

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

РАЗДЕЛЕНИЕ НЕРАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

В. И. Черняев, Ленинград

Известно, что изотопы одного и того же элемента отличаются друг от друга тем, что массы их атомных ядер отличны на одну или несколько единиц, в то время как заряд ядра, а также число и расположение внешних электронов у них одинаковы. Ввиду того, что значения спектроскопических термов или уровней энергии атома определяются главным образом зарядом ядра или же структурой электронной оболочки, то в первом приближении уровни энергии для всех изотопов одного элемента одинаковы. Согласие термов тем лучше, чем меньше отношение разности масс изотопов к массе одного из них. Близкое совпадение значений спектральных термов определяет и почти тождественное поведение изотопов в химическом отношении.

Главного различия в поведении изотопов можно ожидать в таких явлениях, на течение которых существенно влияет разница в массах атомов или молекул. В первую очередь сюда относится скорость частиц v , соответствующая определенной кинетической энергии их $\frac{1}{2}mv^2$. Действительно, из значения средней кинетической энергии молекул газа или жидкости $\frac{3}{2}kT$ для скорости получаем $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Последняя при определенной температуре T для разных изотопов различна ввиду разных масс изотопов.

До самого недавнего времени на этом свойстве покоились почти все попытки разделить изотопы, или, по крайней мере, получить порцию элемента, обогащенную тем или иным его изотопом, по сравнению с концентрацией обычной смеси изотопов.

Рассмотрим основные методы разделения изотопов, из которых некоторые привели к положительным результатам.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

В 1925 г. Робинсон и Бриско пытались отделить друг от друга два изотопных соединения брома (бром имеет изотопы с атомными весами 79 и 81), а именно соединения $\text{NH}_4\text{Br}^{79}$ и $\text{NH}_4\text{Br}^{81}$ при помощи многократной фракционной перекристаллизации. Этот метод дает возможность отделить друг от друга вещества, мало

отличные по своим свойствам, но обладающие не вполне одинаковой растворимостью. Однако, несмотря на то, что авторы произвели 2700 перекристаллизаций, средние атомные веса в крайних порциях оказались тождественными; следовательно, разделения изотопов брома они не достигли.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ СИЛОЙ ТЯЖЕСТИ И ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛОЙ

Согласно гипсометрической формуле при поднятии на большую высоту должно происходить обеднение атмосферы более тяжелыми составными частями. Поэтому, например, для неона, который состоит из изотопов с атомными весами 20, 21 и 22 (может быть еще и 23), порции этого газа, добываясь из высоких слоев атмосферы, должны обладать средним атомным весом, меньшим, чем порции, добываясь из низких слоев. Точно так же хлор, добываясь из воды глубоких мест океанов, должен иметь больший средний атомный вес, чем добываясь из верхних слоев. В обоих указанных случаях перемешивание слоев вследствие различных течений должно несколько уменьшить разделение изотопов по высоте. Опытных исследований изменения концентрации изотопов с высотой еще нет.

Практичнее воспользоваться силовым полем большой центрофуги. Если наполнить трубку газом и быстро вращать ее вокруг оси, проходящей через ее середину, то вследствие центробежной силы более тяжелые молекулы газовой смеси будут собираться преимущественно на периферии. Элементарный подсчет показывает, что если k_0 есть отношение количества тяжелого изотопа к легкому около середины трубы, то отношение на ее краях будет:

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{v^2}{2RT} (M_1 - M_2)},$$

где v — скорость конца трубы, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, M_1 и M_2 — массы изотопов, причем $M_2 > M_1$. При скорости $v = 10^5$ см/сек и комнатной температуре для неона ($M_1 = 20$; $M_2 = 22$) должно получиться изменение среднего атомного веса от центра к краям на 0,07 единицы. Для жидкой смеси изотопов перемещение частиц от центра к краям при центрифугировании будет медленным, но окончательный результат качественно будет тем же, что и для газа. Опытная проверка этого способа затруднительна, так как во время вращения трудно собирать газ или жидкость с концов трубы.

В 1920 г. Джоли и Пуль пытались разделить таким образом изотопы свинца, центрифугируя его в расплавленном виде. Положительных результатов они, однако, не получили. После них Мэлликен (1922 г.) пробовал применить тот же метод для разделения изотопов ртути, но ртуть, собранная как с концов, так и из середины вращавшейся трубы, оказалась одинаковой плотности. Отри-

цательный результат автор объясняет наличием вибраций при вращении, которые получались вследствие невозможности совершенно точно уравновесить трубы.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ДИФФУЗИЕЙ

Энског (1911 г.) и Чэпмен (1916 г.) теоретически показали, что если поместить смесь двух газов в длинную горизонтальную трубку, концы которой находятся при различных температурах, то произойдет внутренняя диффузия, в результате которой в холодном конце должен получиться небольшой избыток более тяжелой составляющей смеси, а в теплом более легкой. Экспериментальной проверкой теории явились опыты по разделению смеси CO_2 и H_2 методом тепловой диффузии, которые были осуществлены Чэпменом и Дутсоном в 1917 г. Таким методом принципиально возможно также и разделение изотопов, но опытов произведено не было.

4. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ МАСС-СПЕКТРОГРАФА

Как известно, в приборе Дж. Дж. Томсона для исследования масс молекул или в „масс-спектрографе“ Астона, с помощью наложения электрического и магнитного полей, заставляют узкий пучок положительных ионов газа отклоняться от прямолинейного направления и разлагаться на части в зависимости от масс и зарядов составляющих его частиц. При данных силах полей и конструкции прибора линии движения какой-либо частицы определяются исключительно ее массой, зарядом и начальной скоростью. В приборе Томсона направления электрического и магнитного полей или совпадают, или прямо противоположны. Как показывает простой подсчет, в этом случае частицы, достигающие экрана, поставленного на их пути, если все они имеют одинаковые массы и заряды, располагаются на одной и той же параболе, разные точки которой соответствуют различным начальным скоростям ионов. Таким экраном служит фотографическая пластиинка, на которой различные ионы пучка образуют ряд парабол.

В масс-спектрографе Астона оба поля скрещены и притом таким образом, что отклонения частиц, вызываемые ими, прямо противоположны по направлению. Это дает возможность „фокусировать“ все частицы постоянной массы и одного заряда в небольшое продолговатое пятнышко, даже если эти частицы обладают широким диапазоном скоростей. На фотографической пластиинке получается характерный „масс-спектр“, по внешнему виду сходный с оптическим спектром, причем положение „линий“ масс-спектра определяется с большой точностью массой частиц.

Так как различные изотопы одного и того же элемента обладают различными массами, то в приборе Томсона они попадут на разные параболы, а в масс-спектрографе Астона дадут разные

линии „спектра масс“. Исторически метод Томсона-Астона и привел к открытию изотопии нерадиоактивных элементов. По относительной интенсивности линий (или парабол) изотопов какого-либо элемента можно судить об относительных количествах их в нормальной смеси, а подсчитанный, исходя из этих относительных количеств, средний атомный вес хорошо согласуется с химическим атомным весом.

Если обратиться к вопросу о возможности разделения изотопов методом положительных лучей, то нужно сказать, что принципиально этим методом достижимо совершенное разделение, потому что здесь только нужно, оставив в экране щель на месте, куда попадают частицы определенной массы, заставить их после щели попасть в собирательный сосуд или связать их как-нибудь иначе, например химическим способом или абсорбцией. Однако, не говоря уже о чисто экспериментальных трудностях такого собирания частиц, даже при полном их улавливании этот метод может дать только микроскопические количества чистых изотопов. Астон подсчитывает, например, что при полном улавливании частиц и при ионном токе, достигающем 5 мА (что получить уже трудно), через 100 сек. работы прибора можно получить $0,1 \text{ mm}^3 \text{ Ne}^{20}$ и $0,01 \text{ mm}^3 \text{ Ne}^{22}$, при давлении порядка обычных давлений в разрядных трубках, т. е. ничтожно малые количества.

Однако в 1930 г. Яковлев (Москва)¹ опубликовал результаты своей попытки разделить изотопы неона при помощи описанного метода¹. В приборе, в основном устроенном, как масс-спектрограф Астона, пучки положительных лучей, расположенных по массам, заставляли падать на флюоресцирующий экран с одним отверстием. Любой ионный пучок (состоящий из ионов одинаковых масс и зарядов) с помощью изменения магнитного поля мог быть приведен к этому отверстию. За отверстием помещалась вращающаяся платформочка с десятью стеклянными ампулками, которые попеременно можно было подставлять под действие положительных лучей. Отдельная ампулка представляла собой стеклянный шарик, снабженный капиллярами, из которых один был открыт, а другой оканчивался воронкой, заклеенной сверху стеклянной пленкой толщиной $0,5 \mu$. Ампулки помещались на вращающейся платформе в прибор, из последнего откачивался воздух, затем открытый капилляр запаивался помостью сфокусированного пучка катодных лучей, и эвакуированные ампулки подставлялись под действие положительных лучей через тонкую пленку на воронке. Пленка должна при достаточно высоком разрядном потенциале пропускать достаточное количество положительных лучей. Приводя к отверстию в экране пучок ионов $(\text{Ne}^{20})^+$ или $(\text{Ne}^{22})^+$, можно было ожидать нахождения в различных ампулках разных изотопов.

После экспозиции, не впуская воздуха в прибор, от ампулок отпаивались капилляры, ведущие к воронкам, так что оставался стеклянный шарик, наполненный тем или иным изотопом неона в количестве приблизительно $0,03 \text{ mm}^3$. Содержимым ампулок на-

полнялись гейсслеровы трубы, и спектр их свечения исследовался при помощи дифракционной решетки, дающей во втором порядке точность до 0,0006 Å. Спектры предполагаемых Ne²⁰ и Ne²² оказались вполне тождественными, но автор видит причину этого в том, что ожидаемое смещение линий вследствие влияния массы ядра для неона не должно превышать 0,0005 Å. Попытка анализировать содержимое ампулок с помощью масс-спектрометра оказалась неудачной из-за слишком малых количеств газа. Яковлев оставляет открытым вопрос о результатах своего опыта. Нужно заметить, однако, что еще в 1927 г. Гансеном² установлено, что линии неона имеют сверхтонкую структуру, происходящую от изотопии, и в 1932 г. Герц, при разделении изотопов неона пользовался наблюдениями над изменением интенсивности линий сверхтонкого строения неона для определения изменения концентрации изотопов. Поэтому Яковлеву нетрудно было, пользуясь спектральным прибором высокой разрешающей силы, установить, действительно ли им было достигнуто разделение неона или нет. До сих пор он этого не сделал, а потому разделение им изотопов неона приходится считать сомнительным.

Только в 1934 г. Олифанту с сотрудниками³⁴ удалось добиться разделения при помощи массспектрометра изотопов лития. Пока появилось лишь краткое сообщение о результатах, подробности опыта еще не описаны а потому мы вынуждены ограничиться лишь указанием на то, что авторы получили в очень чистом виде изотопы Li⁶ и Li⁷ на двух отдельных металлических дисках, на которые направлялись ионные пучки, разделенные в электрическом и магнитном полях. Ионный ток достигал нескольких миллиампер. Для того чтобы связать ионы лития с поверхностью дисков, на которые они попадали, диски охлаждались жидким азотом. Было получено каждого из родов изотопов лития в количестве порядка одного микрограмма.

5. РАЗДЕЛЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

Как уже отмечалось выше, линии атомных спектров разных изотопов одного^{*} элемента, поскольку можно пренебречь разностью масс изотопов по сравнению с их массой, почти одинаковы. Во всяком случае различие их может быть установлено лишь с помощью приборов высокой разрешающей силы; обычные спектральные приборы не в состоянии разрешить „сверхтонкую структуру“ атомных линий, происходящую от изотопии. Но для молекулярных спектров, строение которых существенно зависит от масс ядер атомов, составляющих молекулу, уже и обычными приборами можно в некоторых случаях установить наличие изотопии элементов, входящих в рассматриваемое вещество.

Молекулярные спектры имеют вид полос, группирующихся в системы; полосы в свою очередь делятся на отдельные линии, которых очень много и они густо заполняют данный участок

спектра. Такое усложнение спектра по сравнению с атомными спектрами, которые состоят из сравнительно небольшого числа отдельных линий, обусловливается тем, что молекула, кроме электронных уровней энергии, имеет еще колебательные и вращательные. Происхождение определенной линии молекулярного спектра обязано как изменению электронного состояния, так и изменению колебательного и вращательного движений молекулы. Так как для вращательных и колебательных уровней энергии существенны величины масс ядер атомов, то для молекул одинаковых химически, но содержащих различные изотопы, эти уровни энергии различны. Поэтому неодинаковыми будут и частоты испускаемых или поглощаемых этими молекулами линий. Вместо одного полосатого спектра получаются два, три или больше (в зависимости от числа возможных изотопических сочетаний) почти одинаковых спектров, несколько смешанных друг относительно друга. Можно рассматривать такой спектр как результат расщепления отдельных линий полосатого спектра в дублет, триплет и вообще в мультиплет.

Для двухатомной молекулы, состоящей из одного простого элемента атомного веса μ , и элемента, имеющего изотопы атомных весов μ_1 и $\mu_1 + \Delta$, теория дает разность частот, происходящую от различных энергий вращения:

$$\Delta\nu_r = \frac{m^2\hbar}{8\pi^2r^2} \left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_1 + \Delta} \right), \quad (1)$$

где m есть целое число, пробегающее ряд значений 0, 1, 2, ... и характеризующее уровень энергии вращения (вращательное квантовое число), \hbar — постоянная Планка и r — расстояние между ядрами атомов, составляющих молекулу.

Для разности частот, происходящей от различных энергий колебания, получим:

$$\Delta\nu_v = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{M} \frac{\mu}{\mu_1} \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu_1}} (\sqrt{k} n - \sqrt{k'} n'), \quad (2)$$

причем k и k' суть константы, характеризующие силы упругости в колеблющейся молекуле в основном и возбужденном состояниях (знак ' относится к возбужденному), n и n' — колебательные квантовые числа соответствующих состояний, а $M = \mu + \mu_1 + \Delta$ — масса более тяжелой молекулы из двух возможных.

Обе разности частот (1) и (2) налагаются и общее изменение частоты равно:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_r \pm \Delta\nu_v. \quad (3)$$

Таким образом вместо одной линии полосатого спектра, для спектра двухатомных молекул получаем двойные линии, расстояния между компонентами которых в шкале частот равны $\Delta\nu$. Такое расщепление линий в дублет будет, конечно, лишь у двухатомных молекул, которые, как было предположено, состоят из одного простого элемента, и другого, имеющего только два изотопа.

Относительные интенсивности компонент получающихся дублетов соответствуют относительным количествам изотопов в смеси.

В более сложных случаях, когда оба элемента, входящие в молекулу, имеют изотопы, либо когда молекула состоит более чем из двух атомов, из которых иные могут иметь несколько изотопных модификаций, теория значительно усложняется. Однако и в этом случае мы должны получить мультиплетность полос, и расщепление компонент мультиплетов должно увеличиваться с увеличением разности квантовых чисел ($n - n'$).

Можно ли пытаться разделить изотопы фотохимическим способом?

Известно, что при химических реакциях происходят перегруппировки электронных орбит и изменения вращательных и колебательных энергий молекулы. Возможность химических реакций обусловливается валентностью, которая зависит от строения самого внешнего электронного слоя. Если действовать на атом или молекулу светом, то, если свет поглощается, происходит перегруппировка внешних электронов, могущая сопровождаться изменением состояний колебания и вращения молекулы. Иначе говоря, поглощенный квант света может изменить валентность молекулы, что при определенных условиях может привести к некоторой реакции.

Кроме того, если при поглощении света происходит диссоциация химически бездейственной молекулы на химически активные атомы, то и в этом случае свет тоже может привести к той или иной химической реакции. Так, например, соединение водорода с хлором в хлористый водород начинается только на свету, в котором присутствуют частоты, способные активировать хлор (возбудить молекулу Cl_2 или привести ее к распаду).

Так как молекулы хлора, составленные из различных изотопов (35 и 37), должны несколько отличаться положениями полос поглощения, то можно думать, что если облучать смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ очень узким спектральным участком, то молекулы одного сорта должны вступать в реакцию сильней, чем другого. Если реакция приводит при этом к отделению прореагировавших молекул из общей смеси, то можно ожидать, что таким путем удастся разделить изотопы.

Первым опытом этого рода был опыт Мертона и Хартли (1920), которые пытались выделить фотохимическим путем Cl^{37} из смеси обычного хлора и водорода. Однако их попытка не увенчалась успехом. Они освещали смесь водорода и хлора светом полуваттной лампы, пропуская свет предварительно через фильтр из обычного хлора. Так как в обычном хлоре преобладают молекулы Cl^{35} Cl^{35} (отношение количеств $\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37}$ приблизительно 3 : 1), то ожидалось, что свет, прошедший через него, во втором сосуде, где находилась смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, главным образом будет поглощаться молекулами Cl^{37} Cl^{37} , потому что в фильтре преимущественно поглощаются частоты, действующие на Cl^{35} Cl^{35} . Более тяжелые моле-

кулы Cl^{37} Cl^{37} будут, следовательно, в большем количестве вступать в реакцию, а потому получающийся хлористый водород должен иметь больший молекулярный вес.

Однако теперь известно, что при образовании хлористого водорода в смеси хлора и водорода получается цепная реакция, при которой может образоваться до 10^6 молекул HCl . От этой цепи нельзя требовать предпочтения одного изотопа другому, так что даже, если при первичной реакции с водородом соединяется Cl^{37} , то в дальнейшем развитии цепи подобная избирательная реакция нарушается. Кроме того, как указывают немецкие исследователи Кун и Мартин³, сомнительно, что место наибольшей пропускательной способности обычного хлора совпадает именно с полосой поглощения Cl^{37} Cl^{37} , ввиду того, что спектр поглощения хлора очень сложен. Повидимому, для разделения изотопов фотохимическим способом нужно пользоваться другими фотохимическими реакциями.

Единственной пока попыткой фотохимического разделения, давшей положительные результаты, является попытка Куна и Мартина³ разделить изотопы хлора при разложении фосгена (COCl_2) под действием света. Предварительное сообщение об этом исследовании появилось в октябре 1932 г., а подробное — в начале 1933 г. В соответствии с существованием двух изотопов хлора возможны три молекулы фосгена: $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{35}$, $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ и $\text{COCl}^{37}\text{Cl}^{37}$, относительные количества которых пропорциональны числам 11,2 : 6,7 : 1, что вытекает из того, что обычный хлор состоит из 77% изотопа Cl^{35} и 23% Cl^{37} .

Соответственно этим трем видам молекул каждая колебательная полоса спектра фосгена расщеплена в триплет, интенсивности компонент которого относятся тоже, как 11,2 : 6,7 : 1; что подтверждает изотопическую природу этого расщепления.

Ранее было установлено, что в парах фосгена при комнатной температуре и давлениях до 760 мм имеется сплошное поглощение, начинающееся при 3050 \AA , увеличивающееся в интенсивности в короткую сторону спектра; при дальнейшем продвижении в ту же сторону выявляется колебательная и вращательная структура. Около 2750 \AA , сначала для отдельных, а при 2720 \AA для всех полос тонкая структура исчезает, т. е. отдельные линии ее сливаются и полоса становится сплошной. Это происходит вследствие так называемой предиссоциации, при которой продолжительность жизни молекулы становится очень малой. Вследствие такого укорочения жизни молекула, не успев претерпеть изменения в состоянии своего вращения, распадается, а так как вращательная структура происходит от изменения вращения молекулы, то при этом дискретный спектр превращается в диффузный.

Как показывают опытные исследования, с появлением спектра предиссоциации всегда совпадает начало фотохимической реакции. Поэтому, если бы нам удалось найти такую область спектра по-

глощения фосгена, где бы уже началась предиссоциация для молекул фосгена одного сорта и если бы эта область была свободна от линий молекул другого изотопного состава, и облучать фосген узким спектральным участком, соответствующим этой области, то можно думать, что разлагаться светом будет фосген только данного изотопного состава. Если бы нам удалось собрать продукты разложения, то мы получили бы определенный изотоп хлора. Однако у границы предиссоциации спектр настолько густ, что выделить такой спектральный участок не представляется возможным, область предиссоциации молекул одного изотопического состава затушевывается скождением тонкой структуры молекул другого состава. Поэтому приходится искать такое место в спектре поглощения, где линии не настолько густы и где все еще возможно фотокимическое разложение.

Таким условиям удовлетворяет тройной максимум поглощения фосгена $2817,54 \text{ \AA}$, $2818,25 \text{ \AA}$, $2818,96 \text{ \AA}$, происходящий от наличия молекул фосгена, содержащих соответственно $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$, $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$ и $\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}$. Сравнивая положения этих компонент триплета с положениями атомных линий различных элементов, авторы находят очень интенсивную и изолированную линию искрового спектра алюминия ($2816,179 \text{ \AA}$), близкую к первой из указанных компонент.

Если поэтому подвергать фосген действию этой линии, то ее преимущественно будут поглощать молекулы $\text{COCl}^{35}\text{Cl}^{35}$. Поглощения исключительно этими молекулами сжидать нельзя, так как, помимо прерывного спектра поглощения в этой области, имеется и интенсивный сплошной фон, для которого коэффициент поглощения составляет примерно 76% общей абсорбции этой алюминиевой линии внутри рассматриваемой полосы. Поэтому нужно принять, что 76% молекул абсорбируют непрерывно и в случае разложения дают обычный хлор (нормальную смесь изотопов), а остальные 24% поглощают прерывно и в случае диссоциации дают Cl^{35} . Если принять, что все молекулы, поглотившие линию $2816,179 \text{ \AA}$, действительно диссоциируют, то при указанном предположении о количестве молекул, поглащающих прерывно, подсчет дает изменение атомного веса хлора, выделенного таким образом из фосгена $\Delta A = 0,12$ единицы атомного веса. Точность определения атомного веса хлора позволяет учесть эту разницу.

Однако на самом деле нужно ожидать худших результатов. Действительно, во-первых, часть молекул, поглотивших линию $2816,179 \text{ \AA}$, может вовсе не диссоциировать, а отдать полученную энергию либо излучением (флюоресценция), либо при помощи удара второго рода, т. е. такого столкновения молекул возбужденной и невозбужденной, при котором первая молекула передает энергию своего возбуждения второй, отчего последняя может возбудиться (или же приобрести добавочную кинетическую энергию

движения), а первая переходит в нормальное состояние. Так как удары второго рода возможны со всеми сортами молекул, то их наличие приведет к ухудшению избирательного разложения фосгена.

Процесс расщепления молекулы фосгена таков: $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$, причем поглощается большое количество энергии. Вследствие того, что реакция сильно эндотермична, едва ли можно бояться цепной реакции. Однако при распаде возможны вторичные реакции, после которых наряду с фосгеном получим свободный Cl, Cl₂ и соединения CO и COCl. Эти вещества могут вновь соединяться и давать фосген. Этой нежелательной реакции можно помешать, если уменьшить продолжительность жизни атома Cl и радикала COCl и уменьшить концентрацию CO и Cl₂. Уменьшения концентрации можно, достигнуть, заставляя фосген под давлением около 1000 мм течь через облучаемое пространство с такой скоростью, чтобы выходящая оттуда смесь газов содержала не больше 0,1 мм хлора и окиси углерода. Атомный хлор с неразложенным фосгеном может дать еще COCl₃, а это соединение может давать дальнейшие реакции, могущие привести к замене первоначально присоединенного атома хлора другим атомом, выделившимся из соединения. Чтобы быстро удалять атомы хлора и радикал COCl, фосген перед входом в освещаемый сосуд насыпался парами иода при комнатной температуре и парциальном давлении около 0,13 мм. Тогда атом хлора или радикал COCl входят с молекулой J в соединение ClJ или ClJ + CO с освобождением атома иода, возможно в возбужденном состоянии. Последний не соединяется с фосгеном и энергии его возбуждения недостаточно для того, чтобы разбить фосген на CO + Cl₂, так что свободный атом иода не опасен. Таким образом большая часть атомов хлора связывается в ClJ, а эти последние, реагируя со свободными атомами хлора, дают Cl₂, освобождая атом J. Получающийся хлор или же ClJ должен быть обогащен изотопом Cl³⁵.

Чтобы отделить Cl₂ и ClJ от остальной смеси, газ пропускался через твердую иодистую ртуть. Тогда хлор и хлористый иод, реагируя с HgJ₂, давали твердую хлористую ртуть и иод: $\text{HgJ}_2 + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{J}_2$ и $\text{HgJ}_2 + 2\text{ClJ} = \text{HgCl}_2 + 2\text{J}_2$, в то время как чистый фосген в реакции с HgJ₂ не входил. Связанный в твердое соединение, хлор мог долго сохраняться, а освобождаемый иод пускался в круговой процесс. CO не входил в реакцию и от времени до времени удалялся из установки.

На рис. 1 приведена схема опыта. После откачки установки до 10^{-4} мм, в систему трубок впускалось 200 г фосгена, сосуд A₁ охлаждался жидким воздухом и фосген конденсировался в нем. Затем закрывался клапан v при помощи впуска ртути из K и прекращалось охлаждение наполненного жидким фосгеном сосуда A₁. Для этого сосуд Дьюара с жидким воздухом, в который A₁ был погружен, заменился сосудом Дьюара, наполненным водой при 14°С. В то же время такой же сосуд с тающим льдом подвешивался под A₂.

Вследствие разности температур между A₁ и A₂ устанавливались

лась разность давлений около 400 мм и фосген из сосуда A_1 начинал переходить в A_2 . Капилляр k служил для того, чтобы замедлить скорость перегонки фосгена из сосуда A_1 в A_2 и подбирался такого сечения, чтобы при этих условиях 200 г фосгена перегнались в A_2 в течение трех суток. По пути пары фосгена в коленчатой трубке U насыщались парами иода и шли через a и облучаемый сосуд B в трубку b с иодистой ртутью. Трубка a наполнялась иодистой ртутью лишь для того, чтобы при обратной перегонке фосгена связать небольшое количество хлора из идущих из B остатков. Трубки l , L и M служат для отделения от фос-

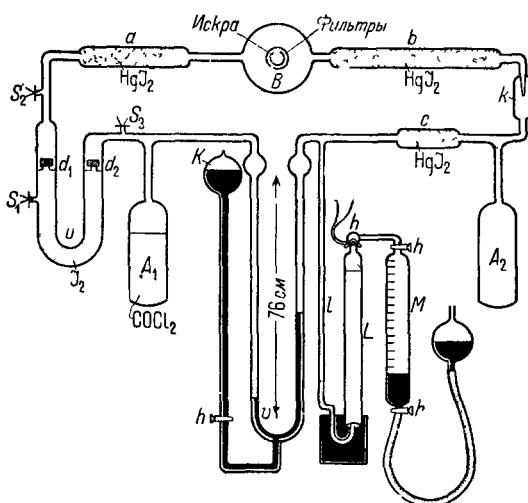


Рис. 1.

гена небольшого количества CO ; в детали этого промывания не входим. После очистки фосгена от окиси углерода, A_1 и A_2 приводились к одинаковой температуре и клапан v открывался подъемом ртути в K . Таким образом A_1 и A_2 сообщались между собой, после чего A_1 охлаждался льдом и вследствие этого в него в течение 1—2 час. перегонялся фосген; по окончании перегонки клапан v закрывался и процесс начинался сначала.

Алюминиевая искра внутри сосуда B была окружена тройной системой фильтров, пропускающей только линию 2816,179 Å. Освобожденный хлор замещал иод в трубке b с HgJ_2 . Трубка c ставилась лишь из предосторожности, в действительности весь хлор оставался в b , а в c были обнаружены лишь следы HgCl_2 .

После длительного повторения описанных процессов (опыты продолжались полгода) содержимое трубки b шло для измерения атомного веса, связанного в HgCl_2 хлора.

Результаты исследования таковы:

- | | |
|--|----------|
| 1. Атомный вес обычного хлора | 35,455 |
| 2. Атомный вес хлора, полученного фотохимически, | 35,430 |
| | и 35,431 |

Следовательно, получен хлор атомного веса на 0,0245 единиц меньшего, чем обычный хлор. Причины значительно меньшего изменения атомного веса, чем ожидающиеся были, повидимому, те, которые указаны выше.

Результат этот, конечно, по абсолютной величине невелик, но он интересен как первая удавшаяся попытка фотохимического разделения изотопов. Здесь экспериментально показано, что между изотопами, кроме различия в массах, имеется и некоторое химическое различие, которое, однако, может быть обнаружено лишь при особо чистых условиях реакции. В рассмотренном случае это химическое различие между изотопами проявляется в том, что при совершенно однородных условиях, а именно, при помещении в поле излучения, в котором линия 2816,179 Å исключительно интенсивна, одно изотопическое соединение оказывается стабильней, чем другое.

6. РАЗДЕЛЕНИЕ ДИФФУЗИЕЙ И ИСПАРЕНИЕМ

В 1896 г. лорд Рэлей показал теоретически, что при диффузии смеси газов через пористый материал наступает обогащение продиффундировавшего через перегородку газа легкими составляющими смеси, а остатка — тяжелыми, причем обогащение остатка может быть выражено формулой:

$$r = \sqrt[k]{\frac{V}{v}}, \quad (4)$$

где V — начальный и v — конечный объемы газа, $k = \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1}$, при этом m_2 — масса молекулы тяжелой составляющей смеси, а m_1 — легкой.

Обогащением r называется отношение

$$r = \frac{y}{x} : \frac{Y}{X},$$

где y — количество молекул одного сорта (здесь более тяжелых), x — количество молекул другого сорта (легких) в конце рассматриваемого процесса; Y и X — соответственные количества в начале процесса диффузии.

Мы видим, что обогащение r тем больше, чем больше отношение объема газа, пропущенного через пористый материал, к объему остатка его перед перегородкой и тем меньше, чем больше показатель корня k .

Так как изотопы одного и того же элемента прежде всего отличаются массой, то понятно, что сразу же после открытия изото-

пии элементов возникают попытки разделить изотопы способом диффузии.

В 1913 г. на собрании Британской ассоциации в Бирмингеме Астоном было доложено о результатах его работы по обогащению нормальной смеси неона тяжелым и легким изотопами. Ему удалось при помощи многократной диффузии получить две порции неона, атомные веса которых оказались равными 20,15 и 20,28, в то время как атомный вес обычного неона равен 20,2. Опыты Астона являются первыми по разделению изотопов.

Сравнивая возможности разделения диффузией изотопов неона и хлористого водорода, находим показатель корня в формуле Рэлея для Ne $k = 21$, а для HCl $k = 37$. Следовательно, при равных V и v легче обогатить каким-либо изотопом неон. Однако большие количества неона получить и хранить затруднительно, тогда как хлористый водород может быть легко получен в любых количествах, поэтому в смысле отношения $\frac{V}{v}$ мы находимся при работе с хлористым водородом в гораздо лучших условиях. Кроме того, очистка неона представляет большие трудности, отчего всегда будет существовать известная доля неуверенности в правильности определения атомного веса неона, в то время как хлористый водород легко подвергается очистке.

Вследствие этих соображений американские исследователи Гаркинс и его сотрудники предприняли серию опытов по разделению изотопов хлора путем диффузии газообразного хлористого водорода через стенки пористых трубок. Эти опыты начались в 1916 г., но затем, прерванные войной, прекратились, и лишь в 1920 г. были установлены первые результаты. В этом году появилось сообщение Гаркинса и Брокера, которые получили около 10 г хлора атомного веса 35,515, т. е. на 0,055 единиц атомного веса большего, чем атомный вес обычного хлора. Для этого им пришлось пропустить через аппарат около 19 000 л хлористого водорода при атмосферном давлении.

В 1921 г. Гаркинс и Гэйс⁴ опубликовали описание своей установки, которая оставалась в основном такой же во всех последующих опытах Гаркинса с сотрудниками.

Установка состояла (рис. 2) из пяти одинаковых стеклянных ячеек, снабженных пористыми трубками, через которые последовательно проходил тщательно высущенный газообразный HCl. При этом через пористые стенки трубок преимущественно проходили более легкие молекулы HCl³⁵ и увлекались потоком сухого воздуха в поглотитель. Последний представлял собою ряд стеклянных труб, наполненных чистой водой, поверхность которой оставлялась свободной; вдоль нее протекал HCl и быстро поглощался в воде. Более тяжелые молекулы HCl³⁷ хуже диффундировали через стенки трубок и преимущественно проходили всю систему пористых трубок. По выходе из системы тяжелая фракция поглощалась в таком же поглотителе, как и легкая.

Из образовавшейся в поглотителях соляной кислоты добывался NaCl , содержащий первые легкую и тяжелую фракции хлора. NaCl , получавшийся таким путем, в свою очередь служил для генерирования газообразного HCl , который пускался в повторный процесс, для каждой фракции отдельно. Таким образом получались все более и более разделенные порции хлора.

После третьей диффузии Гаркинсом и Гэйсом было получено 100 г хлора атомного веса 35,494, т. е. имеющего атомный вес

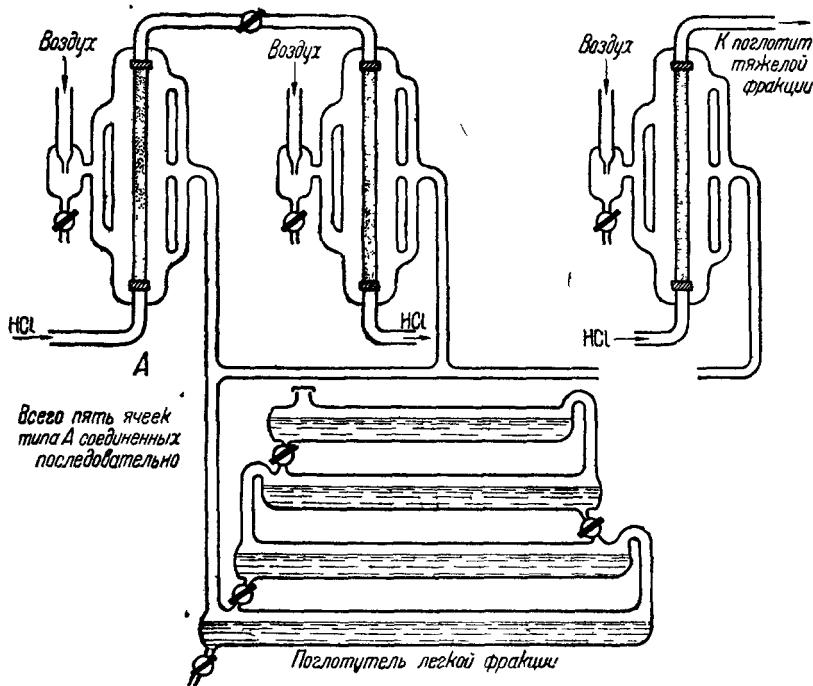


Рис. 2.

на 0,034 единицы атомного веса больший, чем обычный хлор. Четвертая диффузия дала 9 г хлора атомного веса 35,498 ($\Delta M = +0,038$).

Кроме того, авторы получили по несколько килограммов хлора, атомный вес которого был заметно больше или меньше нормального, который принимался равным 35,460.

В этой работе употреблялись пористые трубы с довольно крупными порами, поэтому эффективность процесса несколько ниже, чем в опытах Гаркинса и Брокера.

Все работы по разделению изотопов хлора путем диффузии HCl производились при атмосферном давлении. Однако без сомнения более эффективна вакуумная диффузия, при которой газ диффундирует через стенку в вакуум. Давление на стороне с высоким

давлением (т. е. где находится тяжелая фракция) должно поддерживаться такой величины (например 10 мм), чтобы средняя длина свободного пути молекул газа была того же порядка, как и диаметр пор. Низкое давление помогает проходу молекул через поры, а также перемешиванию газа. Но при диффузии в вакууме значительно возрастает объем газа на единицу массы и возникают некоторые экспериментальные затруднения. Поэтому Гаркинс с сотрудниками производили свои опыты при атмосферном давлении.

В 1924 г. Гаркинс и Лайджетт⁵ получили увеличение атомного веса тяжелой фракции на 0,043 единицы.

Далее, в 1926 г. Гаркинс и Дженкинс⁶ занялись легкой фракцией, пользуясь по существу тем же методом, что и раньше, только несколько видоизменив форму отдельных ячеек. Кроме того, авторы применяли метод смешения некоторых фракций, исходя из приблизительно одинакового их состава, при дроблении начального количества газа на большое число порций во время хода процесса.

Они получили 28 г хлора атомного веса 35,418, т. е. на 0,039 единиц уменьшили его атомный вес. Если сравнить этот результат с результатом Гаркинса и Брокера, которые получили тяжелую фракцию с атомным весом на 0,055 единиц больше нормального, то для этих двух крайних порций получаем разность атомных весов $\Delta M = 0,094$ единицы. Это как будто бы максимальное разделение, достигнутое для хлора. Конечно, о разделении изотопов по существу здесь говорить нельзя, тут мы имеем только обогащение и то очень незначительное тем или иным изотопом. Действительное разделение при помощи диффузии достигнуто лишь в 1932 г. немецким исследователем Герцем по собственному методу. В 1933 г. сотрудник Герца, Гармсен, несколько усовершенствовав метод, добился еще более значительных успехов. К рассмотрению их опытов мы вернемся позже.

Сведем в одну таблицу результаты попыток различных авторов обогатить хлор тем или иным его изотопом.

Автор	Год	Способ	ΔM	Получено г
Гаркинс и Брокер . . .	1920	Диффузия	+ 0,055	10
Бренштед и Хэвэши . . .	1921	Испарение	+ 0,02	См. ниже
Гаркинс и Гэйс	1921	Диффузия	+ 0,038	9
Гаркинс и Лайджетт . . .	1924	"	+ 0,043	
Гаркинс и Дженкинс . . .	1926	"	- 0,039	28
Кун и Мартин	1933	Фотохимич.	- 0,0245	

Рассмотрим теперь попытки разделения изотопов ртути, или вернее изменения удельного веса крайних ее фракций. Ртуть имеет очень много изотопов, во всяком случае семь (196, 198, 199, 200,

201, 202, 204), так что отделить их друг от друга в действительности очень трудная задача.

Х. Уайлд еще в 1874 г. заметил, что плотность ртути несколько зависит от способа ее перегонки; то же явление в 1883 г. наблюдал Марек. Это объясняется тем, что при испарении жидкости поверхность ее работает как пластинка с порами молекулярных размеров и оказывается это в особенности при низком давлении. Более легкие частицы вылетают из жидкости с большими скоростями (так как скорости обратно пропорциональны квадратным корням из масс), но имеют большую вероятность из парообразной фазы снова перейти в жидкую. Поэтому желателен такой процесс, когда вылетевшие молекулы сразу конденсировались бы где-либо в другом месте, чтобы они не были в состоянии вернуться обратно. Тогда концентрация тяжелых молекул в остатке жидкости будет увеличиваться, а в конденсате уменьшаться. Впервые этот метод применили Бренштед и Хэвеши⁷ для разделения изотопов ртути (1920).

Нужно было добиться того, чтобы перемещение молекул ртути вследствие молекулярного движения помешало накоплению тяжелого изотопа в поверхностном слое, что должно происходить ввиду преимущественного вылета легких частиц. Среднее перемещение молекул ртути равно $5 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Если через квадратный сантиметр испаряется не больше $5 \cdot 10^{-3}$ см³ в одну секунду, то указанного накопления в поверхностном слое не будет. Поэтому Бренштед и Хэвеши пользовались невысокими температурами испарения ртути — от 40 до 60°.

Испарение производилось в высоком вакууме. На расстоянии 1—2 см от поверхности испарения находилась конденсирующая поверхность, охлаждаемая жидким воздухом. На ней примерзали вылетевшие атомы ртути, и ввиду небольшой длины их полета возможность толкновения между ними практически исключалась. Изменение концентрации изотопов определялось по изменению плотности конденсата и остатка. Если принять плотность обычной ртути за единицу, то первые результаты авторов были таковы:

Конденсированная ртуть	0,999981
Остаток ртути	1,000031

Позже, употребив в качестве исходного материала 2700 см³ ртути, получив из нее небольшие крайние порции по 0,2 см³ и применяя систематическую фракционировку, те же исследователи добились таких результатов:

Легкая фракция	0,99974
Тяжелая фракция	1,00023

что соответствует уменьшению среднего атомного веса для легкой фракции на $\Delta M = -0,052$ единицы и увеличению атомного веса тяжелой на $\Delta M = +0,046$ единицы. Тот же метод Бренштед и

и Хэвеши применили к разделению изотопов хлора, выпаривая при -50° раствор HCl в воде, получив изменение атомного веса хлора немного больше, чем на 0,02 единицы.

По тому же принципу Эгертон и Ли⁸ производили в 1922 г. разделение изотопов цинка (изотопы 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70) и получили плотность оставшегося от испарения цинка равной 1,00026 ($\Delta M = +0,017$), а перегнанного 0,99971 ($\Delta M = -0,018$), если плотность обычного цинка равна единице.

В том же 1922 г. при помощи метода Бренштеда и Хэвеши Мэлликен и Гаркинс⁹ разделяли изотопы ртути и получили разницу в атомном весе между крайними фракциями равной 0,027 единицы.

В 1923 г. Мэлликен¹⁰ применил для разделения изотопов ртути комбинированный метод, соединяя для получения большей эффективности процесса испарение ртути с диффузией ее паров через пористые перегородки. В каждой из систематически повторявшихся операций пары ртути при низком давлении (около 5 мм), получающиеся испарением при таких условиях, что получалось частичное разделение, дифундировали через пористые перегородки, что приводило к дальнейшему разделению изотопов.

Вся установка состояла из шести одинаковых единиц, которые работали независимо одна от другой, но таким образом, что продукты одной ячейки использовались как исходный материал для последующих ячеек.

Отдельная ячейка (рис. 3) работала следующим образом. В сосуде *H*, который мог быть наполнен и опорожнен с помощью трубы *F*, доходящей до его дна, производилось испарение ртути. Ртутные пары проходили через трубку *N* с наклеенной при помощи жидкого стекла трубкой *M* из ватманской бумаги, частью дифундировали через стенки последней (легкая фракция), частью проходили выше и конденсировались в утолщении *O* трубки *N* и в спирале *P* над ней, охлаждаемой водой. Конденсирующаяся в этих местах ртуть стекает через поднимающиеся пары в сосуд *H*, вновь испаряется, часть паров опять проходит через стенки трубки *M*, а часть конденсируется и стекает обратно и т. д. Пары ртути, продифундировавшие через стенки бумажной трубки, конденсируются на внутренней поверхности охлаждаемой извне трубы *J* и стекают вниз. Из прибора эта ртуть может быть выпущена через трубку *A*, снабженную внизу краном. Полученная таким образом

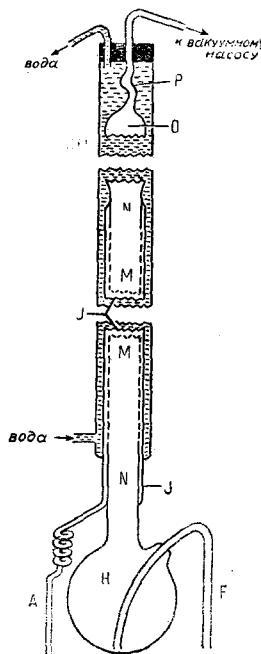


Рис. 3.

ртуть представляет собой легкую фракцию, а остаток в сосуде *H* — тяжелую.

Ход всего процесса таков. При наполнении отдельной ячейки в сосуд *H* вводилась в большом количестве легкая фракция, произведенная ранее. При ходе диффузии плотность осстатка в сосуде *H* возрастила. Первоначально произведенные фракции все большей плотности постепенно вводились в сосуд *H*, а прориф-фундированная ртуть удалялась в последовательных долях, объем которых составлял приблизительно 30 % объема ртути, содержащейся в сосуде. Процесс продолжался до тех пор, пока последняя из прежних обогащенных фракций не была введена в систему и остаток в сосуде *H* не становился слишком малым.

Тогда оставшаяся в сосуде *H* ртуть удалялась через трубку при помощи давления воздуха, напускавшегося в *H*; эта ртуть представляла собой крайнюю тяжелую порцию. При повторении такой серии операций наиболее и наименее плотные фракции становились все более разделенными.

За несколько недель нерегулярной работы Мэлликен получил две крайние порции ртути, каждая из которых содержала по 22 см³ (300 г), причем увеличение атомного веса тяжелой фракции составляло $\Delta M = +0,0504$ единицы, а уменьшение атомного веса легкой $\Delta M = -0,0512$. Как видим, он получил разделение того же порядка, что и полученное Бренштедом и Хэвеши, однако количества обогащенной ртути, полученные Мэлликеном, приблизительно в 100 раз больше, чем у названных авторов, а это должно учитываться при оценке результатов, так как, если свести эти 22 см³ к 0,2 см³, можно добиться дальнейшего сильного увеличения обогащения. Несомненно, прибором Мэлликена можно получить значительно более высокое разделение.

Гаркинс и Мортирский¹¹ разработали аппарат из стали, действующий по принципу Бренштеда и Хэвеши, но более быстро.

Наконец, по методу Мэлликена (комбинация диффузии с испарением) с аппаратурой почти совершенно такой же, за исключением усовершенствований для ускорения смены бумаги, через которую идет диффузия (что нужно от времени до времени делать), производили разделение ртути Гаркинс и Мортимер в 1928 г.¹². Они получили 7,5 см³ ртути атомного веса на 0,0962 единицы выше, чем обычная ртуть, и 8 см³ ртути атомного веса, на 0,0931 единицы меньше, чем обычная. Таким образом общее разделение между крайними порциями достигало 0,189 единицы атомного веса. Но наиболее тяжелая и наиболее легкая фракции содержали примерно по 100 г ртути, и по заявлению авторов при помощи малого аппарата можно было меньше чем в один день увеличить общее разделение до 0,23 единицы, а при использовании добавочных порций до 0,25 единиц. Это требует лишь сведения объема в конечных порциях до ~0,2 см³, т. е. до объема крайних фракций, полученных Бренштедом и Хэвеши. Итак, Гаркинс и Мортимер получили 7,5 см³ ртути атомного веса 200,706 ($\Delta M = +0,0962$)

и 8 см^3 ртути атомного веса 200,517 ($\Delta M = -0,0931$). До сих пор большего обогащения изотопов ртути не достигнуто; нужно указать также, что только в августе 1932 г. было достигнуто лучшее разделение изотопов другого элемента (неона).

Авторы считают, что по отдельным изотопам ртути результаты их опытов выглядят следующим образом:

Изотоп	198	199	200	201	202	204
Начальное содержание в процентах	12,90	16,13	22,58	9,68	32,26	6,45
Процент содержания в легкой фракции	14,09	17,01	23,00	9,52	30,65	5,73
Процент содержания в тяжелой фракции	11,51	15,03	21,96	9,83	34,23	7,45

Сопоставим друг с другом главнейшие результаты обогащения ртути. $+\Delta M$ обозначает увеличение атомного веса тяжелой фракции, $-\Delta M$ — уменьшение атомного веса легкой фракции; v_+ и v_- — объемы тяжелой и легкой фракции соответственно.

Автор	$+\Delta M$	$-\Delta M$	v_+ в см^3	v_- в см^3
Бренштед и Хэвеши	0,046	0,052	0,2	0,2
Гаркинс и Мадорский	0,052	0,044	0,28	0,32
Мэлликен	0,0504	0,0512	22,0	22,00
Гаркинс и Мортимер	0,0962	0,0931	7,50	8,00

Если учитывать количество ртути и степень обогащения, то очевидно, что мы выписали результаты в порядке улучшения результатов разделения.

Перейдем теперь к упоминавшимся выше работам по выработке новой, более совершенной, методики разделения изотопов при помощи диффузии и применению ее к разделению изотопов неона.

Идея этого в высшей степени остроумного и простого по существу метода принадлежит Герцу (Берлин). Она была опубликована в 1932 г.¹⁸ вместе с результатами применения этого плодотворного метода к разделению изотопов неона. Сущность метода заключается в том, чтобы заставить процесс идти автоматически до тех пор, пока не наступит стационарное состояние в смысле

прекращения дальнейшего разделения, степень которого определяется конструкцией приборов.

Вся аппаратура состоит из одинаковых ячеек, типа, показанного на рис. 4, и соединенных последовательно. R и S — две пористые трубы, разделяющие газ, вступающий в каждую из них, на две части различного состава по отношению к концентрации молекул разной массы, входящих в состав газовой струи. Газ вступает в ячейку через A , идет по первой пористой трубке R , причем часть газа, обогащенная легкими молекулами, проходит через стенки трубы R и через B , при помощи ртутного насоса откачивается ко входу в соседнюю правую ячейку. Оставшаяся смесь газов, обогащенная тяжелой компонентой, идет через вторую пористую трубку S , и, испытав вторичное обогащение, выходит через D к соседней левой ячейке. Продиффундировавший через пористую трубку S газ откачивается ртутным насосом P и, будучи приблизительно того же состава как и свежие порции, поступающие в A , смещивается с ними и идет снова в тот же процесс. Такие ячейки

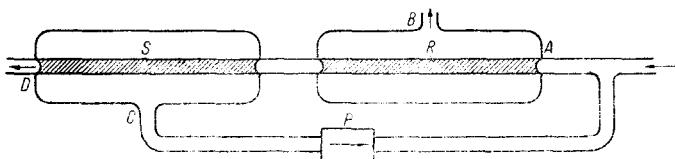


Рис. 4.

можно в любом количестве соединять последовательно таким образом, что каждая ячейка получает газ от обоих своих соседей и оба потока, на которые этот газ разлагается в ячейке, опять идут к двум соседним ячейкам. Кроме того, ячейка выделяет еще третий поток, который поступает в нее же. При таком соединении ячеек концентрация тяжелой составляющей газовой смеси будет расти в одну сторону, а легкой — в другую.

Если через B к правой соседней ячейке насосом откачивается в единицу времени часть f общего потока, входящего в то же время в A , то через C за то же время откачивается часть $1-2f$, а через D к соседней левой ячейке уйдет опять часть f , обогащенная тяжелой составляющей. Если через l_s и l_r обозначить длины трубок S и R , то f определится из соотношения:

$$\frac{1}{f} = \frac{l_s}{l_r} + 2. \quad (5)$$

У Герца обе трубы S и R были равными друг другу, так что $f = \frac{1}{3}$, т. е. поток делился на три равные части. Если для простоты принять, что смесь газов состоит только из двух изотопов, причем тяжелый изотоп присутствует лишь в небольшом количестве, то, как показывает Герц, отношение концентраций тяжелого

изотопа в обоих потоках, выходящих из ячейки, определится формулой:

$$q = \frac{f^\mu}{1 - (1-f)^\mu}, \quad (6)$$

где

$$\mu = \sqrt{\frac{m_e}{m_s}},$$

при чем m_e — масса легкого, а m_s — масса тяжелого изотопа.

Процесс асимптотически приближается к окончательному стационарному состоянию, когда каждая ячейка получает газ того же состава, как и газ, отдаваемый ею. В таком случае соотношение концентраций в некоторой ячейке отличается от соотношения концентраций в соответственной точке соседней ячейки на множитель q .

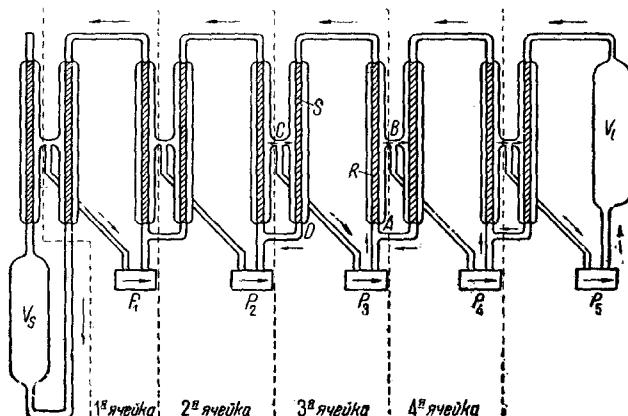


Рис. 5.

(множитель разделения). Следовательно, при m -ячейках, соединенных последовательно, получим общий множитель разделения $Q = q^m$.

Аппарат Герца состоял из 24 ячеек типа $f = \frac{1}{3}$. Для изотопов неона $\mu = 0,953$; в таком случае $Q = (1,092)^{24} = 8,4$, т. е. при достижении стационарного состояния отношение концентрации тяжелого изотопа к легкому в последней (левой) ячейке должно в 8,4 раза превосходить отношение тех же концентраций в первой ячейке. Эксперимент дал приблизительно то же Q .

На рис. 5 представлена схема из четырех ячеек. Каждая ячейка отделена от соседней пунктиром. В сосуде V_l в начале процесса находится обычная смесь газов; при ходе процесса газ течет вдоль всей системы пористых трубок, отдавая все время легкие порции назад, и до сосуда V_s доходит уже порция, обогащенная тяжелым изотопом. В конце опыта при установлении стационарного со-

стояния сосуд V_s содержит тяжелую фракцию, а V_t — легкую. Понятно, что в том случае, если сосуд V_s весьма мал по сравнению с сосудом V_t , при установлении стационарного состояния концентрация тяжелого изотопа в сосуде V_t существенно не изменится. Если нам важно обогатить газ именно тяжелым изотопом (а вследствие предположенной малой концентрации его нам это как раз интересно), то в случае $V_t \gg V_s$ можно тяжелую порцию при помощи огводной трубы с краном убрать из сосуда V_s , вновь добиться стационарного состояния, вновь взять тяжелую порцию и т. д., пока не получим достаточного количества обогащенного тяжелым изотопом газа. Откачивав затем остаток газа из установки и пользуясь полученной тяжелой порцией как исходным материалом, можно выделить из нее порцию, еще более обогащенную тяжелым изотопом. Вследствие этих соображений сосуд V_t брался объемом в 3 л, а V_s — в 0,4 л.

После четырехчасовой работы насосов уже устанавливалось стационарное состояние. Чтобы получить также фракцию, обогащенную легким изотопом, оба сосуда менялись местами. Давление газа в сосуде V_t составляло около 10 мм, а в сосуде V_s вследствие падения давления в трубках, через которые идет газ, на 2,5 мм ниже.

Герц исследовал полученные фракции, во-первых, при помощи метода парабол Томсона и, во-вторых, измерял интенсивности компонент изотопической тонкой структуры спектральных линий неона. Оказалось, что в то время как для обычного неона отношение концентраций $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 9 : 1$, отношение интенсивности компонент обоих изотопов для первой тяжелой фракции составляет приблизительно 1:1, а для еще более тяжелой $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 1 : 2,5$. Если считать, что неон состоит только из двух изотопов, то этот результат соответствует изменению атомного веса приблизительно на целую единицу, а именно от 20,20 (обычный неон) до 21,15 (неон, обогащенный Герцем). Безусловно подобного обогащения при помощи старых методов едва ли можно ожидать.

Кроме того, получен еще некоторый новый результат. А именно на масс-спектограмме тяжелой фракции при достаточной экспозиции, кроме изотопа 21 (известного еще ранее и присутствующего приблизительно в количестве 2% от общей массы газа), появляется еще парабола, соответствующая массе 23. Возможно, что это новый изотоп неона. На существование этого изотопа указывали также Кальман и Лазарев, хотя американцы Бликней и Бейнбридж считают, что он не существует.

Герц рассматривает возможность усовершенствования аппаратуры путем изменения формы ячеек для увеличения множителя разделения q . Из формулы для q видно, что при уменьшении величины f , т. е. при укорочении трубы R и удлинении S (рис. 4, 5), можно достигнуть существенного увеличения множителя разделения. Однако оказалось, что при уменьшении f уменьшается ско-

рость разделения, т. е. увеличивается время установления стационарного состояния. Поэтому нужно искать какого-то компромиссного решения задачи, соответственным выбором ячеек обеспечив наибольшие выгодные условия эксплуатации аппарата.

Этим вопросом под руководством Герца очень подробно занимался Гармсен¹⁴. Он ставил много опытов для определения множителя разделения отдельной ячейки, скорости диффузии через стенки пористых трубок и скорости установления стационарного состояния. Для этого он брал смесь неона с гелием и, впуская ее в ячейки различной формы, определял изменение концентраций во времени в данном месте аппаратуры, составленной из разных ячеек, и изменение концентраций вдоль системы ячеек при стационарном состоянии. Для такого определения состава газа он иногда пользовался разрядными трубками, вставленными в различных точках цепи, и исследовал состав спектроскопически, а иногда при помощи безэлектродного разряда возбуждал к свечению весь газ,

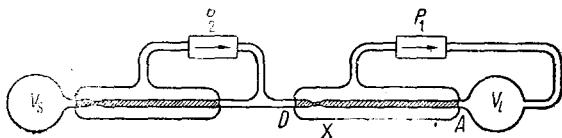


Рис. 6.

содержащийся в аппарате, и наблюдал переход от чистого свечения гелия к отчетливому свечению неона при стационарном состоянии.

Этими опытами теория Герца разделения изотопов при помощи такого рода аппаратуры была полностью подтверждена. Оказалось, что действительно с уменьшением отношения длин трубок, составляющих ячейку (уменьшение величины f), множитель разделения растет, но скорость установления стационарного состояния уменьшается.

Особый интерес представляет случай $f = 0$, т. е. при длине трубы R , равной нулю ($L = 0$). На рис. 6 представлена система из двух таких ячеек. Оказывается, что можно увеличить множитель q , если затруднить диффузию газов вдоль трубы (которой для ячейки с $f = 0$ пренебрегать нельзя) в месте наибольшего градиента концентрации, т. е. в левой части ячейки. Это достигается сужением трубы на левом конце, что и показано на рисунке. Формальная теория трубок с $f = 0$ становится возможной, если часть DX правой ячейки рассматривать как правую трубку соседней левой ячейки.

Опытные исследования показали, что множитель разделения для ячеек типа $f = 0$ приблизительно в 1,5 раза больше, чем для ячеек типа $f = \frac{1}{6}$, однако скорость установления стационарного состояния для этих ячеек очень мала. Но эта скорость находится

в прямой зависимости от скорости, с которой транспортируется через систему одна какая-либо составляющая смеси газов. Последняя же пропорциональна концентрации этой составляющей смеси. По этому ход процесса во времени во всем приборе определяется местом наименьшей концентрации, т. е. последней ячейкой. Таким образом последние ячейки нужно выбирать так, чтобы при среднем множителе разделения они имели бы возможно большую скорость разделения, а остальные взять такие, в которых за счет скорости увеличен множитель разделения.

На основе своего исследования Гармсен построил аппарат из 24 ячеек, большинство из которых являлись ячейками типа $f = 0$. Только на конце, где обогащалась легкая составляющая, находились пять ячеек типа $f = \frac{1}{6}$ с целью увеличения скорости разделения. Испытания показали, что при такой аппаратуре стационарное состояние достигалось через 20 час., а общий множитель разделения всего аппарата достигал 35—40. Таким образом здесь получался значительно больший множитель разделения, хотя и за счет скорости.

Свою аппаратуру Гармсен применил тоже для разделения изотопов неона. Сначала неон обогащался тяжелым изотопом в старой аппаратуре Герца, причем в согласии с соотношением объемов ($V_L = 30 \text{ л}$, $V_s = 5 \text{ л}$) и с множителем разделения $Q = 8,4$, после установления стационарного состояния, соотношение концентраций равнялось $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 2,5 : 1$. Обогащенный газ удалялся и процесс шел со свежим неоном. Таким образом было получено девять порций обогащенного тяжелым изотопом газа. Это количество газа вновь пускалось в процесс и из него при помощи троекратного удаления обогащенной тяжелым изотопом порции получалась смесь с отношением концентраций приблизительно $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 1 : 2$. Полученная этим путем тяжелая фракция шла для дальнейшего обогащения уже в новую аппаратуру.

Остаток в аппарате употреблялся для обогащения изотопом 21 следующим образом. Из него отделялась легкая фракция до тех пор пока новый остаток не давал соотношения концентраций $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{21} = 1 : 1$. Потом тяжелая фракция полученная раньше, опять разделялась до тех пор, пока остаток в аппарате не приближался тоже к отношению $1 : 1$ по концентрации. При этом должно было получиться, что каждый раз большая часть Ne^{21} оставалась в аппарате. Снимок (рис. 7) по методу парабол дает интенсивность параболы 21 для этого остатка существенно больше, чем для других порций газа. Линии 20 и 22 имеют почти одинаковую интенсивность. Слегка заметна парабола 23. Таким образом принципиально возможно обогащение изотопа, масса которого лежит между массами двух других.

Газ, полученный от обоих первых разделений с более чем 50%-ным содержанием Ne^{22} , поступал в новую аппаратуру. Сначала объем V_L брался равным 10 л, а $V_s = 1 \text{ л}$. Тяжелая фрак-

ция, полученная при этом, поступала снова в аппаратуру с $V_l = 3 \text{ л}$ и $V_s = 1 \text{ л}$. После установления стационарного состояния при этом втором процессе в сосуде v_s легкий изотоп спектроскопически более не наблюдался. Принимая во внимание множитель разделения аппаратуры и концентрацию в V_l , автор устанавливает, что соотношение концентраций в V_s соответствует примерно $\text{Ne}^{20} : \text{Ne}^{22} = 1 : 80$.

Масс-спектрограмма (рис. 8) этой фракции дает из неоновых парабол только параболу 22. Остальные параболы получены от воды и углеводородов, введенных для того, чтобы служить шкалой масс. Парабола 11 происходит от дважды ионизованного

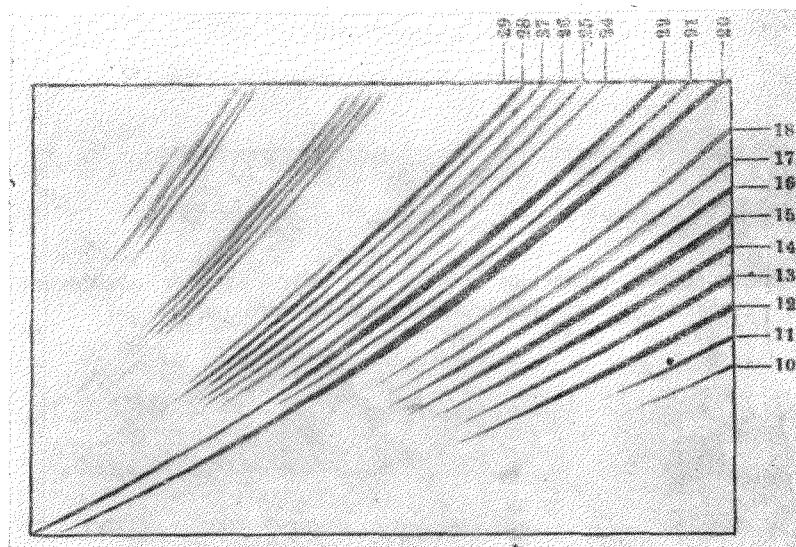


Рис. 7.

Ne^{22} . Рис. 9 представляет спектрограмму очень чистого Ne^{20} (параболы 20 и 10), полученного из старой аппаратуры.

Следовательно, при помощи метода Герца достигнуто практически полное разделение изотопов неона 20 и 22. О таких результатах при помощи старой методики нечего было и думать.

7. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Открытый в 1932 г. изотоп водорода с массой, равной приблизительно двум, представляет настолько исключительный интерес, что методами его отделения от обычного водорода стоит заняться отдельно.

Вследствие чрезвычайно большого относительного отличия в массах H и D они должны быть значительно более легко разделимы, чем изотопы любого другого элемента. Это должно, ко-

нечно, сильно сказаться на разделимости изотопов водорода физическими способами (диффузия), а также приводит к отличию

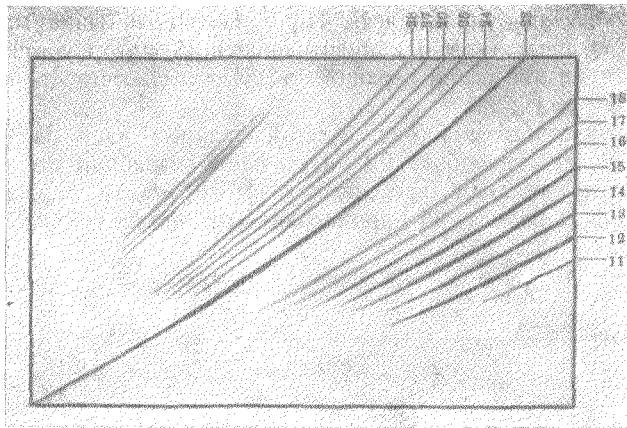


Рис. 8.

в химическом поведении Н и D, что обусловливает возможность их разделения и при помощи химических методов.

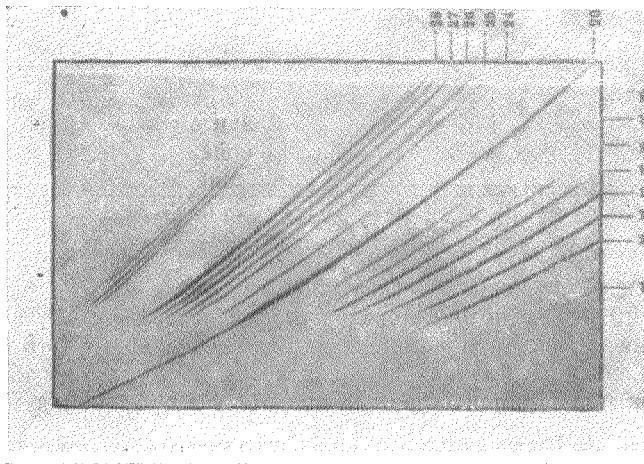


Рис. 9.

Еще в 1919 г. Штерн и Фольмер¹⁵ пытались установить, является ли обычный водород простым элементом или состоит из смеси изотопов. Для этого они пробовали выделить тяжелые изотопы водорода из общей смеси методом диффузии через стенки

пористой трубки. Авторы получили отрицательный результат, который объяснили отсутствием тяжелых изотопов у водорода, но который, очевидно, следует объяснить тем, что при их несовершенных приборах и методах установления увеличения концентрации (по изменению плотности воды, получаемой из газов, взятых из аппарата) заметить увеличение концентрации было невозможно. Действительно, при чрезвычайно малой начальной концентрации D (естественное отношение D:H = 1:5000, а в водороде, выделяющемся при электролизе, которым авторы и пользовались, еще значительно меньше) только довольно длительный процесс может привести к заметному увеличению плотности получаемой воды.

Впервые обогащение водорода тяжелым изотопом было осуществлено в 1932 г. Юреем, Бриквэдде и Мёрфи¹⁶, (которым и принадлежит честь открытия D) при помощи испарения жидкого водорода у тройной точки, т. е. при температуре, близкой к температуре отвердевания водорода. Для этого авторы пользовались давлением всего на несколько миллиметров выше давления тройной точки. Были подсчитаны упругости паров, возникающих у тройной точки для трех возможных молекул водорода H¹H¹; H¹H²; H¹H³ (вероятность молекул H²H², H²H³ и H³H³ в обычном водороде ничтожна), если считать, что кроме H² (D) имеется еще изотоп H³.

Эти упругости зависят от молекулярного веса молекул водорода и находятся в отношении $p_{11}:p_{12}:p_{13} = 1:0,37:0,29$, где p_{11} — упругость паров над твердым водородом, состоящим из молекул H¹H¹, и т. д. Таким образом остаток от выпаривания должен быть обогашен менее подвижными изотопами. Маленький остаток после выпаривания порции жидкого водорода в 4 л шел в разрядную трубку, спектр свечения которой и следовался при помощи большой 21-футовой дифракционной решетки. Авторы фотографировали также линии бальмеровской серии обычного водорода и при колоссальной передержке замечали на пластинках слабые следы линий D на вычисленных по теории Бора для них местах, т. е. рядом с линиями H со стороны коротких волн, на расстояниях порядка 1—2 Å. Эти линии на снимках спектра обогащенной порции выигрывали в интенсивности примерно в 5 раз. Из сравнения времен, необходимых для появления на пластинках линий H и D, определялась относительная концентрация изотопов. Оказалось, что для обычного водорода D:H = 1:4000, а для обогащенной порции D:H = 1:800.

На рис. 10 представлен снимок линии бальмеровской серии H для обычного (верхний снимок) и обогащенного (нижний) водорода. Слева от центральной, наиболее интенсивной линии (H_B), виден на верхнем снимке чрезвычайно слабый след, который на нижнем проступает значительно яснее. Это линия D_B, находящаяся, как и следует из теории, на расстоянии приблизительно 1,3 Å со стороны коротких волн от H_B. Две симметричные интенсивные ли-

ния по обеим сторонам H_3 являются „духами“, даваемыми решеткой.

Никаких следов линий изотопа H^3 обнаружено не было, из чего авторы заключают, что если он и присутствует, то в весьма незначительном количестве; этот вывод подтверждается и более поздними исследованиями значительно более обогащенных тяжелым изотопом порций водорода^{17*}. Попытка Юрея с сотрудниками обогатить водород тяжелым изотопом путем испарения его не у тройной точки, а у нормальной точки кипения, т. е. при атмосферном давлении, не увенчалась успехом.



Рис. 10.

Как уже говорилось, концентрация D по отношению к H в обычном водороде была Юреем с сотрудниками оценена в 1 : 4000. Однако последовавшие вслед за тем исследования других авторов дают числа 1 : 30 000; 1 : 40 000 и даже 1 : 80 000. Эти расхождения были объяснены Уошберном и Юреем¹⁸ тем, что вследствие легкости разделения H и D следует ожидать, что в порциях водорода, полученных разными способами, концентрация тяжелого водорода различна.

Так, например, при электролизе освобождение различных изотопов водорода на поверхности катода должно протекать с различной скоростью, в результате чего выделяющийся газ должен обогащаться одним изотопом, а водород, остающийся в растворе,— другим. Как замечают Уошберн и Юрей, вряд ли такое разделение может обусловливаться исключительно различием в подвижностях ионов изотопов водорода, отношение которых должно составлять приблизительно 1 : $\sqrt{2}$, и практически весь процесс должен разыгрываться на поверхности или вблизи поверхности катода. Более поздние исследования подтверждают это предположение указанных авторов и приводят к тому заключению, что в самой толще раствора разделение не имеет места, по всей вероятности оттого, что при малых плотностях тока, накоплению ионов одного изотопа вблизи поверхности катода помешает диффузия, при больших же плотностях тока всегда должны возникнуть перемешивающие процессы, несравненно более эффективные, чем диффузия (бурное образование пузырей газа). Далее, нужно различать два процесса. Во-первых, переход ионов водорода от пограничного слоя раствора к поверхности катода, причем при малых плотностях тока здесь следует учесть и обратный процесс—переход атомов водорода с катода в пограничный слой жидкости и, во-вторых, выделение водородного газа на катоде, т. е. образование молекул из нейтральных

ионов. Важно отметить, что в первом случае концентрация водорода на катоде должна быть выше, чем в растворе, во втором — ниже. Следовательно, концентрация тяжелого водорода на катоде должна быть выше, чем в растворе, если в растворе преобладают ионы водорода, и ниже, если преобладают ионы дейтерия. Это объясняет различие в концентрации D в растворах, полученных разными способами.

* Примечание при корректуре.

Однако в 1934 г. Тьюбу с сотрудниками (Phys. Rev. 45, 840, 1934) удалось установить, что H^3 присутствует в обычном водороде в количестве приблизительно 1 : 10^9 и обогащается при электролизе (см. ниже).

атомов водорода. О механизме нейтрализации ионов водорода у поверхности катода существуют две основные точки зрения. Согласно одной из них (Поланы¹⁹) к катоду подходят гидратированные ионы водорода, которые затем сбрасывают свою оболочку из поляризованных молекул раствора и достигают поверхности электрода. При этом ион должен пройти некоторый энергетический барьер, который в высокой степени зависит от массы частиц, а именно этот барьер значительно больше для дейтона (ядра тяжелого водорода), чем для протона. Поэтому на катоде должен выделяться преимущественно легкий изотоп, а раствор постепенно обогащаться тяжелым. В этом потенциальном пороге Поланы видит причину перенапряжения.

Другой точкой зрения является взгляд Гёрнея²⁰, считающего, что гидратированные ионы нейтрализуются электронами катода, переходящими с его поверхности на ион, после чего атом водорода отлагается на электроде. По его мнению энергетический порог, обусловливающий перенапряжение, создается такими электронами, идущими из металла.

Белл²¹ приложил теорию Гёрнея к процессу разделения изотопов водорода. Он пришел к заключению, что разделение должно обусловливаться тем, что для обоих изотопов вследствие различия масс различна энергия нейтрализации электроном гидратированного иона в его наимизшем колебательно-вращательном состоянии, которая входит в формулы Гёрнея.

Фаулер²², разделяя точку зрения Поланы, считает, однако, возможным, что в некоторых случаях к верным результатам должна приводить и теория Гёрнея.

Нужно заметить, что экспериментально ни та, ни другая теория пока не достаточно подтверждена, опытные данные, касающиеся их проверки, часто противоречивы, так что предпочесть одну другой пока трудно. Так, например, некоторые авторы находили, что эффективность разделения не зависит от вещества катода, что находится в согласии с теорией Гёрнея, другие,— что она зависит от металла катода; одни находили, что на эффективность влияет плотность тока, другие,— что не влияет и т. д. При соединении нейтрализованных ионов в водородную молекулу также существует возможность разделения изотопов с преимущественным выделением легкого изотопа Н.

Юрей с сотрудниками исследовали спектроскопически водород, полученный из воды старых электролизных сосудов, и установили определенное увеличение концентрации тяжелого изотопа по сравнению с концентрацией его в обычном водороде.

Известно, какое большое распространение получило такое электролитическое обогащение воды тяжелым изотопом водорода, т. е. получение „тяжелой“ воды. Впервые значительных результатов в этом направлении добились Льюис и Макдональд²³, которые, электролизуя в сосуде с никелевыми электродами щелочной раствор воды, взятой из старых электролизных сосудов, получили

тяжелую воду плотности 1,073, т. е. воду, в которой тяжелый водород составлял 65,7% всего водорода. Для этого им пришлось 20 л раствора разложить до остатка 0,5 см³, время от времени нейтрализуя раствор и дистиллируя его для избежания слишком большой концентрации щелочи.

На рис. 11 изображена фотография первого члена бальмеровской серии водорода из этой порции тяжелой воды, полученная Льюисом и Спедингом¹⁷. Эта линия фотографировалась при помощи плоской решетки с 10-метровым астрономическим объекти-

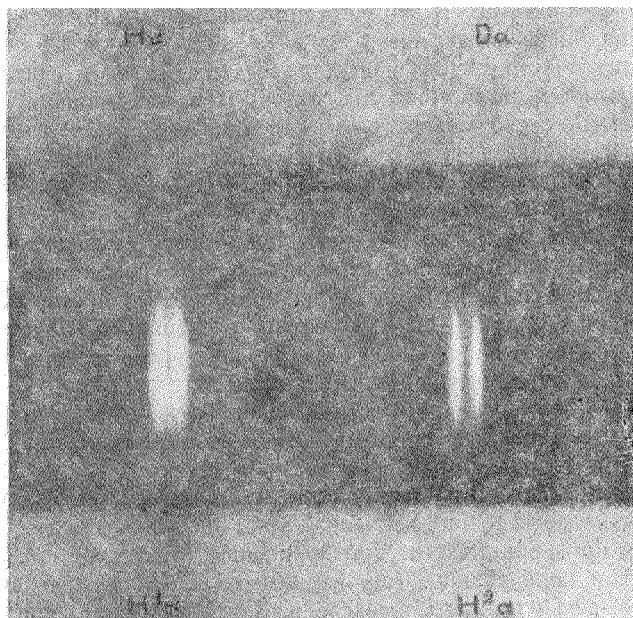


Рис. 11.

вом в третьем ее порядке. Правые две близкие друг к другу линии представляют собой линию тяжелого водорода (D_2), дублетная структура которой прекрасно разрешена. Левая линия — линия обычного водорода (H_2) разрешена не так хорошо из-за того, что для более легких атомов допплеровское расширение больше вследствие больших скоростей.

В цитированной работе Льюиса с Макдональдом было установлено, что концентрация D в обычной воде должна составлять приблизительно 1:6500 по отношению к H. Эта цифра затем Бликнейном была поправлена на цифру 1:5000, которая, повидимому, является наиболее достоверной.

Понятно, почему прежние данные о концентрации D в обычном водороде так сильно расходились. Действительно, чаще всего во-

дөрөд получается электролитическим путем, а концентрация освобождающихся газов будет различна в зависимости от времени, в течение которого данная порция раствора находится в работе.

Если обозначить через A_1 и A_2 относительные концентрации в воде H и D соответственно, то наблюдаемые скорости выделения E_1 и E_2 для обоих изотопов водорода на катоде находятся в соотношении:

$$\frac{E_1}{E_2} = q \frac{A_1}{A_2}.$$

Множитель q не зависит от $\frac{A_1}{A_2}$ и в опытах Льюиса достигал значения 5. Есть указания на то, что наиболее выгодными условиями для разделения являются следующие: электролиз должен вестись в растворе NaOH (или KOH) в сосуде с никелевыми электродами при плотности тока порядка 1 A/cm². В таком случае множитель q может достигать значения 6 или 7. Однако, как уже указывалось, некоторые авторы считают, что от материала катода и от плотности тока эффективность разделения, т. е. q , не зависит.

Нет согласия между различными авторами и в пункте, касающемся зависимости эффективности q от температуры. Ясно только одно, что вести процесс при высокой температуре чрезвычайно невыгодно уже из-за потерь воды от испарения. Поэтому во всех установках для электролитического добывания тяжелой воды применяют охлаждение работающих сосудов при помощи проточной воды.

В дальнейшем Льюис путем длительного электролиза добился того, что процентное содержание тяжелого водорода в воде достигало почти 100%.

В настоящее время во многих лабораториях мира поставлено производство тяжелой воды описанным способом. Принципиально установки друг от друга ничем не отличаются. Различие, главным образом, заключается в том, что одни авторы (Льюис в том числе) пользуются для ускорения процесса очень большой силой тока (доходящей до 400 A), а другие сравнительно небольшой, но зато заставляют ток проходить через несколько сосудов, соединенных последовательно, чем опять-таки достигается увеличение скорости разделения.

В СССР впервые, насколько известно автору, получено небольшое количество воды, обогащенной тяжелым водородом, для спектроскопических целей проф. С. Э. Фришем и В. И. Черняевым³² в Государственном оптическом институте в Ленинграде. Спектроскопически содержание D в этой порции было оценено в 3%. В настоящее время ведется получение порции воды с гораздо большей концентрацией D для дальнейших опытов. Кроме того, тяжелая вода добывается сейчас в лаборатории акад. Вернадского в Академии наук, в Физическом институте ЛГУ и в некоторых других лабораториях.

Из химических методов разделения D и H можно указать на

следующие. Если растворять цинк в воде, подкисленной серной кислотой, то в освобождающемся водороде возрастает концентрация Н по сравнению с его концентрацией в воде, а остаток воды, следовательно, опять обогащается тяжелым водородом. При этом процессе эффективность разделения тоже очень высока, будучи довольно близкой к эффективности при электролизе. Точно так же при выделении водорода из воды при помощи других металлов достигается некоторое разделение, хотя процесс менее эффективен, чем для случая цинка. А. Фаркас и Л. Фаркас²⁴ растворяли цинк в серной кислоте, содержащей 25% D. Освобождающийся при этом водород содержал только 8% D, т. е. скорости выделения Н и D относились в этом случае приблизительно как 4:1. Для Al, Ca и Na отношения скоростей выделения составляют 2; 1,5 и 1,2 соответственно. Различие в скоростях выделения, вероятно, происходит потому, что при реакциях, идущих при низких температурах (какими являются выше рассмотренные), различия энергий нулевой точки для D и H сравнимы с величиной энергии активации.

Те же авторы²³, кроме того, получили некоторое разделение изотопов водорода фотохимическим путем, а именно оказалось, что D в три раза медленнее реагирует с Cl на свету, чем H. При этом разность скоростей реакций находится в хорошем согласии с теоретическим значением различия энергий нулевой точки для молекул H₂, HD и D₂.

Тэйлор и его сотрудники²⁵ на основании теоретических соображений Эйринга осуществили следующий способ разделения D и H. Они удаляли водород из предварительно поглотившего газ активированного угля, поддерживаемого при температуре жидкого воздуха, и исследовали при помощи масс-спектрометра последние удаленные порции. Из начально поглощенного объема в 5025 см³ исследовалась последняя порция в 35 см³, которая оказалась обогащенной молекулами HD в три раза. Затем порция в 5715 см³ доводилась до остатка в 440 см³. Этот последний был опять поглощен, и конечная выделенная порция, содержащая объем в 90 см³, бралась для исследования. Здесь обогащение молекулами HD было уже пятикратным. Опыты при температуре жидкого водорода должны быть значительно более эффективными.

При электролизе, как было установлено Льюисом и Макдональдом²³, а также Селвудом и Фростом²⁶, остаток воды обогащается только тяжелым изотопом водорода, концентрация же изотопов кислорода заметно не меняется. Однако можно осуществить такие опыты, при которых одновременно с обогащением воды изотопом H², она обогащается и тяжелыми изотопами кислорода (O¹⁸ и O¹⁷).

Ушибэрн и Смит²⁷, а также Льюис и Корниш²⁸, испаряли воду в перегонном кубе и получили увеличение плотности остатка на дне котла и уменьшение плотности первой порции испаренной воды.

Льюис²⁹, получив остаток в перегонном кубе плотности

1,000182 при помощи чрезвычайно остроумного метода, в описание которого входить не будем, получил, что во всяком случае увеличение плотности, равное 0,000097, было обязано наличию в остатке тяжелого водорода, а концентрация тяжелых изотопов кислорода обусловливалась увеличение плотности на 0,000073. Таким образом было установлено происхождение части 0,000170 из общей величины 0,000182 начального превышения плотности.

Можно отделять тяжелую воду от легкой, используя зависимость адсорбционной способности пористых материалов и порошков по отношению к воде от изотопического состава воды. Уошибэрн и Смит²⁷ погружали 300 г активированного угля на три недели в 500 г воды плотности 1,000053. Не впитавшийся остаток воды и последняя порция, выделенная из угля нагреванием в вакууме до 500°С, сравнивались по плотности. Оказалось, что удельные веса этих порций различались на 12,4 части на 1 млн. При этом плотность первой уменьшилась на 6,5 части, а второй возросла на 6,7 части.

Чрезвычайно ценных результатов по разделению изотопов водорода добился Герц³⁰ при помощи своей аппаратуры для разделения изотопов при помощи диффузии. Для водорода отношение масс изотопов очень велико, так что герцовский множитель разделения q велик, однако вследствие весьма малой начальной концентрации D, процесс накопления должен итии весьма медленно. Поэтому Герц увеличил количество ячеек в своем аппарате до 48, так что общий множитель разделения для всей аппаратуры ($Q = q^m$) и примененный к водороду достигал 10^{12} . Как исходный материал употреблялась вода из электролитического прибора, которая содержала около 0,1% тяжелого водорода. Действием паров магния из этой воды выделялся водород. Вследствие того, что этот водород содержал, главным образом, молекулы H₂ и HD и лишь очень малое количество D₂, в определенном месте аппарата помещалась разрядная трубка, разряд которой вел к диссоциации молекул водорода. Так как в этом месте концентрация молекул HD уже увеличивалась по сравнению с концентрацией в начале аппарата, то при рекомбинации создавалась большая вероятность образования молекулы D₂. Таким образом молекулы HD отчасти переходили в D₂, а отчасти в H₂, что увеличивало скорость разделения. Газ из сосуда, в котором собиралась тяжелая фракция, шел для наполнения разрядных трубок с тщательно прокаленными электродами. В спектре свечения этих разрядных трубок никаких следов линий H заметно не было, все линии принадлежали спектру D. Приводим фотографию линий H_α и D_α во втором порядке маленькой вогнутой дифракционной решетки, полученную на одной пластинке от двух различных разрядных трубок, одна из которых содержала чистый D, а вторая обычный водород (рис. 12). При фотографировании линии H_α закрывалась верхняя треть пластиинки, а при фотографировании D_α — нижняя.

А. Фаркас и Л. Фаркас³¹ указали еще на два способа разде-

ления изотопов водорода при помощи диффузии. Эти способы приводят к небольшим обогащениям, наличие которых установить, однако, вполне возможно. Во-первых, указанные авторы из некоторого сосуда откачивали находившуюся там смесь легкого и тяжелого водорода через узкий капилляр, диаметр которого был значительно меньшим, чем длина свободного пути молекул газа, заключенного в сосуде. При таких условиях величина разделения может быть вычислена из формулы Рэлея, которая выглядит следующим образом:

$$\frac{\left(\frac{H_0}{H}\right)}{\left(\frac{D_0}{D}\right)^S} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{S-1}, \quad (7)$$

где (H_0) и (D_0) начальные, а (H) и (D) конечные концентрации легкого и тяжелого водорода в сосуде, S отношение молекулярных скоростей, т. е. в этом случае $\sqrt{2}$, p_0 начальное, а p конечное давление, которое у авторов равнялось 0,04 мм. В сосуде, действительно, наблюдалось увеличение концентрации D и численно в прекрасном согласии с вычисленными по теории Рэлея значениями.

Доказательство Авторы приводят следующую таблицу:

p_0/p	% D наблюденный	% D вычисленный
1	47,5	—
1,5	50,7	51,7
2	53,0	53,0
3,25	56,0	57,8

Несколько слов о методе Некоторое расхождение в цифрах последней строчки объясняется, вероятно, тем, что давление, употреблявшееся здесь (около 0,13 мм Hg), было слишком велико, а значит, длина свободного пробега невелика по сравнению с диаметром употреблявшегося капилляра.

Интересно отметить, что А. Фаркас и Л. Фаркас, проделав опыт по адсорбции смеси обоих изотопов углем, не заметили предпочтительной адсорбции тяжелого водорода. При 78° К газ, оставшийся над поверхностью угля, обладал такой же концентрацией, как и начальный газ. Только при откачке наблюдалось обогащение остатка тяжелым изотопом, что, повидимому, следует объяснить различными скоростями диффузии через уголь трех родов имевшихся в нем молекул (H_2 , HD и D_2). Поэтому очень вероятно, что опыты Тэйлора с сотрудниками²⁵ дали положительные результаты не от того, что оба рода водорода обладают различной адсорбционной способностью, а именно вследствие причины, указанной выше.

Кроме того, оба Фаркас заставляли диффундировать смесь H и D, находящуюся в определенном сосуде, через горячую трубочку из палладия, нагреваемую электрической печкой. Начальная концентрация D составляла в этих опытах от 40 до 50% при давлении около 5 мм. Было найдено, что газ, продиффундировавший через палладий, всегда имел более низкое содержание D, чем исходная порция, а остаток газа, конечно, обогащался тяжелым изотопом. Однако различие в содержании D в начальной порции и порции, продиффундированной через палладий, уменьшается с увеличением температуры палладиевой трубочки, причем при температурах выше, чем 300° практически никакого разделения не происходит. При 150° легкий изотоп проходит через палладий в количестве примерно в 1,5 раза большем, чем тяжелый, но количество газа, идущего через Pd, при таких низких температурах незначительно.

Авторы объясняют различные скорости диффузии легкого и тяжелого изотопа через палладий различными значениями энергии нулевой точки для этих изотопов. Некоторое обогащение тяжелого изотопа в газе, оставшемся после диффузии через палладий, спектроскопически обнаружили также проф. С. Э. Фриш и В. И. Черняев³² в Государственном оптическом институте.

Вследствие того, что оба изотопа водорода легко отделимы друг от друга при помощи самых разнообразных методов, возникла мысль о том, что условия для их разделения могут создаваться непосредственно в природе. Сейчас в Америке ведутся исследования содержания D в воде различных естественных водоемов, однако определенных результатов пока еще не получено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jakowlew, Z. Physik. **64**, 378, 1930.
2. Hansen, Naturwiss. **15**, 163, 1927.
3. Kuhn u. Martin, Naturwiss. **20**, 772, 1932; Z. Physik. Chem. **21**, 93, 1933.
4. Harkins a. Hayes, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1803, 1921.
5. Harkins a. Ligett, J. Physik. Chem. **28**, 74, 1924.
6. Harkins a. Jenkins, J. Am. Chem. Soc. **48**, 58, 1926.
7. Brönsted a. Hevesy, Nature **106**, 144, 1920; Phil. Mag. **43**, 31, 1922; Nature, июль 14, 1921.
8. Egerton a. Lee, Proc. Roy. Soc. (A) **53**, 499, 1923.
9. Mulliken a. Harkins, J. Am. Chem. Soc. **44**, 37, 1922.
10. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1592, 1923.
11. Harkins a. Madorsky, J. Am. Chem. Soc. **45**, 591, 1923.
12. Harkins a. Mortimer, Phil. Mag. **6**, 601, 1928.
13. Hertz, Naturwiss., N. **26**, 493, 1932; Z. Physik. **79**, 108, 1932.
14. Harmsen, Z. Physik. **82**, 589, 1933.
15. Stern u. Volmer, Ann. d. Physik. **59**, 225, 1919.

16. Urey, Brickwedde a. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164, 536, 1932;
- 40, 1, 1932.
17. Lewis a. Spedding, Phys. Rev. **43**, 964, 1933.
18. Washburn a. Urey, Proc. Nat. Acad. Sci. Amer. **18**, 496, 1932.
19. Polanyi, Naturwiss. **21**, 316, 1933.
20. Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) **134**, 137, 1932.
21. Bell, J. Chem. Phys. **2**, 164, 1934.
22. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **144**, 452, 1934.
23. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1297, 1933; Lewis a. Macdonald, J. Chem. Phys. **1**, 341, 1933.
24. A. Farkas a. L. Farkas, Nature **133**, 139, 1934.
25. Taylor, Gould a. Bleakney, Phys. Rev. **43**, 496, 1933.
26. Selwood a. Frost, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4335, 1933.
27. Washburn a. Smith, J. Chem. Phys. **1**, 426, 1933.
28. Lewis a. Cornish, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2616, 1933.
29. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3502, 1933.
30. Hertz, Naturwiss. **21**, 884, 1933.
31. A. Farkas a. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. **144**, 467, 1934.
32. С. Э. Фриш и В. И. Черняев, Доклады Академии наук СССР, III, 245, 1934.
33. L. Farkas u. A. Farkas, Naturwiss. **22**, 218, 1934.
34. Oliphant, Shire a. Crowther, Nature **133**, 377, 1934.