности соответствует более низкой температуре – около 461 К, наблюдавшейся на колонках Ni, Cu и нержавеющей стали [34, 13]. А при термохроматографии таллия в колонках из Ti [44] и Pd [13], а также Au [43], с которыми возможно взаи-

модействие с образованием интерметаллических соединений, температура осаждения Тl гораздо выше, чем на Cu, Ni, где такие соединения не образуются. Однако для количественного применения данной модели к случаям интерметаллических соединений необходимы соответствующие термодинамические данные, и корректные квантово-химические расчеты для определения энтальпии также применимы в комбинации с данной моделью.

Таким образом, имеющиеся результаты по термохроматографии Тl находят свое количественное объяснение. Учет рассмотренных химических реакций важен при изучении газохимического поведения Nh (элемента 113), причем нахождение этого элемента в виде NhOH будет характеризовать его склонность к одновалентному состоянию. При этом для подтверждения химического состояния элемента необходимо независимо оценить  $\Delta H_a^0$  и  $\Delta S_a^0$  (которые сильно отличаются для разных химических процессов сорбции–десорбции, табл. 2) путем измерения температуры осаждения в присутствии водорода в зависимости от условий эксперимента.

#### *Поведение платиноидов в токе кислородосодержащего газа*

Термохроматографическое поведение различных платиноидов в состоянии без носителя в кислородсодержащем газе экспериментально изучалось многими авторами [3, 12, 15, 16, 36, 38, 39, 44–47]. Согласно имеющимся термодинамическим данным, процесс возгонки платиноидов, переходящих из конденсированной в газообразную фазу, часто сопровождается повышением их степени окисления [41]. При термохроматографии платиноидов и их соединений на кварцевом стекле кислород, выделяющийся из стекла, ввиду низкой энтропии является более сильным реагентом, чем газообразный кислород. И в результате, как видно из табл. 2, экспериментальные температуры осаждения Pt, Ir и Ru отвечают реакциям на поверхности с кислородом, поступившем из конденсированной фазы.

Согласно расчетам, проведенным по данной модели [4, 5], платина осаждается на колонке, переходя из газообразного PtO<sub>2</sub> в элементарную Pt на поверхности (табл. 2). В то же время, температура осаждения Pt на золоте (которое не содержит кислорода при высокой температуре [48]) гораздо выше [3, 4, 35] и соответствует реакции Pt не с адсорбированным, а с газообразным кислородом. При этом Ir, как и на кварцевой колонке, осаждается на поверхности Au при относительно низкой температуре [4]. При термохроматографии Ir в кислороде часто наблюдаются два близко расположенных пика [4, 16, 46]. Согласно нашим расчетам, один из этих пиков должен соответствовать осаждению IrO<sub>2</sub>, а другой –



переходу газообразного  $\text{IrO}_3$  в адсорбированный  $\text{IrO}_2$  (табл. 2). Расчеты показывают, что другие процессы осаждения, в том числе восстановление до металлического Ir, термодинамически невыгодны. Для объяснения имеющихся данных нет нужды привлекать образование гипотетических соединений Pt и Ir [16] в газовой фазе. В результате на колонке из золота Pt и Ir хорошо разделяются (температура осаждения отличается на многие сотни градусов), в то время как на кварцевой поверхности и на поверхности других оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [49]) такого хорошего разделения не происходит.

Рутений, как правило, находится в газовой фазе в виде  $\text{RuO}_4$ , а при высокой температуре – также в виде  $\text{RuO}_3$  [41]. Три наиболее вероятных процесса, связанных с десорбцией и адсорбцией Ru, приведены в табл. 2, и расчетные температуры осаждения хорошо совпадают с приведенными экспериментальными данными.  $\text{RuO}_4$  является легколетучим, очень близким по летучести к  $\text{OsO}_4$ . Однако в отличие от  $\text{OsO}_4$   $\text{RuO}_4$  может легко восстанавливаться на инертной поверхности с образованием адсорбированного  $\text{RuO}_2$  [5, 15, 50]. Расчетная температура осаждения Ru без носителя для этого процесса вполне соответствует экспериментальной температуре осаждения 50–100°C (табл. 2).

Таким образом, термохроматографическое поведение Ru говорит не собственно о «летучести» тетраоксида, а больше о его термодинамической устойчивости. Восстановление же более устойчивого оксида  $\text{OsO}_4$  происходит гораздо труднее, чем  $\text{RuO}_4$ , и зависит от характера поверхности и условий эксперимента. Учет этих обстоятельств также важен для интерпретации поведения нового элемента 108 – хассия (Hs) – в экспериментах по его химической идентификации [51].

#### *Термохроматография вольфрама и рения в токе кислородосодержащего газа*

Поведение радиоизотопов W и Re (аналогов сибургия Sg и бория Bh) экспериментально исследовалось в работах [3, 12, 18, 19, 35, 39, 44, 46, 49, 51–56]. Эти эксперименты показали, что во влажном воздухе летучесть Re и W значительно выше, чем в сухом, очевидно ввиду образования летучих гидроксидов, что давно было известно для макроколичеств веществ [41]. Термодинамические расчеты показывают, что в газовой фазе вольфрам здесь находится в виде гидроксида  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ , а на поверхности наиболее вероятное состояние –  $\text{WO}_3$ . Рассчитанная по данной модели для такого процесса температура осаждения вольфрама [5] – около 520°C (табл. 2) – также хорошо соответствует экспериментальным данным [39]. То же позднее предположили в работе [18] (но значения энтальпии адсорбции, рассчитанные по

нашей модели, иные). При отсутствии воды химическое состояние и в газовой фазе, и на поверхности, очевидно, будет  $\text{WO}_3$ , что соответствует гораздо более высокой температуре осаждения – 800–900°C.

Аналогично влияют пары воды на поведение Re – аналога элемента 107 (Bh). Температура осаждения Re на кварце зависит от условий опытов. В результате могут образовываться разные химические состояния в газовой фазе и на поверхности. В наших экспериментах [3, 52], в том числе в режиме on-line, температура осаждения Re была около 100°C. Согласно расчетам по данной модели [5], это соответствует наиболее вероятному состоянию в газовой фазе  $\text{HReO}_4$ , а на поверхности –  $\text{ReO}_3$ , что также предположили в работе [19]. В других условиях наблюдалось образование пиков при более высокой и более низкой температуре [12, 19, 44].

#### *Термохроматография галогенидов и оксигалогенидов циркония и гафния*

Понимание особенностей в поведении Zr и Hf важно для правильной интерпретации экспериментов с их трансактиноидным аналогом – резерфордием (Rf).

Как было показано нами в работе [5] и также предположено в работе [17], при термохроматографии хлоридов циркония и гафния в токе газа, содержащего  $\text{SOCl}_2$ , возможно образование как тетрахлоридов, так и оксихлоридов типа  $\text{MeOCl}_2$  на поверхности. Эти соединения подробно исследованы в макроколичествах в работе [42]. В то же время газообразные оксигалогениды Zr и Hf экспериментально не обнаружены, а оценка их  $\Delta H_f^0$  по энергиям связи ( $\Delta H_f^0 \approx -240$  кДж/моль), исходя их данных работы [42], позволяет заключить, что газообразные оксихлориды этих элементов неустойчивы в данных условиях даже в ультрамикроколичествах и должны мгновенно необратимо реагировать, например, с  $\text{SOCl}_2$  с образованием хлоридов. Поэтому имеет смысл говорить не о собственно десорбции оксихлоридов циркония и гафния, а только о реакции десорбции. Данная модель позволяет количественно оценить температуры осаждения и в случае такого процесса.

Согласно уравнению (19), температура осаждения Zr и Hf в данных условиях должна зависеть от соотношения  $[\text{SOCl}_2]/[\text{SO}_2]$ . При низких содержаниях  $\text{SO}_2$  осаждение может происходить в виде тетрахлоридов циркония и гафния очень близки, в работах, где определение давления паров и  $\Delta H_s^0$  для  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{HfCl}_4$  проводилось одновременно [57], показана несколько большая летучесть  $\text{HfCl}_4$ . Это отвечает и экспериментальным термохроматографическим данным [21].

При образовании оксихлоридов на поверхности расчетная температура осаждения 150–210°C (для условий эксперимента [40]), что заметно выше, чем в случае осаждения собственно хлоридов (70–110°C, табл. 2). Кроме того, ввиду большего отрицательного значения  $\Delta H_f^0$  для твердого  $\text{HfOCl}_2$  по сравнению с  $\text{ZrOCl}_2$  температура осаждения Hf должна быть несколько выше, чем Zr (а в случае чистых хлоридов – наоборот). Это также соответствует экспериментам [40]. Истинное содержание кислорода в системе (главным образом связанного в различные соединения), как правило, очень трудно контролировать, особенно в опытах on-line. Но соотношение летучести Zr и Hf может служить, таким образом, индикатором, имеем ли мы дело с чистыми хлоридами или же с газообразными хлоридами и оксихлоридами на поверхности.

При изучении термохроматографии бромидов циркония и гафния используют  $\text{BBr}_3(\text{г})$  в качестве бромлирующего агента [21, 58], который является более активным галогенирующим агентом, чем  $\text{SOCl}_2$ . Поэтому образование оксигалогенидов здесь менее вероятно.

Процесс возгонки тетрагалогенидов, так же как и процесс «химической возгонки» оксигалогенид–тетрагалогенид, характеризуется довольно высокими значениями энтропии сублимации (табл. 1, 2) и, следовательно, энтропии десорбции. Согласно уравнениям (12б) и (19), это приводит к относительно слабой зависимости температуры осаждения от времени транспортировки по колонке ( $t$ ), а также от других параметров эксперимента ( $Q$ ,  $g$ ). Так, в условиях экспериментов [58, 59] при увеличении  $t$  (периода полураспада изотопа) в 5 раз, согласно расчетам, температура осаждения должна уменьшаться только на 10 K, а при оценке по ранее предложенным моделям – на 20 K.

Очевидно, что и элемент 104 – резерфордий (Rf) – в ряде проведенных ранее экспериментов также мог находиться в газовой фазе в виде тетрагалогенидов, а на поверхности – не только в виде тетрагалогенидов, но и в виде оксигалогенидов. Рассчитанные по данной модели температуры осаждения Rf в определенных экспериментальных условиях даны в нашей работе [60]. При этом необходимые термодинамические характеристики оценивались исходя из проведенных квантово-химических вычислений по Дираку–Слейтеру и Дираку–Фоку для различных возможных электронных состояний Rf, а также из построенных корреляций. Однако точность таких вычислений невысока.

### Заключение

Теоретическая модель термохроматографии, базирующаяся на вычислении  $v_{\text{eff}}$  и энтропии де-

сорбции из термодинамических данных, приводит к иным значениям энтальпии адсорбции (чем предположение об одинаковых  $v$  для всех сорбатов), которые укладываются в единую корреляцию с энтальпией сублимации для всех типов соединений. Такой подход позволяет количественно объяснить ряд термохроматографических данных, в том числе с химическими реакциями на поверхности, а также предсказывать температуры осаждения в самых различных химических системах. Расчетные температуры осаждения хорошо совпадают с экспериментальными.

Для большей надежности интерпретации химизма процесса по данной модели важно независимое определение  $\Delta H_d^0$  и  $\Delta S_d^0$  путем измерения  $T_a$  в зависимости от  $t$  и  $Q$  или от концентрации реагента. Такие эксперименты необходимо проводить, когда идентификация химического состояния является принципиальной.

Автор глубоко признателен проф. И. Зваре, а также коллегам из ОИЯИ (Дубна), HZDR (Россендорф, Германия), GSI (Дармштадт, Германия) и PSI (Филлиген, Швейцария) за полезные рекомендации и критику.

### Список литературы

- [1] Zvara I., Belov V. Z., Chelnokov L. P. et al. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7. P. 1109–1116.
- [2] Borg R. J., Dienes G. J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. Vol. 43. P. 1129–1133.
- [3] Жуйков Б. Л. Разделение летучих элементов и окислов: термохроматография и использование химических фильтров: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1982. N P12-82-63. 20 с.; Report ORNL-TR-5125. Oak Ridge (USA), 1984.
- [4] Жуйков Б. Л. Методы разделения летучих элементов и оксидов в поиске сверхтяжелых элементов и при получении радиоизотопов: Дис. ... к.х.н. М.: МГУ, хим. факультет, 1982. 233 с.
- [5] Жуйков Б. Л. Расчет температуры осаждения в термохроматографии из термодинамических данных: Сообщ. ИЯИ РАН. М., 1996. N 0936/96. 13 с.
- [6] Zhuikov B. L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263. P. 65–70.
- [7] Айхлер Б., Звара И. Определение теплоты адсорбции из термохроматографических данных. Основные положения: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1975. N P12-8943. 16 с.
- [8] Eichler B., Zvara I. // Radiochim. Acta. 1982. Vol. 30. P. 233–238.
- [9] Fremont-Lanouranne R., Legoux Y., Merini J. et al. // Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides / Eds A. J. Freeman, C. Keller. Elsevier, 1985. P. 331–345.
- [10] Fan W., Gaeggeler H. // Radiochim. Acta. 1982. Vol. 31. P. 95–97.
- [11] Айхлер Б., Доманов В. П., Звара И. Определение теплоты адсорбции на основе термохроматографических данных. II. Хлориды металлов. Адсорбция на кварце: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1976. N P12-9454. 18 с.
- [12] Eichler B., Domanov V. P. // J. Radioanal. Chem. 1975. Vol. 28. P. 143–152.
- [13] Айхлер Б., Хюбнер З., Жуйков Б. Л., Россбах Г. Адсорб-

- ция летучих металлов на металлических поверхностях и возможности ее использования в ядерной физике и химии. Сравнение рассчитываемых значений теплот адсорбции с данными термохроматографических экспериментов: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1981. N P12-81-717. 14 с.
- [14] *Акимов А. Г., Казанский Л. П.* // Успехи химии. 1981. Т. 50, N 1. С. 3–23.
- [15] *Eichler B., Zude F., Fan W. et al.* // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 133–140.
- [16] *Eichler B., Zude F., Fan W. et al.* // Radiochim. Acta. 1993. Vol. 61. P. 81–90.
- [17] *Eichler B.* // Radiochim. Acta. 1996. Vol. 72. P. 19–26.
- [18] *Vahle A., Huebener S., Funke H. et al.* // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 84. P. 43–51.
- [19] *Eichler R., Eichler B., Gaeggeler H. et al.* // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 87. P. 151–159.
- [20] *Hubener S., Zvara I.* // Radiochim. Acta. 1982. Vol. 31. P. 89–94.
- [21] *Ким У Зин, Тимохин С. Н., Звара И.* // Isotopenpraxis. 1988. Vol. 24. P. 30.
- [22] *Зварова Т. С., Чубурков Ю. Т., Звара И.* Быстрое разделение смесей некоторых элементов III–V групп конденсацией и адсорбцией летучих хлоридов из газового потока на температурном градиенте: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1968. N P6-4130. 16 с.
- [23] *Чубурков Ю. Т., Себ Нам Хо, Альперт Л. К., Звара И.* // Радиохимия. 1995. Т. 37, N 6. С. 528–536.
- [24] *Gaeggeler H., Dornhoefer H., Greulich N., Eichler B.* // Radiochim. Acta. 1985. Vol. 38. P. 103–106.
- [25] *Steinogger P., Asai M., Dressler R. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, N 13. P. 7122–7132.
- [26] *Zvara I.* // Isotopenpraxis. 1990. Vol. 26, N 6. P. 251–258.
- [27] *Бердонос С. С.* Радиохимическое изучение десублимации и новые подходы к определению физико-химических характеристик веществ и материалов: Дис. ... д.х.н. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2003. 104 с.
- [28] *Уббеллоде А.* Плавление и кристаллическая структура / Пер. с англ. под ред. А. И. Китайгородского. М.: Мир, 1969; *Ubbelohde A. R.* Melting and Crystal Structure. Oxford: Clarendon, 1965.
- [29] *Айхлер Б.* Исследование распределения некоторых продуктов ядерных реакций без носителей методом термохроматографии в потоке водорода: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1972. N P12-6662. 22 с.
- [30] *Eichler B.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. P. 4001–4015.
- [31] *Рузинов Л. П., Гуляницкий Б. С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
- [32] *Rudolph J., Bachmann K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1978. Vol. 43, N 1. P. 113–120.
- [33] *Rudolph J., Bachmann K.* // J. Chromatogr. A. 1979. Vol. 178, N 2. P. 459–469.
- [34] *Айхлер Б., Реец Т., Доманов В. П.* Определение теплоты адсорбции на основе термохроматографических данных. III. Элементы. Адсорбция на кварце и металлах: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1976. N P12-10047. 11 с.
- [35] *Zhuikov B. L.* // Isotopenpraxis. 1981. Vol. 17. P. 411–416.
- [36] *Доманов В. П., Айхлер Б. А. С.* СССР N 580000 // Б.И. 1977. N 42.
- [37] *Вахтель В. М., Винель Г. В., Вылов Ц. и др.* // Радиохимия. 1976. Т. 18. С. 886–893.
- [38] *Жуйков Б. Л., Круз Х., Звара И.* // Физика тяжелых ионов-1985. Дубна: ОИЯИ, 1986. N P7-86-332. С. 26.
- [39] *Баяр Б., Воцилка И., Зайцева Н. Г., Новгородов А. Ф.* // Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 336–342.
- [40] *Доманов В. П., Ким У Зин* // Радиохимия. 1989. Т. 31. С. 19–23.
- [41] *Казенас Е. К., Чижииков Д. М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
- [42] *Цирельников В. И.* Исследования в области физико-химических свойств галогенидов циркония и гафния: Автореф. дис. ... д.х.н. М.: МГУ, 1975. 31 с.
- [43] *Serov A., Eichler R., Dressler R. et al.* // Radiochim. Acta. 2013. Vol. 101. P. 421–425.
- [44] *Hubener S., Zvara I.* // Radiochim. Acta. 1980. Vol. 27. P. 157–160.
- [45] *Steffen A., Bachmann K.* // Talanta. 1978. Vol. 25. P. 677–683.
- [46] *Адилбиш М., Баяр Б., Воцилка И. и др.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, N 2. С. 296–307.
- [47] *Доманов В. П., Айхлер Б., Звара И.* // Радиохимия. 1984. Т. 26, N 1. С. 66–76.
- [48] *Вол А. Е., Коган И. К.* Строение и свойства двойных металлургических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. С. 41.
- [49] *Zhuikov B. L., Popoko G. S., Ortega H. D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1987. Vol. 117. P. 11–21.
- [50] *Mun C., Cantrel L., Madic C.* // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95. P. 643–656.
- [51] *Duellmann Ch. E., Bruelle W., Dressler R. et al.* // Nature. 2002. Vol. 418. P. 859–862.
- [52] *Звара И., Доманов В. П., Хюбнер З. и др.* // Радиохимия. 1984. Т. 26, N 1. С. 76–80.
- [53] *Доманов В. П., Тимохин С. Н., Жуйков Б. Л. и др.* // Физика тяжелых ионов-1985. Дубна: ОИЯИ, 1986. N P7-86-332. С. 16.
- [54] *Доманов В. П., Хюбнер З., Шалаевский М. Р. и др.* // Радиохимия. 1983. Т. 25, N 1. С. 25–31.
- [55] *Bayar B., Vocilka I., Zaitseva N. G., Novgorodov A. F.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1978. Vol. 34, N 1. P. 75–88.
- [56] *Адилбиш М., Зайцева Н. Г., Ковач З. и др.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, N 5. С. 761–771.
- [57] *Палко А., Рион А., Кюн Д.* // Гафний / Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М.: Изд-во иностран. литературы, 1962. С. 112.
- [58] *Тимохин С. Н., Ким У Зин, Доманов В. П. и др.* // Междунар. конф. «Актиниды-89» (Ташкент, 1989): Тез. докл. М.: Наука, 1989. С. 227–228.
- [59] *Звара И., Белов В. З., Короткин Ю. С. и др.* Опыты по химической идентификации спонтанно делящегося изотопа 105 элемента: Сообщ. ОИЯИ. Дубна, 1970. N P12-5120. 19 с.
- [60] *Zhuikov B. L., Glebov V. A., Nefedov V. S.* // Proc. 1st Int. Conf. on Chemistry and Physics of Transactinide Elements: Extended Abstracts. Seeheim, Germany, 1999. Darmstadt: GSI, 1999. O-25.